

보안 과제(), 일반 과제(○) / 공개(○), 비공개() ISBN(979-11-955447-7-6)
국토교통기술촉진연구사업 최종보고서

R&D / 18CTAP-C141606-01

다중막 탄소나노튜브(MWCNT)와 시멘트 클링커의
건식결합을 통한 CNT 교착형 혼합시멘트 제조 원천기술 개발

최종보고서

2020. 01. 13.

주관연구기관 / 단국대학교 산학협력단

국 토 교 통 부
국토교통과학기술진흥원

국토교통기술촉진연구사업 최종보고서

다중막 탄소나노튜브와 시멘트 클링커의 건식결합을 통한 CNT 교착형 혼합시멘트 제조 원천기술 개발

최종보고서

2020

국토교통과학기술진흥원
국토교통부

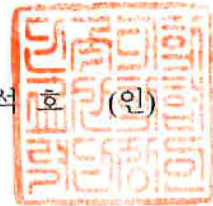
제 출 문

국토교통과학기술진흥원장 귀하

‘다중막 탄소나노튜브와 시멘트 클링커의 건식결합을 통한 CNT 교착형 혼합시멘트 제조 원천기술 개발’(연구개발 기간 : 2018.04. ~ 2019.12.) 과제의 최종보고서 10부를 제출합니다.

2020. 01. 13.

주관연구기관명 : 단국대학교 산학협력단 (대표자) 황 석 호 (인)



주관연구책임자 : 김 학 영

연구원 : 한 다 희 / 채 경 훈
윤 건 웅

공동연구책임자 : 김 도 연

연구원 : 임 춘 근 / 이 조 현
김 길 선 / 이 영 미

국토교통부소관 연구개발사업 운영규정 제38조에 따라 최종보고서 열람에
동의합니다.

보고서 요약서

과제 고유 번호	18CTAP-C14 1606-01	해당 단계 연구 기간	2018.04.17 - 2019.12.31	단계구분	(2)/(2)
연구사업명	중사업명				
	세부사업명	국토교통기술촉진연구사업			
연구과제명	대과제명				
	세부과제명	다중막 탄소나노튜브와 시멘트 클링커의 건식결합을 통한 CNT 교착형 혼합시멘트 제조 원천기술 개발			
연구책임자	김 학 영	해당단계 참여연구원 수	총: 9 명 내부: 9 명 외부: 0 명	해당단계 연구비	정부: 370,000천원 민간: 124,000천원 정부외: 천원 상대국: 천원 계: 494,000천원
		총 연구기간 참여연구원 수	총: 9 명 내부: 9 명 외부: 0 명	총 연구비	정부: 370,000천원 민간: 124,000천원 정부외: 천원 상대국: 천원 계: 494,000천원
연구기관명 및 소속 부서명	단국대학교 산학협력단			참여기업명 (주)우리엔지니어링 건축사사무소	
국제공동연구	상대국명:			상대국 연구기관명:	
위탁연구	연구기관명:			연구책임자:	

※ 국내·외의 기술개발 현황은 연구개발계획서에 기재한 내용으로 같음

연구개발성과의 보안등급 및 사유	일 반
-------------------------	-----

9대 성과 등록·기탁번호

구분	논문	특허	보고서 원문	연구시설 · 장비	기술요약 정보	소프트 웨어	화합물	생명자원		신품종	
								생명 정보	생물 자원	정보	실물
등록·기 탁 번호											

국가과학기술종합정보시스템에 등록한 연구시설·장비 현황

구입기관	연구시설 · 장비명	규격 (모델명)	수량	구입연월일	구입가격 (천원)	구입처 (전화)	비고 (설치장소)	NTIS 등록번호

요약(연구개발성과를 중심으로 개조식으로 작성하되, 500자 이내로 작성합니다)

보고서 면수

〈국문요약문〉

연구개발 목표	○ 본 과제는 건설재료 개발 및 활용기술 중 3차원 나노소재 활용 고성능 건설자재 기술에 기반한 연구로서, 다중막 탄소나노튜브(MWCNT)를 시멘트와 교착, 일체화함으로써 콘크리트 혼합단계에 별도의 분산제 없이도 Nano scale 범위의 분산성능을 확보하고, 이를 시각화하여 증명하는 것을 목표로 한다. ○ 분산성능이 확보된 혼합시멘트는 1종시멘트 사용 동일배합 대비 130% 이상의 압축 및 인장강도발현을 정량 목표로 한다. ○ 또한 개발된 혼합시멘트를 활용해 고강도 및 목표 기능성 콘크리트 배합기술을 제시, 이의 성능평가를 실시함으로써, CNTs-cement particle의 교착 원천기술에 대한 시작품제작 및 성능검증을 완료한다.				
연구개발 내용	○ 다중막 탄소나노튜브 교착형 혼합시멘트 제조 원천기술 확보를 위한 핵심적 요소기술 및 연차별 기술개발 세부내용은 다음과 같다. ○ 1차년도 : MWCNTs 교착형 혼합시멘트 제조기법 및 분산성 평가기법 개발 - 혼합시멘트 제조 원천기술 : 산처리 환류법(Reflux), 특정용매(NMP) 내 초음파 기법 등을 활용한 반데르발스힘 제거, 카르복실기 구조그룹 부여 - 분산성 평가기법 : 라만(raman)분광법, X-선 광전자 및 Nano SEM을 사용한 Nano 범위 배열특성 시각화 기법 등 ○ 2차년도 : 실험실 수준 혼합시멘트 생산 시작품 제작 및 최적 설계기법 도출 - 실험실 수준 혼합시멘트 생산, Plant 규모를 축소한 시제품 제작 - 이론기반 기술의 실제적 검증에 따른 제한사항 도출 및 해결모색 - CNTs의 다양한 기능성을 목표로 하는 시멘트 복합체의 최적 배합설계 도출				
연구개발성과	[정성성과] - 실험실 수준의 MWCNTs 교착 혼합시멘트 개발 - CNTs 교착 혼합시멘트를 적용한 콘크리트 배합설계 및 성능평가 - 나노스케일 분산특성 시각화 [정량성과] - 해외학술논문 3건 게재 확정, 3건 심사중 - 국내학술지 기술홍보기사 1건 게재 - 국내특허출원 3건				
활용계획 및 기대효과	○ 활용계획 - 개발기술의 특허 및 시제품 디자인 등록으로 사업화 추진 (공동연구기관과 공동으로 국제특허 및 사업화 동시 추진예정) - 시멘트 생산 전반의 원천기술 확보로 국내 표준화 추진 ○ 기대효과 - 매스콘크리트 열안정화 : CNTs의 우수한 열전도율을 활용, 중심부의 높은 온도를 표면으로 방열 가능 (온도응력 저감) - 고강도 및 균열제어 콘크리트 : CNTs의 높은 인장강도를 활용, 콘크리트의 낮은 파괴인성을 상쇄하는 균열저항 콘크리트 제조 - 부재 내부 모니터링 : CNTs의 높은 전기전도성을 활용, 콘크리트 부재를 전도성 물질로 변환하여, 열화 및 균열발생에 관한 건전도 모니터링 가능				
핵심어(5개 이내)	탄소나노튜브	분산성	혼합시멘트	교착	기능성 나노소재

〈Summary〉

Purpose	○ As this research project is based upon the application of 3D nano-scale materials on the basis of high performance construction material technology, the purpose of this research project is not only to secure technology of agglutination between cement and Multi-walled carbon nanotubes(MWCNT), improving dispersion performance of MWCNT without any additional agent but also to provide the visualized confirmation of the dispersion performance. ○ Afterward, using the MWCNT blend cement developed in this project, ideal concrete mixing technology for high strength and performance is provided and the performance evaluation of the prototype is performed to verify agglutination performance between MWCNT and cement particles and their physical properties.				
Contents	○ The essential technology and research contents by year to secure source technology of blend cement agglutinated with MWCNT are the followings; ○ Year 1: Development of manufacturing technique and dispersion evaluation method for MWCNT agglutinated blend cement - The source technology: Removal of Van Der Waals force using a special solvent (NMP), Functionalizing MWCNT's surface by applying carboxylic group to it, technology to solidify MWCNTs in a mineral material - Evaluation method for dispersion of MWCNTs: Raman spectroscopy, Visualization of CNTs arrangement using X-ray Computed-tomography (CT) and Nano SEM. ○ Year 2: Production of a prototype in lab scale and derivation of optimized design method. - Lab scaled prototype - Limitations and solutions obtained from practical verifications - Derivation of the optimized mixing design for various MWCNTs functions				
Development Results	[Qualitative expectations] ○ Solution of CNTs dispersion is a major issue in the world. Once this source technology is successfully turned out, it is possible to take a leading place in 3-D nano construction material area in the world and to secure IPRs (Intellectual Property Rights) [Quantitative expectations] ○ Since this development itself can be source technology, it would be possible to register three patents and publish four journal papers				
Expected Contribution	○ Application plan - Promotion of commercializing the products by the patents (Planning for registering in the international patent with the collaborator) - Promoting standardization of the product in domestic areas ○ Expectations - Thermal stability for mass concrete: using high thermal conductivity of CNTs, it is possible to decrease thermal stress in mass concrete - High strength and crack control of concrete: using high tensile strength and fracture energy of CNTs, it is possible to control any crack on concrete - Monitoring internal concrete members: using high electrical conduction of CNTs, it is possible to monitor and manage deterioration and cracks in concrete members				
Keywords	Carbon Nanotubes	Dispersion	Blended Cement	Agglutination	Functionalized nano material

목 차

제1장. 연구개발과제의 개요	6
1. 연구개발의 목적	6
2. 연구개발의 범위	11
3. 연구개발의 창의성 및 혁신성	14
제2장. 국내외 기술 개발 현황	15
1. 관련 분야의 국내외 연구동향 및 학술적 성과	15
2. 국내외 관련기술 특허 동향	17
3. 국내외 시장분석 및 산업동향	19
4. 종합 결론	22
제3장. 연구 수행 내용 및 성과	23
1. 연구개발결과 요약	23
2. 연구개발 핵심 내용	24
3. 연구수행내용 및 결과분석	26
제4장. 목표 달성도 및 관련 분야 기여도	64
1. 연구개발 목표의 달성도	64
2. 주요성과	65
2. 관련분야의 기여도	66
제5장. 연구개발성과의 활용 계획	68
제6장. 연구과정에서 수집한 해외 과학기술 정보	70
제7장. 연구개발성과의 보안등급	70
제8장. 국가과학기술종합정보시스템에 등록한 연구시설·장비 현황	70
제9장. 연구개발과제 수행에 따른 연구실 등의 안전 조치 이행 실적	71
제10장. 연구개발과제의 대표적 연구 실적	73
참고 문헌	74

Contents

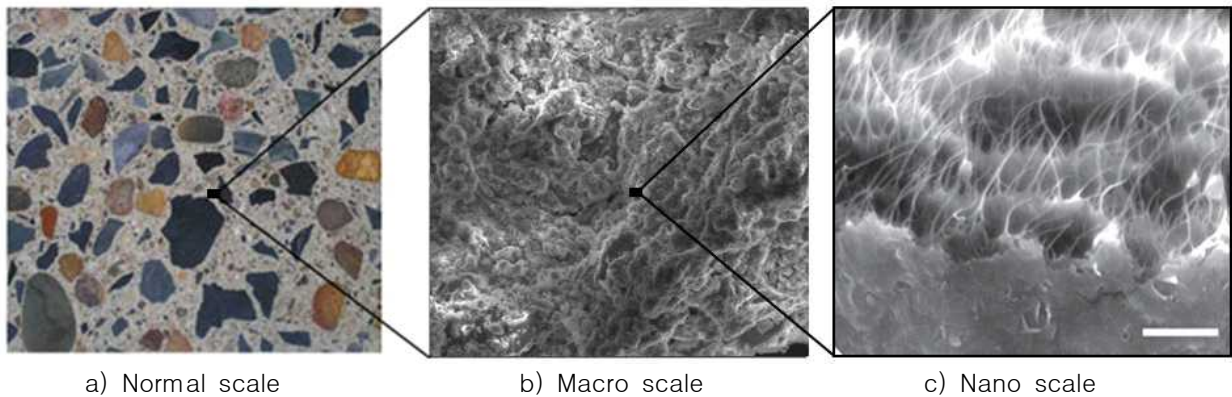
Chapter 1. Research summary	6
1. Research Purpose	6
2. Research Scope	11
3. Creativity and Innovation of Research	14
Chapter 2. Domestic/Overseas Technological Trends	15
1. Domestic/Overseas Research Trends and Academic Achievements	15
2. Domestic/Overseas Patent Trends	17
3. Domestic/Overseas Market Analysis and Industrial Trends	19
4. Conclusion on Research Trends	22
Chapter 3. Contents and Results of the Research	23
1. Summary of Results	23
2. Contents of the Research	24
3. Experimental research contents and result analysis	26
Chapter 4. Achievement Level of Objectives and Contribution to the Related Field	64
1. Achievement Level of Objectives of Research	64
2. Major Achievements	65
3. Contribution to Related Field	66
Chapter 5. Application Plan of Research Results	68
Chapter 6. Information on Overseas Science and Technology collected in Research Process	70
Chapter 7. Security Grade of Research Results	70
Chapter 8. Research Facilities and Equipment registered on NTIS	70
Chapter 9. Safety Action Result of Laboratory	71
Chapter 10. Representative Record of Research	73
Reference	74

제1장 연구개발과제 개요

1. 연구개발의 목적

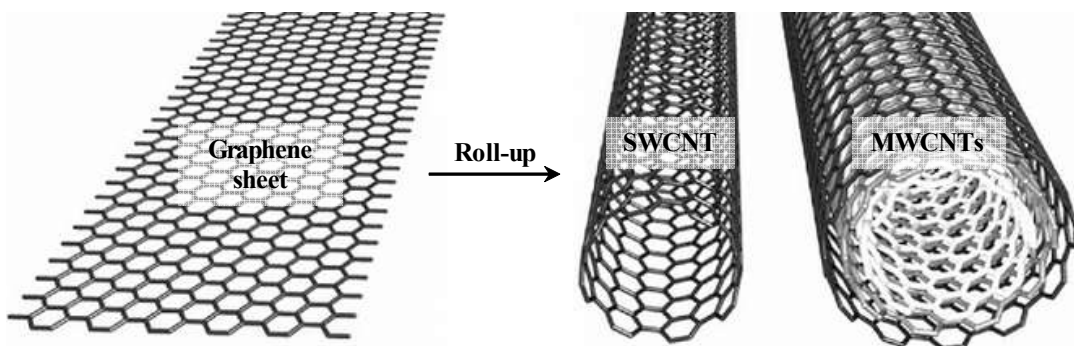
가. 연구개발의 배경 및 필요성

2010년 이후로부터 콘크리트를 포함한 시멘트복합체의 초미세구조분야 기술개발이 확대되며 급속한 발전을 이루었다. 건설재료로서의 콘크리트는 전 세계에 걸쳐 연간 약 110억 톤 이상이 사용되고 있는 핵심재료로 평가된다. 최근 콘크리트 재료의 매크로(macro-metric) 스케일 특성을 보다 포괄적으로 이해 및 관리하기 위하여 마이크로(micro-metric) 범위를 넘어 나노 스케일 범위(nano-metric)의 초미세구조분야에 초점을 맞춘 연구가 상당 수 진행되고 있다. 그러나 NT분야와 관련된 다수의 기존 연구에도 불구하고, 콘크리트의 본질적인 취약점인 취성파괴와 이로 인한 낮은 파괴인성, 그리고 수축으로 인한 균열 등은 여전히 불가피한 단점으로 지적되고 있다.



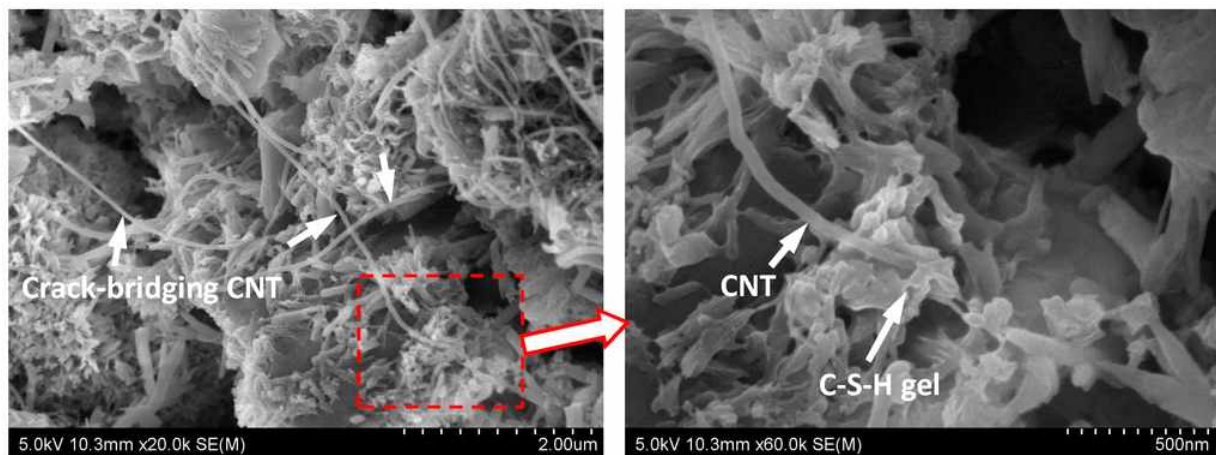
[그림 1-1 시멘트 복합체(콘크리트)의 범위별 형상]

한편, NT분야의 신재료로서 탄소나노튜브(Carbon Nano Tubes, 이하 CNTs)가 등장하여 세라믹이나 섬유, 웨어러블 기기 등 다양한 분야에서 각광받으며 관련분야의 연구가 증가되고 있다. 탄소나노튜브는 탄소원자로만 이루어진 그래핀(graphene)막을 roll-up하여 나노 규모의 직경을 갖는 튜브의 형태로 제조된 신재료를 일컫는다. 이는 단일막을 사용한 single-walled CNT(SWCNT)와 다중막을 사용한 multi-walled CNTs(MWCNTs)로 각각 구분되며, 관련 산업에서는 주로 MWCNTs가 활용되고 있다.



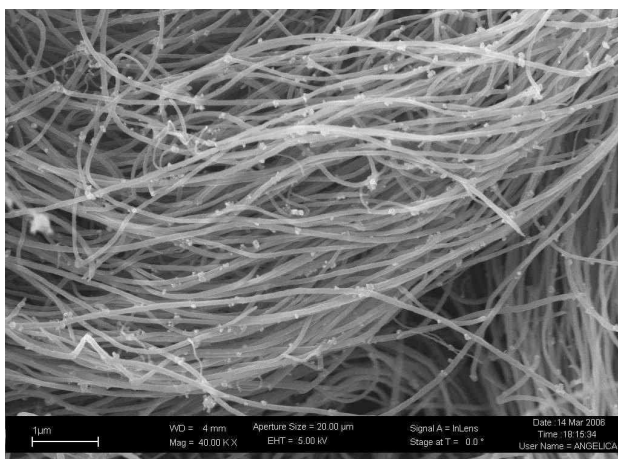
[그림 1-2 그래핀 막으로 제조되는 SWCNT 및 MWCNTs]

MWCNTs는 낮은 밀도($0.2\sim1.33\text{ g/cm}^3$)에도 불구하고, 약 1.0 TPa 의 탄성계수와 $20\sim60\text{ GPa}$ 수준의 항복강도를 갖는 기계적 우월성을 이유로 콘크리트 등 시멘트 복합체의 「미세 섬유보강재」로서 각광을 받고 있다. 미국 MIT 대학의 빌딩기술 프로그램 (building technology program)에서는 CNTs를 콘크리트에 적용할 경우 압축강도 200 MPa 이상의 극초고강도 콘크리트를 용이하게 생산할 수 있을 것으로 예측하여 이를 보고하였다. 또한, 나노 규모인 CNTs는 콘크리트 모체에서 발생하는 다양한 균열발생 메커니즘(matrix crack)을 최저 스케일 범위에서 제어하므로 콘크리트의 파괴인성 증진과 수축 등에 의한 균열발생을 월등히 제어할 수 있을 것으로 전망되고 있다.

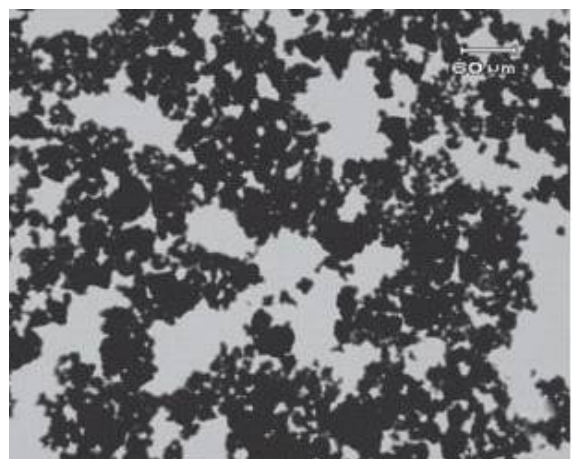


[그림 1-3 시멘트 매트릭스 내 CNTs의 Crack-bridging 효과]

압축강도 200 MPa 를 발휘할 수 있는 극초고강도 콘크리트를 생산하거나, 균열발생을 억제할 수 있는 CNTs 혼입 콘크리트의 제조를 위해서는 최대쟁점에 대한 해결방안이 우선 요구되며, 이는 국내·외 연구자들이 최대 쟁점으로 꼽고 있는 꼬임(intorsion)과 뭉침(agglomeration) 현상(그림 1-4)이다. 이의 해결방안을 위해 다수의 선진국에서는 이미 원천기술의 개발이 추진되고 있으며, 관련 분야에서도 이를 최대 기술이슈 중 하나로 지목하고 있다.

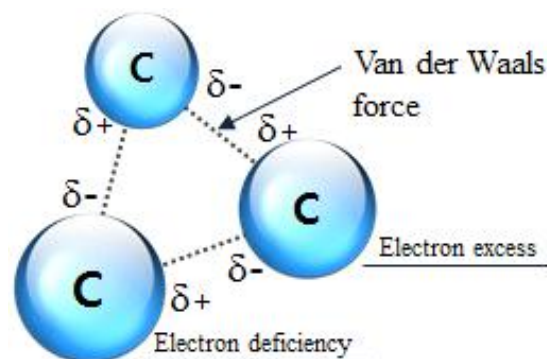


[그림 1-4 CNTs 뭉침현상 SEM micrograph]



[그림 1-5 CNTs 침전현상 SEM micrograph]

CNTs는 수성물질보다 유성물질과의 친화력이 큰 무극성 및 소수성(hydrophobic)을 지닌 물질이나, 물을 포함하는 재료 내에서는 그림 1-6과 같이 입자들 간의 반데르발스 힘 (Van der Waals force)이 작용되어 엉킴 및 뭉침현상이 나타나게 된다. 그러나 Nano scale 단계의 엉킴현상은 육안으로는 확인이 불가할 뿐만 아니라 미세현미경 등의 장비를 이용할 경우에도 정량적 성능평가는 매우 곤란한 실정이다.



[그림 1-6 반데르발스 메커니즘]

이에 기존 국내·외 연구에서는 주로 시멘트의 경화 이전단계인 재료의 혼합과정(fresh concrete)에서 아세톤이나 에탄올 등의 용제를 추가 혼입하는 기법과 혼합수에 계면활성제(surfactant)와 CNTs를 동시 혼입하는 기법, 그리고 물리적 외력인 초음파(sonication) 처리를 통해 나노재료의 물성을 변화시키려는 등의 다양한 노력이 있어왔다. 그러나 CNTs의 분산효과 적용 후 경과시간 수분 내에 우측 그림과 같이 혼합수와 계면활성제 그리고 CNTs의 밀도 차이에 의한 침전현상이 나타났을 뿐만 아니라, 여러 공정의 전처리 문제 및 CNTs의 과도한 혼입률(혼입량을 증가 시킴으로서 분산문제를 해결하려 함)로 인해 경제성에 대한 한계를 드러냈다. 특히 강도증진 즉, 시멘트량 절감을 위해 혼입된 CNTs가 오히려 콘크리트 전체 단가를 상승시키는 결과를 초래하게 됨으로서, 현장적용성에 문제가 드러났다.



[그림 1-7 5분 이내 침전된 CNTs]

우수한 자체성능을 지닌 CNTs를 콘크리트 기반재료에 적용하여 고성능 및 다기능 첨단 건설재료로 개발되기 위해서는 분산한계에 대한 원천적인 해결방안이 필수적으로 요구된다. 본 연구는 미국과의 협동연구 및 시멘트 제조/생산 전문가의 자문을 통해 선진화된 국외기술을 국산화함과 동시에, CNTs의 분산성을 확보할 수 있는 원천기술을 개발한다.

개발기술이 기존과 차별화를 가질 수 있는 Key point는 CNTs의 적용시점이다. 기존의 모든 연구가 습식단계인 재료의 혼합과정에 CNTs를 혼입함으로서 재료 내 반데르발스 힘이 증폭되었던 것에 반해, 본 연구에서는 시멘트의 제조공정에서 CNTs를 시멘트 분말과 교착화시켜 CNTs 일체형 혼합시멘트를 제조함으로서 엉킴의 요인을 원천적으로 제거한다. 연구에서 개발되는 CNTs 교착형 혼합시멘트 제조 기법은 전 세계적으로 한 번도 시도되지 않은 연구로서, 금번 사업을 통해 성공으로 진행될 경우 CNTs를 적용한 첨단 NT분야의 독보적 선진 기술력을 국산화하는데 크게 기여할 것으로 사료된다.

나. 연구개발의 목적

(1) 연구목표

구분	내용
최종 목표	직경 20nm급 다중막 탄소나노튜브(MWCNT)가 교착된 혼합시멘트의 제조 및 이의 성능평가기법에 관한 원천기술 개발
세부 목표	○ MWCNTs 교착형 혼합시멘트 제조를 위한 원천기술 확보 • 전처리를 통한 CNTs 입자들의 뭉침 및 엉킴 현상 해결 • CNTs 표면 환류법(reflux) 적용 및 카르복실기 구조 group 부여 - cement(CaO, SiO₂, Al₂O₃)와의 화학적 결합 유도(Nano scale 범위 내) ○ 실험실 수준의 CNTs 교착형 혼합시멘트 생산 • CNTs 혼입 시멘트 복합체의 최적 설계기법 제안 - 시멘트와 모르타르, 콘크리트 등의 성능평가 수행 ○ 시멘트 복합체 내 CNTs의 분포 및 배열특성 3D시각화 및 정량화 • X-ray Micro-Computed Tomography System(MicroCT) 적용 - 의료용 CT의 일종인 X-ray 이미지 기술을 응용, 분석시료의 이미지 스캔

- 최종성과물(1) : CNTs 전처리 기법 - 자체 엉킴을 제어할 전처리 CNTs 제조기법(제품)

○ 국내·외 업체에서 생산 및 상용되는 다중막 탄소나노튜브(MWCNTs)의 성능 및 성분 분석

- 순도(Purity) 95% 이상 및 진밀도(True density) 2.0g/cm³ 이상 확보

○ CNTs의 분산한계에 대한 원천 기술개발 필요

- 기존 소수성(Hydrophobicity)을 갖는 MWCNTs 표면에 친수성(Hydrophilicity) 기능을 부여하여 특정 용매제 내에서 반영구적인 분산기법 확보

- 최종성과물(2) : 혼합시멘트 제조 기법 - CNTs 교착형 혼합시멘트 제조(제품·공정)

○ 평균 50 μm의 시멘트 분말입자 간 결속력을 증대시킬 수 있는 가교역할(Bridge-effect) 부여

- 기능성 및 분산화된 MWCNTs를 시멘트 소성 전 단계에 투입·적용하여 시멘트 원재료들의 상(Phase) 변화 시 용융점에 이른 구성성분과 융착을 유도 → CNTs 교착 혼합시멘트 생산

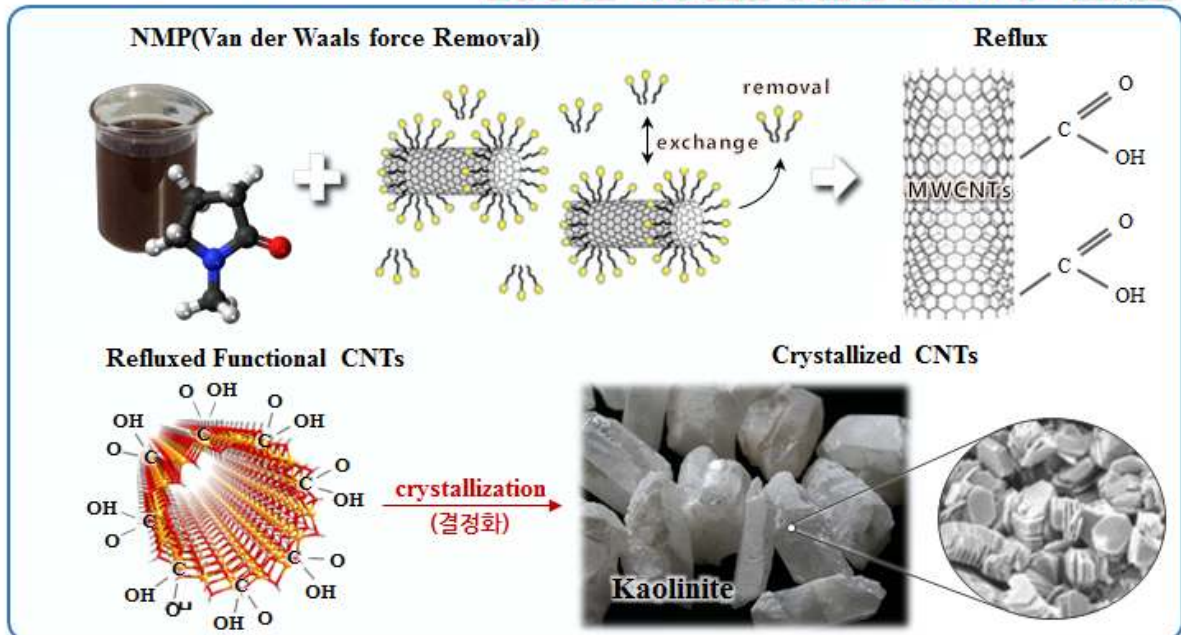
○ MWCNTs 교착형 혼합시멘트의 성능평가

- 실험실 수준(Lab-scale) 수준에서 제조된 MWCNTs 자체 품질성능 평가
(1종 보통포틀랜드시멘트 대비 일정 수준 이상의 물리·역학적 성능 확보)

- 연구의 대표적 최종 성과물은 CNTs의 nano scale범위 자체 엉킴을 제어할 수 있는 전처리 기법(제품)과 이를 활용한 CNTs 교착형 혼합시멘트 제조 기법(제품·공정)으로 분류됨.

