



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년08월24일
 (11) 등록번호 10-1546869
 (24) 등록일자 2015년08월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G01L 1/18 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0021905

(22) 출원일자 2014년02월25일

심사청구일자 2014년02월25일

(56) 선행기술조사문헌

KR101339904 B1*

KR1020130111313 A*

“Cement-based sensors with carbon fibers and carbon nanotubes for piezoresistive”, Azhari & Banthia, 2012, <Cement & Concrete Composites> Vol. 34, p. 866-875.*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

한국과학기술원

대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)

(72) 발명자

이행기

대전광역시 유성구 대학로 291(구서동 373-1) 한국과학기술원

남일우

대전광역시 유성구 대학로 291(구서동 373-1) 한국과학기술원

(74) 대리인

오위환, 정기택

전체 청구항 수 : 총 6 항

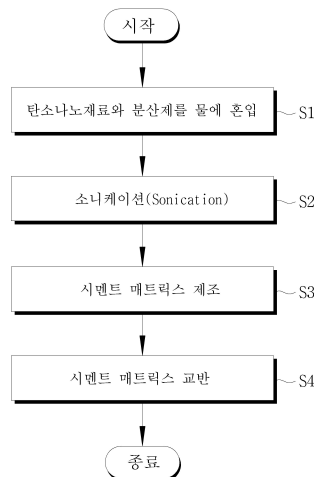
심사관 : 김수현

(54) 발명의 명칭 **탄소나노재료가 분산된 시멘트 매트릭스 기반 압저항 센서의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 소니케이션(sonication)을 이용하여 시멘트 내에서 탄소나노튜브의 분산성을 대폭 향상시킴으로써 압저항 센서로서 적합한 우수한 저항 변화율을 얻을 수 있는 시멘트 매트릭스 기반 압저항 센서의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 시멘트 매트릭스 기반 압저항 센서의 제조방법은, 탄소나노재료와 분산제를 물에 혼입하는 단계(S1)와; 상기 탄소나노재료와 분산제의 수용액을 설정 시간동안 소니케이션(sonication)하여 탄소나노재료를 분산시키는 단계(S2)와; 탄소나노재료와 분산제의 수용액을 시멘트에 혼합하여 시멘트 매트릭스를 제조하는 단계(S3)와; 상기 시멘트 매트릭스를 교반하는 단계(S4)를 포함하는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2013028443

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기초연구사업-중견연구자지원사업

연구과제명 탄소나노튜브를 활용한 기능성, 초고강도경량 콘크리트 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국과학기술원

연구기간 2012.05.01 ~ 2015.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

(S1) 탄소나노재료와 분산제를 물에 혼입하는 단계와;

(S2) 상기 탄소나노재료와 분산제의 수용액을 설정 시간동안 소니케이션(sonication)하여 탄소나노재료를 분산시키는 단계와;

(S3) 탄소나노재료와 분산제의 수용액을 시멘트에 혼합하여 시멘트 매트릭스를 제조하는 단계와;

(S4) 상기 시멘트 매트릭스를 교반하는 단계;를 포함하며,

상기 S3 단계에서 상기 탄소나노재료는 시멘트 매트릭스의 0.3 ~ 0.6 중량%로 혼합되는 것을 특징으로 하는 탄소나노재료가 분산된 시멘트 매트릭스 기반 압저항 센서의 제조방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 분산제는 폴리머 분산제로서 polyoxyethylene 8 lauryl, nonylphenol ethoxylate와, polyoxyethylene octylphenylether, sodium dodecylsulfate (SDS), sodium dodecylbenzenesulfonate (SDB S), Polysodium4-styrenesulfonate (PSS), dodecyl tri-methyl ammoniumbromide (DTAB), cetyltrimethylammounium 4-vinylbenzoate (CTVB)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 탄소나노재료가 분산된 시멘트 매트릭스 기반 압저항 센서의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 탄소나노재료와 분산제는 1:1의 중량비로 혼합되는 것을 특징으로 하는 탄소나노재료가 분산된 시멘트 매트릭스 기반 압저항 센서의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 S3 단계에서 나일론 섬유와 초유동화제를 추가로 첨가하여 혼합하는 것을 특징으로 하는 탄소나노재료가 분산된 시멘트 매트릭스 기반 압저항 센서의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 S3 단계에서 경량골재를 추가로 첨가하여 혼합하는 것을 특징으로 하는 탄소나노재료가 분산된 시멘트 매트릭스 기반 압저항 센서의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 S2 단계에서는 베스형 소니케이터에서 소니케이션하여 1차 분산 작업을 수행한 다음, 딥형 소니케이터에서 소니케이션하여 2차 분산 작업을 수행하는 것을 특징으로 하는 탄소나노재료가 분산된 시멘트 매트릭스 기반 압저항 센서의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001]

