잠열재를 사용한 결합재의 수화발열 특성에 관한 실험적 연구

Experimental Study on the Generation of Hydration Heat of Binder using Latent Heat Material

김용로* 김도수** 길배수*** 김옥종**** 이도범*****
Kim, Yong-Ro Kim, Do-Su Khil, Bae-Su Kim, Ook-Jong Lee, Do-Bum

Abstract

It is necessary to develop a new technology for effectively controlling thermal crack caused hydration heat according to the increasing construction of large size massive concrete structures such as mat foundation of high-rise building. Therefore, to develop a new technology for reducing hydration heat of large size massive concrete in this study, it was investigated hydration heat generation properties of binder using latent heat materials.

As a test result, it was confirmed that latent heat materials were advanced on the reduction of hydration heat and control of thermal crack. It is expected to be applied as the excellent technology on the management of hydration heat and thermal crack in large size massive concrete structures.

키 워 드 : 잠열재, 단열온도상승시험, 결합재, 수화열
Keywords : Latent heat material, Adiabatic temperature rise test, Binder, Hydration heat

1. 서 론

콘크리트구조물의 고층화 및 대형화에 따라 수화열 제어가 필수적인 대형 매스콘크리트의 적용 사례가 증가되고 있는 추세이다.

이와 같은 배경에서 수화열에 의한 온도균열을 억제하기 위하여 재료, 시공, 설계 등의 측면에서 다양한 기술이 개발되어 적용되고 있으며, 최근에는 일본 등의 선진외국을 중심으로 하여 캡슐형 수화열 저감재 등에 의해 기존의 수화열 저감기술을 개선하고자 하는 기술개발이 추진되고 있는 상황이다.[1,2,3]

그러나 이와 같은 기술은 온도균열 억제 성능은 기존 기술에 비해 우수한 것으로 알려져 있으나, 캡슐의 제조에 고도 기술이 필요하며, 레미콘 제조시 생산성 등에 의문이 제기되고 있는 실정이다.

이에 본 연구에서는 일정한 온도에서 상전이(相轉移)를 일으키며, 온도를 흡배출하는 기능을 가진 잠열재를 사용한 결합재의 수화발열 특성을 검토하여 기존의 재료적인 수화열 저감기술의 성능을 개선할 수 있는 새로운 방안으로 활용하기 위한 기초자료로서 제시하고자 한다.

* 대림산업(주) 건축연구지원팀 선임연구원, 공학박사, 정회원
** (주)트라이포드 총괄이사, 공학박사
*** (주)트라이포드 대표이사, 공학박사, 정회원
**** 대림산업(주) 건축연구지원팀 책임연구원, 공학박사, 정회원
***** 대림산업(주) 건축연구지원팀 팀장, 공학박사, 정회원

2. 잠열재에 관한 이론적 고찰

2.1 잠열재의 개요

잠열재는 어떤 물질이 고체↔액체, 또는 액체↔기체로 상전이 되면서 열을 흡수하거나 방출하는 "잠열" 특성을 활용하는 재료를 말하며, 상전이물질(Phase Change Material)이라고도 한다.[4,5,6]

잠열재의 용해열은 물질의 고유 특성이며, 물질에 따라서 상전이 온도와 용해열이 다르므로, 사용 목적에 따라 적절한 잠열재를 활용한다면 상당히 다양한 분야에서 유효할 것으로 기대된다.

일례로 건축분야에서는 보일러, 경량벽체 등의 냉난방시스템에 이미 활용되고 있는 사례가 있으며, 첨단산업, 의류산업 및 에너지 분야 등에서 주로 활용되고 있다.