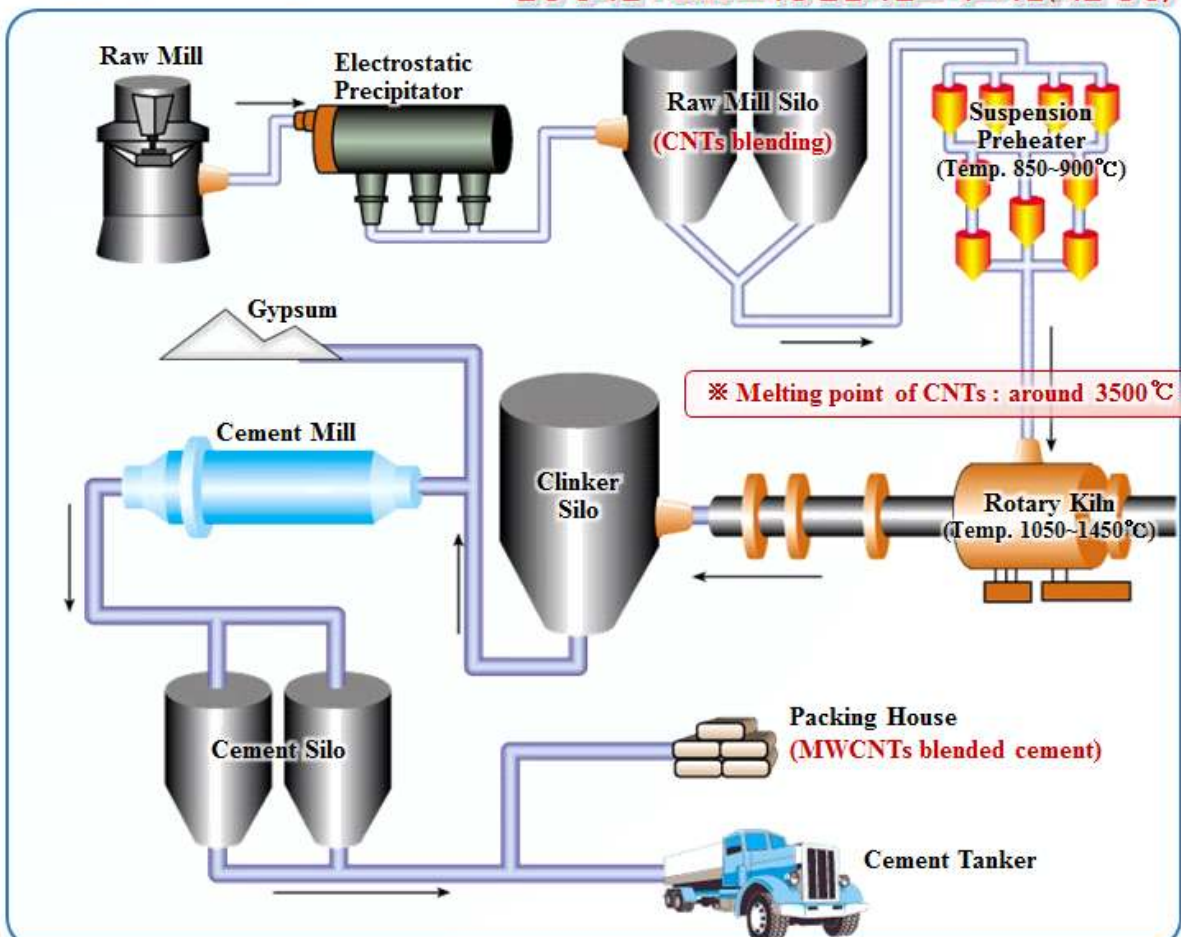
1) CNTs 전처리 기법

달성 성과물 : 자체 엉킴을 제어할 전처리 CNTs 제조기법(제품)



2) 혼합시멘트 제조 기법

달성 성과물 : CNTs 교착형 혼합시멘트 제조기법(제품·공정)

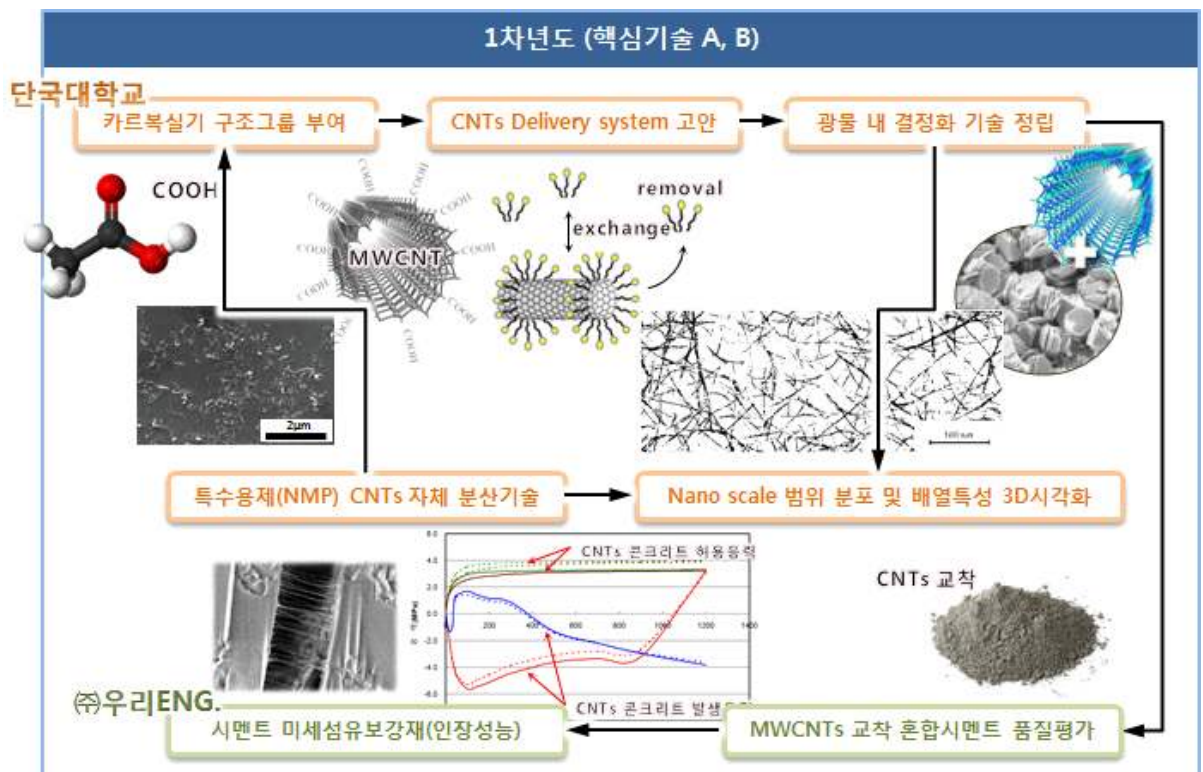


2. 연구개발의 범위

가. 1차년도 연구 범위

- 개발목표 : MWCNTs 교착형 혼합시멘트 제조를 위한 이론적 접근 및 원천기술 개발

수행기관	연구개발 세부목표
주관연구기관 : 단국대학교	○ MWCNTs 교착형 혼합시멘트 제조를 위한 원천기술 확보 - CNTs 표면 산처리 환류법(Reflux) 적용, 카르복실기 구조 group 부여 - NMP 등의 특수용매 내 초음파(Ultrasonication) 적용 - 번들 등의 자체 뭉침 해결 및 시각화(SEM, TEM)
	○ MWCNTs와 시멘트의 교착을 위한 기반이론 정립 - 특수용제를 활용한 CNTs 반영구적 분산기법 개발 - 시멘트 원재료 내 CNTs의 분포 및 배열특성의 통계적 분석 - 라만(raman)분광법 및 X-선 광전자 분광법(XPS)을 사용한 CNTs 기능화 정량 평가기법 제안
공동연구기관 : (주)우리ENG.	○ 실험실 수준에서 제조된 MWCNTs 교착 시멘트 자체 품질성능 평가 - Kevlar 일반 섬유에 기능화된 CNTs를 적용하여 인장강도 시험을 실시 - 보통포틀랜드 시멘트 품질기준을 근거로 교착형 시멘트 품질을 비교평가

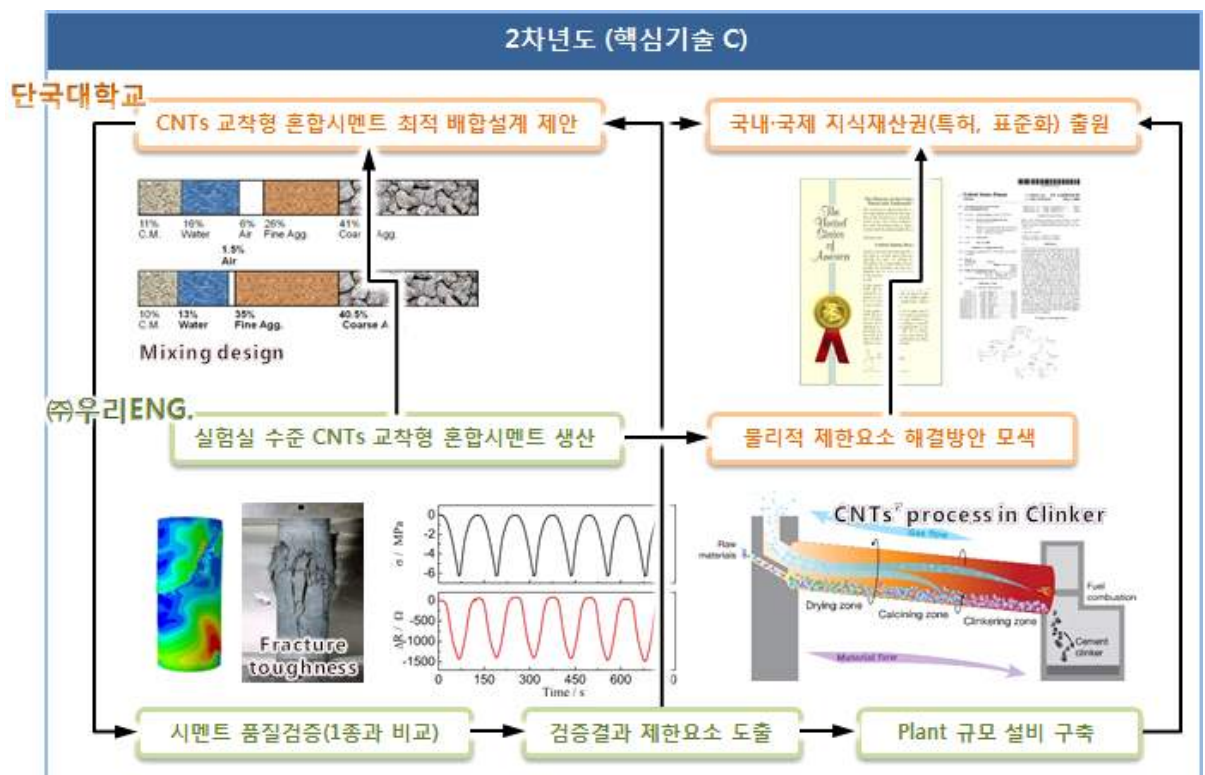


[그림 1-8 1차년도 핵심기술개발을 위한 기관별 연구내용]

나. 2차년도 연구 범위

- 개발목표 : MWCNTs 교착형 혼합시멘트 최적 배합설계 도출 및 이의 성능평가

수행기관	연구개발 세부목표
주관연구기관 : 단국대학교	○ MWCNTs 교착형 혼합시멘트를 활용한 최적 배합설계 제안 - CNTs의 최적 혼입량 및 목표 기능에 적합한 배합기술 개발 ○ 시멘트 제조 (Plant or laboratory) 시의 물리적 제한요소 검토 - 이론기반 기술의 실제적 검증에 따른 문제점 도출 및 해결방안 모색 ○ 특허 등 지식재산권 출원 및 국내·국제 표준화 준비 - CNTs 교착형 혼합시멘트의 제조기술 및 Nano scale 범위의 평가기법 등 첨단 NT기술의 국내·외 지식재산권 조기 확보
공동연구기관 : (주)우리ENG.	○ 실험실 수준의 MWCNTs 교착형 혼합시멘트 생산 - 연구기관 내 실험실 수준의 시멘트 제조시스템 보유 - 소량의 CNTs 교착형 혼합시멘트 생산
주관 및 공동 : 단국대학교 (주)우리ENG.	○ 실험실 규모 MWCNTs 교착형 혼합시멘트 제품의 품질검증 - Plant 규모에서 제조된 보통시멘트와 실험실 수준에서 생산된 혼합시멘트의 품질성능 비교. - 기존 연구된 CNTs 혼입 시멘트 복합체의 주요 성능에 관한 성능비교 (압축, 인장, 휨 등 강도특성, 전기전도성, 열안정화 등)



[그림 1-9 2차년도 핵심기술개발을 위한 기관별 연구내용]

다. 기술개발 성숙도

구분		연구착수	(1)차년도	(2)차년도	단계별 설명	
기초연구 단계	TRL 1	■	☐	☐	TRL 1	이론적 연구단계
	TRL 2	☐	■	☐	TRL 2	기술적 개념정립 단계
실험 단계	TRL 3	☐	☐	☐	TRL 3	실험적 증명 단계
	TRL 4	☐	☐	■	TRL 4	실험실 성능평가 단계
시작품 단계	TRL 5	☐	☐	☐	TRL 5	유사환경 시험 단계
	TRL 6	☐	☐	☐	TRL 6	유사환경 기술시험 단계
실용화 단계	TRL 7	☐	☐	☐	TRL 7	실제환경 시작품 데모 단계
	TRL 8	☐	☐	☐	TRL 8	시제품 설치 및 성능시험 단계
사업화 단계	TRL 9	☐	☐	☐	TRL 9	현장적용/사업화 단계

- 연구착수 단계 : TRL 1 (이론적 연구단계)

▶ 본 연구는 세라믹 분야의 CNTs의 적용 연구에서 아이디어를 얻어 시멘트 복합체에 이를 적용하는 이론단계에서 시작하였다. 초기 CNTs의 전처리 및 기능화와 관련한 문헌고찰을 통해 시멘트와의 물리·화학적 교착가능성을 검토하였다.

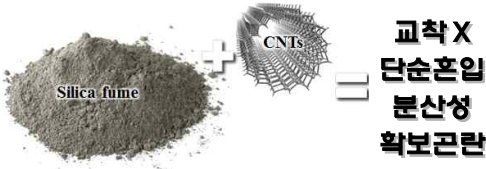
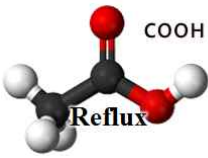
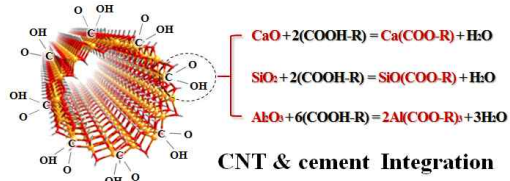
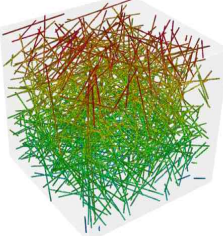
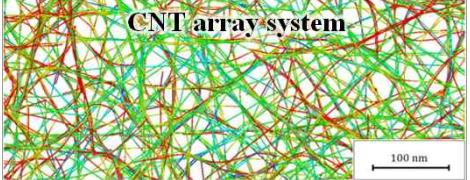
- 1차년도 종료 단계 : TRL 2 (기술적 개념정립)

▶ 1차년도 종료 시 아이디어의 개발 및 이와 관련된 물리·화학적 이론정립을 완료하고, 기존 연구자료의 분석과 예비실험 결과를 통해 세부 상세를 개선 중에 있었다. CNTs의 전처리를 위한 용제개발과 이의 결정화에 대한 핵심기술은 90% 이상 완료된 상태이다.

- 2차년도 종료 단계 : TRL 4 (실험실 성능평가 단계)

▶ 연구과제의 종료단계에서는 개념의 증명과 타당성 확인을 위해 시멘트 제조 플랜트와 유사환경을 실험실 수준에서 제작하였으며 CNTs 교착 혼합시멘트 생산에 성공하였다. 이후 시멘트 모르타르와 콘크리트 등을 설계하여 압축·인장·휨 등의 강도특성과 전기/열 전도성, 기초물성 등의 성능평가를 수행하였다.

3. 연구개발의 창의성 및 혁신성

핵심기술	AS-IS	TO-BE
MWCNTs 교착형 혼합시멘트 제조 원천기술 확보	○ 현 기술 - 습식단계인 재료 Mixing 단계 CNTs 혼입 - 계면활성제, 에탄올 투입으로 CNTs 분산성 유도 ○ 문제점 - 반데르발스 힘 증대 - 용제 내 CNTs의 침전 	○ 개선 기술 - 건식단계인 시멘트 제조과정에 CNTs-cement 입자간 교착 - 특수용제(NMP) 및 산처리 적용 ○ 개선 효과 - Nano입자간 반데르발스 힘 제거 - CNTs의 반영구적 분산 확보 (시각화 및 강도특성 등으로 증명)
	○ 현 기술 - 초음파 처리 및 실리카폼 동시 혼입으로 분산성 유도 ○ 문제점 - 혼합단계에서 투입된 실리카폼은 분산성에 취약 - Nano scale 범위 분산 증명 불가 	○ 개선 기술 - 시멘트 원재료 내 Delivery system 고안 (결정화 기술) - 카르복실기 부여로 화학적 결합 유도  ○ 개선 효과 - 시멘트 입자와 결합 및 교착된 CNTs는 기본 혼화제만으로도 콘크리트 내 분산 가능  CNT & cement Integration
Nano scale 재료의 분산특성 증명기법	○ 현 기술 - 시멘트 복합체(콘크리트 등) 내 CNTs 분산성을 시각화한 연구는 국내·외를 통틀어 극히 드문 실정 ○ 문제점 - 성능증가 값에 따라 분산이 확보된 것이라 추측하여 결론 	○ 개선 기술 - 시멘트 복합체 내 MicroCT 적용 - 기존 Micro적용기술을 Nano범위로 확대 적용 ○ 개선 효과 - Nano scale재료의 분포특성 증명 

제2장 국내외 기술 개발 현황

1. 관련 분야의 국내외 연구동향 및 학술적 성과

가. 국가 연구개발사업 유사연구 실적

[표 2-1 CNTs 관련 국내 연구개발사업 실적]

(단위: 억원)

부처명	사업명	과제명	예산 (억원)	시기	기관
교육부	기본연구지원 사업	나노 하이브리드 고분자 압전소재 개발	1.61	‘09.05 ~‘12.04	서울대학 교
교육부	핵심연구지원 사업	탄소나노튜브를 활용한 기능성, 초고강도경량 콘크리트 개발	2.93	‘09.05 ~‘12.02	한국과학 기술원
교육부	미래기반기술 개발	다기능성 탄소나노튜브 나노복합체의 합성공정과 특성 연구	3.00	‘08.06 ~‘12.05	한국과학 기술원
미래창조과 학부	한국과학기술 연구운영비지 원사업	초대형 구조체 적용을 위한 초고강도-경량 건설재료 개발	0.55	‘09.01 ~‘10.12	한국과학 기술원
중소기업청	중소기업상용 화기술개발지 원	초대형 구조물 시공을 위한 CNT 혼입 기능성 콘크리트 개발	2.70	‘10.06 ~‘12.05	케미우스 코리아
미래창조과 학부	일반연구자지 원	고성능 탄소나노튜브 보강 시멘트복합체의 제조 및 재료특성 규명	1.53	‘12.05 ~‘15.04	대구대학 교
중소기업청	도약기술개발 사업	고민감도 자가 센싱이 가능한 CNT보강 시멘트 복합체 개발	1.00	‘13.05 ~‘14.4	부경대학 교
교육부	기초연구사업	Single-wall 탄소나노튜브를 이용한 고성능 콘크리트 개발	1.81	‘13.11 ~‘16.10	부경대학 교
국토교통부	국토교통기술 촉진연구사업	고전도성(10mS/m 이상) 탄소나노튜브/시멘트 복합재료를 활용한 콘크리트 구조물의 균열 및 염소침투 센서의 원천기술 개발	1.00	‘14.08 ~‘16.08	조선대학 교
교육부	기초연구사업	Nano 재료 기반 콘크리트 성능향상 및 기능화 연구	3.03	‘14.05 ~‘17.04	경희대학 교

CNTs 관련 기 수행되었던 국가연구과제는 상기 표와 같다. CNTs는 우수한 기계적 성능과 전기전도특성을 보유한 것으로 알려져 이를 활용한 국가연구과제가 2009년 이후 비교적 다수가 진행되었다. 그러나 국내에서 수행된 대다수의 연구는 CNTs의 분산성 확보를 위해 에탄올이나 계면활성제 등 섬유분산용 혼화제를 콘크리트 믹싱 단계에서 투입하여 경화 후 (강도, 전기전도성, 수화열저감 등의) 성능증진을 검토하는 식으로 진행되었다. CNTs의 분산을 위해 기존 연구과제에서 활용한 기법들은 본 제안 기법에 비해 혼입량 대비 성능증진효과(특히 강도증진 부분)가 매우 미약하며, 이러한 기법을 통해 CNTs가 콘크리트 내에서 충분히 분산된 것이라 예측하는 데에는 어려움이 있다.

CNTs가 나노재료임에도 불구하고 시멘트 미세구조 내 CNTs의 분산 여부를 나노스케일 단계에서 증명한 연구는 국내·외를 막론하고 현재까지 전무한 실정이며, 다만 콘크리트의 성능 증진 여부를 통해 간접적으로 CNTs의 분산효과를 추측하고 있다. 본 연구에서는 nano-scale 단계에서 CNTs의 분산성을 제시하며, 높은 분산성을 확보해 기존 연구의 CNTs 사용량 대비 1/10 수준으로도 우수한 강도 값을 나타내고 있다.

나. 관련분야의 국내외 연구동향 및 학술적 흐름 분석

탄소나노튜브는 현존하는 물질 중 열전도도가 가장 높은 물질로서 SWCNTs의 경우 6,000 W/mK로 이는 다이아몬드(1,000W/mK)의 6배에 달하며, 금속계 중 열전도율이 가장 높은 은의 15배나 높은 수준이다. 또한 CNTs의 기계적 특성으로 철(약 500 MPa)의 100배가 넘는 항복강도(20~60 GPa)로 우수한 기계적 특성도 지니고 있다. 이러한 이유로 전반적인 산업분야 (전자, 반도체, 화학 중합체, 전지, 에너지, 의료, 우주산업 및 군사방어 산업 등)에서 폭넓게 활용되어 지고 있다. 국내의 경우 CNTs 관련 기술개발로는 CNTs 자체 성능 및 생산성의 증진을 위한 개발이 주를 이루고 있다.

또한 CNTs를 활용한 국내 시멘트 기반 건설재료에 관한 연구동향을 살펴보면, 시멘트 기반 재료의 굳지 않은 상태에서 CNTs를 혼합한 후 경화체에 대한 기계적 특성인 단순 압축강도 및 인장강도에 대한 특성평가와 전기적 특성 및 열전도율에 관한 연구가 주를 이루었다.

[표 2-2 CNTs 관련 국내 연구동향]

-
- ▷ 이행기 et al. (2008), CNTs 혼입 건축 내장재의 전자파 차폐 특성에 관한 연구
 - ▷ 신성우 et al. (2014), CNT 시멘트 복합체의 복합 저항 효과를 고려한 건기 회로 모델
 - ▷ 강수태 et al. (2014), MWCNT 보강 시멘트 복합체의 압축강도 향상에 대한 실험적 연구
 - ▷ 박순홍 (2014), CNT 보강 시멘트 복합체의 강도 특성에 관한 연구
 - ▷ 하성진 (2015), CNT 보강 시멘트 복합체의 수화발열 특성에 대한 연구
 - ▷ 하성진 et al. (2015), 분산제의 종류 및 사용량에 따른 CNT 보강 시멘트 복합체의 강도 변화
 - ▷ 하성진 et al. (2014), 다중벽 탄소나노튜브의 혼입량에 따른 시멘트 복합체의 유동성 및 강도 변화
 - ▷ 남일우 (2016), Synergistic effect of MWNT/fly ash incorporation on the EMI shielding/absorbing characteristics of cementitious materials
 - ▷ Kim, GN (2016), The electrically conductive carbon nanotube (CNT)/cement composites for accelerated curing and thermal cracking reduction
-

국외에서 이루어진 CNTs 자체 성능 증진과 생산성 증대를 위한 기술개발 현황을 살펴보면 다음과 같다. CNTs를 활용한 시멘트 기반재료에 관한 국외 연구 동향은 국내와 마찬가지로 시멘트 기반 재료의 굳지 않은 상태에서 CNTs를 혼합한 후 경화체에 대한 기계적 특성과 전기적 특성 및 열전도율에 관한 연구가 주를 이루고 있다.

- a) 독일의 Bayer사와 벨기에 Nanocyl사는 MWCNT 소재합성에 대하여 유동층 반응기에 의한 대량합성법을 개발하여 상용화 단계까지 이르렀음
- b) 미국의 CNI사와 영국의 Thomas Swan사는 CCVD(Catalytic Chemical Vapor Deposition)법에 의한 SWCNT 합성법을 개발함
- c) 미국의 Zyvex사와 Hyperion사는 산처리에 의한 분산기술로 CNT의 분산성능을 증진시키는 연구를 지속적으로 진행함
- d) 미국 Rice 대학교에서는 실험실 규모에서 실시된 SWCNT 불소화에 의한 분산기술을 활용하여 CNT에 기능을 부여한 기술을 개발함

2. 국내외 관련 기술 특허 동향

[표 2-3 CNTs 관련 지식재산권(특허) 현황(국내)]

기술보유자	기술주제	내용	분쟁 가능성
한국과학 기술원	전기적 성능을 갖는 시멘트 페이스트 제조	- (제조방법)MWCNTs의 분산을 위해 실리카 폼과 CNTs의 건비빔을 수행. 이후 유동화 제를 첨가 후 비빔	中
	탄소나노튜브를 함유한 시멘트 복합재료 제조	- (제조목적)전기적 성능증대, 강성증가	
한국전자 부품연구원	CNT 네트워크를 코팅한 발열유리 제조	- 탄소나노재료가 혼입된 페이스트를 유리에 코팅하여 50V 이내 전압에서 100℃까지 온도가 상승하는 발열체 개발	下
(주)화진	전도성잉크를 코팅한 발열체	- 건물창호 등에 활용될 수 있는 발열 CNT 의 개발	下
케미우스 코리아 (공동연구기 관)	CNT를 혼입한 수화열 방열 콘크리트	- (제조방법)CNT 표면에는 산화마그네슘을 코팅하고 콘크리트 제조 시 분산액을 추가 - (제조목적)메스콘크리트 수화열 방열	中

CNTs 관련 국내의 특허동향은 상기 표와 같다. 이 중 본 과제와의 연관성이 현저히 낮은 기술을 제외하고, 한국과학기술원에서 개발한 기술에서는 CNTs의 분산을 위해 결합제 중 분말도가 가장 높은 실리카폼을 혼입하는 방식을 채택하였다. 그러나 국내에서 유통되는 실리카폼의 경우 최소 particle size가 2,000nm 내외로 제조되기 때문에 20nm의 CNTs를 분산시키는 데에는 어려움이 있다. 특히 단순한 건비빔을 통해 Nano-size의 재료가 서로 충분히 교착될 수 있는지에 대한 증명도 요구되고 있다.

국내에서 CNTs 혼입 콘크리트에 관한 기술을 보유한 업체 중 사업화에 성공한 모델은 전무한 실정이며(유리, 세라믹 등 CNTs를 극소량 혼입한 경우는 제외), 이의 가장 큰 원인은 경제성과 분산성에 있다는 것이 일반적인 평가이다. Nano-size 재료의 분산이 충분하지 않아 소량으로는 목표 성능값을 충족하지 못하게 됨으로서, 단순히 CNTs의 혼입량을 더 크게 증가시키는 방법으로 성능증진을 도모한 것으로 추측된다. 이는 스스로 Nano 재료의 장점을 상쇄하고 이를 Macro 혹은 Micro 단위로 격하시킨 것이라 할 수 있다.(다량의 CNTs가 서로 엉킴에 따라 unit volume이 증가되기 때문) 혼입량을 증가시키면 강도나 열전도성 등의 성능은 증가될 수 있으나, 경제성에서는 매우 취약한 결과를 나타내는 것이다.

[표 2-4 CNTs 관련 지식재산권(특허) 현황(국외)]

국가	기술보유자	기술주제	내용
일본	Kuraray Co., Ltd.	탄소나노튜브 코팅 섬유직조 발열시트	- MWCNTs를 폴리에스터 섬유에 코팅하는 방식으로 발열시트 개발
독일	Future Carbon	탄소나노튜브 코팅 차량 실내 온도조절	- MWCNTs를 폴리머에 분산하여 패넬형태로 제작. 자동차 발열 내장재, 주택내장재로 사용
미국	University of Houston	탄소나노섬유 종이 부착된 자가발열 콘크리트 부재	- 탄소나노섬유 종이를 콘크리트 하단에 부착하고 전극을 통해 콘크리트 위 눈을 녹이는 메커니즘 개발
미국	North Dakota State University	탄소나노튜브 혼입 시멘트 복합체를 이용한 무선균열센서	- (제조방법)CNT를 소니케이션을 통해 분산시켜 소형의 CNT 시멘트 복합재료를 콘크리트에 설치 - (제조목적)무선송신기를 이용한전도성 균열 분석 시도
미국	The state university of New York	탄소섬유가 혼입된 폴리머기반 자가발열체	- 저전압에서 최대 100℃ 까지 발열하는 섬유 강화 폴리머 복합체를 개발. 도로 융설제, 주택 내장재 등 사용

CNTs 관련 국외의 특허동향은 상기 표와 같다. 본 과제와 가장 유사한 기술을 보유한 국가는 미국이며, CNTs 관련 기술증진 또한 미국이 가장 진보된 기술을 보유한 것으로 조사되었다. 다만 CNTs를 콘크리트에 혼입하여 이를 분산시키는 연구는 아직은 초기단계에 있으며, 개발기술의 이론적 접근은 국내와 유사한 수준으로 판단된다. 따라서 가능한 이른 시기에 연구개발의 완성 및 지식재산권의 선점이 매우 중요한 요건 중 하나로 사료된다.