본 발명은 시멘트 매트릭스 기반의 압저항 센서를 제조하는 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 시멘트 매트릭스에 탄소나노재료를 혼입하고 균일하게 분산하여 압력이나 손상에 의해 전기적 저항이 민감하게 변하는 시멘트 매트릭스 기반 압저항 센서의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [0002] 일반적으로 콘크리트는 다른 재료에 비하여 내구성 및 내열성이 우수하고 임의의 형상을 지닌 구조물을 현장에서 용이하게 시공할 수 있으므로, 일반 건축물은 물론 교량, 댐과 같은 산업용 구조물 및 원자력발전 설비, 군사시설과 같은 특수 구조물에도 널리 사용되고 있다.
- [0003] 그러나 콘크리트 구조물은 다른 구조물에 비하여 자체 하중이 크고 균열이 생기기 쉬워서 붕괴의 우려성을 내포하고 있다. 콘크리트의 균열은 여러 가지 원인에 의하여 콘크리트의 경화를 전후로 하여 나타나는데, 균열이 표면에서 관측할 수 있을 때면 이미 콘크리트의 내부조직에는 미세 균열로 인하여 조직이 상당히 손상되어 있다. 콘크리트 내에 균열이 생기면 이 콘크리트의 강도는 기대치에 미치지 못할 뿐만 아니라, 주위의 온습도의 변화, 소금물과 같은 화학성분의 침투로 균열이 점차 성장하고 부식되어 콘크리트의 안전도에 큰 문제를 일으키게 된다.
- [0004] 한편, 콘크리트의 강도는 시간이 지남에 따라 변하고 이 변화는 주위의 기후조건, 사용 환경, 콘크리트의 배합 조건 등에 따라 달라진다. 특히 화재, 지진 등의 외부 충격을 받았을 경우 콘크리트의 강도는 현격히 떨어지게 되고 이러한 경우는 안전도 진단을 통하여 재사용 여부를 결정해야 한다.
- [0005] 종래에는 콘크리트 구조물 내에 센서 기구를 장착하여 콘크리트 구조물의 외부응력 및 변형을 감지하고 있다.
- [0006] 그런데, 이와 같이 센서 기구를 이용하여 구조물의 외부응력 및 변형을 감지하는 경우, 센서 기구의 설치를 위해 구조물의 일부를 파괴하는 등의 내구성 저하를 일으킬 우려가 있으며, 내구성이 약한 센서 기구의 고장으로 인한 주기적인 교체와 지속적인 전력공급 및 신호전송 등의 문제점을 가지고 있다.
- [0007] 이러한 문제를 해결하기 위하여 본 출원인은 국내 등록특허 제10-1284737호에서 시멘트 매트릭스에 탄소나노튜브(CNT)를 혼입하여 외부응력 및 변형에 대해 내부 전기저항이 변화하는 압저항 특성(piezoresistivity)을 갖도록 하고, 이 압저항 특성을 이용하여 적용된 구조물의 외부응력 및 변형을 감지하거나 여타 소정의 센싱 기능을 수행할 수 있는 시멘트 페이스트 및 그 제조방법을 제시한 바 있다.
- [0008] 그러나 상기 등록특허는 시멘트 페이스트는 시멘트에 탄소나노튜브와 함께 실리카폼을 첨가하여 탄소나노튜브의 분산성을 높이고는 있으나, 분산성 향상에 한계가 있기 때문에 전기적 특성을 향상시키는데 한계가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-1284737호(등록일자 2013년 07월 04일) "전기적 성능을 갖는 시멘트 페이스트의 제조방법과 이 제조방법에 의해 제조된 시멘트 페이스트를 이용한 시멘트 구조물 제조방법"

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명은 상기와 같은 문제를 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은 소니케이션(sonication)을 이용하여 시멘트 내에서 탄소나노튜브의 분산성을 대폭 향상시킴으로써 압저항 센서로서 적합한 우수한 저항 변화율을 얻을 수 있는 시멘트 매트릭스 기반 압저항 센서의 제조방법을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