2.2 잠열재의 종류

잠열재는 크게 유기계와 무기계로 구분할 수 있으며, 유기계의 경우 대체적으로 밀도가 낮고, 잠열량이 작은 반면 무기계에 비해 부피팽창이 작은 장점이 있다. 또한, 무기계의 경우 유기계에 비해 밀도가 높고, 값이 저렴하며 잠열량이 높은 특징이 있다. 대표적인 잠열재를 정리하면 표 1과 같다.[4,5]

표 1. 대표적인 잠열재의 종류 및 물성

구 분		물 질 명	상전이 온도 (℃)	잠열량 (J/g)
유기계	파라핀계	$C_{30}H_{62}$	65.4	251
		$C_{26}H_{54}$	56.3	162
		$C_{22}H_{46}$	44.0	157
		$C_{19}H_{40}$	32.1	171
		$C_{16}H_{34}$	18.2	229
		$C_{12}H_{26}$	-9.6	210
	비 파라핀계	Pentaerythritol	188.0	285
		Acetamide	82.3	214
		스테아린산	71.0	203
		왁스	64.0	174
		시안 아미드	44.0	208
		에틸렌디아민	11.1	375
무기계		$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	118.0	172
		$Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$	88.0	343
		$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$	78.0	266
		$NaCH_2S_2O_2 \cdot 5H_2O$	58.0	264
		$Na2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	48.0	197
		$CaBr_2 \cdot 6H_2O$	38.2	115
		$Zn(NO3)_2 \cdot 6H_2O$	36.0	147
		$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	35.0	281
		$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	32.4	251
		$LiNO_2 \cdot 3H_2O$	30.0	255
		$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	29.9	192

3. 실험계획 및 방법

3.1 실험계획

본 연구에서는 표 1에 나타낸 다양한 잠열재 중 아래와 같은 선정요건을 통하여 잠열재 종류를 선정하였다.

잠열재 선정 요건

① 수화반응을 저해하지 않고, 콘크리트와 용이하게 거동할 수 있는 무기계 잠열성분
② 상변화에 따른 화학적 잠열량이 높은 잠열성분
③ 콘크리트 제성능 저하를 유발하지 않는 잠열성분
④ 수급이 용이하고, 경제성이 우수한 잠열성분

표 2. 실험계획

시리즈	시험 요인	시험 수준	평가 항목
I	잠열재 종류별 미소수화열	잠열재 7종류	미소수화열
II	잠열재 종류별 수화발열 특성	잠열재 3종류	간이단열온도시험
III	잠열재 종류별 열안정성	잠열재 2종류	가열시험
IV	잠열재 첨가율에 따른 수화발열 특성	C×0.5~3.5%	간이단열온도시험
V	잠열재 첨가에 따른 압축강도 특성	잠열재 첨가 유무	압축강도

상기와 같은 요건에 의해 선정된 잠열재를 사용한 콘크리트의 수화발열 특성 평가를 위한 실험계획은 표 2에서 보는 바와 같이 구성하였다.

시리즈 I 에서는 수화열 저감 성능이 우수한 잠열재를 선정하기 위하여 상기 선정 요건을 고려하여 잠열재 종류를 7수준으로 설정한 후, 미소수화열 평가에 의해 적절한 잠열재를 선정하고자 하였다.

또한, 시리즈 II 에서는 미소수화열 평가를 통해 검토된 잠열재 중 성능이 양호하였던 물질로 3수준을 설정한 후, 잠열재를 첨가한 결합재를 사용한 모르타르의 수화발열 특성을 평가하였다.

시리즈 III에서는 잠열재의 저장시 열안정성을 검토하기 위하여 시리즈 II 에서 검토된 잠열재 중 상전이온도를 저온형과 고온형으로 구분하여 시멘트와 잠열재를 혼합한 후 가열시험을 실시하였다.

또한, 시리즈IV에서는 시리즈 I ~ III을 통해 선정된 잠열재의 첨가율에 따른 모르타르의 수화발열 특성을 검토하였으며, 시리즈 V 에서는 잠열재 첨가에 따른 압축강도 발현 특성을 평가하였다.