3. 국내외 시장분석 및 산업동향

가. 탄소나노튜브의 국내·외 산업동향

[표 2-5 탄소나노튜브 합성 및 제조기술현황 및 상용화단계(국내)]

기술명	개발단계	개발내용	개발주체
MWCNT 소재 합성기술	pilot	순환식 반응기에 의한 대량합성	제이오
		회전식 반응기에 의한 대량합성	카본나노텍
SWCNT 소재 합성기술	Laboratory	전기방전법에 의한 SWCNT 합성	일진나노텍
		콜로이드 방식에 의한 합성	K-H Chem
CNT 분산기술	Laboratory	Polymer grafting에 의한 분산기술	부산대, 세종대
CNT 기능화	pilot	산처리에 의한 MWCNT 기능화	클러스터인스투르먼트
전도성 고분자 합성기술	Laboratory	전도성 고분자의 합성 및 응용	아주대, 명지대, 성균관대, 고려대

[표 2-6 탄소나노튜브 합성 및 제조기술현황 및 상용화단계(국외)]

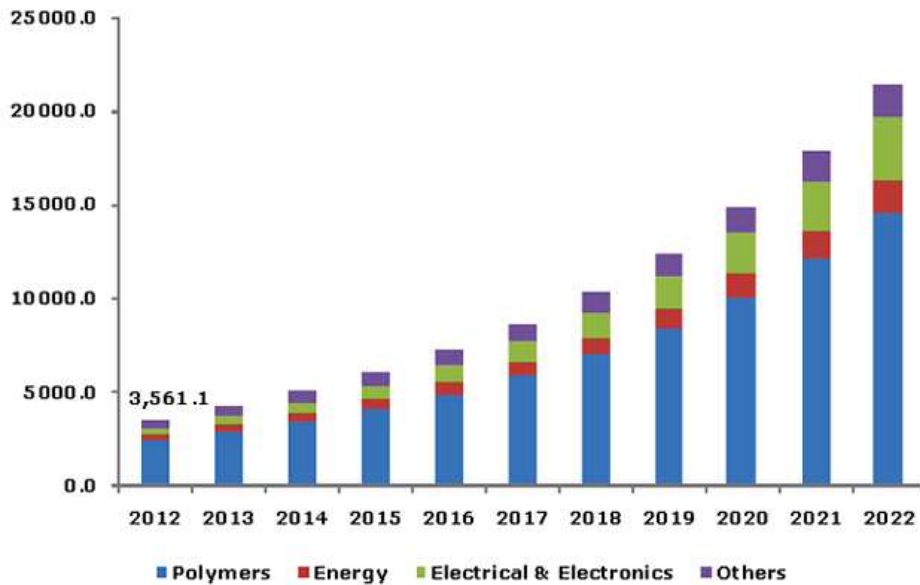
기술명	개발단계	개발내용	개발주체
MWCNT 소재 합성기술	상용화	유동층 반응기에 의한 대량합성	독일 Bayer
		CCVD 법에 의한 대량합성	벨기에 Nanocyl
SWCNT 소재 합성기술	pilot	CCVD 법에 의한 SWCNT 합성	미국 CNI
		유동층 반응기에 의한 합성	영국 Tomas Swan
CNT 분산기술	pilot	Non-wrapping 방식에 의한 분산기술	미국 Zyvex
		산처리에 의한 분산기술	미국 Hyperion
CNT 기능화	Laboratory	SWCNT 불소화에 의한 분산기술	미국 Rice Univ.
전도성 고분자 합성기술	상용화	PEDOT 나노입자 분산용액 상용화	독일 Bayer
		PEDOT 나노입자 분산용액 상용화	독일 Agfa

CNTs의 국내·외 기술개발현황과 이의 합성 및 제조기술의 상용화단계를 상기 표 2-5, 6에 나타내었다. 국외의 경우 독일, 벨기에 등 유럽선진국을 중심으로 CNTs의 합성 및 제조기술이 상용화단계에 들어선 것으로 조사됐으며, 그 외 영국과 미국 등이 다양한 방식으로 CNTs 제조기술에 대한 pilot 시험을 진행하고 있는 것으로 조사되었다.

한편 국내에서는 다수의 기업 및 대학이 CNTs의 합성 및 응용화에 관해 연구하고 있으나 아직 상용화에 이른 경우는 전무한 것으로 조사되었으며, 현재 국내에서 CNTs가 생산·제조(L화학, H나노텍, K나노텍) 되고 있으나 시멘트 복합체와 관련된 기술력은 대부분 해외에 의존하거나 전무한 실정이다.

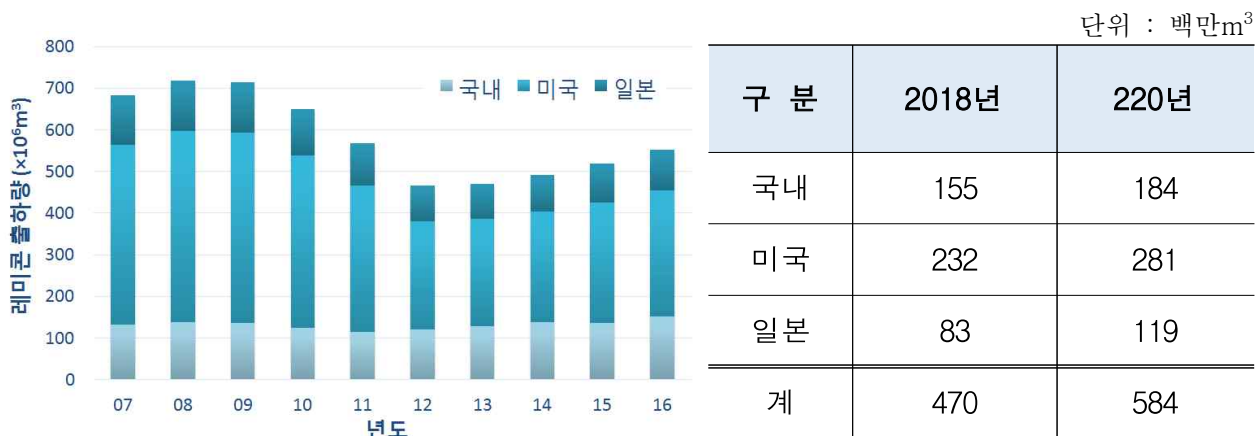
나. 국내·외 시장규모

그림 2-1에는 각 적용 분야별로 전 세계의 CNTs 시장규모를 나타내었다. 그림에서와 같이 CNTs는 2018년 기준 약 10,000 톤의 생산량을 나타냈으며, 향후 2022년까지 22,000톤으로 시장규모가 약 2배 이상 크게 증가할 것으로 전망되고 있다.



[그림 2-1 Global CNTs 시장규모 및 전망, 2012-2022 (단위 : Tons)]

※ 산출근거 : GRAND VIEW RESEARCH



[그림 2-2 국내·외 레미콘 시장규모 및 전망]

※ 산출근거 : 한국레미콘공업협회 기술자료(2018)

상기에는 본 개발과제의 주요시장이 되는 국내 레미콘 산업의 시장규모와 개발 후 진출가능성이 높은 국외(미국, 일본)의 시장규모를 각각 나타내었다. 3국가 모두 2012년 산업에 큰 침체기를 겪은 이후에는 연간 약 4% 내외의 성장률을 나타내고 있다.

본 과제에서 개발된 CNTs 교착형 혼합시멘트의 주요 활용처는 마스크크리트(수화열 저감)와 고강도·경량건설재료(자중저감), 전기적 전도부재(전기전도성 증대) 등에 폭넓게 활용될 수 있으며, 이 중 출하량을 기준으로 가장 큰 비중을 갖는 것은 마스크크리트 분야라 할 수 있다. 전체 레미콘 출하량 기준 마스크크리트는 약 50%의 비중(건축+토목)을 차지하고 있으며, 건설 구조물의 대형화 및 고층화 추세와 더불어 그 소비량을 점차 증가될 것으로 예상되고 있다.

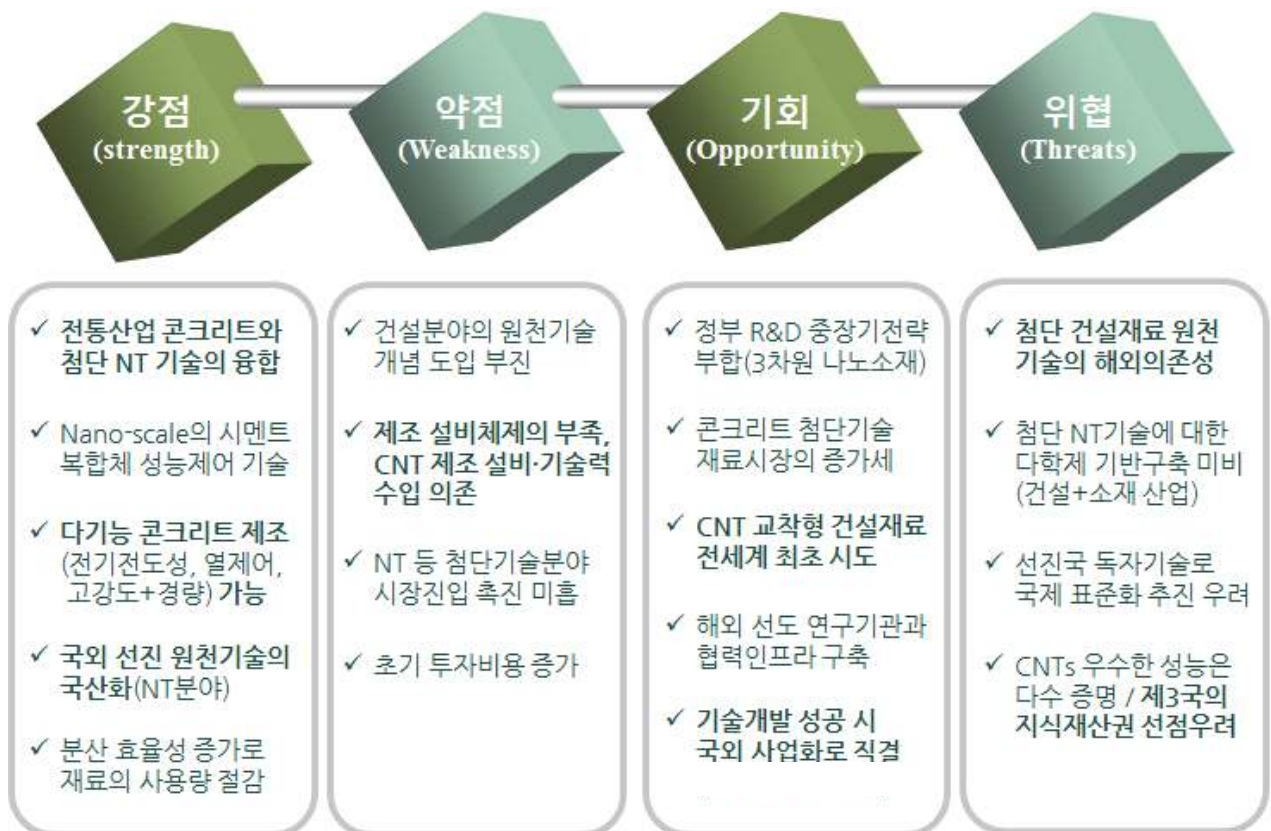
4. 종합결론

기존에 수행되어진 CNTs 관련 연구를 살펴본 결과, CNTs가 콘크리트의 강성증가와 전기전도성, 열안정화 등을 크게 증진시킬 수 있음은 다수의 연구결과를 통해 충분히 증명된 것으로 사료된다. 다만, Nano-size의 재료를 시멘트 복합체 내에서 얼마나 효과적으로 분산시켜 Micro나 Macro단위가 아닌 Nano-scale 기술을 충분히 이뤄낼 수 있는지가 기술개발의 핵심이 되는 것이다.

기존 연구에서는 대부분 목표성능 충족을 위해 CNTs의 혼입량을 증가시키거나 이론적으로 분산에 도움이 되는 혼화재료를 추가하는 방식을 사용하고 있다. 그러나 추가되는 혼화재료가 대부분 Macro scale의 Liquid 형태에 머물러 있으며, Scale-up을 통한 이론적 접근은 극히 드문 실정이다.

콘크리트 즉, 레미콘은 통상적으로 1m³를 제조의 최소단위로 하는 매우 러프한 재료이다. 그러나 시멘트의 수화 및 경화 프로세스는 Nano 및 분자단위의 수많은 화학반응으로 이루어지며, 결국 콘크리트의 강성 및 열특성을 결정하는 반응은 Nano-scale의 미세구조에서 나타나고 있다. 이에 재료의 분산성 확보를 위해서는 해당 scale에 적합한 혼입기법이 반드시 요구되며, 이의 이론적 증명 및 시각화 또한 적합한 기법이 적용되어야 할 것이다.

본 과제의 과정 및 결과 그리고 향후 사업화모델 등에서 도출될 수 있는 스위트분석(SWOT) 결과는 다음과 같다.



[그림 2-3 과제의 SWOT 분석]

제3장 연구수행내용 및 성과

1. 연구개발 결과 요약

구분	세부 연구목표	연구개발 수행내용	연구 결과
CNTs 자체 분산성 확보	■ CNTs 전처리기법 개발 ■ CNTs 자체의 분산 확보 및 기능성 부여	■ 산처리 환류법(reflux) 적용 - CNTs 표면에 카르복실산(COOH) 및 하이드록실(OH) 기능화 ■ 푸리에변환 적외선 분광법 적용 평가 ■ 라만분광법 적용평가 ■ 제타 전위차 적용 평가	□ 산처리 후 표면손상 없음 □ CNTs 표면 (O-H 및 C-O 신축진동)COOH기 확인 □ TEM 이미지를 통한 표면 결함(기능화) 확인 □ 제타전위 -19.5mV 수준
	■ 전처리 후 CNTs 분산성 평가	■ 초음파법(Ultrasonication) ■ 침지 용매 종류에 따른 평가 - 메틸피롤리돈 용액 / 에탄올 ■ NMP 용매 내 침지여부 육안 평가 ■ SEM/TEM 활용 구조형상 확인	□ NMP 용매 내 침지여부 육안 확인 □ 건조 후 분산성 확인 (SEM/TEM)
CNTs 교착형 혼합시멘트 제조기법	■ 실험실 수준의 CNTs 교착 혼합시멘트 제조 ■ 생산된 시멘트의 기초 물성 평가	■ 전처리 된 CNTs의 시차열 분석 - 시멘트 소성 시 고온(1450℃)에 노출되는 CNTs가 산화되는 문제 - 공기 중 소성이 아닌 아르곤 가스 주입으로 대체 ■ 생산된 시멘트의 비중, 분말도, 안정도, 응결시간 검토	□ 아르곤가스 환경의 소성 온도에서 20% 가량 CNTs가 산화됨을 확인 □ CNTs교착 시멘트 제조과정 1) 산처리 환류법 2) NMP용매 내 초음파처리 3) 원재료+CNTs 1차 밀링 4) 에탄올과 원재료 혼합 5) 시멘트 소성(아르곤가스) 6) 소성된 클링커 2차 밀링 → 혼합시멘트 생산 완료 □ 생산된 혼합시멘트의 기초물성 평가 완료 → OPC 대비 동등수준 유지
CNTs 교착 시멘트 복합체 성능평가	■ 콘크리트 배합설계 - CNTs 적정 혼입율 결정 ■ CNTs 교착 시멘트 적용 성능평가	■ 슬럼프, 공기량, 응결시간 등의 기초 물성 평가 ■ 강도특성(압축, 인장, 휨) / 열 및 전기전도도 평가	□ 굳지 않은 콘크리트 물성평가 - 기존 대비 동등수준 유지 □ 경화 콘크리트 강도 특성 - 압축강도(128%, CNTs 0.5wt.%) - 인장강도(158%, CNTs 0.75wt.%) - 휨강도(160%, CNTs 0.75wt.%) □ 콘크리트 열전도율 - 기존 대비 143% 증진

2. 연구개발 핵심 내용

핵심성과 A	MWCNTs의 전처리 기법 및 CNTs 교착형 혼합시멘트 제조기법 개발	
정의	MWCNTs 교착형 혼합시멘트 제조 전과정에 원천기술을 확립하는 것으로, 시멘트 복합체(콘크리트 등) 내 CNTs의 고른 분산성을 확보하기 위한 단계기술	
목적	- 전처리를 통한 CNTs 입자들의 뭉침 현상(agglomeration) 해결 - CNTs와 시멘트 분말간 교착(일체화) 유도를 위한 기능성 부여(전처리process) - MWCNTs와 시멘트의 교착에 관한 관련이론의 정립 - 결합체 중량대비 0.1~1wt.% 이내의 CNTs 혼입량에도 기존 성능 이상 발휘 - 1종 보통포틀랜드시멘트 대비 압축 및 인장강도 130% 수준 증진 기대	
성능목표	(기존기술 수준) - 일반 액상에 혼합된 CNTs를 콘크리트 믹싱 과정에 직접 혼합 → 분자간 반데르발스 힘에 따라 응집 및 뭉침현상 발생 → 번들(bundle) 형태로 유통되는 CNTs 특성상 구입 후 분산성 확보 필요 (개발기술 수준) - 전처리된 MWCNTs 자체 분산성, 화학적 기능성 부여 확인 - 시료 평가 계획 : 적외선 분광법 및 라만 분광법 (CNTs 표면 분자구조 확인) : 제타 전위차 (콜로이드 입자 내 반데르발스 힘 저항도 확인) : SEM / TEM (CNTs의 Nano scale 분산성 및 구조형상 확인) (개발기술 수준 설정근거) - 연구초기 다양한 순도와 제조공정을 가진 CNTs의 제품별 특성조사와 기존문헌 정립 및 해당연구의 방향성 설정을 위해 반드시 평가되어야할 개발기술	
성과달성 책임자 (소속기관)	김학영 (단국대학교), 김도연(우리ENG.)	
소요기간	'18.04 - '19.06(1년2개월, 1~2년차)	
성과달성 확인방법	- 자체 실험결과 (보고서, 학술논문) - 미디어 자료 (SEM micrograph, 결과 사진 및 동영상 등)	
성과달성에 따른 정량적 성과	특허 출원/등록	[국내출원 : 1건, 등록 : 0건]
	논문	[SCI(E) : 1건, 학술지 : 0건]
	저작	0건
	S/W	0건
	신기술	0건
	기타	0건

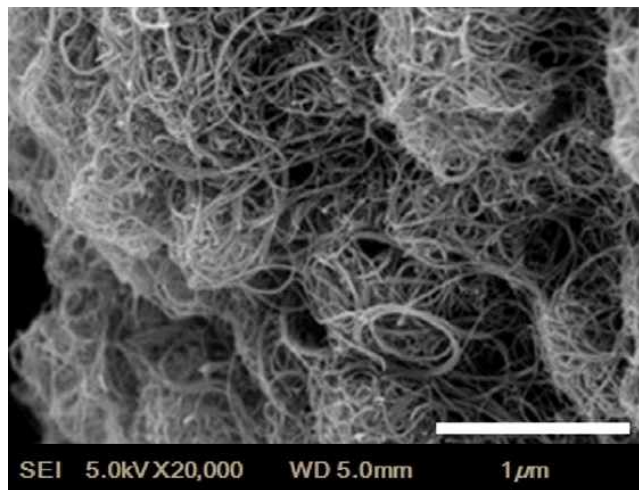
핵심성과 B	Nano scale 재료의 분산특성 평가기법 개발	
정의	콘크리트 등의 시멘트 복합체 내 Nano scale 재료의 분산특성을 시각화하고, 통계적 이론을 활용한 정량평가기법을 개발	
목적	- 의료용 X-ray Micro-Computed Tomography System (MicroCT)을 응용해, scale-up된 Nano 범위의 재료의 이미지를 스캔 (해상도 쟁점 해결) - MicroCT를 통해 시각화된 이미지를 토대로 배열특성에 대한 통계학적 이론을 바탕으로 각 시험체별 분산성을 수치(계수)로 표시	
성능목표	(개발기술 수준) - 측정 최소단위(unit)를 10nm 이하로 설정하여 최대 1cm ² 범위의 모든 Nano 크기 재료의 분포도 평가 가능	
성과달성 책임자 (소속기관)	김학영 (단국대학교)	
소요기간	'18.10 - '19.12 (14개월, 1~2년차)	
성과달성 확인방법	- 자체 실험결과 (보고서, 학술논문) - 미디어 자료 (SEM/TEM micrograph, 결과 사진 및 동영상 등)	
성과달성에 따른 정량적 성과	특허 출원/등록	[국내출원 : 1건, 국제출원 : 0건, 등록 : 0건]
	논문	[SCI(E) : 1건, 학술지 : 0건]
	신기술	0건

핵심성과 C	MWCNTs 교착형 혼합시멘트 제조 및 콘크리트 최적 배합설계	
정의	개발된 CNTs 교착형 혼합시멘트를 생산할 수 있는 실험실 규모의 생산설비를 검토하고 생산된 혼합시멘트를 활용한 최적 배합설계를 도출	
목적	- Nano scale 범위에서 CNTs와 시멘트 입자간 교착성능 입증 - 시멘트 복합체 내 혼합시멘트의 적정 혼입율과 CNTs의 목표 기능성 확보를 위한 최적 배합설계 도출	
성능목표	(기존기술 수준) 1종 보통포틀랜드시멘트 대비 성능평가 (개발기술 수준) - 기존대비 130% 수준의 압축 및 인장강도 발현 - 기존대비 130% 이상 전기/열전도성 증진 - 플로우, 슬럼프, 경시변화 등의 물성은 동등 수준 유지	
성과달성 책임자 (소속기관)	김학영 (단국대학교), 김도연(우리ENG.)	
소요기간	'19.01 - '19.12 (2년차)	
성과달성 확인방법	- 자체 실험결과 (보고서, 학술논문) 및 공인성적서 - 미디어 자료 (SEM micrograph, 결과 사진 및 동영상 등)	
성과달성에 따른 정량적 성과	특허 출원/등록	[국내출원 : 1건, 국제출원 : 0건, 등록 : 0건]
	논문	[SCI(E) : 1건, 학술지 : 0건]
	신기술	0건

3. 연구수행내용 및 결과분석

3.1 CNTs 자체 분산성 확보

CNTs와 고분자 복합체의 기능 및 구조적 응용을 위해 지난 수년간 다수의 연구가 진행된 바 있다. 대부분의 연구자들은 CNTs의 꼬임과 뭉침현상이 그 처리과정에서 CNT와 고분자 매트릭스 사이의 계면 상호 작용이 불량하기 때문이라고 지적한다.¹⁾²⁾³⁾⁴⁾ CNTs는 나노 스케일의 작은 직경과 높은 세장비(>1000), 극도로 큰 표면적으로 인해 이를 완벽히 분산시키는 것은 거의 불가능에 가까웠다. 또한 상업적으로 제조·유통되는 제품은 얽힌 번들 형태로 공급되기 때문에 제품별로 고유의 처리기술이 요구된다. 그림 3-1은 본 연구를 위해 상용화 MWCNTs를 구입한 직후 전자주사현미경(Scanning Electron Microscope, 이하 SEM)으로 촬영한 것이다.



[그림 3-1 상용화 MWCNTs의 SEM image]

이러한 CNTs 번들의 자체 뭉침현상은 개별 CNT를 대상으로 하는 이론적 예측과 비교하여 복합재료의 기계 및 전기적 특성을 크게 저하시킨다는 것이 입증되었다.⁵⁾⁶⁾⁷⁾ 이에 향후 CNTs를 보강재로 사용하는 연구들의 최대 도전 과제는 「개별 CNT를 보강을 필요로 하는 복합체 매트릭스에 고르고 통합하는 것」이 될 수 있다. 다시 말해, CNTs의 분산은 CNTs의 길이와 크기를 다루는 기하학적 문제뿐만 아니라 CNTs 응집체로부터 개별 CNT를 분리하고 이를 복합체 매트릭스에 교착 및 안정화시켜 2차 뭉침 현상을 방지하는 것을 포괄한다.

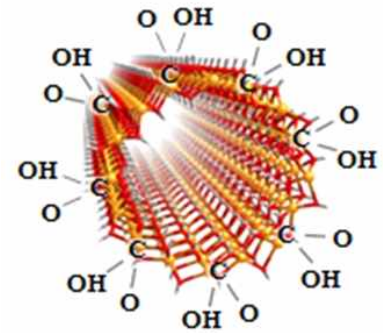
-
- 1) Niihara, K. New design concept of structural ceramics-ceramics nanocomposites. J. Ceram. Soc. Jpn. 1991,99, 974-982
 - 2) Ohnabe, H.; Masaki, S.; Sasa, T. Potential application of ceramics matrix composites to aero-engine components. Compos. A 1999, 30, 489-496.
 - 3) Llorca, J.; Elices, M.J.; Celemin, A. Toughness and microstructural degradation at high temperature in SiC fiber-reinforced ceramics. Acta at
 - 4) Garcia, E.; Schicker, S; Bruhn, J.; Janssen, R.; Claussen, N. Processing and mechanical properties of pressureless-sintered niobium-Al₂O₃ matrix composites.
 - 5) Xie XL, Mai YW, Zhou XP. Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: a review. Master Sci Eng R 2005;49:89-112
 - 6) Fiedler B, Gojny FH. Fundamental aspects of nano-reinforced composites. Compos Sci Technol 2006;66:3115-3125
 - 7) Mukhopadhyay K, Dwivedi CD, Mathour GN. Conversion of carbon nanotubes to carbon nanofibers by sonication. Carbon 2002;40:1371-1376

본 실험에서는 먼저 CNTs 자체의 분산성 해결에 초점을 맞추어 기존 이론에 개발기술을 접목한 실험을 수행하였다. 먼저 전처리 실험으로 MWCNTs의 산처리 환류법(reflux)과 초음파 실험을 각각 수행하였으며, 이에 전처리된 MWCNTs의 자체 분산성과 및 시멘트와의 교착을 위한 화학적기능성 등을 Lab 수준의 실험으로 확인하였다.

3.1.1 산처리 환류법 (Reflux)

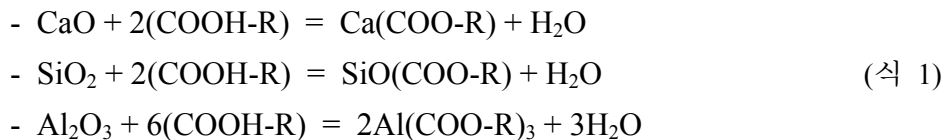
고분자 복합체의 보강재료로서의 CNTs 성능확보의 핵심은 CNTs 자체의 분산성과 고분자간의 계면 상호작용에 달려 있다. 그러나 CNTs는 탄소원자의 방향족성으로 인해 화학적으로 매우 안정하다. 따라서 화학적 처리를 거치지 않은 CNTs는 고분자 매트릭스의 인터페이스를 가로질러 효율적인 하중전달을 기대할 수 없으며, 주로 반데르발스 힘을 통한 주변 매트릭스와 상호작용을 이루고 있다. 따라서 이를 분리 혹은 해방시킬 수 있는 수많은 연구가 진행된 바 있다. 이들 연구에서는 화학적으로 안정화된 CNTs의 매트릭스를 분리시켜 연구자가 원하는 기능화를 수행하거나, 반데르발스 힘을 제거하는 용도로 이를 활용해 왔다.

기능화는 CNTs 상의 결합 부위의 변형을 이용한다. 결합 부위는 CNTs의 육각형 그래핀 프레임 측면의 개방 단부, 틈 또는 오각형 등의 불규칙성을 띄며, 산소가 공급된 경우도 결합으로 간주될 수 있다. 이러한 결합부는 질산(HNO₃), 황산(H₂SO₄), 과망간산칼륨(KMnO₄) 등을 활용한 산화공정에 의해 CNTs 개방 단부뿐만 아니라 측면에도 생성된다. 산화제에 의한 결합은 카르복실산(-COOH) 또는 하이드록실(-OH)기의 결합에 의해 안정화 될 수 있는 것이다.⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾¹²⁾



[그림 3-2 CNTs 기능화 모식도]

COOH와 OH기는 기존 연구에서 산화알루미늄(Al₂O₃)이나 산화규소(SiO₂)와 같은 세라믹계 재료와의 호환성이 상당히 높은 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 세라믹계와 유사한 성분을 갖는 시멘트 클링커 또한 CNTs와의 화학적 교착을 이룰 수 있을 것으로 기대하였다. 화학적 기대반응식은 다음과 같다.



-
- 8) Evans, A.G. Perspective on the development of high-toughness ceramics. J. Am. Ceram. Soc.1990, 73, 187-206
 9) Ramirez, C.; Osendi, M.I. Characterization of graphene nanoplatelets-Si₃N₄ composites by Raman spectroscopy. J. Eur. Ceram. Soc. 2013, 33, 471-477
 10) Liu, J.; Yan, H.; Jiang, K. Mechanical properties of graphene platelet-reinforced alumina ceramic composites. Ceram. Int. 2013, 39, 6215-6221
 11) Inam, F.; Yan, H.; Reece, M.J.; Peijs, T. Dimethylformamide: an effective dispersant for making ceramic-carbon nanotube composites. Nanotechnology 2008, 19, 195710
 12) Laurent, C.; Peigney, A.; Rousset, A. Carbon nanotubes-Fe-Al₂O₃ nanocomposites. Part II:Microstructure and mechanical properties of the hot-pressed composites. J. Eur. Ceram. Soc. 1998, 18, 2005-2013

실험에서 사용된 다중벽 탄소나노튜브(MWCNTs)는 CHEAPTUBES Inc.(Grafton, Vermont, 미국)에서 제조된 순도 99% 이상의 것을 사용하였다. 제조사에서 실행한 주사 전자 현미경 (SEM) 및 투과 전자 현미경(TEM) 측정으로부터의 초기 MWCNTs의 추정된 직경 및 길이는 평균 28nm와 22.5 μm 범위로 나타났다. 실험에 사용된 MWCNTs의 특성은 표 3-1과 같다.