- [0011] 상기와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 시멘트 매트릭스 기반 압저항 센서의 제조방법은, 탄소나노재료와 분산제를 물에 혼입하는 단계(S1)와; 상기 탄소나노재료와 분산제의 수용액을 설정 시간동안 소니케이션(sonication)하여 탄소나노재료를 분산시키는 단계(S2)와; 탄소나노재료와 분산제의 수용액을 시멘트에 혼합하여 시멘트 매트릭스를 제조하는 단계(S3)와; 상기 시멘트 매트릭스를 교반하는 단계(S4)를 포함하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0012] 본 발명에 따르면, 탄소나노재료를 소니케이션을 이용하여 분산시키게 되므로 기존의 실리카폼을 이용하는 방법에 비하여 높은 분산성을 얻을 수 있고, 이에 따라 기존보다 높은 저항 변화율을 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0013] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 시멘트 매트릭스 기반 압저항 센서의 제조방법을 설명하는 순서도이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 시멘트 매트릭스 기반 압저항 센서를 제조하기 위한 베스형 소니케이터의 일례를 나타낸 사진이다.
- 도 3은 본 발명에 따른 시멘트 매트릭스 기반 압저항 센서를 제조하기 위한 팁형 소니케이터의 일례를 나타낸 사진이다.
- 도 4는 시멘트 매트릭스 기반 압저항 센서의 압저항 민감도 측정 시험을 위한 구성을 나타낸 도면이다.
- 도 5는 본 발명에 따른 시멘트 매트릭스 기반 압저항 센서의 압저항 민감도 측정 시험 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 6은 본 발명에 따른 시멘트 매트릭스 기반 압저항 센서의 전기저항 변화를 나타낸 그래프이다.
- 도 7은 본 발명에 따른 시멘트 매트릭스 기반 압저항 센서의 전기저항 변화와 종래의 시멘트 매트릭스 기반 압저항 센서의 전기저항 변화를 비교하여 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 따른 시멘트 매트릭스 기반 압저항 센서의 제조방법의 바람직한 실시예를 상세히 설명한다.
- [0015] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 시멘트 매트릭스 기반 압저항 센서의 제조방법을 나타낸 것으로, 본 발명의 시멘트 매트릭스 기반 압저항 센서의 제조방법은, 탄소나노재료와 분산제를 물에 혼입하는 단계(S1)와, 상기 탄소나노재료와 분산제의 수용액을 설정 시간동안 소니케이션(sonication)하여 탄소나노재료를 분산시키는 단계(S2)와; 탄소나노재료와 분산제의 수용액을 시멘트에 혼합하여 시멘트 매트릭스를 제조하는 단계(S3)와; 상기 시멘트 매트릭스를 교반하는 단계(S4)를 포함한다.
- [0016] 상기 각 단계 별로 좀 더 상세히 설명하면 다음과 같다.
- [0017] 먼저 탄소나노재료와 분산제를 물에 혼입한다(단계 S1). 상기 탄소나노재료는 탄소나노튜브, 탄소나노섬유, 그래핀 등이 있다.
- [0018] 탄소나노튜브(CNT : Carbon Nanotube)는 튜브형태의 나노크기의 작은 입자로서 sp²라는 강한 화학결합에 의한 독특한 구조적, 화학적, 기계적 및 전기적 성질을 바탕으로 여러 분야에서 활용되고 있다. 상기 탄소나노튜브는 다양한 종류의 것이 사용될 수 있지만, 다양한 길이를 갖는 다중벽 탄소나노튜브(Multi-wall carbon nanotubes)를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0019] 상기 탄소나노재료는 시멘트 매트릭스의 0.3 ~ 0.6 중량%로 혼합되는 것이 바람직하며, 0.4 중량%로 혼입되는 것이 가장 바람직하다. 탄소나노재료의 양이 0.3 중량% 미만이면 시멘트 매트릭스의 전기전도도가 현저히 낮아 압저항 센서로서 사용이 부적합하다. 또한, 0.6 중량%를 초과하게 되면 탄소나노재료 분산체가 시멘트 매트릭스 내에 충분히 분포되어 있어 분산체들 사이의 간격이 좁아 압축력을 가하더라도 상대적으로 작은 크기의 저항이 줄어들게 된다. 따라서 전기저항 변화율은 오히려 감소하며 사용량만 증가하게 되어 경제성이 저하된다.
- [0020] 상기 분산제는 탄소나노재료가 더 잘 분산될 수 있도록 하는 작용을 하게 되는데, 분산제로는 폴리머 분산제(계면활성제)를 사용하는 것이 바람직하다. 상기 폴리머 분산제로는 polyoxyethylene 8 lauryl, nonylphenol ethoxylate, polyoxyethylene octylphenylether, sodium dodecylsulfate (SDS), sodium dodecylbenzenesulfonate (SDBS), Polysodium4-styrenesulfonate (PSS), dodecyl tri-methyl ammoniumbromide (DTAB), cetyltrimethylammonium 4-vinylbenzoate (CTVB) 로 이루어진 그룹으로부터 선택된 어느 하나 이상을 사용할 수 있다.
- [0021] 상기 탄소나노재료와 분산제는 1:1의 중량비로 혼합되는 것이 바람직하다.
- [0022] 다음으로, 상기 탄소나노재료와 분산제의 수용액을 소니케이터(sonicator)를 사용하여 소니케이션(sonication)하여 탄소나노재료를 분산시킨다(단계 S2). 상기 소니케이터로는 도 2 및 도 3에 도시된 베스(bath)형 소니케이터와 팁(tip)형 소니케이터를 복합적으로 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들어 탄소나노재료와 분산제의 혼합물을 베스형 소니케이터에서 30분간 소니케이션하여 1차 분산 작업을 수행하고, 다시 팁형 소니케이터에서 1시