3.2 사용재료 및 배합

본 연구에 사용한 재료로서 시멘트의 경우 밀도 3.15g/㎤, 분말도 3,215㎠/g의 1종 보통포틀랜드시멘트를 사용하였으며, 잔골재는 흡수율 1.24%, 표건밀도 2.61g/㎤의 바다모래를 사용하였다.

또한, 본 연구에서 적용한 배합으로서는 시리즈 I 에서 미소수화열 평가를 위해 적용한 시멘트페이스트의 물결합재비는 40%로 설정하였으며, 시리즈 II, IV, V 의 모르타르는 물결합재비 35%, 결합재 : 모래 = 1 : 2.45 의 배합을 적용하였다.

3.3 시험방법

시리즈 I 에서의 잠열재 종류에 따른 미소수화열 평가는 미소수화열량계(Conduction calorimeter)를 사용하여 평가하였으며, 시리즈 II, IV에서의 간이단열온도상승시험은 사진 1에 나타낸 바와 같이 내경이 100×100×100mm가 되도록 두께 50mm의 단열재로 제작한 박스를 활용하여 수화발열 특성을 평가하고자 하였다.

또한, 잠열재를 첨가한 결합재의 열안정성 평가는 사진 2에 나타낸 가열장치를 이용하여 온도가 상승함에 따른 결합재의 상변화를 검토하였으며, 시리즈 V 에서의 모르타르 압축강도 시험은 KS L 5105에 준하여 평가하였다.

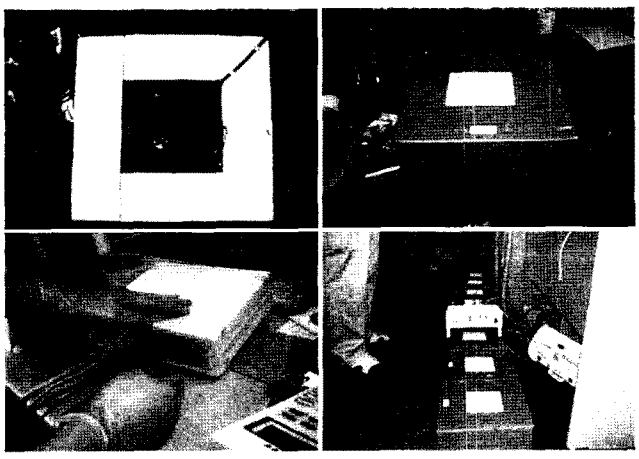


사진 1. 간이단열온도상승시험 장면

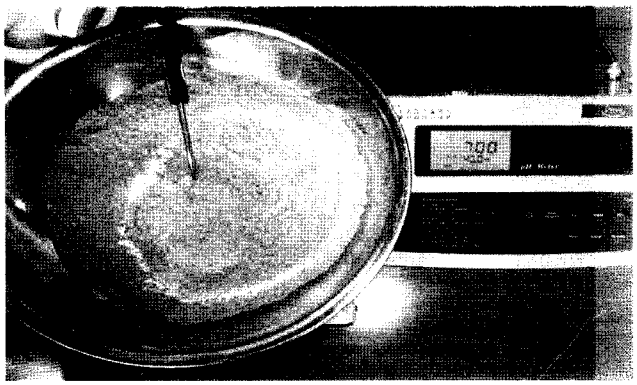


사진 2. 잠열재를 첨가한 결합재의 가열시험 장면

4. 실험결과 검토 및 분석

4.1 잠열재 종류에 따른 미소수화열

표 3은 잠열재 종류에 따른 미소수화열 검토를 위한 잠열재의 종류 및 물성을 나타낸 것이며, 그림 1은 잠열재 종류에 따른 미소수화열 측정 결과를 나타낸 것으로서 물결합재비 40%에서 시멘트량에 대한 중량비로 잠열재를 5.0% 첨가한 결과, LHM-1 및 LHM-4를 제외하면 잠열재의 첨가에 의해 1종 보통포틀랜드시멘트만을 사용한 OPC에 비해 수화열이 저감되는 것으로 나타났다.