[표 3-1 실험재료에 적용된 다중벽 탄소나노튜브(MWCNTs)의 물리·역학적 특성]

외경 (Outer diameter) / nm	20-30
내경 (Inside diameter) / nm	5-10
길이 (Length) / μm	10-30
순도 (Purity) / %	95 이상
분도 (Ash) / %	1.5 미만
비표면적 (Specific surface area) / m^2/g	110
전기 전도도 (Electrical conductivity) / (S/cm)	100 이상
부피밀도 (Bulk density) / g/cm^3	0.28
진밀도 (True density) / g/cm^3	1.7

MWCNTs의 산처리를 위한 산화제는 The Science Company (Lakewood, Colorado, 미국)에서 제조된 질산(HNO_3)과 황산(H_2SO_4)이 각각 사용되었으며 각각의 물리·화학적 특성은 표 3-2와 같다.

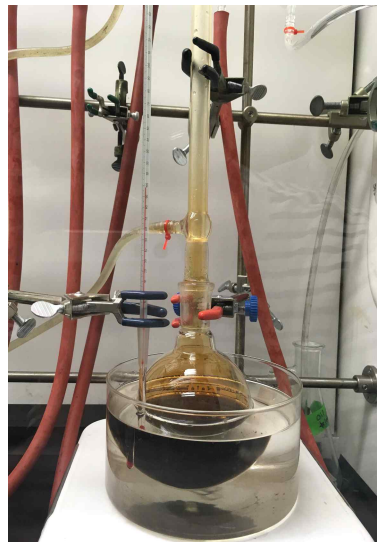
[표 3-2 산처리에 사용된 질산 및 황산의 물리·화학적 특성]

분류	질산 (NITRIC ACID)	황산 (SULFURIC ACID)
화학식 (Chemical formula)	HNO_3	H_2SO_4
농도 (Concentration) / %	68-70	58-98
외관 (Appearance)	무색의 투명 액상	무색의 투명 액상
수소이온농도 (pH at 20°C)	1 이상	0.3 이상
용해도 (Solubility)	물에 희석 가능	물에 희석 가능
비중 (Specific gravity)	1.41	1.48-1.84

산처리 과정을 아래 그림 3-3에 나타냈다. 황산과 질산을 3:1(부피비)로 혼합한 산화용액 200ml에 2g의 MWCNTs를 투입한 후 70℃ 조건에서 환류를 진행하였다. 이후 여과지를 통해 추출된 CNTs는 100℃ 이하에서 24시간 가량 건조시켰다.



a) 황산 및 질산 용액



b) 환류(Reflux) 장치



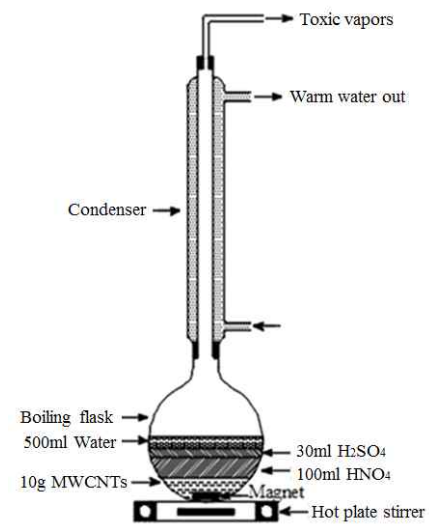
c) 환류 후 CNTs 여과



d) 여과 추출된 CNTs



e) CNTs 건조



f) 환류 장치 모식도

[그림 3-3 MWCNTs 산처리 환류 과정]

3.1.2 초음파법 (Ultrasonication)

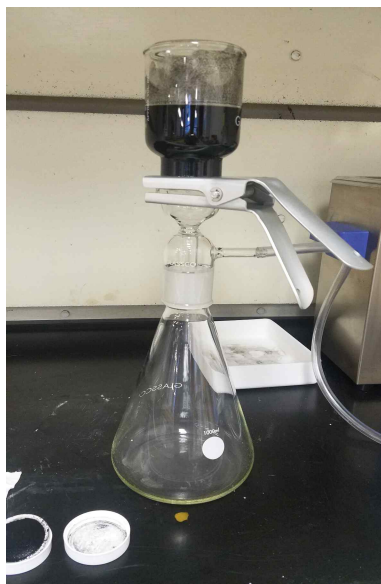
초음파법은 초음파 에너지를 활용해 다양한 목적으로 용액 내의 입자를 교반하는 방법이다. 이는 일반적으로 실험실 규모에서 이루어지며, 초음파 수조형(bath), 탐침형(probe) 그리고 초음파 봉(horn)을 이용한 방법으로 주로 나노재료의 분산을 유도한다. 초음파가 일련의 압축을 통해 전파되면서 감쇠된 파동이 통과하는 매체 분자에 유도되고 분산효과로 나타난다. 이때 파동에 의해 생성되는 충격파는 나노 입자의 번들 또는 번들의 바깥 부분에 위치한 개별 나노입자의 Peeling off(떨어짐, 번들 벗겨짐)를 촉진하게 된다.

에탄올 및 아세톤과 같은 휘발성 용매에 분산된 CNTs의 경우 시료를 상대적으로 저온의 상태로 유지해야하며 초음파 처리는 짧은 간격으로 수행 되어져야 한다. 특히 수조 혹은 탐침 초음파기가 사용되는 경우, 초음파 처리 강도가 과도하거나 처리 시간이 지나치게 길면 CNTs 손상이 초래될 수 있으며, 극단적인 경우 CNTs의 그래핀(graphene) 층이 완전히 파괴되고 나노튜브가 비정질 탄소 나노섬유로 변환되는 경우가 발생한다.

분산성능 평가를 위해 초음파에 사용되는 용매는 에탄올과 NMP의 2종류를 적용하였다. 각각의 노출시간은 90분으로 설정하였으며, 두 시험체의 분산 지속성을 육안으로 비교 확인하였다. 초음파 이후에는 NMP 용액으로부터 추출하기 위해 1차로 vacuum 여과장치를 이용하였으며, 이를 증류수로 세척 후 2차 여과를 수행하였다. 분리된 MWCNTs는 건조기에 투입 후 약 100℃에서 24시간 동안 건조시켜 최종 CNTs 전처리 작업을 완료한다.



a) 수조형 초음파 처리



b) NMP 용매분리 1차 여과



c) 1차 건조



d) 증류수 세척 후 2차 여과



e) 여과지 분리



f) 2차 건조

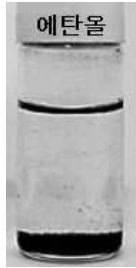
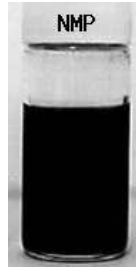
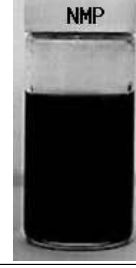
[그림 3-4 MWCNTs 초음파 과정]

3.1.3 CNTs 자체 분산 성능평가

연구에서는 CNTs 교착 시멘트를 제조하기 전단계로 CNTs 자체의 분산과 표면 기능화를 수행하였다. 이후 자체의 성능평가를 위해 항목별 실험을 수행하였다.

(1) 초음파 후 용매별 분산성 육안 평가

[표 3-3 경과시간에 따른 MWCNTs 분산성 육안 평가]

구분	에탄올(Ethanol)			NMP 용액		
	직후	24hr	28days	직후	24hr	28days
P-MWCNTs						
F-MWCNTs						

CNTs 전처리 후 분산성을 육안으로 확인한 결과는 표 3-3과 같다. MWCNTs에 기능성 부여 유무와 상관없이 NMP 용액에서 분산 처리된 시료는 28일 경과 후에도 안정한 분산성을 나타내었다. 그러나 에탄올 용액에서 분산 처리된 P-MWCNTs 시료의 경우 분산처리 경과시간 24시간이 경과된 이후부터 분산성을 유지하지 못하는 것으로 나타났다. 한편, 에탄올 용액에서 분산 처리된 F-MWCNTs 시료의 경우 경과시간과이나 침지된 용매에 상관없이 분산성을 계속 유지하는 것으로 나타났다. 결과적으로, 전처리 종료 후에도 분산성을 지속해서 유지하기 위해서는 분산처리 용액의 종류가 직접적으로 관계가 있는 것을 알 수 있으며, 특히 산처리 환류기법이 분산성에 긍정적 효과를 나타냄을 확인하였다.

(2) 푸리에변환 적외선 분광법(FT-IR)을 이용한 기능성 평가

MWCNTs의 표면에 작용기, 즉 기능성 부여 존재를 확인하기 위하여 적외선 분광법(Fourier Transform Infrared spectroscopy, 이하 FT-IR)을 그림 3-5a)에서와 같이 Shimadzu IR Affinity 분광계를 사용하여 2cm^{-1} 분해능으로 수행하였다. 이를 위한 샘플로 그림 3-5b)와 같이 MWCNTs를 혼입한 브롬화칼륨(KBr) 결정상 시료를 제작하여 분석하였다.



a) FT-IR 측정기



b) MWCNTs / KBr 혼합시료 투입

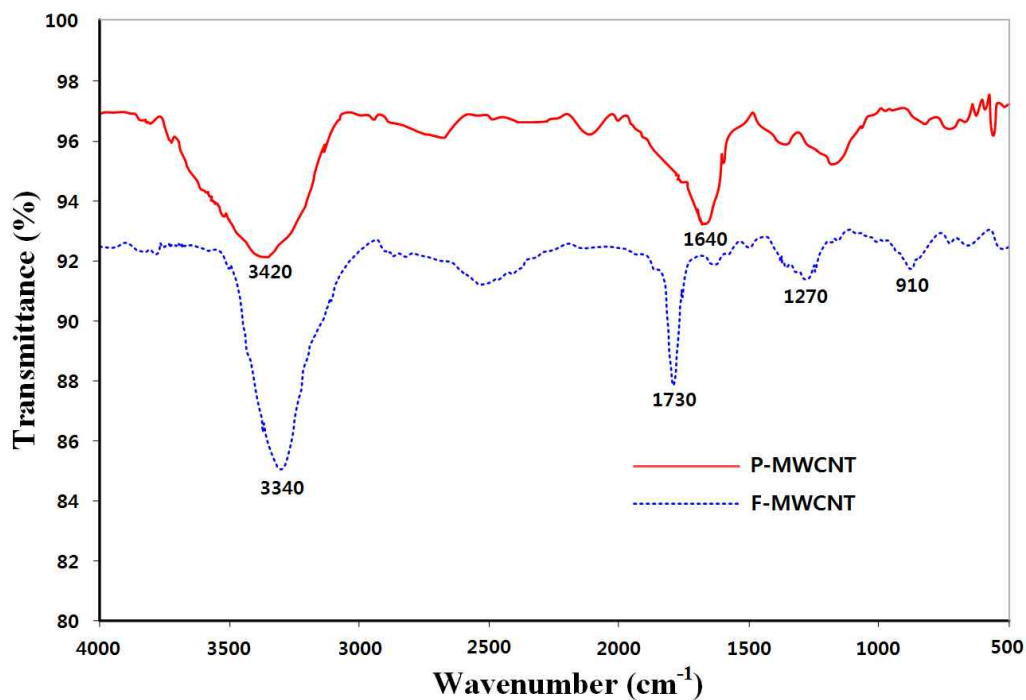


c) 샘플틀 압축기

[그림 3-5 적외선 분광법 측정 과정]

분석 결과로 전처리된 F-MWCNTs와 전처리 이전의 P-MWCNTs의 IR 스펙트럼을 그림 3-6에 나타냈으며, 적외선 피크별 할당분석표는 표 3-4와 같다.

P-MWCNT의 스펙트럼은 각각 3420 및 1640 cm^{-1} 에서 O-H 신축진동 및 방향족 고리의 이중결합인 C=C에 해당되는 밴드를 나타내었다. 한편, 산처리된 F-MWCNTs의 경우, 카르복실산 그룹에서 형성될 수 있는 O=C-OH 신축진동과 관련된 1730 cm^{-1} 의 광대역이 관찰되어 P-MWCNTs 샘플의 표면 변형을 확인할 수 있었다. 아울러, 산화공정에 대한 추가 확인, 즉 산처리의 유무 확인은 각각 O-H 및 C-O 신축진동과 관련되어 있으며 F-MWCNTs 시료에서 O-H 및 C-O 신축진동과 관련된 1265 및 900 cm^{-1} 의 광대역이 관찰되어, COOH가 산처리 후 MWCNTs 표면에 도입되었음을 간접적으로 확인할 수 있었다.



[그림 3-6 전처리 전·후의 MWCNTs FT-IR 스펙트럼 (4000–500 cm^{-1} 범위)]

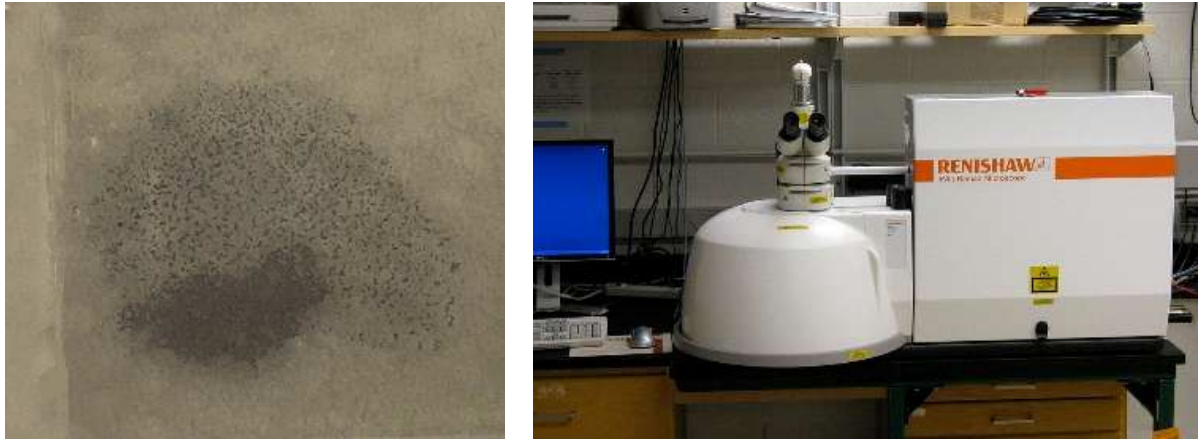
[표 3-4 P-MWCNTs와 F-MWCNTs 시료의 적외선 피크에 따른 해석 값]

분류	Peak (cm^{-1})	Interpretation from reference
P-MWCNTs	3420	ν OH
	1640	ν C=C
F-MWCNTs	3340	ν OH
	1730	ν C=O
	1270	ν OH
	910	ν C-O

Note: ν , 신축진동: 분자 내의 원자의 위치 및 길이의 변화

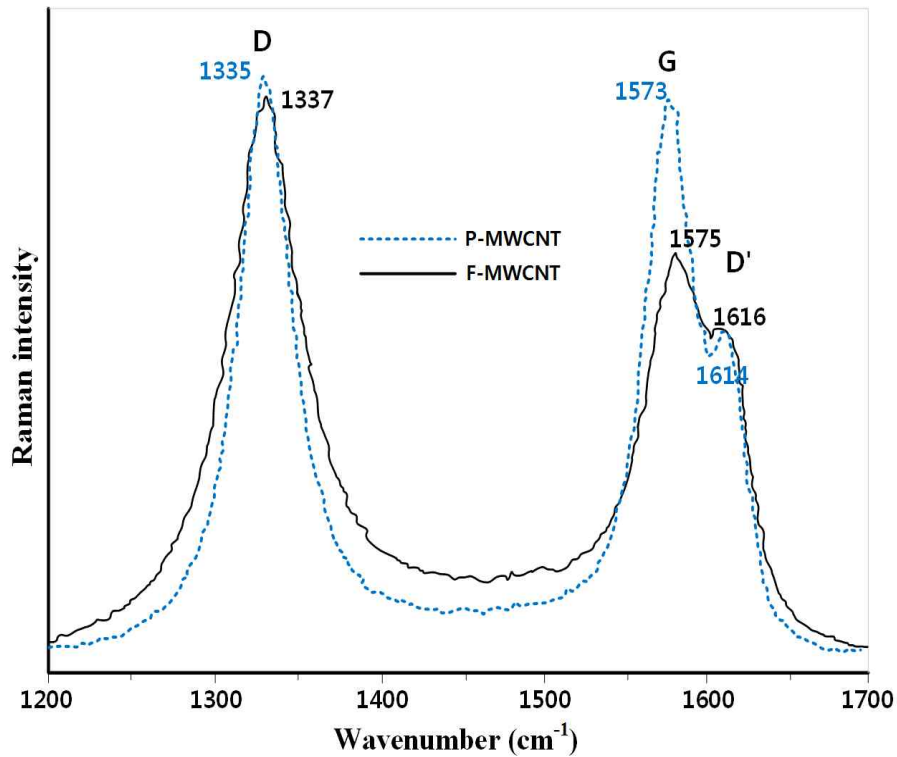
(3) 라만(Raman) 분광법을 이용한 기능성 평가

MWCNTs의 화학적기능화 평가를 위한 또 다른 항목으로 라만 분광법 (Raman spectroscopy) 을 그림 3-7에서와 같이 514nm 아르곤 레이저 광학 현미경이 부착된 Raman Renishaw 2000 분석기를 사용하여 분석하였다. 아울러, 라만 분광법을 위한 시료는 초음파에 90분만 노출시킨 후, 슬라이드글라스에 낙하시켜 용액을 건조시킨 후 분석을 실시하였다.



[그림 3-7 라만 분광법 시료 및 분석장치]

라만 분광법은 탄소계 물질의 미세구조를 특성화 하는데 사용되는 중요한 비파괴 기술이다. 그림 3-8은 P-MWCNTs 및 F-MWCNTs 샘플의 라만 분광법에 의해 측정된 스펙트럼을 나타낸다. 그림에서 각각의 피크 값은 초기 스펙트럼 값에 XPSPEAK 4.1 소프트웨어의 fitting 작업을 통하여 산출되었으며, ID/IG 비율, 즉 D밴드와 G밴드의 면적비도 동 소프트웨어를 사용하여 산정되었다. P-MWCNTs 및 F-MWCNTs의 라만 스펙트럼은 각각 약 1335와 1337 cm^{-1} (D 밴드), 1573과 1575 cm^{-1} (G 밴드) 및 1614와 1616 cm^{-1} (D' 밴드)를 나타내었다. D 밴드는 결함이 있는 CNTs 및 비결정성 탄소(sp³ 다이아몬드형 탄소), G 밴드는 흑연 재료의 sp² 탄소 원자의 연신 모드에 해당하고, D'밴드는 그래핀과 인면대칭이 없는 sp³ 혼성화 탄소와 관련이 있다. 아울러, 흑연재료의 무질서도(Disorder, C-C sp² 도메인의 평균 크기)를 평가하기 위해 D 밴드와 G 밴드의 강도 사이의 비율 (ID/IG)을 인용한다. 이는 G 및 D 특성 밴드의 강도 사이의 비율은 도입된 sp³ 탄소원자를 측정함으로써 작용기, 즉, CNTs의 기능화 도입의 정량화를 나타낼 수 있다. 다시 말해, CNTs에서 ID/IG의 비율이 높은 경우 탄소 구조의 무질서도 증가를 나타내며 이는 산화 또는 환원에 통하여 CNTs에 기능화도가 증가한 것을 의미한다. F-MWCNTs 경우 1.38, P-MWCNTs의 경우 1.15인 IG/ID의 비를 비교하면 기능화 반응을 통해 기능화도가 완만하게 향상되었다는 결론을 얻을 수 있다.



[그림 3-8 P-MWCNTs와 F-MWCNTs의 Raman 스펙트럼]

[표 3-5 P-MWCNTs와 F-MWCNTs의 Raman 분석 특성]

분류	XD, cm ⁻¹	XG, cm ⁻¹	XD', cm ⁻¹	IG/ID
P-MWCNTs	1335	1573	1614	1.15
F-MWCNTs	1337	1575	1616	1.38

(4) 제타 전위차(Zeta potential values)를 이용한 분산성 평가

MWCNTs의 분산성 평가를 위해 제타 전위차 분석을 그림 3-9와 같이 동적 광산란 장치와 Beckman Coulter Delsa Nano 분석기를 사용해 실시하였다. 시료 채취를 위하여 MWCNTs를 1 mM(pH 6)의 염화칼륨(KCl) 용액에 분산시키고, 기온 25°C에서 15°의 각도로 측정 하였다.



[그림 3-9 제타 전위차 분석 동적 광산란 장치]

- 제타 전위는 콜로이드 입자 사이의 정전기적 상호작용의 정도를 나타내는 지표이며, MWCNTs 표면의 산처리 부위 밀도와 콜로이드 시스템에서의 반데르발스 힘에 저항한 물리적 안정성 등을 평가하기 위해 사용된다.

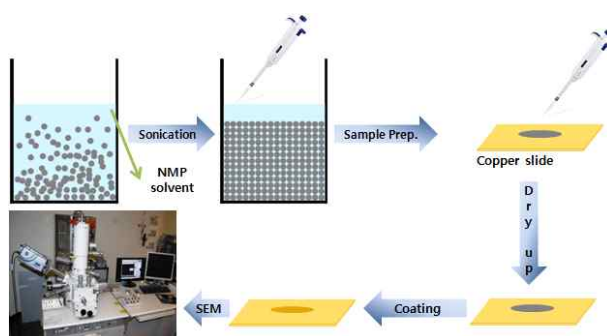
표 3-6은 P-MWCNT와 F-MWCNT 각각의 시료에 대한 제타 전위 값을 나타낸다. P-MWCNT에서 나타난 제타 전위 값은 0.75 mV이었으며, 이 수치는 P-MWCNTs의 표준 전하가 낮아 반데르발스 힘에 대한 응집 저항이 불충분하여 콜로이드 안정성이 비교적 낮다고 평가할 수 있다. 반면 F-MWCNTs에 대한 제타 전위는 -19.5mV로 P-MWCNTs와 비교하여 현저히 낮은 값을 나타냈다. 이는 산처리된 CNTs의 표면에 응집을 방지하는 음전하가 생성됐음을 나타내는 것으로, 콜로이드 상에서 카르복실기(COOH)가 탈프로톤화(deprotonate)하여 상당히 안정된 형태임을 의미한다. CNTs가 함유된 수용액(liquid)에서의 분산 안정성은 제타 전위차와 높은 상관관계가 있음을 이전 연구를 통해 확인하였으며, MWCNTs에 부여된 전처리 및 화학적 기능성의 정량적 우수성을 검증하였다.¹³⁾

[표 3-6 P-MWCNTs 및 F-MWCNTs 시료의 제타 전위차 결과]

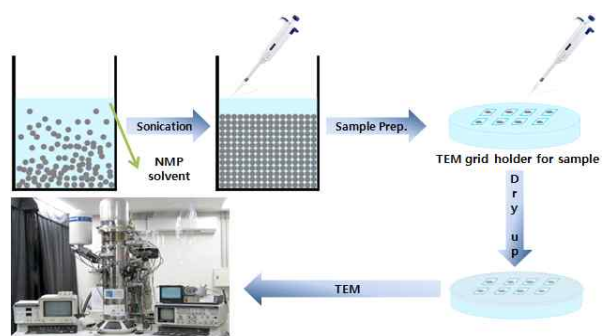
분류	제타 전위차 (Zeta potential value, mV)
P-MWCNTs	0.75
F-MWCNTs	-19.5

(5) SEM 및 TEM 영상에 의한 분산성 및 구조형상 분석결과

나노스케일 재료의 분산성을 확인할 수 있는 주사 현미경(Scanning electron microscope, SEM) 시험과 투과 전자현미경(Transmission electron microscope, TEM) 시험을 각각 실시했다. 측정 장비로 SEM (Hitachi S-4300), TEM (Hitachi HF-2000)을 각각 사용하였다.



[그림 3-10 SEM 분석 과정]

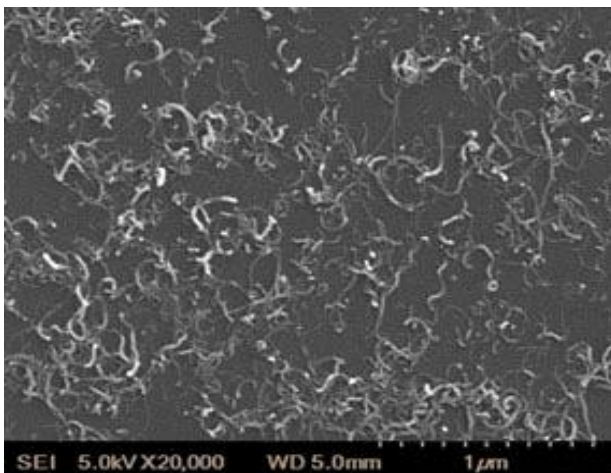


[그림 3-11 TEM 분석 과정]

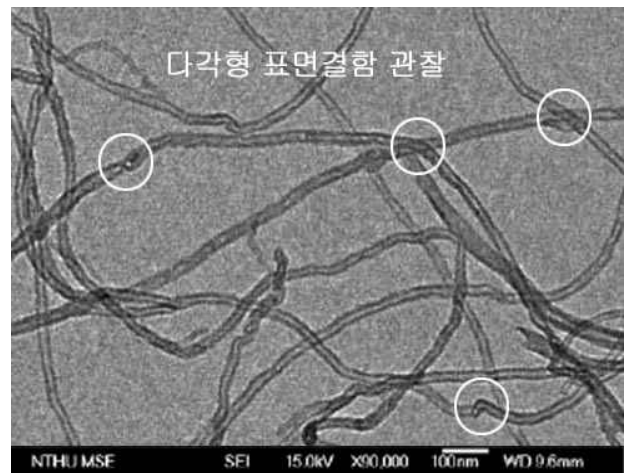
MWCNTs 산처리의 이론적 근거는 나노 스케일에 존재하는 결함을 통해 MWCNTs 단부를 따라 전체길이에 음으로 하전되는 작용기를 흡착하여, 특정 매트릭스 내에서의 분산성 및 연결성을 높이려는 목적이다. F-MWCNTs의 SEM 및 TEM 평가 결과는 다음과 같다.

13) S. Chen, W. Shen, G. Wu, D. Chen, and M. Jiang: A new approach to the functionalization of single-walled carbon nanotubes with both alkyl and carboxyl groups. Chem. Phys. Lett. 402, 312 (2005)

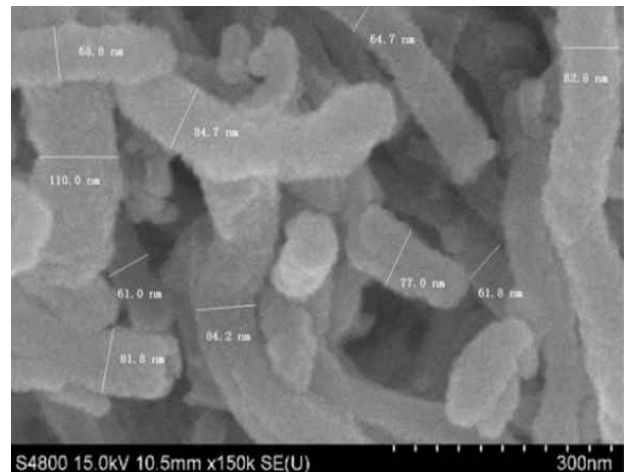
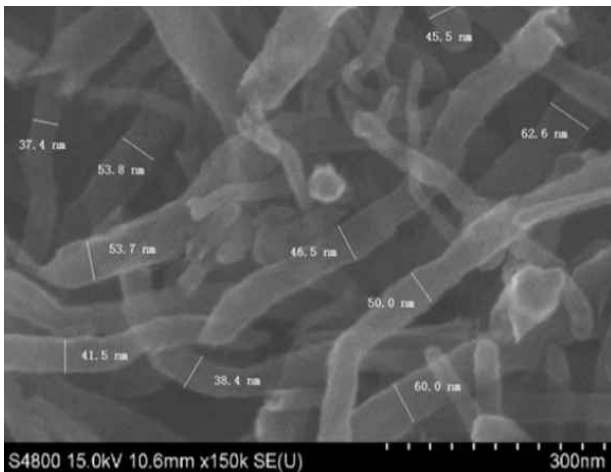
그림 3-12에서와 같이 SEM 평가를 통해서 기능화 및 분산 지속성이 부여된 MWCNTs가 용제를 건조 시킨 후에도 분산성이 잘 유지되는 것을 확인할 수 있다. 한편, CNTs의 3D구조형상과 분산성을 확인할 수 있는 TEM의 경우 Nano 범위의 재료를 명확히 보여주고 있어, 이후 실험에 활용될 예정이다. 그림 3-14에서와 같이 산처리 후 CNTs에 발생할 수 있는 표면손상은 발생하지 않은 것으로 나타났으며, 동시에 MWCNTs 결점부에 다각형의 형상이 관찰되었다. 이는 MWCNTs의 제조 시 합성에서 발생할 수 있는 일반적인 형상이라고 알려져 있다.¹⁴⁾¹⁵⁾ 그림 3-13에서 MWCNTs의 표면에 결함이 성공적으로 도입된 것을 확인하였으며, MWCNTs의 평균 직경은 약 20-35nm로 나타났다.