간 동안 소니케이션하여 2차 분산 작업을 수행한다.

- [0023] 상기 소니케이션 과정을 통해 탄소나노튜브가 분산된 수용액을 시멘트에 혼입하여 시멘트 매트릭스를 만든다(단계 S3). 이 때, 초기 균열 제어를 위해 나일론 섬유와 같은 섬유체를 추가로 혼입함과 더불어 유동성 확보를 위해 초유동화제를 추가로 혼입함이 바람직하다. 상기 초유동화제로는 멜라민계 또는 나프탈린계 또는 폴리카르본산계 초유동화제를 사용할 수 있다.
- [0024] 또한 상기와 같이 시멘트 매트릭스를 제조할 때 인공 팽창성 혈암(artificial expanded shale), 발포 폴리스티렌(Expanded PolyStyrene), 바텀애쉬(bottom ash), 가스발생제(gas forming agent) 등의 경량골재를 혼입하면 압축강도가 낮아지고, 압축력에 대한 변형량이 증가하게 된다. 이에 따라 시멘트 매트릭스 재료 내의 전도성 재료, 즉 탄소나노재료 분체 간의 간격이 더 줄게 되어 저항변화가 더 커지게 된다.
- [0025] 상기와 같이 시멘트 매트릭스를 제조한 후, 시멘트 매트릭스를 교반한 후(단계 S4), 틀에 부어 경화시킨다.
- [0026] 다음으로 탄소나노재료의 혼합비율을 달리하여 제조된 시멘트 매트릭스 기반의 압저항 센서들의 실시예들의 압저항 민감도 측정 시험을 통해 최적의 탄소나노재료 혼합비율을 획득하는 과정에 대해 설명한다.
- [0027] 도 4에 도시된 것과 같이, 상술한 과정을 통해 만들어진 시멘트 매트릭스 기반 압저항 센서(1)에 구리 전극(2)을 삽입하고 이를 저항 측정을 위한 디지털 멀티미터(3)에 전기적으로 연결한 다음, 상기 압저항 센서(1)에 0~25kN의 압력을 가하면서 저항 변화를 시험하였다.
- [0028] 아래의 표 1은 탄소나노재료로서 다중벽 탄소나노튜브(MWNT)를 사용하고, 다중벽 탄소나노튜브의 함량비를 달리하여 제조된 시멘트 매트릭스 기반의 압저항 센서들의 실시예들을 나타낸다. 물과 보통포틀랜드 시멘트, 나일론 섬유, 초유동화제의 양과, 소니케이션의 조건은 모든 실시예에서 동일하고, 분산제로는 Polysodium4-styrenesulfonate(PSS)를 사용하였다.