표 3. 미소수화열 평가에 적용된 잠열재 종류별 물성

기 호	물 질 명	상전이 온도 (℃)	잠열량 (J/g)
LHM-1	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	32.4	251
LHM-2	$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	35.0	281
LHM-3	$Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$	88.0	343
LHM-4	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	48.0	197
LHM-5	$CaBr_2 \cdot 6H_2O$	38.2	115
LHM-6	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	47.0	201
LHM-7	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	36.0	147

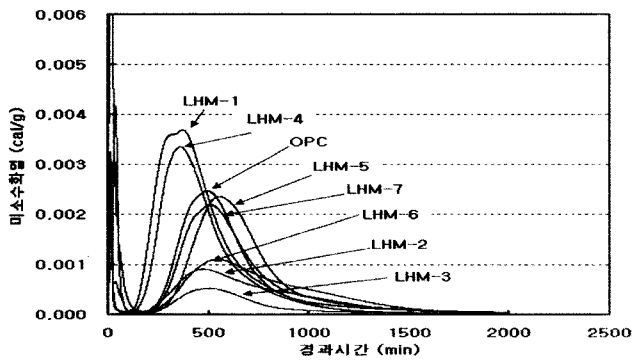


그림 1. 잠열재 종류에 따른 미소수화열

또한, 잠열재 종류에 따른 미소수화열 검토 결과, 상전이온도에 따른 미소수화열에는 유의할만한 경향이 보이고 있지 않으나, 잠열량에 따른 미소수화열의 경우 잠열량이 높을수록 미소수화열이 작게 되는 경향이 나타났다.

그러나 잠열재 LHM-1과 LHM-4의 경우 상대적으로 잠열량은 높지만, 화학성분 중 SO_4^{2-} 및 S_2O_3의 작용에 의해 시멘트의 수화반응이 촉진되어 수화열 저감효과가 나타나지 않은 것으로 판단된다.

이에 시멘트의 수화열을 저감시키기 위한 방안으로 잠열재를 적용하기 위해서는 수화열 제어를 위한 적절한 상전이온도뿐만 아니라 잠열량이 높은 잠열재를 적용하고, 시멘트의 수화반응을 촉진시킬 수 있는 화학성분을 포함하지 않은 잠열재를 활용하는 것이 수화열 저감 기술로의 적용성이 있는 것을 확인할 수 있었다.

한편, 미소수화열 검토 결과, 7종류의 잠열재 중 LHM-2, LHM-3 및 LHM-6의 경우 OPC에 비교하여 미소수화열이 50% 이하인 것으로 나타나 시멘트의 수화열 저감 기술로 적용할 수 있는 재료인 것이 확인되었다.

표 4. 잠열재 종류에 따른 간이 단열온도상승시험 결과

구 분	최고온도 (℃)	저감온도 (℃)	최고온도 도달시간	지연시간
OPC	85.9	-	20시간 30분	-
LHM-2	78.6	7.3	22시간 50분	2시간 20분
LHM-3	71.1	14.8	24시간 20분	3시간 50분
LHM-6	84.0	1.9	21시간 10분	40분