[그림 3-12 전처리 후 MWCNTs SEM 촬영 결과]



[그림 3-13 전처리 후 MWCNTs TEM 촬영 결과]

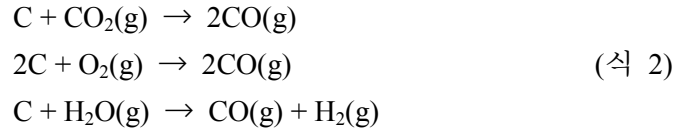


[그림 3-14 전처리 전/후의 MWCNTs TEM 이미지 비교]

- 14) Baughman, R. H., Zakhidov, A. A., & De Heer, W. A. (2002). Carbon nanotubes--the route toward applications. science, 297(5582), 787-792
- 15) Treacy, M. J., Ebbesen, T. W., & Gibson, J. M. (1996). Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. Nature, 381(6584), 678

(6) 전처리 MWCNTs의 시차열 분석

일반적으로 시멘트 제조과정은 시멘트 원재료의 상변화를 위하여 고온의 소성과정 (1,250~1450℃)을 거친다. 이 과정에서 탄소가 주요 원소인 MWCNTs는 아래 식과 같이 이산화탄소, 산소 그리고 수분과 산화(oxidation) 반응을 일으켜 중량감소를 가져올 수 있는 것으로 보고된바 있다.

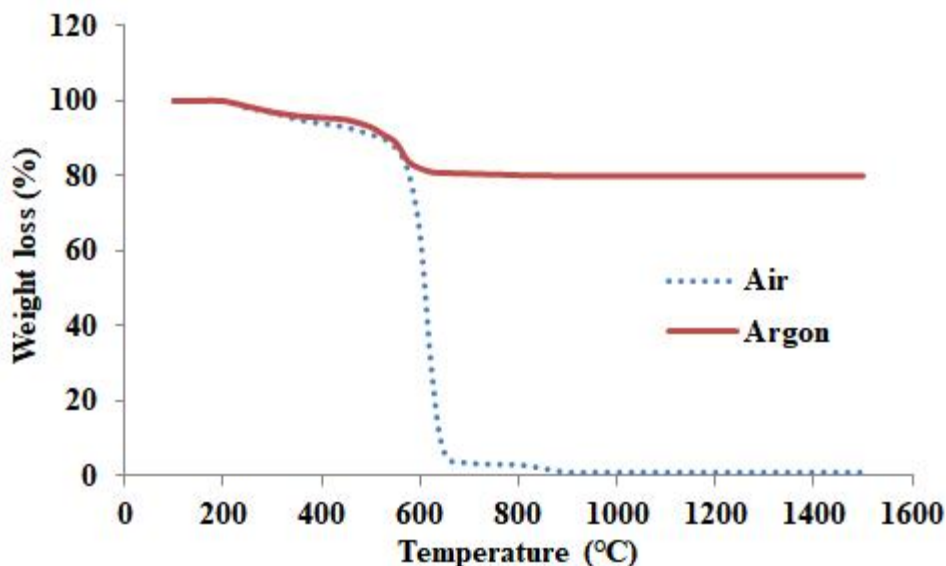


CNTs를 콘크리트 믹싱 과정에서 혼입하는 기존 연구와 달리, 본 연구는 건식과정에서 CNTs가 시멘트 원재료와 함께 소성과정을 거치게 되므로 이에 대한 해결책이 요구되었다. 이에 전처리된 MWCNTs를 대상으로 산소를 포함하는 일반 대기 상태와 비활성 기체인 아르곤(argon) 가스 상태의 두 개의 다른 환경을 적용하였으며, 시차열분석(thermogravimetric analysis, TGA)을 통해 중량손실을 검토하였다.

그림 3-16에는 TGA 실험 결과를 나타냈다. 우려한 것과 같이 공기 중에서 실시한 시차열 중량이 약 550℃에서 급격하게 감소하였고, 약 650℃에서는 대부분의 MWCNTs가 산화되는 것을 확인할 수 있다. 한편, 비활성 기체인 아르곤 가스 환경에서 약 20%의 MWCNTs가 산화된 것을 확인 되었다. 이는 CNTs 교차 혼합시멘트 소성 시 CNTs가 20% 가량 유실될 수 있음을 나타내는 결과이다.



[그림 3-15 시차열 분석 장비 (Shimadzu DTG-60H)]



[그림 3-16 TGA에 의한 MWCNTs의 중량감소율]

(7) 소 결

본 절에서는 CNTs 번들의 자체 분산성 확보를 목적으로 산처리 환류법(Reflux)과 초음파법(Ultrasonication)을 각각 상용화 CNTs에 적용하였다. 강산성에 의한 환류처리기법은 분산성 외에도 CNTs 표면의 기능화를 의도한 바 있다. CNTs 그래핀 측벽 및 개방 단부, 틈 등의 불규칙성은 표면의 결함으로 간주되어 카르복실산 또는 하이드록실기의 결함에 의해 안정화 될 수 있다는 이론에 근거한 것이다. 카르복실산 및 하이드록실기는 산화알루미늄이나 산화규소와 같은 시멘트 구성성분과의 호환성이 상당히 높은 것으로 알려져 있으며, 이에 CNTs 표면에 시멘트 입자를 화학적으로 교차시키려는 목적이 있다.

이후 CNTs 자체의 분산성능 및 화학적 기능화 등을 평가하기 위한 방법으로 용매에 따른 육안 평가와 적외선 분광법, 라만 분광법 그리고 제타 전위차 기법을 각각 수행하였다. 적용 인자는 환류법과 초음파법 등의 전처리 적용 유·무에 따라 2가지 시료를 대상으로 하였으며, 최종적으로 SEM 및 TEM 이미지를 통해 CNTs 분산성과 구조형상을 분석하였다.

전처리 후 기능이 부여된 시료(F-CNTs)의 경우 최대 28일까지 모든 용매 내에서 분산성이 육안 관찰된 반면, 전처리를 실시하지 않은 시료(P-CNTs)에서는 초음파 처리 후 24시간 이내에 에탄올 용액에서 침전되는 현상이 관찰되었다. 전처리 종료 후에도 분산성을 지속·유지하기 위해서는 초음파 용액의 종류가 직접적으로 연관되어 있음을 알 수 있다. 또한 동적 광산란 장치를 제타 전위차 분석에 적용한 결과, P-CNTs는 전위차 값이 0.75mV로 나타난 반면 F-CNTs의 경우 -19.5mV로 현저히 낮은 값을 나타내어 CNTs 표면의 음전하 생성을 간접적으로 나타내었다. 이는 콜로이드 상에서 카르복실기가 탈프로톤화하여 상당히 안정된 형태임을 의미하고 있으며, CNTs가 함유된 수용액의 제타 전위차는 분산성과 높은 상관관계가 있음을 이전 연구를 통해 확인한 바 있다.

이후 SEM를 활용한 이미지 촬영 결과 기능화 및 분산 지속성이 부여된 F-CNTs 시료가 용제를 건조시킨 후에도 유지되는 것을 확인하였다. 또한 표면의 결함형태는 주로 일반적인 다각형의 형상으로 관찰되었으며 이는 MWCNTs의 제조과정에서 발생될 수 있는 일반적 형상으로 결함이 성공적으로 도입된 것을 확인할 수 있다.

3.2 CNTs 교착 혼합시멘트 제조 및 평가

3.2.1 CNTs 교착 혼합시멘트 제조과정

CNTs 교착형 혼합시멘트를 제조하기 위하여 우선 미국의 G 시멘트사로부터 공급받은 원재료(그림 3-17 및 표 3-7)에 전처리된 MWCNTs를 시멘트 원재료 대비 0.25, 0.5, 0.75, 1, 1.25, 1.5wt.% 로 각각 첨가한 후 rotary cup milling 장치를 이용하여 약 $75\mu\text{m}$ 의 크기로 1차 분쇄를 실시하였다 (그림 3-18). 이후 jar ball milling 장치(그림 3-19)를 이용해 동일한 시멘트 원재료의 2차 분쇄와 함께 MWCNTs의 2차 분산을 유도한다. MWCNTs를 포함하는 분쇄된 시멘트 원재료를 에탄올을 이용하여 고르게 혼합한다. 이는 시멘트 원재료 내 수용성 물질의 이동을 방지하기 위한 것이며, 에탄올과 고르게 혼합된 MWCNTs를 포함하는 시멘트 원재료를 약 20-30mm 직경의 경단으로 제작하여 고온 furnace의 아르곤 가스 환경에서 1450°C 까지 소성을 수행한다 (그림 3-22). 그림 3-24에는 소성 완료 후의 MWCNTs 교착 시멘트 클링커를 나타내었다. 이후 시멘트 클링커와 시멘트의 급결(flash set)방지를 위한 석고(gypsum)를 클링커 대비 약 2.5-4%를 혼합하여 1차 rotary cup milling과 2차 jar ball milling 다시 수행하여 목표로 한 비표면적을 갖는 시멘트를 제조한다. 그림 3-25에서와 같이 MWCNTs 교착형 시멘트의 경우 OPC와 비교하여 고른 흑색을 나타내고 있는 것을 확인할 수 있었다. 이는 분산처리된 MWCNTs가 시멘트에 고르게 분포한 것으로 간주 할 수 있다.

아래에는 시멘트 제조 과정을 사진으로 나타내었다.



[그림 3-17 시멘트 원재료]

[표 3-7 MWCNTs 교착형 혼합시멘트 제조를 위한 원재료의 화학구성 및 혼합비율]

구분	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	SO_3	Ratio
Limestone	0.05	0.04	0.01	53.79	0.3	0.57	0.08	0.43	78.52
Silicon stone	92.85	3.95	1.25	0.1	0	0	0.95	0	11.12
Copper slag	31.5	5	56.7	2.8	1.6	0	0.9	1.2	2.98
Clay	45.4	38.1	0.87	0.1	0.05	0.03	0.25	0.01	7.37
MWCNTs	Cement 원재료 * 0.5, 0.75, 1, 1.25, 1.5 %								



[그림 3-18 Rotary cup milling]



[그림 3-19 Jar ball milling]



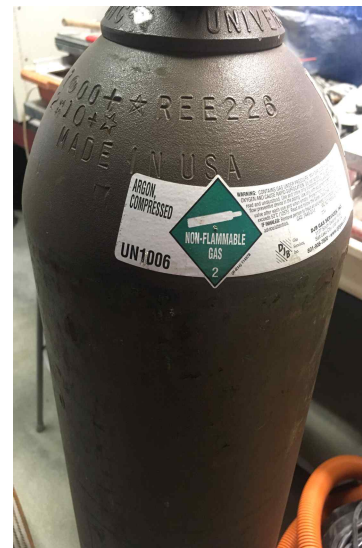
[그림 3-20 원재료 에탄올 혼합]



[그림 3-21 경단화 소성 시료 준비]



[그림 3-22 소성 Furnace]



[그림 3-23 아르곤 가스]



MWCNTs 교착 시멘트 클링커



석고(gypsum)

[그림 3-24 CNTs 교착 시멘트 클링커 및 석고]



MWCNTs 교착 시멘트

일반 시멘트

[그림 3-25 CNTs 교착 혼합시멘트와 일반 시멘트 비교]

3.2.2 CNTs 교착 혼합시멘트 특성 평가

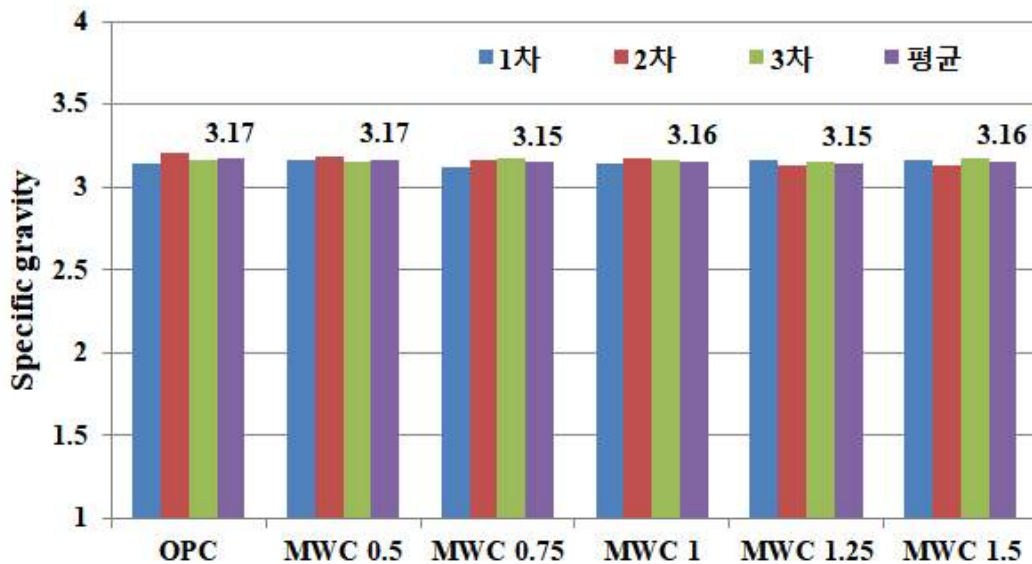
연구에서 실험실 수준의 시멘트를 제조하면서 기존 포틀랜드 시멘트가 갖는 기본특성을 갖추고 있는지 실험으로 검토하였다. 실험항목은 비중, 비표면적, 안정도 그리고 응결시간 등이며 보통포틀랜드시멘트를 기준 배합으로 설정하여 KS의 의거 해당실험을 수행하였다.

(1) 시멘트 비중 시험 (KS L 5110)

그림 3-27에 MWCNTs의 혼입률별 교착 시멘트와 1종 시멘트의 비중시험 결과 값을 나타냈다. 실험 결과, OPC의 경우 3회의 평균 값이 3.17을 나타내었으며, MWCNTs 교착형 시멘트의 경우 혼입률별 최대 3.15에서 3.17의 비중 값을 나타내었다. 이에 실험실에서 제조된 혼합시멘트가 적정 비중을 가진 것으로 확인되었다.



[그림 3-26 비중실험에 적용한 CNTs 교착 혼합시멘트]



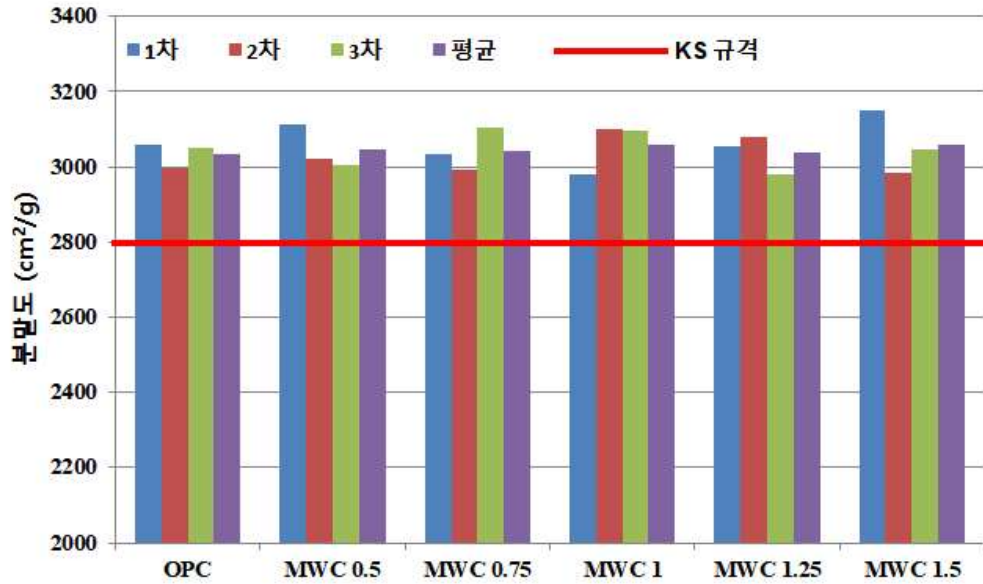
[그림 3-27 시멘트의 비중시험 결과]

(2) 시멘트 분말도 시험 (KS L 5106)

실험실 수준에서 제조된 혼합 시멘트의 분말도 측정을 위해 공기 투과 장치에 의한 시험 방법을 실시하였다. 이 방법에 사용되는 블레인 공기 투과 장치(그림 3-28)는 일정한 기공률을 갖도록 만든 시멘트 베드를 통하여 일정량의 공기를 흡입하게 하여 베드를 통하여 흐르는 공기의 속도에 따라 분말도를 결정한다. 분말도 시험은 시멘트 클링커의 1, 2차 milling 시간을 결정하기 위해 수시로 진행되었으며, KS 규정 값인 2800cm²/g을 상회할 수 있도록 최적 milling 시간을 결정하였다. 3번의 실험 결과 모두 KS 규정 값을 상회하고 있다.



[그림 3-28 분말도 시험장비]



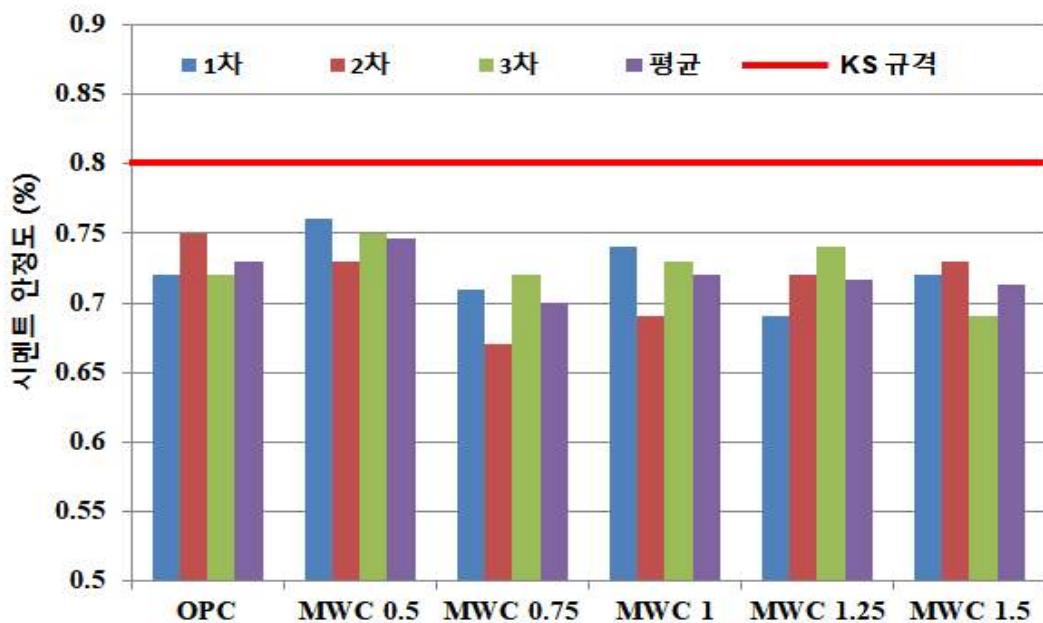
[그림 3-29 시멘트의 분말도 시험 결과]

(3) 시멘트의 오토클레이브 팽창도에 의한 안정도 시험
(KS L 5107)

MWCNTs 교착형 시멘트 재료가 포함하고 있는 산화칼슘 (CaO) 및 산화마그네슘(MgO) 또는 이 두 가지 성분으로 인한 잠재적 팽창의 지표를 알아보기 위한 오토클레이브 팽창도 시험을 실시하였다. 실험 결과 모든 시험체에서 KS에서 규정하고 있는 0.8% 이하의 값을 나타내는 것으로 확인하였다.



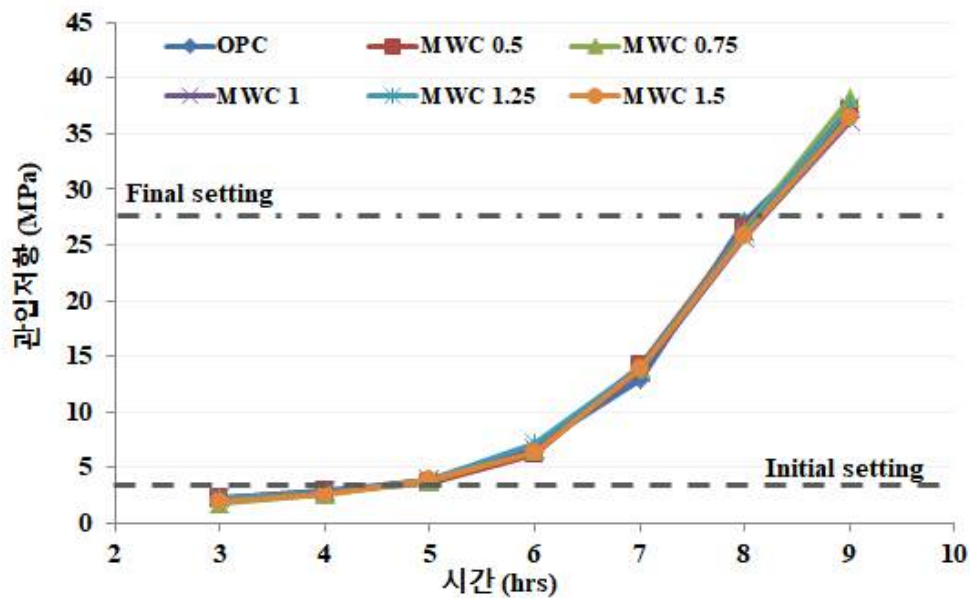
[그림 3-30 오토클레이브 장비]



[그림 3-31 시멘트의 안정도 시험 결과]

(4) 모르타르의 응결시간 시험 (KS L 2436)

일반적으로 시멘트의 응결시간을 측정하기 위하여 길모어 침에 의한 시멘트 응결시간을 측정방법을 채택하고 있으나, 여기서는 일반적으로 응결이란 특성이 다소 정성적인 양상을 나타낸다. 본 연구에서는 단순 MWCNTs를 포함하는 시멘트와 OPC간의 응결특성 비교를 목적으로 하며, 경과시간에 따른 응결 특성을 보다 정량적으로 확인하기 위하여 KS F 2436에 의거한 MWCNTs 교착형 시멘트와 표준사를 사용한 모르타르의 관입저항에 따른 응결시간을 측정하였다 (그림 3-32). 실험 결과 MWCNTs를 포함한 모든 시험체에서 OPC와 아주 유사한 응결특성을 나타내는 것으로 확인되었다.



[그림 3-32 시멘트의 응결시간 시험 결과]

(5) 모르타르의 압축강도 시험 (KS L 5105)

MWCNTs 교착형 시멘트의 압축강도 측정을 위하여 수경성 시멘트 모르타르의 압축강도 시험방법에서 규정하고 있는 KS 표준에 의거 시험을 실시하였다. 시험용 시험체 제작을 위해 50×50×50mm 입방 물드를 사용하였다. 시험체는 습기실에서 24시간 보관 후 탈형을 하여 항상 23±2℃ 환경에서 수중양생을 진행하였다.

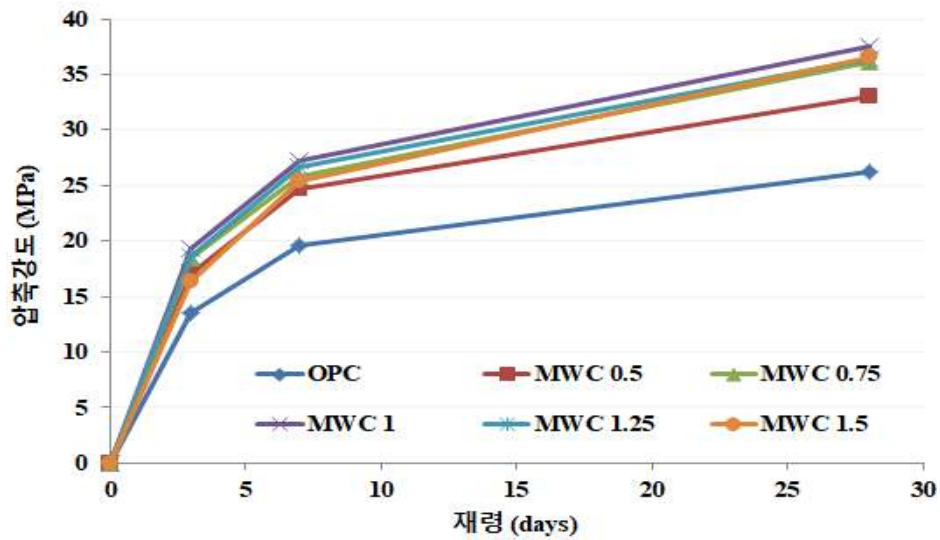


a) 모르타르 압축강도 시험체

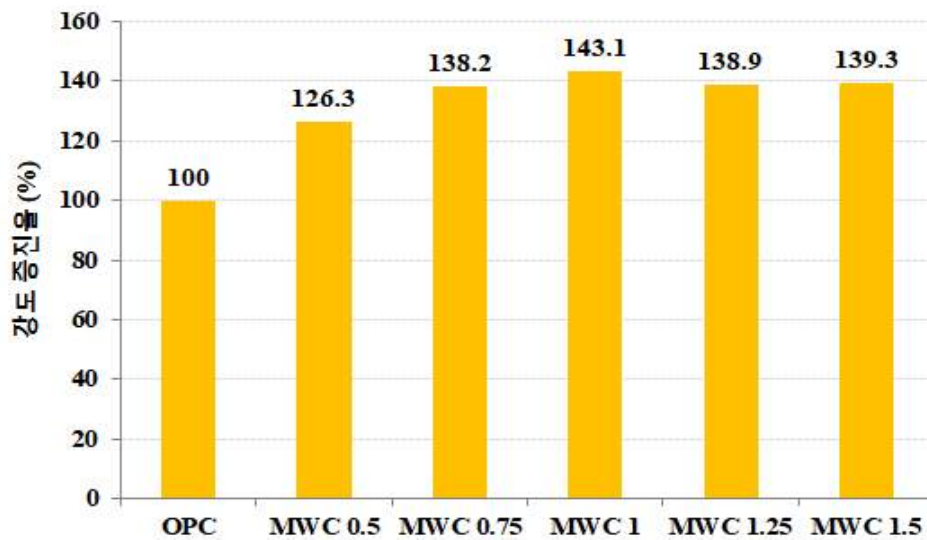
b) ELS 자동 가압 장치

[그림 3-33 모르타르 압축강도 시험 과정]

재령별 각 배합의 압축강도를 그림 3-34에 나타내었다. OPC와 비교하여 MWCNTs를 포함하는 모든 시험체에서 이를 상회하는 강도 값을 나타냈으며, 특히 시멘트 대비 1wt.%의 혼입율에서 가장 높은 강도율(143%)을 나타내었다. CNTs의 혼입율이 증가될수록 높은 압축강도를 나타냈던 기존 연구들과 달리 1wt.%에서도 충분한 분산성으로 최대의 압축강도 발현율을 나타낸 것으로 사료된다.



[그림 3-34 모르타르 압축강도 시험 결과]



[그림 3-35 배합별 모르타르 압축강도 증진율]

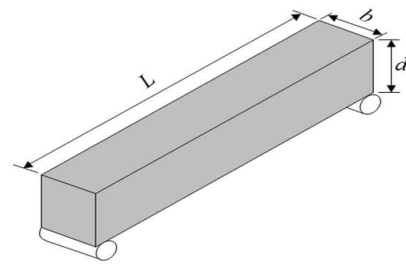
(6) 모르타르의 휨강도 시험 (ASTM C348)

MWCNTs 교착형 시멘트 모르타르 휨강도 시험용 시험체는 시멘트 안정성 시험에서 사용한 25.4×25.4mm의 단면과 유효 표점 거리 254mm를 갖는 틀을 이용하여 성형하였다. 측정 장비는 최대 1000 kN 하중을 가할 수 있는 electro-hydraulic servo universal test 장치를 이용하여 초당 890-1800N의 힘으로 시험체가 파괴 될 때까지 가압하였다.

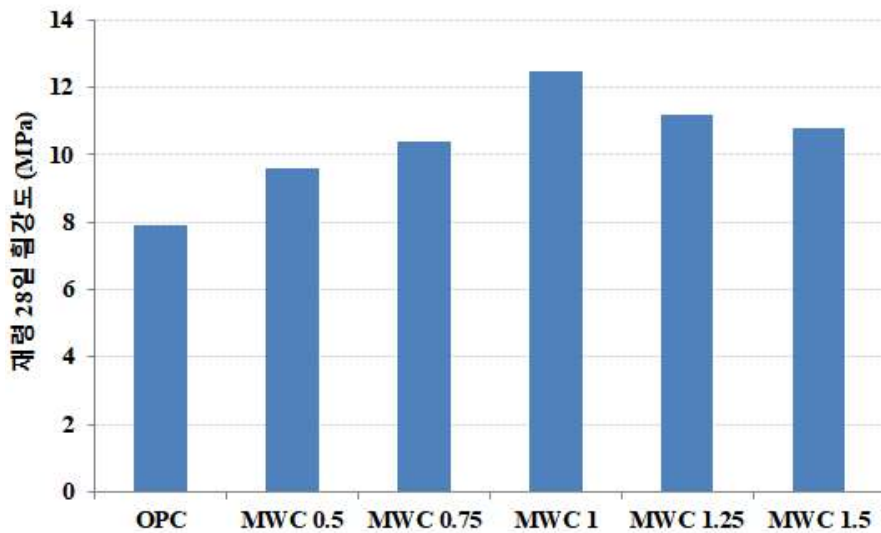
그림 3-37에 재령 28일 각 배합별 휨강도를 나타내었다. 그림에서와 같이 OPC와 비교하여 MWCNTs를 포함하는 모든 시험체에서 OPC를 상회하는 휨강도를 나타내었으며, 특히 시멘트량 대비 1%의 MWCNTs를 첨가한 시험체에서 가장 높은 증진율인 158%를 나타내었다.