표 1

	탄소나노튜브(MWNT)	다른 혼합재료
실시예 1	0	
실시예 2	0.3	물 : 40
실시예 3	0.4	보통 포틀랜드 시멘트 : 100
실시예 4	0.5	나일론섬유 : 0.2
실시예 5	0.6	초유동화제 : 1.6
실시예 6	1.0	

- [0030] 상기 실시예 1~6을 이용하여 압저항 민감도 측정시험을 수행한 결과, 도 5에 도시된 그래프에서 확인할 수 있는 것과 같이 탄소나노튜브의 함량비가 0.3중량%인 경우(실시예 2)에 탄소나노튜브가 전혀 함유되지 않은 경우(실시예 1)에 비하여 전기전도도가 약간 상승한다. 그리고, 함량비가 높아질수록 전기전도도가 급격히 상승하다가 0.6 중량%(실시예 5)를 초과하게 되면 더 이상 전기전도도가 증가하지 않는 상태에 이르게 됨을 알 수 있다.
- [0031] 따라서, 탄소나노튜브의 함량은 0.3~0.6 중량%인 것이 바람직함을 알 수 있다.
- [0032] 또한 도 6에 도시된 전기저항 시험을 통해 알 수 있는 것과 같이, 탄소나노튜브의 함량비가 0.4중량%인 경우(실시예 3)에는 저항변화가 45~60%에 이르렀으나, 탄소나노튜브의 함량비가 0.5중량%인 경우(실시예 4)에는 저항변화가 25~30% 정도인 것으로 나타났다. 따라서, 탄소나노튜브의 함량비가 0.4중량%일 경우 가장 압저항 센서로서 가장 바람직한 전기적 특성을 갖는 것을 확인할 수 있다. 위 결과에서 실시예 4가 실시예 3보다 저항 변화가 작은 이유는 실시예 4의 탄소나노튜브 분산체들이 이미 충분히 분포되어 있어 분산체들 사이의 간격이 좁아 시멘트 매트릭스 기반 압저항 센서의 초기 저항이 낮기 때문이다. 이에 따라 압축력을 가하더라도 상대적으로 적은 양으로 저항이 줄어들게 된다.
- [0033] 그리고 도 7에 도시된 것과 같이 기존의 실리카폼을 이용하여 탄소나노튜브를 분산하는 경우(등록특허 제10-1284737호)에는 0~25kN의 하중을 받을 때 25~30%의 압저항 변화를 보였으나, 본 발명의 압저항 센서(실시예 3 및 4)에서는 압저항 변화가 50~60%로 증가함을 확인할 수 있었다.
- [0034] 상술한 것과 같이 본 발명에 따르면, 탄소나노재료를 소니케이션을 이용하여 분산시키게 되므로 기존의 실리카폼을 이용하는 방법에 비하여 높은 분산성을 얻을 수 있고, 이에 따라 기존보다 높은 저항 변화율을 얻을 수 있

다.

[0035]

이상에서 본 발명은 실시예를 참조하여 상세히 설명되었으나, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기에서 설명된 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 여러 가지 치환, 부가 및 변형이 가능할 것임은 당연하며, 이와 같은 변형된 실시 형태들 역시 아래에 첨부한 특허청구범위에 의하여 정하여지는 본 발명의 보호 범위에 속하는 것으로 이해되어야 할 것이다.

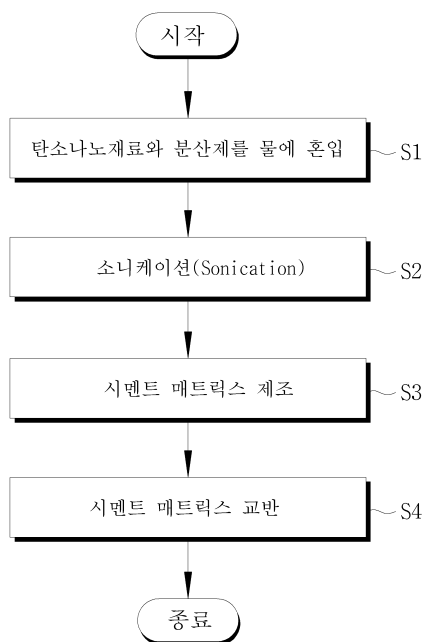
부호의 설명

[0036]