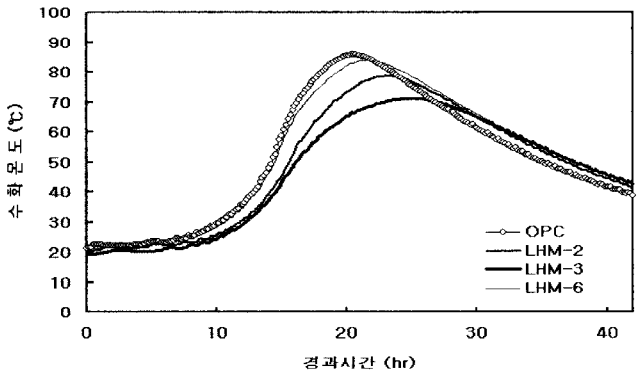


그림 2. 잠열재 종류에 따른 간이 단열온도 시험 결과

4.2 잠열재 종류에 따른 간이 단열온도상승시험

표 4 및 그림 2는 잠열재 종류에 따른 시멘트 모르타르의 간이 단열온도상승시험 결과를 나타낸 것으로서 물결합재비 35%에서 시멘트량에 대한 중량비로 잠열재를 3.0% 첨가하여 수화온도를 평가한 결과, 최고 수화온도의 경우 OPC는 85.9℃, LHM-2는 78.6℃, LHM-3은 71.1℃, LHM-6은 84.0℃로 나타나 잠열재의 첨가에 의한 최고 수화온도 저감 효과를 확인할 수 있었다.

잠열재 종류에 따른 수화열 저감 성능은 미소수화열 평가 결과와 유사하게 잠열량이 높은 잠열재를 첨가한 시멘트 모르타르의 수화열이 낮게 나타났으며, 수화열 저감 성능이 가장 우수한 LHM-3의 경우 OPC에 비해 수화온도가 14.8℃ 저감되는 것으로 나타났다.

한편, 잠열재 종류에 따른 최고 수화온도 도달시간의 경우 잠열재를 첨가한 시멘트 모르타르가 OPC에 비해 최고 수화온도 도달시간이 다소 지연되는 것으로 나타났으며, 수화온도 저감 성능이 우수한 잠열재일수록 최고 수화온도 도달시간이 지연되는 경향이 나타났다.

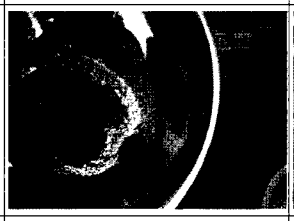
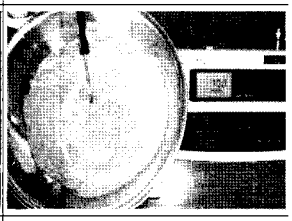
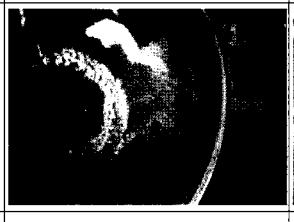
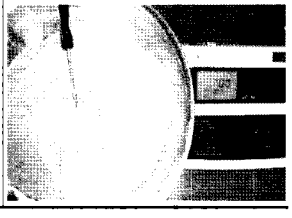
4.3 잠열재 종류에 따른 열안정성

본 연구에서는 콘크리트의 수화열 저감을 위한 새로운 기술로서 잠열재를 콘크리트의 결합재로 적용하는 방안을 검토하고자 하였으며, 레미콘 공장에서의 생산성을 고려하여 시멘트 제조시 사전에 잠열재를 혼합하는 프리믹스 형태로의 사용방법을 적용하고자 하였다.

이와 같은 방식의 적용을 위한 전제 조건으로서는 프리믹스 작업 또는 레미콘 공장의 사일로에 저장시 외부 열에 의한 재료의 변형이 발생하지 않는 열안정성이 중요하며, 이를 위하여 본 시리즈 Ⅲ에서는 시리즈 Ⅰ, Ⅱ를 통해 검토된 잠열재 중 성능이 우수하였던 LHM-2 및 LHM-3를 시멘트와 혼합한 후, 가열하여 열안정성을 평가하였다.

표 5는 잠열재 종류별 가열시험에 의한 열안정성 평가 장면을 나타낸 것으로서 잠열재 종류에 관계없이 25℃의 상온에서는 시멘트와 잠열재를 혼합한 결합재에서 재료의 변형이 발생하지 않았으나, 상전이온도가 35.0℃인 LHM-2의 경우 온도 55.0℃ 조건에서 결합재의 뭉침 현상이 발생하였다.