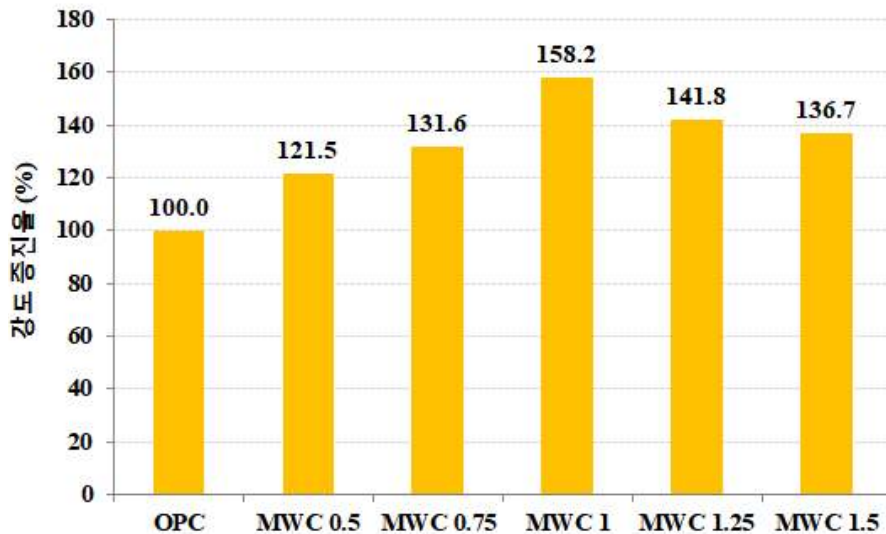
$$\sigma = \frac{3FL}{2bd^2} \quad (\text{식 3})$$



[그림 3-36 모르타르 휨강도 시험 과정]



[그림 3-37 모르타르 휨강도 시험 결과]



[그림 3-38 배합별 모르타르 휨강도 증진율]

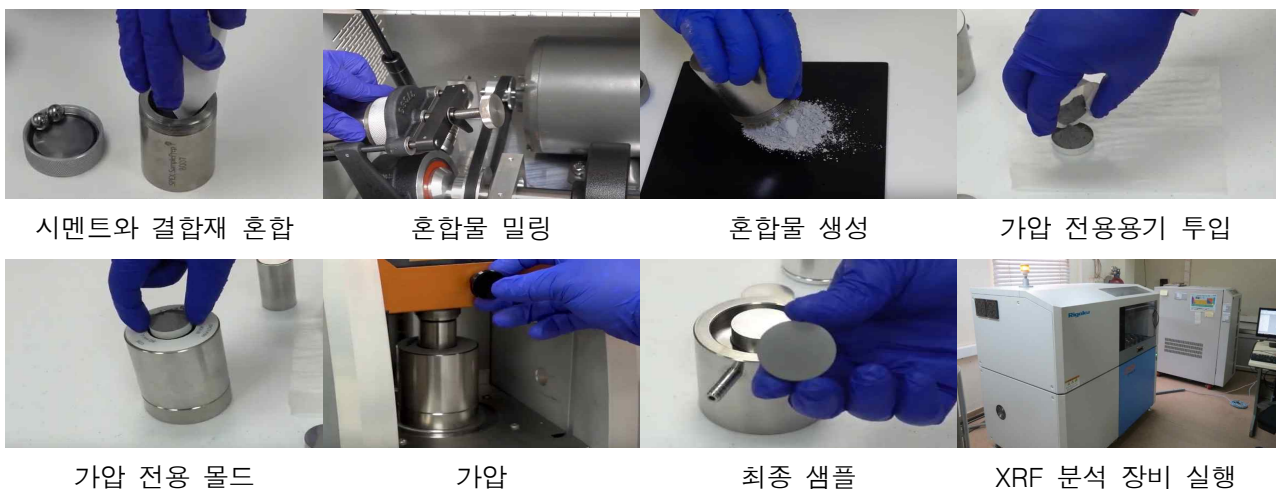
(7) X-ray Fluorescence (XRF)를 활용한 시멘트의 화학분석

MWCNTs 교착 혼합시멘트의 제조과정에서 언급한 바와 같이 CNTs는 시멘트 소성온도에서 산화되기 때문에 이를 방지하기 위해 비활성기체 환경에서의 소성기법을 제안한 바 있다. 여기에서 나타날 수 있는 우려로 시멘트 원재료 자체의 산화 및 탈탄산이 생략된다는 점이다. 대부분의 포틀랜드 시멘트 소성과정은 공기 중에서 이루어지기 때문에 탈탄산 과정을 자연스럽게 거치고 있다. 그러나 본 연구에서와 같이 아르곤가스 환경 등에서는 기존에 생산되는 환경과 기법이 일부 상이하기 때문에 실험실 수준에서 제조된 시멘트의 구성성분을 검토해볼 필요가 있다.

실험에서는 시판되는 보통 포틀랜드시멘트와 실험실에서 제조된 MWCNTs 교착 혼합시멘트의 화학성분을 각각 분석하였다. 실험방법은 정확성과 분석절차의 단순성이 비교적 높은 X-선 형광분석(XRF)을 채택하였다.



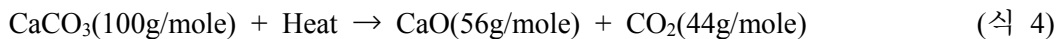
[그림 3-39 XRF 형광분석기 (RIGAKU Corp.)]



[그림 3-40 XRF 분석 샘플 준비과정]

표 3-8에 XRF 형광분석을 통한 미국 Ash Grove사의 보통포틀랜드 시멘트와 MWCNTs 교착형 시멘트의 주요 산화물을 백분율로 나타내었다.

포틀랜드 시멘트 화학성분에 관한 국내 KS 규격(KS L 5201)에서는 1종 포틀랜드시멘트에 대해 산화마그네슘(MgO)과 삼산화황(SO₃) 그리고 강열감량에 대한 기준만이 제시되어 있다. 이는 각각 MgO 5.0(%) 이하, SO₃ 3.5(%) 이하, 강열감량 5.0(%) 이하로 상기 표에서 측정된 결과는 이를 모두 만족하는 것으로 나타났다. 기존에 유통되는 OPC에 비해 실험실에서 제조되는 교착시멘트는 상대적으로 CaO의 비중이 매우 낮고 SiO₂의 비중이 높은 것으로 나타났다으며, 이는 석회석의 산화 및 탈탄산반응량(식 4)이 월등히 낮아졌기 때문으로 판단된다.



[표 3-8 XRF 형광분석을 통한 시멘트 화학조성 비교]

주요 산화물	규격별 제안 기준		실험 결과	
	KS L 5201	ASTM C150	OPC	CNTs 교착시멘트
CaO	-	-	62.16	57.52
SiO ₂	-	-	21.16	23.89
Al ₂ O ₃	-	6.0 max	5.50	4.05
Fe ₂ O ₃	-	6.0 max	4.30	3.52
MgO	5.0 이하	6.0 max	1.78	1.30
K ₂ O	-	-	0.75	1.45
SO ₃	3.5 이하	3.0 max	2.09	2.54
Na ₂ O		-	0.22	0.50

(8) 소 결

본 절에서는 CNTs 교착 혼합시멘트를 실험실 수준에서 제조하고 이에 발생될 수 있는 이슈와 해결쟁점에 대해 평가하였다. 또한 제조된 혼합시멘트는 상용 OPC 및 실험실에서 제조한 CNTs 무혼입 시멘트와 비교하여 물리·역학적 성능을 검증하는데 활용되었다.

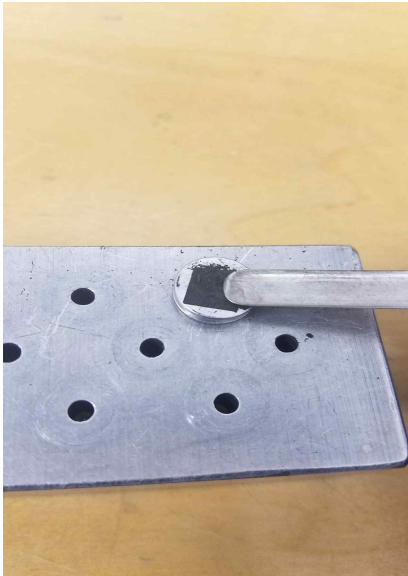
먼저 실험실에서 CNTs 교착 시멘트를 제조하는데 있어 CNTs가 클링커의 소성온도 이 내에서 산화되는 문제점이 발견되었다. 시차열분석 결과 약 650℃ 내외에서 급격한 산화반응을 나타내 대부분의 CNTs가 산화되어 약 95%의 중량감소를 나타낸 것이다. 이에 연구에서는 비활성기체 중 하나인 아르곤가스를 적용하는 기법을 제안하고 있으며, 이는 약 1500℃에서 80% 가량의 CNTs가 유지되는 것으로 확인되었다. 따라서 클링커 소성에 있어 Furnace에 아르곤가스를 별도로 주입하는 방식으로 실험이 진행되었으며, 이에 따라 탈탄산반응이 제외된 기존 시멘트 클링커의 역학적 성능을 검증할 필요가 있다.

먼저, 제조가 완료된 CNTs 교착 시멘트는 일반 시멘트에 비해 확연한 흑색을 띠는 것으로 확인됐으며, 시멘트의 기본적 물성인 비중과 분말도, 팽창 안정도 그리고 응결시간 등에서 KS 기준을 모두 만족하는 것으로 나타났다. 특히 시멘트 복합체 내 CNTs의 고른 분산성으로 인해 압축 및 휨 등의 강도특성이 기존 대비 월등히 높은 수준으로 나타났으며, 모르타르의 압축강도는 최대 143%, 휨강도는 최대 158%의 증가율을 나타냈다.

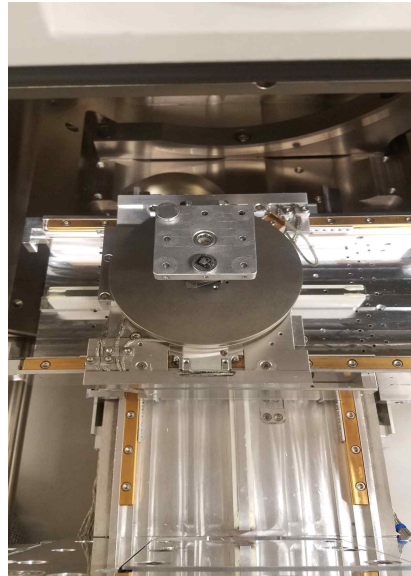
3.2.3 CNTs 교착 시멘트 복합체의 분산 이미지 시각화

(1) SEM 및 TEM

상기 실험 평가에서 CNTs의 비교적 낮은 혼입율에도 불구하고 월등한 수준의 결과 값을 나타냄으로서 시멘트 복합체 내 CNTs의 분산이 고루 이루어졌다고 평가될 수 있으나, 실제로 이러한 분산이 확보되어 있는지 시각적으로 확인하는 작업이 필요할 것이다. 본 실험에서는 먼저 SEM과 TEM 실험을 활용해 CNTs 교착 시멘트 페이스트의 미세구조를 분석하였다.



a) SEM 시료 마운트

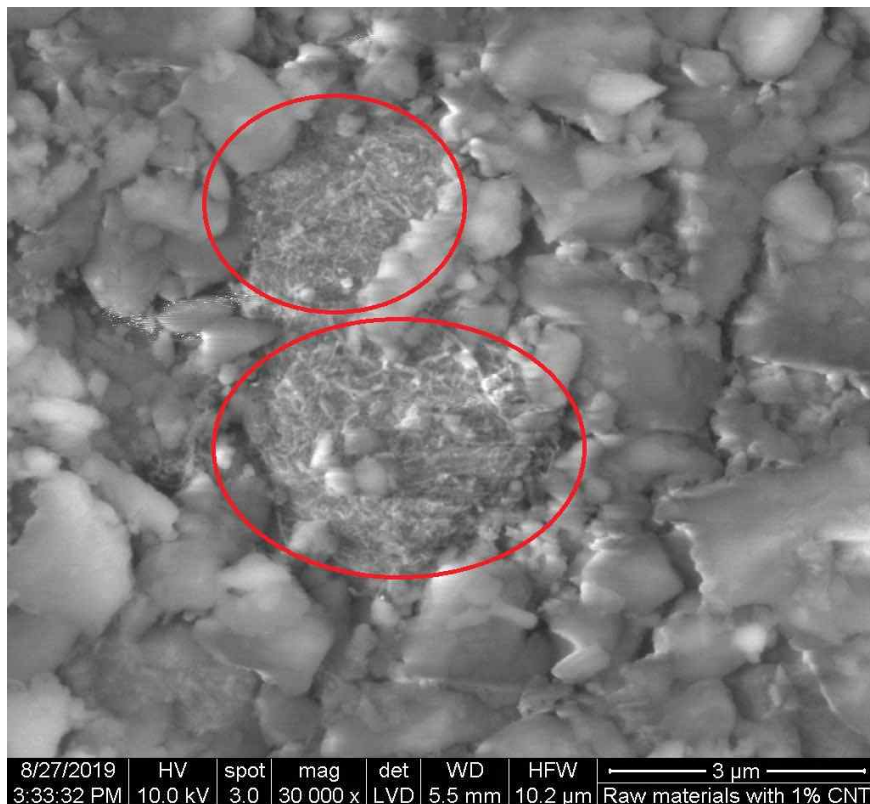


b) 시료 베이스 장착

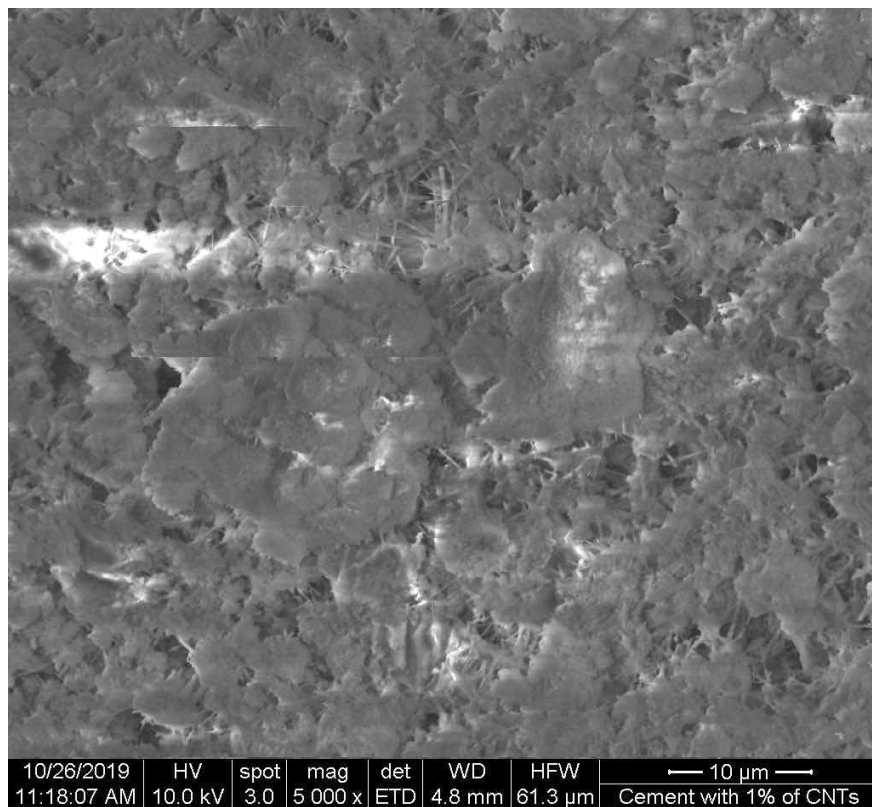
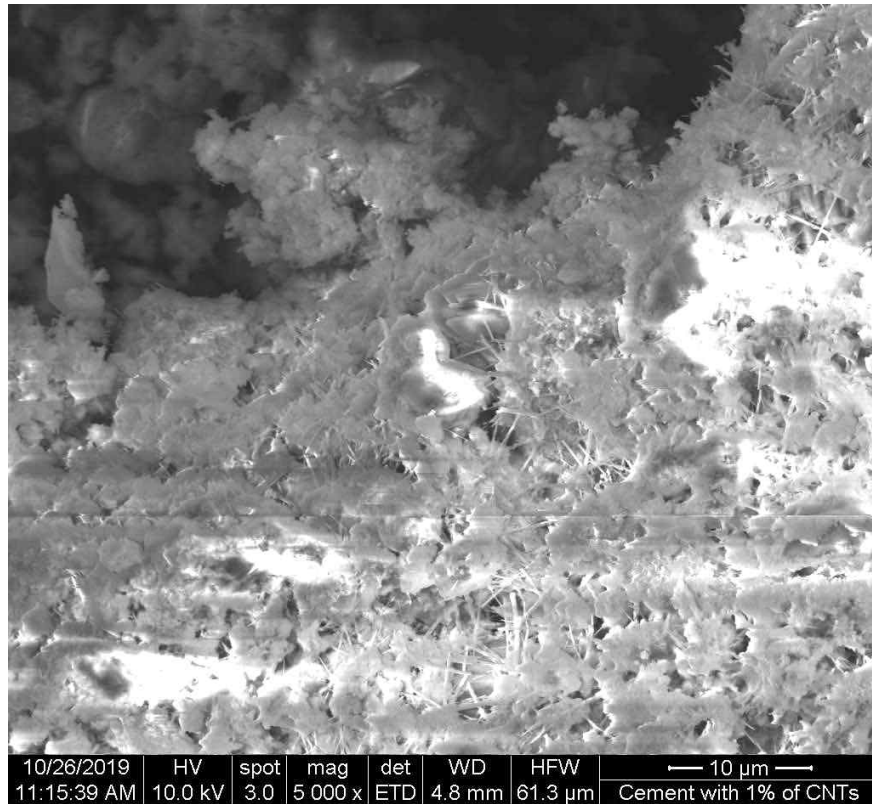


c) Nano-SEM 장비

[그림 3-41 Nano-SEM 촬영 과정]



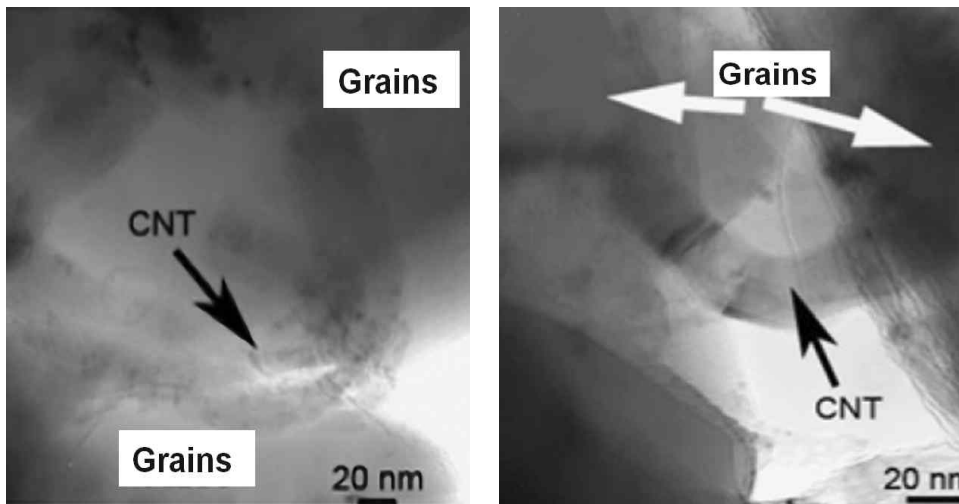
[그림 3-42 P-MWCNTs 교착 시멘트 페이스트 SEM 촬영 결과]



[그림 3-43 F-MWCNTs 교착 시멘트 페이스트 SEM 촬영 결과

상기 그림 3-42는 전처리 이전의 P-MWCNTs를 교착시킨 시멘트 페이스트의 SEM 촬영 결과이다. 그림과 같이 분산되지 못한 CNTs가 페이스트 미세구조 내 엉켜있는 것으로 확인되었으며, 주변의 시멘트 수화 입자 내 CNTs의 Bridging 효과는 거의 나타나지 않았다.

그림 3-43은 전처리된 F-MWCNTs가 교착된 시멘트 페이스트의 촬영 결과이다. CNTs 입자의 고른 분산이 확인되고 있으며 시멘트 입자간 연결되어 있는 Bridging 효과를 대다수 부분에서 확인할 수 있다. SEM 사진은 입자의 한 부분이 아닌 최대한 넓은 부분을 동시에 확인할 수 있도록 촬영 되었다. 시멘트 입자와 CNTs의 교착부분을 확인할 수 있는 TEM 촬영 결과는 아래 그림 3-44와 같다. 투과 촬영 장치로 본 결과에서는 시멘트 입자 내 CNTs가 깊게 교착되어 서로 연결되어 있는 모습을 확인할 수 있다.



[그림 3-44 F-MWCNTs 교착 시멘트 페이스트 TEM 촬영 결과]

(2) Micro-CT

MWCNTs의 분산특성에 대한 시각화를 위하여 Micro CT (Computed Tomography) 장비를 (Nikon Metrology (X-Tek) MicroCT) 적용하여 MWCNTs 교착형 시멘트의 내 CNTs의 배열 및 단위 체적 내 차지하는 비율을 확인하였다. MWCNTs 교착 시멘트에 대해 그림 3-45의 Micro CT, Nikon Metrology X-Tek 장비를 적용하였다.



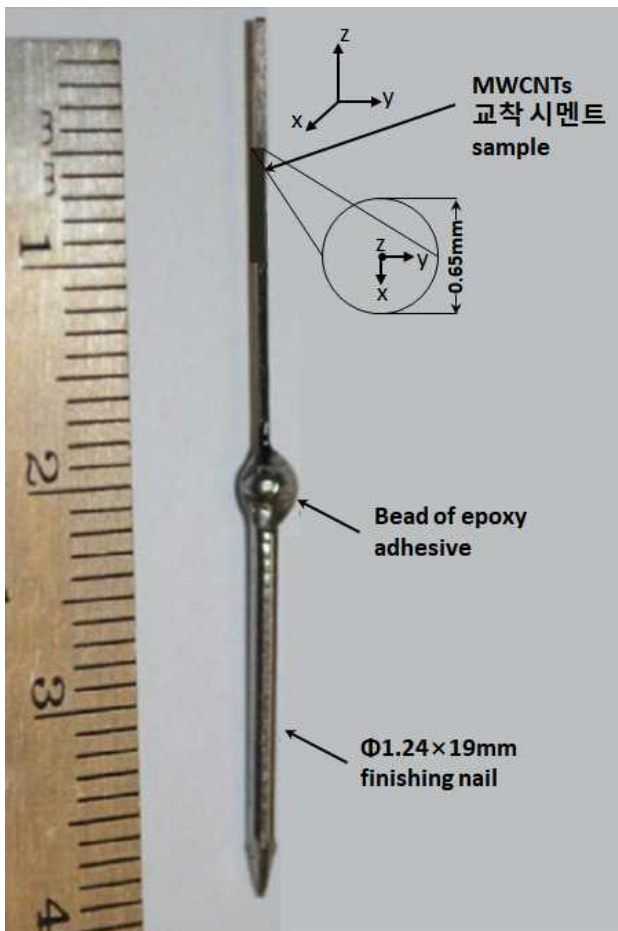
[그림 3-45 Micro CT, Nikon Metrology X-Tek 장비]

① 시험체 준비

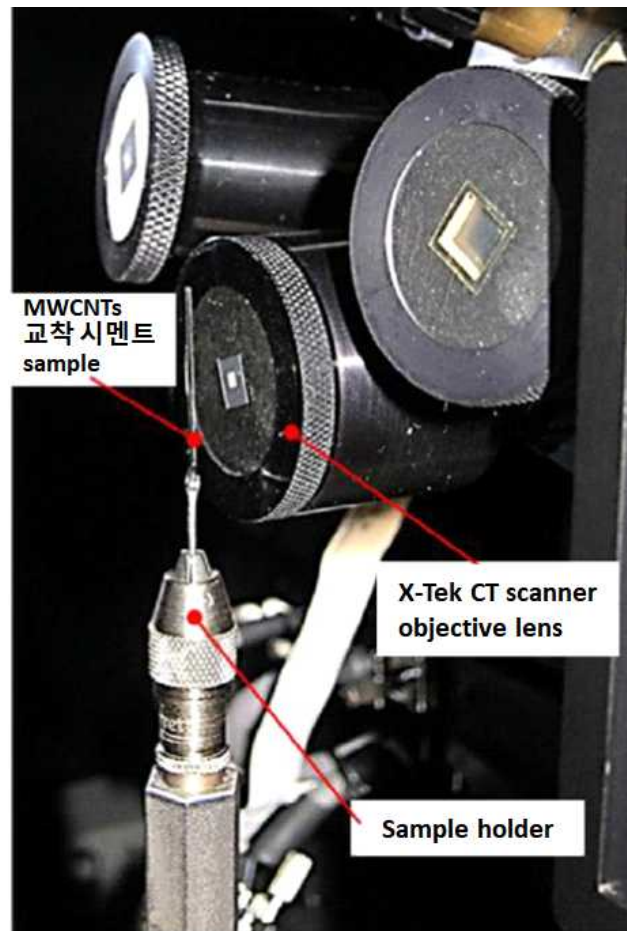
기능성 부여 및 분산성능 증진을 위하여 전처리된 MWCNTs 교착형 시멘트를 대상으로 그림 3-46a)의 matchstick-type 몰드를 활용해 X-ray CT 촬영을 실시하였다. 그림에서와 같이 시멘트 샘플의 최종 치수는 지름 약 0.65mm (x and y direction)와 높이 5mm (z direction)의 것을 사용하였다. X-ray CT 스캔을 실시하기 전, 그림 3-46b)에서와 같이 샘플을 포함하는 matchstick 몰드의 finishing nail 부분을 X-ray CT 홀더에 마운트 시켰다.

② 3D X-ray microscopy

본 실험은 미국 유타대학교 Nano-Fab 센터의 X-Tek V 160 X-ray 장비를 사용하여 촬영되었다. 스캐닝 작업은 4000 projections, 60 kV voltage, 5W power, 14초의 노출 시간 및 40배율 대물렌즈를 사용하여 360° 회전을 통하여 수행되었으며, 총 스캐닝 시간은 약 16시간으로 진행되었다. 만일 더 큰 크기의 샘플을 micron 이하의 해상도로 이미지화를 진행할 경우, 스캐닝 시간이 극도로 증가하며 이로 인한 샘플의 온도변화에 의해 MWCNTs 배열의 감지가 이루어지지 않을 가능성이 크다. 본 연구에서는 matchstick형 샘플의 한계점을 해결하기 위하여 X-Tek CT 장비에서 얻어진 이미지를 바탕으로 FEI Inspect 3D 소프트웨어 및 Simultaneous Iterative Reconstruction (SIRT, 반복 재구성 기법) 기법을 사용해 MWCNTs 교착형 시멘트의 CNTs 배열특성 및 체적을 분석하였다.



a) Match-stick형 샘플몰드



b) Match-stick 샘플 마운트

[그림 3-46 MWCNTs 교착형 시멘트 X-ray CT 촬영을 위한 샘플 준비]

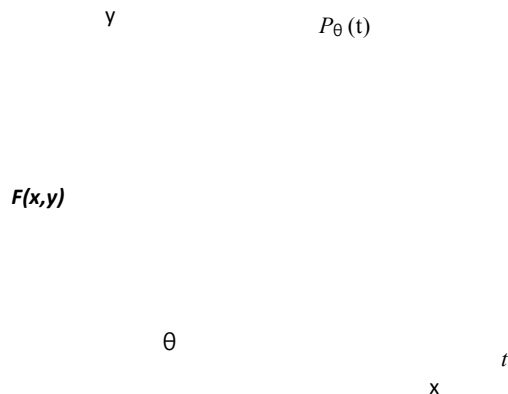
③ CT 기반 이미지 재구성을 위한 기본 formation

의학용어 중 하나인 단층촬영 (tomography)이란 slice 된 2D의 면들을 모아 재구성하는 것으로 정의된다. 컴퓨터 단층촬영 기법은 어떠한 물체에 의한 X-ray 흡수를 통해 이미지화하는 기술이다. 다른 각도에서 어떠한 물체에 X-ray를 보내면 그 물체가 X-ray 흡수에 따라 투영되는 그림자, 즉 X-ray 촬영 후 필름 상에 나타나는 이미지를 투영체 (projection)라 일컫는다. 투영체가 조합된 단층촬영 이미지는 물체의 단면 이미지로 생성되며, 투영체는 통합된 물체의 매개 변수 통합 값의 측정 집합으로 물체를 통해 직선 (line) 적분 값(그림 3-47)으로 나타낼 수 있다. 그림 3-47에서 나타낸 선 적분은 다음 식 5와 같이 정의된다.

$$p_{\theta}(t) = \int_{(\theta,t)} f(x,y) ds \quad (\text{식 5})$$

여기서, 함수 $p_{\theta}(t)$ 는 $f(x,y)$ 함수의 라돈변환 (Radon Transform, 평면에 정의된 함수 f 를 평면에 있는 선의 공간에 정의된 함수로 가져오는 적분 변환)으로 알려져 있으며, $f(x,y)$ 는 재구성 할 2D 이미지를 나타내고 (θ,t) 는 각 선 적분의 매개 변수를 나타낸다. 함수 $p_{\theta}(t)$ 는 이미지의 사이노그램 (sinogram)이라고도 한다. 사이노그램은 어떠한 이미지를 재구성하기 전에 하나의 면 (slice)에 대해 수집된 데이터를 표시하는 디스플레이 유형이다. 사이노그램은 2D 이미지로서 가로축은 검출기의 카운트 위치를 나타내고, 세로축은 검출기의 각도 위치에 대응한다. 델타 함수 (Dirac delta function, δ function)를 사용한 $p_{\theta}(t)$ 는 식 6과 같이 변환된다.

$$p_{\theta}(t) = \iint_{-\infty}^{+\infty} f(x,y) \delta(x \cos \theta + y \sin \theta - t) dx dy \quad (\text{식 6})$$



[그림 3-47 $f(x,y)$ 함수에서 투영체 이미지화]

따라서 사이노그램의 $p_{\theta}(t)$ 함수를 통해 수치적으로 효율적이고 안정적인 알고리즘을 사용함으로써 $f(x,y)$ 좌표의 이미지를 쉽게 재구성할 수 있다.