- 1 : 압저항 센서
- 2 : 구리 전극
- 3 : 디지털 멀티미터

도면

도면1



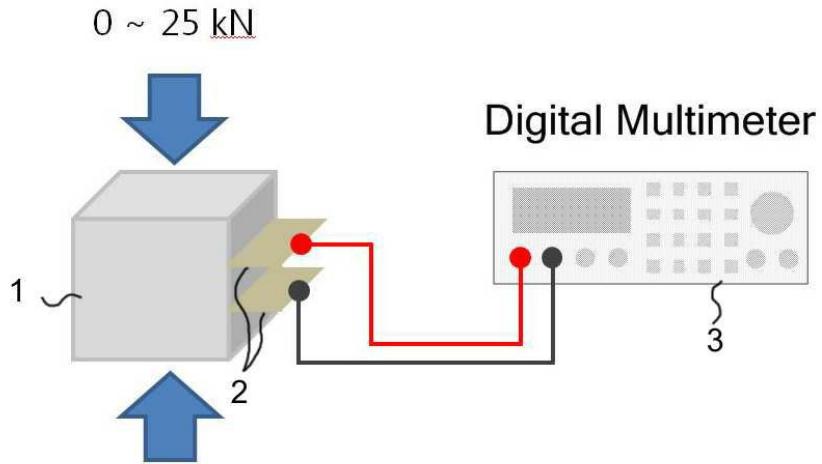
도면2



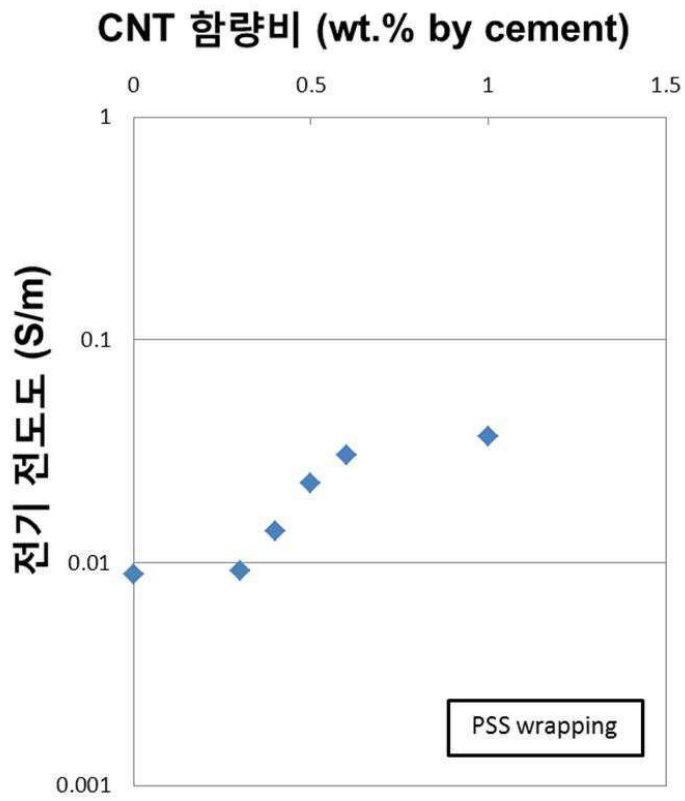
도면3



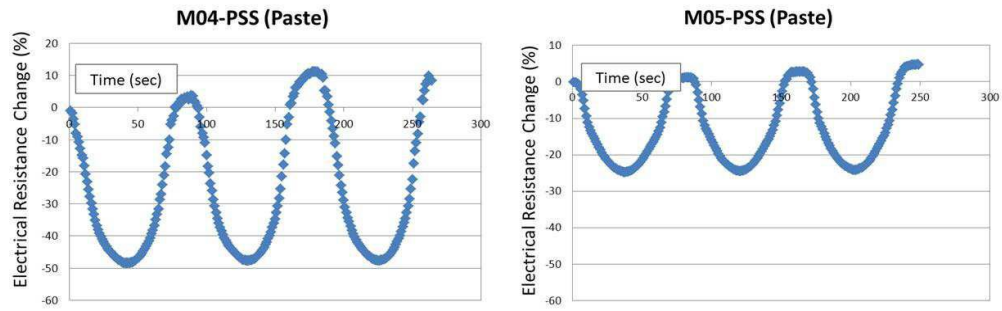
도면4



도면5



도면6



도면7