④ 반복 재구성 기법 (Simultaneous Iterative Reconstruction, SIRT)

상기의 이미지 생성 formation을 바탕으로, 반복 재구성 기법 (SIRT)을 사용하는 컴퓨터 단층촬영 (CT)은 선형 문제를 역으로 재구성 한다. 가장 먼저 벡터인 $f(x,y)$ 함수를 연속적으로 추정하여 투사체에 대한 솔루션을 찾는 것이다. 알고리즘 구현을 위해 먼저 솔루션에서 초기 추측 값인 $f(0)$ 를 가정한 이후 연속적인 투영체 (projection)를 얻기 위하여 X-ray 촬영기로 물체의 이미지를 스캔한다. 설정된 추정치에 해당하는 투영 값이 실제 측정된 투영 값과 비교되며, 그 결과는 기 설정된 추정 값을 수정하여 새로운 추정 값을 설정하는데 사용되는 것이다. 이러한 과정을 반복하여 추정 값이 1에 가까울 때까지 진행하며 이에 대한 실제 투영 값을 소프트웨어를 통하여 나타내는 방식이다. 이는 식 7과 같은 선형 방정식 시스템으로 간주될 수 있으며, 각 광선에 대한 선형방정식 세트를 식 8과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} A_{11}f_1 + A_{12}f_2 + A_{13}f_3 + \dots A_{1N}f_N &= p_1 \\ A_{21}f_1 + A_{22}f_2 + A_{23}f_3 + \dots A_{2N}f_N &= p_2 \\ \vdots & \\ A_{M1}f_1 + A_{M2}f_2 + A_{M3}f_3 \dots A_{MN}f_N &= p_m \end{aligned} \quad (\text{식 7})$$

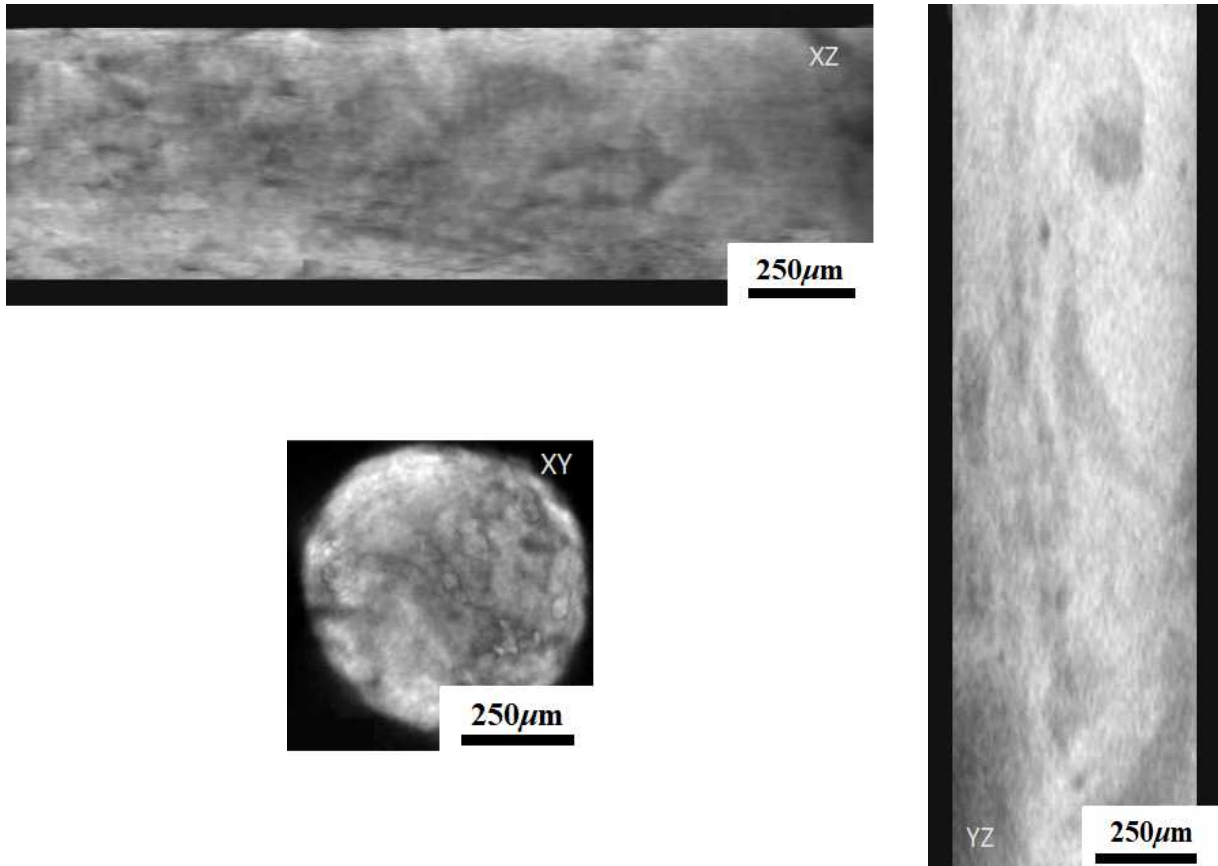
$$\sum_{j=1}^N A_{ij}f_j = p_i, i = 1, 2, \dots, M \quad (\text{식 8})$$

여기서 i 는 광선을 따라 투영된 데이터를 나타낸다. 다시 말해, 주어진 각도에서의 투영은 이미지를 덮어 겹치지 않는 동일한 광선의 합을 의미한다. M 은 투영을 통한 총 광선의 합을 나타낸다. A_{ij} 는 투영의 모든 다른 광선에 대한 모든 픽셀의 기여도를 나타내는 가중치이다. f_j 는 이미지의 모든 픽셀의 값이며, N 은 이미지의 총 픽셀 수이다. 한편, (식 5)~(식 8)의 각 방정식은 종속변수로서 SIRT 기법은 이를 순차적으로 계산하는 방식이다. 따라서 SIRT 기법에 따른 최종 방정식은 다음의 식 9와 같이 나타낼 수 있으며 여기서 도출된 수치와 투영체로 3D 이미지를 생성한다.

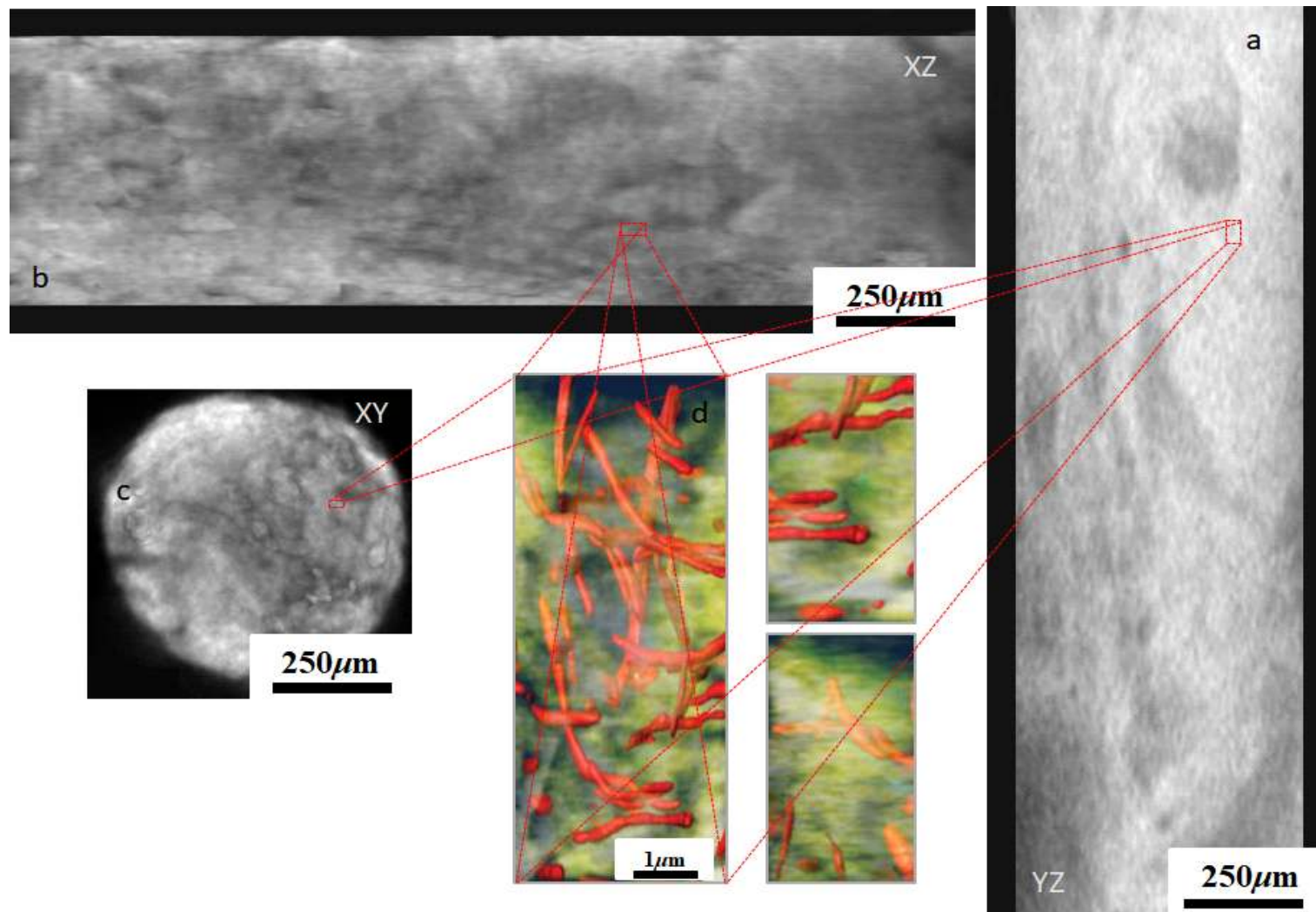
$$f_j^{(k+1)} = f_j^{(k)} + \alpha \frac{p_i - \sum_{n=1}^N A_{in}f_n^{(k)}}{\sum_{n=1}^N A_{in}^2} A_{ij} \quad (\text{식 9})$$

여기서 $f_j^{(k)}$ 및 $f_j^{(k+1)}$ 은 각각 설정된 초기 추정치 및 새로운 추정치를 나타낸다. $\sum A_{in}f_n^{(k)}$ 는 i 번째 광선 수의 합에 대한 가중치 픽셀을 나타낸다. p_i 는 i 번 만큼 광선에 의해 측정된 투영체이며, α 는 이완 매개 변수를 나타낸다.

그림 3-48에 X-ray CT로 각 방향에서 촬영된 2D 투영체를 나타내었다. 그림에서와 같이 시험체의 각 방향에서 얻어진 단일 투영체 만으로는 MWCNTs 교착형 시멘트 내 CNTs를 직접적으로 관찰하기는 어려웠다. 따라서 앞서 언급한 SIRT 기법의 과정과 FEI Inspect 3D 소프트웨어를 통하여 그림 3-49d)에 최종 도출된 미시적 3D 이미지를 나타내었다. 이미지에 대한 검토 결과에서 CNTs의 배열은 특정 방향성을 갖지는 않는 것으로 나타났으며, 직경 및 길이는 각각 평균 약 7nm와 18 μ m로 분석되었다. 또한 matchstick 형 몰드에 포함된 CNTs 교착형 시멘트 내에서 CNTs가 차지하는 용적은 약 0.38%로 분석 되었다.



[그림 3-48 X-ray CT를 이용한 시험체 각 방향에서 촬영된 2D 투영체]



[그림 3-49 SIRT 기법 및 소프트웨어를 통하여 생성된 MWCNTs 교착형 시멘트 내 CNTs 형상]

3.2.3 CNTs 교착 콘크리트 배합설계 및 성능평가

산처리 환류법과 NMP 용매 내 초음파 처리 후 시멘트 원재료와의 소성, milling 과정 등을 거쳐 생산된 CNTs 교착 혼합시멘트를 활용해 콘크리트의 배합설계를 수행하고 기존 배합과의 성능평가를 실시하였다. 실험실 수준에서 제작된 CNTs 혼합 시멘트라 하더라도 기존 OPC가 갖는 기본물성(밀도, 비표면적, 응결 등)을 모두 충족시키는 것이 실험을 통해 나타났다. 그러나 화학조성이나 미세구조 등에 영향을 받는 강도 특성의 경우 시판되는 OPC와 실험실에서 자체 생산된 시멘트의 물성 차이가 나타날 우려가 있어, 시판되는 1종 시멘트(OPC(a))와 실험실에서 생산한 CNTs 무혼입 일반 시멘트(OPC(b))를 각각 별도의 기준 배합으로 선정하였다.

실험항목은 CNTs 혼합 시멘트가 일반 OPC와 유사한 성능과 동등한 물성을 나타내는지 비교하기 위한 목적으로 콘크리트의 슬럼프와 공기량 외에 강도특성(압축, 쪼갬인장, 휨 등)을 위주로 평가하였다. 이 외에 CNTs의 주요 특성인 열전도 성능 평가하기 위해 콘크리트 시험체의 열관류율 실험을 실시하였다. CNTs 교착 혼합시멘트를 적용한 콘크리트의 평가계획과 실험에 적용된 배합은 아래 표 3-9, 10에 각각 나타내었다.

[표 3-9 CNTs 교착 혼합시멘트 적용 콘크리트 평가 계획]

항 목		실험 수준	
배합조건	설계기준강도 (MPa)	3	21
	w/b (%)	3	43.0
	목표 슬럼프 (mm)	1	120 ± 30
	목표 공기량 (%)	1	4.5 ± 1.5
	CNTs 혼입률 (B×wt.%)	5	0, 0.25, 0.5, 0.75, 1
실험항목	굳지않은 콘크리트	7	슬럼프, 공기량, 응결시간
	경화 콘크리트		강도특성(압축, 쪼갬인장, 휨) 열전도 특성

[표 3-10 자체 실험에 적용한 콘크리트 배합]

w/b (%)	S/a (%)	Air (%)	W (kg/m ³)	단위중량 (kg/m ³)			SP (C×%)
				C	S	G	
43	46.7	4.5	172	400	803	928	1.2

(1) 굳지않은 콘크리트 성능평가 결과

CNTs 교착 혼합시멘트를 적용한 콘크리트의 굳지 않은 상태의 물성평가 결과를 아래에 나타냈다. 일반적으로 대다수의 연구 및 논문에서 혼입방법을 막론하고 CNTs가 슬럼프 등의 유동성에는 영향을 크게 미치는 것으로 보고하고 있다. 이는 CNTs의 입자가 나노스케일의 크기를 가진데다 밀도가 낮아 시멘트의 중량비율로 치환할 시 전체 결합재의 비표면적이 크게 상승하는데 따른 것이다.

[표 3-11 배합별 굳지 않은 콘크리트 물성평가 결과]

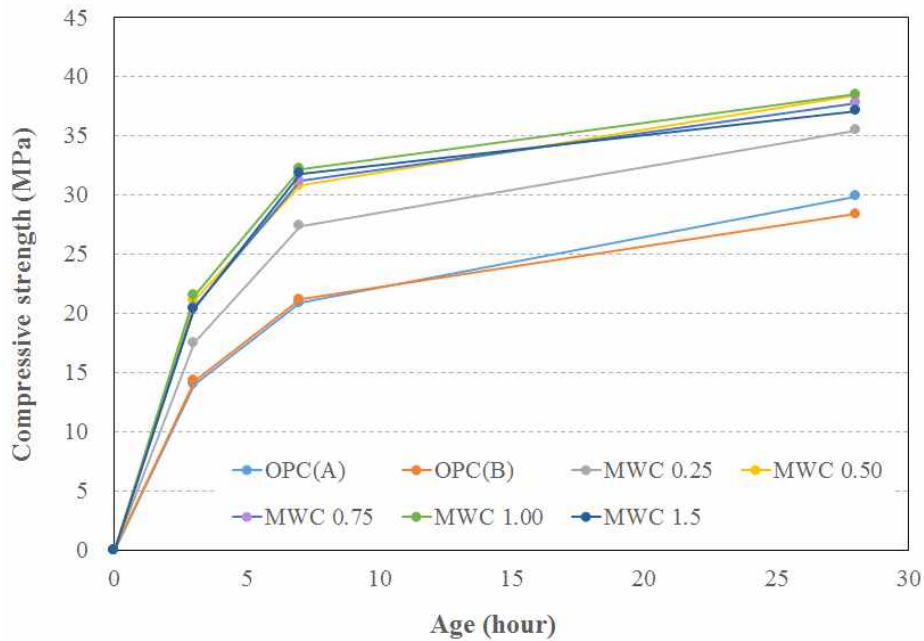
배합항목	Slump (mm)	Air (%)	Setting time (hour)		Wet density (kg/m ³)
			Initial	Final	
OPC(a)	125	5.4	8.0	10.5	2,246
OPC(b)	120	5.0	8.5	10.5	2,237
MWC0.25	120	5.5	7.5	10.0	2,251
MWC0.50	115	5.2	7.5	9.0	2,245
MWC0.75	100	5.4	7.0	8.5	2,252
MWC1.00	100	5.6	7.5	8.5	2,251

실험결과 공기량, 응결시간 등의 굳지않은 콘크리트 특성 변화에서 응결속도가 일부 빨라지는 경향을 보인 것 이외에는 별다른 변화가 발견되지 않았으나, 슬럼프의 경우 혼입량이 증가될수록 소폭 저하되는 경향을 나타내고 있다. 기존 연구에서는 감수제의 비율을 동일하게 적용했을 시 슬럼프 측정값은 CNTs 혼입율 1% 내외에서 약 40-55mm 가량 크게 저하되는 것으로 보고된 바 있다. 이에 비해 본 연구의 결과는 비교적 양호한 수준의 유동성을 나타낸 것으로 사료되며, 모두 목표슬럼프 이내의 결과를 나타냈다.

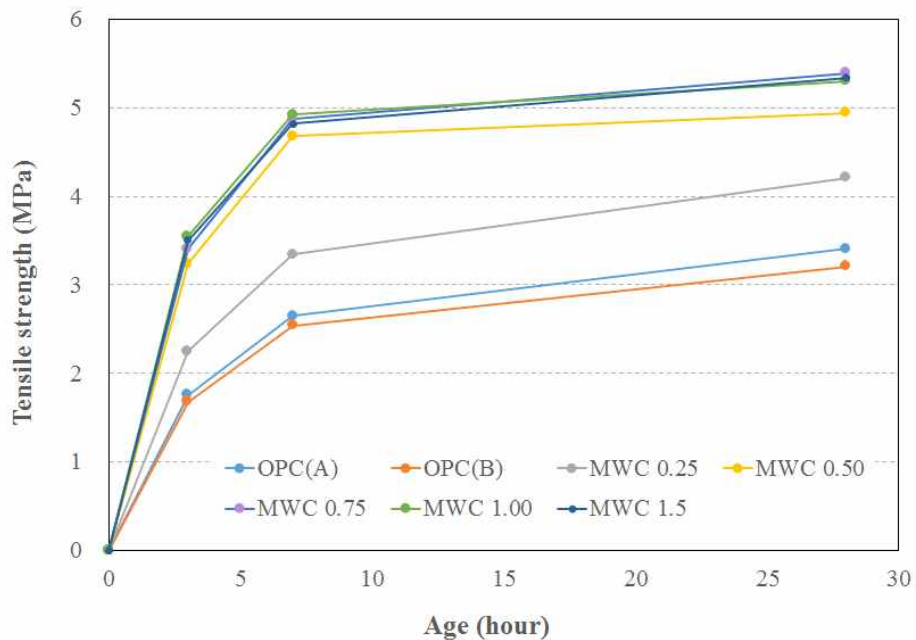
연구진들은 이를 콘크리트 믹싱 시 CNTs를 별도로 혼입하는 기존 방식과의 차이에 의한 것으로 판단하고 있다. 이미 물리적 및 화학적으로 시멘트와 일체화된 CNTs는 물이나 골재와의 강제식 믹싱에 의해 분리되지 않고 시멘트 입자와 일체화되어 있어 경화 이전 물성에 영향을 미치지 못한다. 또한 CNTs와 시멘트가 교착되어 제조된 시멘트 클링커를 후처리 milling과정을 통해 비표면적을 기존 OPC와 동일한 수준으로 조절하였기 때문에 일반 OPC와 유사한 수준의 유동성을 나타내는 것으로 판단된다. 콘크리트 믹싱과정에서 CNTs를 혼입하는 기존 기법의 경우 CNTs의 낮은 밀도와 월등히 높은 비표면적으로 인해 슬럼프가 매우 큰 폭으로 저하될 수 있다. 이는 본 연구에서 제안하는 클링커 milling 이전에 CNTs 혼입하는 방식으로 해결될 수 있을 것이며, 적정 milling 시간과 최적 분말도 등은 분체의 물리적 특성 등에 따라 별도로 설정되어야 할 것이다.

(2) 경화 콘크리트 강도발현 특성

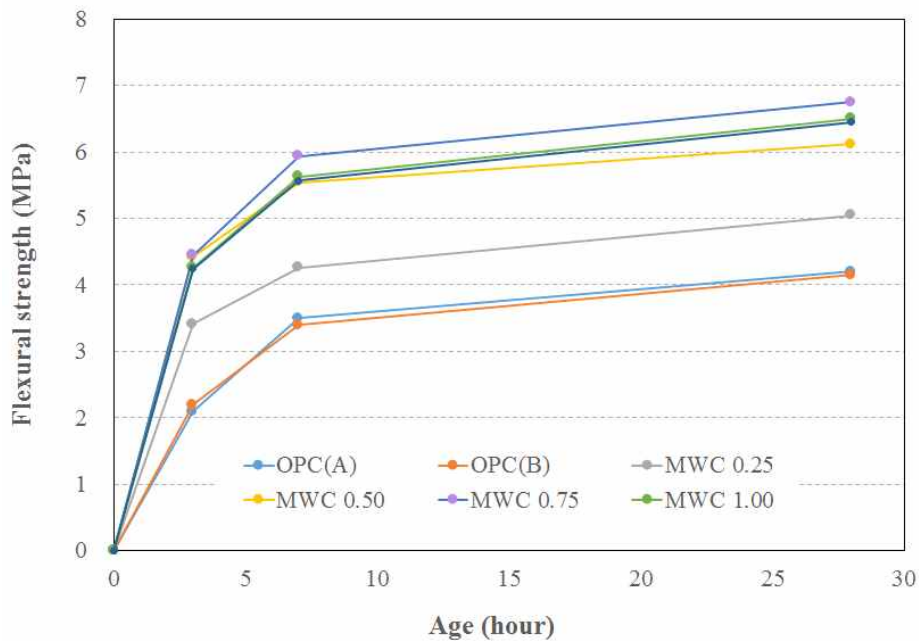
MWCNTs 교차 혼합시멘트의 분산도를 직·간접적으로 평가하기 위해 압축강도, 쪼갬인장강도 그리고 휨강도 등의 역학특성을 평가하였다. 실험 방법은 각각의 해당 KS 규준을 따랐으며, 측정 재령까지 수중양생($20\pm1.5^{\circ}\text{C}$)을 실시하였다.



[그림 3-50 콘크리트 압축강도 측정 결과]



[그림 3-51 콘크리트 쪼갬인장강도 측정 결과]



[그림 3-52 콘크리트 휨강도 측정 결과]

MWCNTs를 교착한 혼합시멘트를 적용한 콘크리트의 강도특성 평가 결과, 비약적으로 월등한 강도증진을 나타내고 있다. 전체적인 경향에서 실험실 수준에서 제조된 OPC(b)의 경우 OPC(a)에 비해 대체로 낮은 강도값을 나타낸다. 이는 OPC(b)가 아르곤 가스환경에서 소성되어 시멘트 클링커가 탈탄산이 되지 못하였고, 이에 CaO 조성비율이 낮게 나타난 영향이 가장 가능성이 높을 것으로 예상된다. 그럼에도 불구하고 실험실에서 제조된 CNTs 교착 혼합시멘트의 강도증진율은 혼입율 증가에 따라 모든 재령에서 확연히 나타나고 있다. 혼입율 0.25%의 배합에서 OPC(a) 대비 강도증진을 120% 내외를 보이고 있으며, 그 외 혼입율 0.5% 이상에서는 압축강도 증진율이 125% 이상, 휨 및 인장강도 증진율이 145% 이상의 값을 나타내고 있다. 특히 혼입율 0.5% 이상에서는 모든 재령에서 거의 유사한 결과를 보이고 있다. 이는 혼입율 0.5%에서 이미 분산이 충분히 완료되어 CNTs의 bridging 효과로 증진될 수 있는 한계점에 도달한 것으로 사료된다. 이에 MWCNTs 교착 혼합시멘트의 적정 최대 혼입율은 0.5% 이내인 것으로 사료되며, 시멘트 소성온도(1,450℃)에서 CNTs의 산화율이 약 20%로 나타난 것을 감안하면 시멘트 중량 대비 약 0.4%의 CNTs로도 충분한 강도증진을 가져올 수 있는 것으로 판단된다.

[표 3-12 CNTs 교착 콘크리트의 강도 증진 비율 (재령 28일, 자체평가)]

단위: %

실험항목	OPC(a)	OPC(b)	MWC0.25	MWC0.50	MWC0.75	MWC1.00	MWC1.50
압축강도	100	95.0	118.7	128.4	126.4	128.8	124.1
쪼갠인장강도	100	94.1	123.5	144.9	158.1	155.4	156.6
휨강도	100	98.8	120.2	145.7	160.7	154.8	153.6

표 3-13에는 공인시험기관을 통해 평가된 CNTs 교착 혼합시멘트의 강도특성을 나타냈다. 시험기관은 건설생활환경시험연구원(KCI)에 의뢰하여 진행되었으며, 28일간 온·습도 $20\pm1.5^{\circ}\text{C}$, $65\pm20\%(\text{RH})$ 조건에서 양생한 후 측정되었다. 적용된 콘크리트 배합과 실험결과를 아래 표에 나타내었다. (공인성적서 부록 참조)

[표 3-13 공인시험기관 평가에 적용된 콘크리트 배합]

w/b (%)	S/a (%)	Air (%)	W (kg/m^3)	단위중량 (kg/m^3)			SP (C×%)
				C	S	G	
55	48.2	4.5	165	300	871	947	0.8

[표 3-14 CNTs 교착 콘크리트의 강도특성 (재령 28일, 공인시험기관)]

단위: MPa

실험항목	OPC (MWC 0.0)			MWC 0.50			MWC 1.00		
압축강도	21.6	22.1	21.3	24.4	24.4	24.6	26.6	25.2	27.3
	Ave. 21.7 (100%)			Ave. 24.5 (113%)			Ave. 26.4 (122%)		
조깅인장강도	2.8	2.3	2.2	2.9	2.4	2.7	3.6	2.9	3.0
	Ave. 2.4 (100%)			Ave. 2.7 (110%)			Ave. 3.2 (130%)		
휨강도	2.5	2.5		3.1	2.9		3.7	4.0	
	Ave. 2.5 (100%)			Ave. 3.0 (120%)			Ave. 3.9 (154%)		

공인실험 결과 자체 실험결과보다는 소폭의 낮은 강도증가율을 보였으나, 대체로 높은 강도 증가특성을 나타내고 있다. 압축강도에서는 CNTs 혼입율 1.0%에서 평균 122%, 조깅인장강도는 130% 그리고 휨강도에서는 154% 수준의 높은 강도특성을 나타내고 있다. 압축강도에 비해 인장 및 휨강도에서 우수한 성능을 발휘하는 데는 CNTs의 미세구조 내 bridging effect에 의한 것으로 사료되며, 낮은 혼입율에도 높은 수준의 강도증가는 곧 시멘트 복합체 내 분산성이 확보되었음을 간접적으로 나타내고 있다.

(3) 경화콘크리트 열전도율

알려진 바와 같이 CNTs는 고전도성 물체로 열 및 전기전도도가 뛰어나 기존 연구 등에서 CNTs를 콘크리트에 혼입해 매스부재의 열안정성을 유도하거나 스마트 부재의 제작 등에 적용된 바 있다. 실험에서는 공인시험기관에 의뢰하여 CNTs 교착 혼합시멘트 시험체의 열전도율을 평가하였다. 시험은 KS L ISO 8302에 의거 Taurus사의 TLP-300 장비를 활용하였으며 정상 평판 열선법에 따라 수행되었다.

정상 평판 열선법은 시험체 양단의 온도차를 달리 설정하여 시험체를 통과하는 열류량을 측정하고 이를 통해 열전도율을 산정하는 방식이다. 시험체의 표면이 균질할 경우 금속평판을 통해 열을 전달할 수 있으나 콘크리트 시험체와 같이 표면의 공극 및 마감처리가 불균질할 경우 시험체 안쪽 5개 이상의 지점을 설정해 센서를 부착하고 지점별 열류량을 측정한다. 실험에서는 CNTs 혼입율을 0, 0.5, 1.0wt.%로 각각 설정한 100×100×30mm의 직육면체 시험체를 적용하였으며, 각 지점별 고온면과 저온면의 평균온도 및 열류량을 평균하여 식 10에 의거 열전도율(W/m·K)을 산정하였다.



[그림 3-53 열전도율 시험 장비]

$$\lambda_t = \frac{Q \cdot d}{T_1 - T_2} \text{ (W/m} \cdot \text{K)} \quad (\text{식 } 10)$$

[표 3-15 CNTs 교착 콘크리트의 열전도 특성 (공인시험기관)]

단위: W/m·K

실험항목	OPC (MWC 0.0)		MWC 0.50		MWC 1.00	
열전도율	0.4774	0.6701	0.7677	0.7620	0.8154	0.8316
	Ave. 0.5738 (100%)		Ave. 0.7649 (133%)		Ave. 0.8235 (143%)	

열투과를 나타내는 열전도율 평가결과 CNTs 혼입유무에 따라 133% 및 143%의 증가율을 나타냈다. (공인성적서 부록 참조) 콘크리트의 열전달특성을 평가하는 기존 연구에서는 주로 매스부재 등의 온도발현특성을 주요 평가대상으로 하며, 상기와 같은 열전도율의 경우 시편의 크기나 배합의 종류 등에 따라 상이한 결과가 나타날 수 있다. 이에 상기 수준의 열전도율 증가가 콘크리트의 열안정성에 미치는 영향을 단정하여 평가할 수는 없으나, 혼입을 대비 열전도 성능은 CNTs의 분산성에 의한 영향으로 판단될 수 있다.

제4장 목표 달성도 및 관련 분야 기여도

1. 연구개발 목표의 달성도

구분	핵심 성과물 (CTE)		단위 성과물		성과점검기준								양적성과 현황			
					질적 성과지표		목표치	달성치	측정 방법	검증 방법	가중치	해당 기관	예산 (백만원)	목표치	달성치	가중치
주관	A	MWCNTs 교착형 혼합시멘트 제조기법 개발	A-1	결정화, 환류법 등의 CNTs 전처리 기술적용	①	전처리 후 CNTs 성능	동등 이상	동등 유지	자체실험	보고서	10	단국대학교	50	논문: <u>1 건</u>	논문: <u>1 건</u>	15
					②	NMP 처리후 CNTs 자체 분산성 확보 (제타전위차 평가)	기존대비 -15mV	-19.5 mV	자체실험	보고서	10	단국대학교	70	특허: 출원 <u>1 건</u>	특허: 출원 <u>1 건</u>	10
공동			A-2	실험실 수준 CNTs 교착형 혼합시멘트 제조기법 개발	①	비표면적, 안정도, 응결시간	동등 이상	동등 유지	자체실험	보고서	10	(주)우리엔지 니어링	30			
					②	페이스트 압축, 인장강도	130% 이상	압축 143 휨 158	자체실험	보고서	10	(주)우리엔지 니어링	50	논문: <u>1 건</u>	논문: <u>1 건</u>	15
주관	B	Nano scale 재료의 분산특성 평가기법 개발	B-1	Nano재료의 분산특성에 관한 정량평가기법	①	이 미 지 시 각 화 최소단위	10nm 이하	10nm이하	자체실험	보고서	10	단국대학교	90	논문: <u>1 건</u>	논문: <u> </u> 건	15
					②	최대 측정단위	1cm2 이상	-	자체실험	보고서	5	단국대학교	86			
공동	C	MWCNTs 교착형 혼합시멘트 제조 및 콘크리트의 최적 배합설계	C-1	MWCNTs 교착형 혼합시멘트 제조 및 최적 배합설계	①	Lab scale 시멘트 생산여부	실험실 생산가능	생산가능	자체실험	보고서	15	(주)우리엔지 니어링	40	특허: 출원 <u>1 건</u> 등록 <u>1 건</u>	특허: 출원 <u>2 건</u> 등록 <u> </u> 건	15
					②	콘크리트 압축, 인장강도	기존대비 130%	압축 122 인장 130 휨 154	공인실험	보고서 (실험성적서)	15	(주)우리엔지 니어링	38	논문: <u>1 건</u>	논문: <u>1 건</u>	15
					③	콘크리트 전기/열 전도성	기존대비 130%	143%	공인실험	보고서 (실험성적서)	10	(주)우리엔지 니어링	20	논문: <u>1 건</u>	논문: <u> </u> 건	15
					④	슬럼프 등 물성변화	동등 유지	동등 유지	공인실험	보고서 (실험성적서)	5	(주)우리엔지 니어링	20			
계											100		494	특허: 출원 <u>2 건</u> 등록 <u>1 건</u> 논문: <u>5 건</u>	특허: 출원 <u>3 건</u> 등록 <u> </u> 건 논문: <u>3 건</u>	100

2. 주요성과

가. 정성적 연구성과

- MWCNTs의 전처리 기법 개발
 - MWCNTs의 자체 분산(번들) 해결 / MWCNTs 표면 기능화 적용
- 실험실 수준의 MWCNTs 교착 혼합시멘트 개발
 - 1종 보통포틀랜드시멘트 대비 밀도, 비표면적, 안정도, 응결시간 동등 수준 만족
 - 기존 대비 압축강도 최대 143%, 휨강도 최대 158% 수준 (28일 재령 기준)
- CNTs 교착 혼합시멘트를 적용한 콘크리트 배합설계 및 성능평가
 - 굳지 않은 콘크리트 물성 동등 유지
 - 강도특성에서 기존대비 압축강도 최대 128%, 쪼갬인장강도 158%, 휨강도 160% 달성
- 나노스케일 분산특성 시각화
 - Nano SEM을 활용해 CNTs bridging effect 확인
 - Micro-CT 장비 활용 나노스케일 분산성 확인

나. 정량적 연구성과

- 해외학술지 논문 게재 (3건 게재, 3건 under review 과제 종료 후 달성예정)
 - Kim H. Y., (2019) "Performance Assessment of Repair Material for Deteriorated Concrete Slabs Using Chemically Bonded Cement", Construction and Building Materials (SCIE)
 - Kim H. Y., (2019) "Effects of Combined Salt-Damage Resistant Agent on the Shrinkage, Chloride Penetration and Chemical Erosion of Mortar", International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering (Scopus)
 - Kim H. Y., (2019) "Influence of Combined Expansive Agent and Supplementary Cementitious Materials Against Chloride Effects in Offshore Concrete", International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering (Scopus)
- 국내 학술지 기술기사 게재 (홍보기사 1건)
 - 김학영 외, MWCNTs와 시멘트 입자의 건식 교착을 통한 CNTs 혼합시멘트 개발, 한국 건축시공학회 학회지, 2019.12

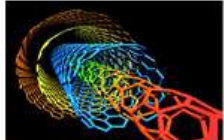
- 국내특허출원 (3건, 과제 종료 후 등록예정)
 - 김학영, MWCNTs와 시멘트의 결합을 통한 CNT 교착형 혼합시멘트 제조 방법, 출원번호 10-2018-0145628
 - 김학영, 탄소나노튜브의 전처리 방법, 출원번호 10-2019-0157087
 - 김학영, 탄소나노튜브 교착 혼합시멘트 및 이의 제조방법, 출원번호 10-2019-0157088

3. 관련 분야 기여도

가. CNTs 혼합시멘트 원천기술개발에 대한 파급효과

여러 연구를 통해 밝혀진 바와 같이 CNTs는 인장강도, 열전달성, 전기전도성, 기계적 특성, 화학적 특성 등에 기존 물질에 대비 매우 우수한 성능을 가진다. CNTs혼입 콘크리트의 분산성과 경제성에 관한 핵심 원천기술을 확보한 본 연구를 통해 아래의 다양한 수요분야에서 큰 발전 속도를 나타낼 것이라 예상하고 있다.

특히 국내·외 콘크리트산업에 가장 큰 비중을 차지하는 매스콘크리트 분야만 살펴보더라도, 본 기술의 상품화가 성공할 경우 기술개발을 통해 얻은 제품은 국내·외 초고층 건설현장 및 토목구조물 등에 적용이 가능할 것으로 사료된다. 따라서 약 6,100억원에 달하는 매스콘크리트 시장과 약 300억원 가량의 초고층 건설분야(고강도콘크리트)의 시장점유가 가능할 것으로 사료된다.

인장강도	고강도 합금의 20배 이상	기계적 특성	강도 및 내마모성이 강철의 100배, 우수한 탄성과 복원력, 초경량
열전달성	다이아몬드의 20배	화학적 특성	뛰어난 화학구조적 안정성 양자역학적 간섭현상 극소화(고온)
허용전류 밀도	금속의 1,000배	기타 특성	- 가스 흡착성과 단위질량당 전하 저장 능력이 높다. - 생체 조직과의 친화성, 수소 탐지 능력 보유
전기 전도성	컴퓨터 실리콘 칩의 70배, 반도체용 물질보다 25% 우수		

[그림 4-1 기존 재료 대비 CNTs의 우수성]

나. 기술개발 시의 기대성과

<기술적 효과>

- ▶ 전 세계최초 CNTs 교착형 혼합시멘트 개발로 분산성 확보 원천기술 개발
→ 건축 및 토목용 다기능성 콘크리트 제조의 세계선도기술을 제시
- ▶ 매스콘크리트, 고강도·경량화콘크리트, 고전도성 모니터링 부재 기술증진
→ CNTs의 혼입량을 늘리는 것이 아닌, 분산성 확보로 성능 및 경제성 확보
- ▶ 미국, 일본 등의 해외 의존도가 높은 첨단건설재료 관련 기술 국산화
→ 핵심 원천기술 선점 효과

<경제·산업적 효과>

- ▶ CNTs 분산효과 극대화로 재료의 혼입량 저감 가능
→ 기존 국내기술의 CNTs 혼입량(1~5wt.%) 대비 1/10 수준으로 저감
- ▶ 매스콘크리트 온도응력 및 수축균열로 인해 연간 90억 가량의 비용이 소모
→ 초기 균열발생확률 15% 저감 시 연간 20억 이상의 비용절감 가능
- ▶ 레미콘의 연간 출하량은 국내만 1.5억^m³, 미국은 2.3억^m³ 이상으로 추산
→ 업계에서는 우수한 경제성을 갖춘 혼화재료를 요구
적은 혼입량으로 높은 성능을 구현 할 첨단 NT 건설재료에 대한 수요 증가
- ▶ 세계 최초 CNTs 분산기술에 관한 원천기술 확보로 국가이미지 제고 효과

CNTs 혼입 기능성 콘크리트를 제조하기 위한 원천기술로 CNTs 교착형 혼합시멘트의 제조기술을 확보할 경우, 이는 전 세계에서 최초로 달성되는 성과로서 건설분야의 다기능성 콘크리트 제조의 세계선도 기술을 제시할 수 있을 것이다.

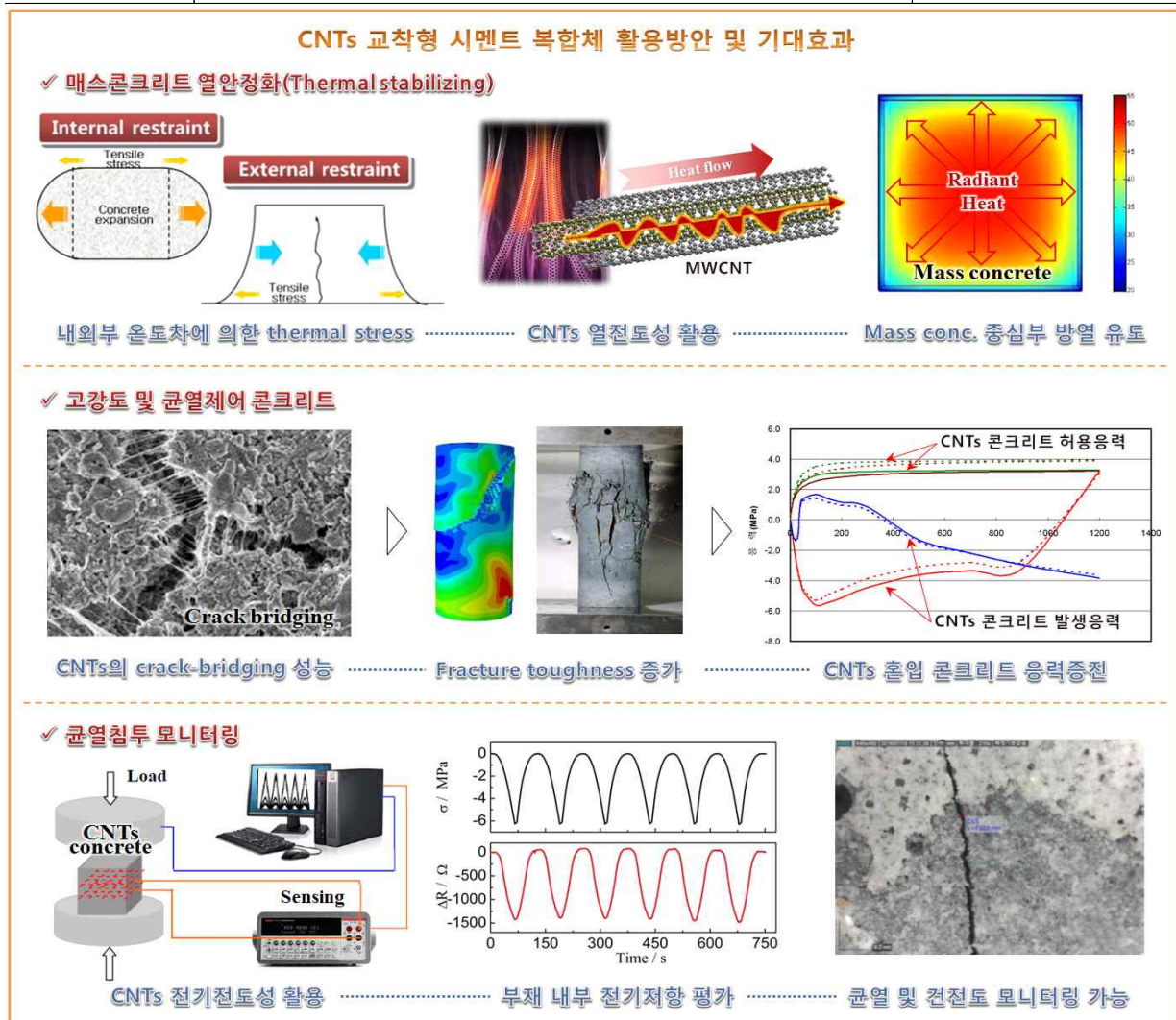
국내의 레미콘, 시멘트(양회) 업체 등을 포함한 건설관련 기업에서 적절한 건설재료를 선택하고 이의 적용여부를 결정하는데 가장 필수적 요건은 사실 경제성(원가절감)에 있다. 연구에서 개발된 CNTs 교착 혼합시멘트는 적은 혼입율로 콘크리트 배합설계의 가장 주요한 요인인 강도성능을 크게 끌어올릴 수 있음이 확인되었다. 보통 콘크리트 배합설계에 있어 강도 증진을 위해서는 단위시멘트량이 높이는 방법이 가장 일반적인 해법이나, 본 연구를 통해 시멘트 미세구조의 역학성능을 증진시킬 수 있다면 경제성에 관련된 고찰이 추가연구에서 반드시 이루어질 필요가 있다. 향후 연구에서는 실험실 수준에서 제조되었던 CNTs 교착시멘트를 Plant에 적용하는 연구가 반드시 동반되어야 하며, 이의 성공달성 시에는 콘크리트 배합설계를 통한 원가절감에 큰 영향을 미칠 것으로 예상된다.

제5장 연구개발성과의 활용계획

본 연구는 CNTs의 시멘트 복합체 내 분산성능을 크게 증진시킬 수 있는 혼합시멘트 건식 제조원천기술에 관한 연구이다. 본 연구의 종료 이후 그간 국내·외에서 연구되었던 CNTs 관련 모든 분야에 걸쳐 큰 폭의 기술진전이 이루어질 것으로 예측된다.

CNTs 혼입 시멘트 복합체의 국내 주요 활용처는 아래와 같이 분류된다.

활용처	기술 설명	CNTs의 활용기능
매스콘크리트 열안정화	□ 내·외부 온도차에 의한 응력발생 → 온도균열 발생 (CNTs적용 시) 중심부 높은 온도를 표면으로 방열	우수한 열전도율 (다이아몬드의 6배, 은의 15배)
고강도 및 균열제어	□ 콘크리트 자체의 낮은 파괴인성 및 파괴에너지 (CNTs적용) 미세섬유보강효과 → 강성 및 균열저항 증가	높은 인장강도 (고강도합금의 20배)
건전도 모니터링	□ (CNTs적용 시) 콘크리트 부재를 전도성 물질로 변환 → 내부 균열 등 열화요인의 실시간 모니터링 가능	전기전도성 (실리콘칩의 70배, 반도체물질의 1.25배)



[그림 4-2 연구개발성과의 활용방안]

가. 매스콘크리트 내부방열을 통한 열안정화(Thermal stabilizing)

- 탄소나노튜브(CNT)는 현존하는 물질 중 가장 열전도도가 좋은 물질로 알려지고 있다. 단일벽 탄소나노튜브(SWCNT)의 경우 그 열전도도는 6000 W/mK로 다이아몬드의 3배, 금속 중 가장 열전도가 우수한 은의 15배에 달하는 것으로 알려졌다.
- CNTs의 우수한 열전도성을 활용해 매스콘크리트에서 내·외부의 큰 온도차를 상쇄하는 관련연구가 진행되었다. 이는 매스부재 중심부에서 발생하는 수화열을 표면부로 빠르게 전달하여 온도응력을 저감해 줄 뿐만 아니라, 높은 인장강도 성능을 부여하여 허용응력을 저감해 줌으로서 온도균열 가능성을 크게 낮추는 것으로 보고하고 있다.
- 기존 연구에서는 CNTs의 혼입이 매스콘크리트의 중심부 온도를 저하시키는 효과를 보고하고 있으나 분산성에 대한 확실한 이론적 증명이 부족하며, 혼입량이 높아 경제성에 매우 취약한 이유로 현재까지 사업화는 이루어지지 못한 실정이다.

나. 고강도 및 경량화 콘크리트

- CNTs가 갖는 높은 강도증가 특성을 활용해 고강도(100~120MPa) 및 경량콘크리트를 개발하는 관련연구가 진행된 바 있다. 연구에서는 CNTs의 혼입이 강도증가를 나타내는 것으로 보고하고 있으나, 다른 한편의 논문과 연구에서는 CNTs의 혼입이 강도증가 연관이 없는 것으로 기술하고 있다. 이는 각기 적용한 분산기법나 혼입율이 상이한데 따른 것으로 본 연구와 유사한 수준의 강도증진은 국내·외에 전무한 것으로 사료된다.
- 고강도 콘크리트의 제조의 경우, CNTs의 혼입량이 결합재 중량에 대비해 투입되기 때문에 혼입량은 크게 증가될 수밖에 없다. 따라서 분산성이 동반되지 못한 연구는 경제성에 큰 취약점을 드러내 사업화는 이루어지지 못한 실정이다.

다. 균열 및 염소침투 모니터링

- CNTs는 높은 열전달성 뿐만 아니라 기존 물질에 비해 매우 우수한 전기전도성을 지니고 있다. CNTs의 전기전도성은 상온에서 기존 컴퓨터 실리콘 칩보다 70배 높으며, 반도체용 물질보다는 약 25% 높은 것으로 알려져 있다. 이러한 특성을 활용해 콘크리트 내 발생하는 균열의 양 및 발생시기를 모니터링하거나 구조물의 변형을 측정하는 등의 응용연구가 진행된 바 있다.
- 그러나 (CNTs의 투입이 강도증진의 목적이 아닌) 이러한 연구에서는 CNTs의 분산성능이 중요한 요소가 되지 않으며, Micro나 Macro scale로 분포되어 있다하더라도 고전도성을 충분히 나타낼 수 있는 것으로 학계에서는 보고하고 있다.

제6장 연구 과정에서 수집한 해외 과학기술 정보

해당사항 없음

제7장 연구개발성과의 보안등급

보안등급 분류	보안	일반
		○
결정 사유	연구과제의 성과물이 참여기업 뿐만 아니라 관련 건설현장 전체에 두루 사용할 수 있는 기술로서, 기술개발 과정에서 관련 업체들로부터 기술수요에 대한 피드백을 받아 연구됨. 따라서 일반등급으로 분류함.	

제8장 국가과학기술종합정보시스템에 등록한 연구시설·장비 현황

해당사항 없음

구입 기관	연구시설/ 연구장비명	규격 (모델명)	수량	구입 연월일	구입 가격 (천원)	구입처 (전화번호)	비고 (설치 장소)	NTIS장비 등록 번호

제9장 연구개발과제 수행에 따른 연구실 등의 안전 조치 이행 실적

가. 연구실 안전조치 이행계획

○ 기술적 위험 요소 분석

실험체 제작, 게이지 부착, 실험체 셋팅 등 실험 수행 및 참관 중에 낙상, 추락, 실험체 전도 등에 의한 신체적인 위험요소가 있으므로, 참여연구원의 안전 확보를 위하여 주관기관(단국대학교)에서 정하는 연구실 및 연구원 안전관리규정을 준수하여 다음과 같이 안전조치를 이행할 계획임.

○ 단국대학교 연구실·연구원 안전관리

(1) 연구실 안전점검 체계

- 일상점검 : 연구활동종사자가 육안으로 연구활동 시작전 매일 1회 실시
- 정기점검 : 외부 전문기관에 의뢰하여 안전점검기기를 이용 매년 1회 실시
- 정밀안전진단 실시 : 연구개발 활동에 유해화학물질 관리법 제2조 7호에 따른 유해화학물질을 취급하는 연구실, 산업안전보건법 제39조에 따른 유해인자를 취급하는 연구실, 과학기술부령이 정하는 독성가스를 취급하는 연구실 등을 대상으로 2년마다 1회 실시
- 연구실 안전관리규정 운영 : 2007년 이후 연구실안전관리규정 준수 중

(2) 교육훈련

- 개요 : 연구(실험)실 안전확보 및 사고예방을 위하여 연구실 법정 안전교육
- 교육대상 : 교수, 대학원생(이공계열 전원), 연구원, 학부생 및 연구활동 종사자
- 안전교육 과목 및 시간 (교육과목 일부 변경 가능)

시 간	과 목	대 상	비 고
1교시	화학·가스 안전	학부생	10:00~12:30
2교시	실험실 장비 및 기구 취급		
3교시	전기안전		
4교시	연구실 안전법	산학협력단, 연구원 대학원생, 학부생	13:30~16:30
5교시	화학·가스안전		
6교시	전기안전		

(3) 보험가입 현황

보험가입 현황은 아래 표와 같으며, 매년 주관부서에서 갱신

보 험 명	보 상 내 용	대 상	주관부서
플러스연구활동 단체상해보험	상해사망, 후유장해 : 1억원 상해 의료실비 : 1천만원	대학원생 연구원	대학원교학과, 산학협력단
연구활동종사자 상해보험	상해사망, 후유장해 : 1억원 상해 의료실비 : 1천만원	학부생	학생과
교직원 단체상해보험	상해사망, 후유장해 : 1억원 질병사망, 후유장애 : 3천만원 암, 허혈성심질환, 뇌혈관질환 : 1천만원 입원 의료비 : 1천만원	전임교원 비전임교원 정규직원, 조교 계약직	총무과

(4) 연구활동 종사자 건강검진 실시

인체에 치명적인 위험물질 및 바이러스 등에 노출될 위험성이 있는 연구활동종사자 (단국대 연구과제를 수행하는 연구활동종사자)에 대하여 정기적으로 매년 건강검진 실시(단국대 병원에서 검진)

(5) 추가 이행

연구실 환경개선 공사 : 매년 연구실 정기점검결과를 근거로 하여 지적된 연구실의 문제점을 보완하기 위하여 지속적인 연구실환경개선공사를 실시하여 연구실의 안전확보에 만전을 기하고 있음.

실험실 폐기물처리 : 폐기물 창고에 보관 후 외부 처리업체에 위탁처리

(6) 해당 연구실 안전조치

본 연구과제를 수행하는 연구실에서는 구조 실험동 및 각 실험실에 대해 연 1회 이상 정기점검을 실시하고 있으며, 필요시 외부기관을 통해 본 연구실 특성에 맞는 정밀안전진단을 실시하고 있음. 또한 연구에 참여하는 연구원에 대해서는 대학차원의 보험가입을 통하여 불의의 사고에 대비하고 있으며, 직접 연구를 수행하는 각 연구실별로도 연구진행시 안전조치에 대한 기준을 확립하여 철저히 이행하도록 하고 있음.

세부적으로 살펴보면, 실험시 안전모 및 안전화를 지급하여 의무적으로 착용하도록 하고 있으며, 실험책임자는 매 실험시마다 실험을 시작하기 이전에 실험 수행원에게 주요 안전사고사례 및 내용을 기본으로 하는 안전교육을 실시하고 간단한 체조(스트레칭) 및 적절한 휴식시간을 안배하여 안전사고 예방에 최선을 다하고 있음.

나. 유전자변형생물체(LMO) 연구시설 및 수입 신고 현황

해당사항 없음

제10장 연구개발과제의 대표적 연구 실적

번호	구분 (논문/특허/ 기타)	논문명/특허명/기타	소속 기관명	역할	논문 게재지/ 특허 등록 국가	영향력 지수	논문 게재일 /특허 등록일	사사 여부 (단독 사사 또는 중복 사사)	특기 사항 (SCI 여부/인용 횟수 등)
1	논문	Performance Assessment of Repair Material for Deteriorated Concrete Slabs Using Chemically Bonded Cement	단국대학교	1저자	Construction and Building Materials	4.046	2019.11.02	단독 사사	SCI
2	논문	Effects of Combined Salt-Damage Resistant Agent on the Shrinkage, Chloride Penetration and Chemical Erosion of Mortar	단국대학교	단독저자	International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering		2019.11.09	단독 사사	Scopus
3	논문	Influence of Combined Expansive Agent and Supplementary Cementitious Materials Against Chloride Effects in Offshore Concrete	단국대학교	단독저자	International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering		2019.11.09	단독 사사	Scopus
4	특허	MWCNTs와 시멘트의 결합을 통한 CNT 교착형 혼합시멘트 제조 방법	단국대학교	발명자	대한민국		2018.11.22	단독 사사	
5	특허	탄소나노튜브의 전처리 방법	단국대학교	발명자	대한민국		2019.11.29	단독 사사	
6	특허	탄소나노튜브 교착 혼합시멘트 및 이의 제조방법	단국대학교	발명자	대한민국		2019.11.29	단독 사사	
7	기술기사	MWCNTs와 시멘트 입자의 건식 교착을 통한 CNTs 혼합시멘트 개발	단국대학교	1저자	한국건축시공학회		2019.12.09	단독 사사	

참고문헌

- Niihara, K. New design concept of structural ceramics-ceramics nanocomposites. *J. Ceram. Soc. Jpn.* 1991,99, 974-982
- Ohnabe, H.; Masaki, S.; Sasa, T. Potential application of ceramics matrix composites to aero-engine components. *Compos. A* 1999, 30, 489-496.
- Llorca, J.; Elices, M.J.; Celemin, A. Toughness and microstructural degradation at high temperature in SiC fiber-reinforced ceramics. *Acta* at
- Garcia, E.; Schicker, S; Bruhn, J.; Janssen, R.; Claussen, N. Processing and mechanical properties of pressureless-sintered niobium- Al_2O_3 matrix composites.
- Xie XL, Mai YW, Zhou XP. Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: a review. *Master Sci Eng R* 2005;49:89-112
- Fiedler B, Gojny FH. Fundamental aspects of nano-reinforced composites. *Compos Sci Technol* 2006;66:3115-3125
- Mukhopadhyay K, Dwivedi CD, Mathour GN. Conversion of carbon nanotubes to carbon nanofibers by sonication. *Carbon* 2002;40:1371-1376
- Evans, A.G. Perspective on the development of high-toughness ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*1990, 73, 187-206
- Ramirez, C.; Osendi, M.I. Characterization of graphene nanoplatelets-Si 3N_4 composites by Raman spectroscopy. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2013, 33, 471-477
- Liu, J.; Yan, H.; Jiang, K. Mechanical properties of graphene platelet-reinforced alumina ceramic composites. *Ceram. Int.* 2013, 39, 6215-6221
- Inam, F.; Yan, H.; Reece, M.J.; Peijs, T. Dimethylformamide: an effective dispersant for making ceramic-carbon nanotube composites. *Nanotechnology* 2008, 19, 195710
- Laurent, C.; Peigney, A.; Rousset, A. Carbon nanotubes-Fe- Al_2O_3 nanocomposites. Part II:Microstructure and mechanical properties of the hot-pressed composites. *J. Eur. Ceram. Soc.* 1998, 18, 2005-2013
- S. Chen, W. Shen, G. Wu, D. Chen, and M. Jiang: A new approach to the functionalization of single-walled carbon nanotubes with both alkyl and carboxyl groups. *Chem. Phys. Lett.* 402, 312 (2005)
- Baughman, R. H., Zakhidov, A. A., & De Heer, W. A. (2002). Carbon nanotubes--the route toward applications. *science*, 297(5582), 787-792
- Treacy, M. J., Ebbesen, T. W., & Gibson, J. M. (1996). Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes. *Nature*, 381(6584), 678
- 신성우, 김용현, 강수태, 이동훈. "CNT 시멘트 복합체의 복합저항효과를 고려한 전기회로 모델." In 2014 한국구조물진단유지관리공학회 봄 학술발표 논문집, pp. 422-424. 2014.
- 강수태, 박순홍. "MWCNT 보강 시멘트 복합체의 압축강도 향상에 대한 실험적 연구." 콘크리트학회 논문집 26, no. 1 (2014): 63-70.

강수태, 박순홍, 하성진. "CNT 보강시멘트복합체의 강도 및 미세구조특성." 대한토목학회 학술대회 (2013): 678-679.

하성진, 서준영, 강수태. "CNT 보강 시멘트복합체의 간이 단열온도상승 실험." In 2014 한국구조물진단유지관리공학회 가을 학술발표 논문집, pp. 494-495. 2014.

하성진, 강수태, 이종한. "분산제의 종류 및 사용량에 따른 CNT 보강 시멘트 복합체의 강도변화." 한국구조물진단유지관리공학회 논문집 19, no. 2 (2015): 99-107.

하성진, 강수태. "다중벽 탄소나노튜브의 혼입량에 따른 시멘트 복합체의 유동성 및 강도 변화." Journal of the Korea Concrete Institute 28, no. 1 (2016): 67-74.

Nam, Il Woo, and Haeng-Ki Lee. "Synergistic effect of MWNT/fly ash incorporation on the EMI shielding/absorbing characteristics of cementitious materials." Construction and Building Materials 115 (2016): 651-661.

Kim, G. M., B. J. Yang, G. U. Ryu, and Haeng-Ki Lee. "The electrically conductive carbon nanotube (CNT)/cement composites for accelerated curing and thermal cracking reduction." Composite Structures 158 (2016): 20-29.

<https://grandviewresearch.podbean.com/e/carbon-nanotubes-cnt-market-is-anticipated-to-exceed-20000-tons-by-2022-grand-view-research-inc/?comments=true>

한국레미콘공업협회, "연도별지역별레미콘산업추이" <http://www.krmcia.or.kr/sub06/04.php?option=&keyword=&id=4203&page=1&mode=read>

주 의

1. 이 최종보고서는 국토교통부에서 시행한 국토교통기술촉진연구사업의 연구보고서입니다.
2. 이 최종보고서 내용을 발표하는 때에는 반드시 국토교통부에서 시행한 사업의 연구개발성과임을 밝혀야 합니다.
3. 국가과학기술 기밀 유지에 필요한 내용은 대외적으로 발표 또는 공개하여서는 안 됩니다.