표 5. 잠열재 종류에 따른 열안정성 평가 상황

온도	LHM-2 ($Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$)	LHM-3 ($Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$)
25℃		
55℃		
80℃	-	

그러나 상전이온도 88.0℃인 LHM-3의 경우 가열온도 80.0℃ 조건에서도 결합재의 변형이 발생하지 않고 있어, 프리믹스형 결합재 형태로의 적용을 위해서는 상전이온도가 고온인 잠열재의 적용이 필요한 것으로 판단되었으며, 본 연구에서 검토된 고온형 잠열재 LHM-3($Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$)의 수화열 저감 기술로의 적용성을 확인할 수 있었다.

4.4 잠열재 첨가율에 따른 간이 단열온도상승시험

본 연구의 시리즈 Ⅰ~Ⅲ를 통하여 콘크리트의 수화열 저감 기술로서의 적용성이 우수한 것으로 검토된 잠열재 LHM-3의 첨가율에 따른 간이 단열온도상승시험 결과를 표 6 및 그림 3에 나타냈다.

고온형 잠열재 LHM-3의 첨가율에 따른 간이 단열온도상승시험 결과 잠열재의 첨가율이 증가할수록 콘크리트의 수화열이 감소되는 경향이 나타났으며, 최고온도 도달시간도 지연되는 것으로 나타났다.

고온형 잠열재 첨가율에 따른 저감온도의 경우 잠열재 첨가율 1.5% 이상에서 수화열 저감 효과가 크게 나타났으며, 특히 첨가율 3.0% 및 3.5%에서는 잠열재를 첨가하지 않은 OPC에 비해 각각 13.2℃, 20.2℃의 온도저감 효과가 나타나고 있어 고온형 잠열재 첨가율 3.0% 이상에서 대폭적인 수화열 저감 효과가 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

한편, 잠열재 첨가율에 따른 최고온도 도달시간의 경우에 있어서도 첨가율 3.0% 이상에서는 도달시간이 OPC에 비해 크게 지연되는 것으로 나타났으며, 특히 첨가율 3.5%의 경우 OPC에 비해 최고온도 도달시간이 7시간 30분 지연되는 것으로 나타나, 본 연구에서 검토된 고온형 잠열재를 수화열 저감기술로 적용시 수화열 저감 효과 및 지연시간 등을 종합적으로 고려할 경우 기존의 재료적인 수화열 저감기술의 성능을 개선할 수 있는 기술로서의 활용이 기대된다.

표 6. 잠열재 첨가율에 따른 간이 단열온도상승시험 결과

구 분	최고온도 (℃)	저감온도 (℃)	최고온도 도달시간	지연시간
OPC	67.8	-	29시간 10분	-
SH1.0	63.6	4.2	31시간 10분	2시간 00분
SH1.5	59.6	8.2	32시간 30분	3시간 20분
SH2.0	58.6	9.2	31시간 20분	2시간 10분
SH2.5	58.6	9.2	32시간 10분	3시간 00분
SH3.0	54.6	13.2	33시간 40분	4시간 30분
SH3.5	47.6	20.2	36시간 40분	7시간 30분

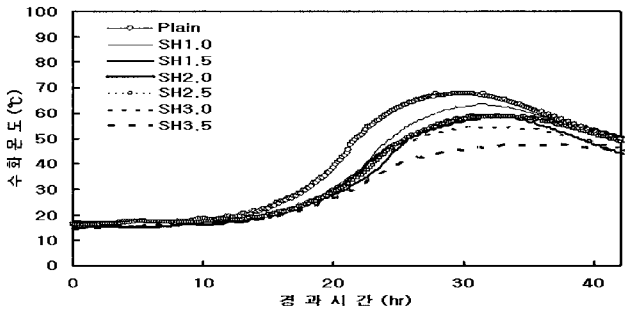


그림 3. 잠열재 첨가율에 따른 간이 단열온도 시험 결과

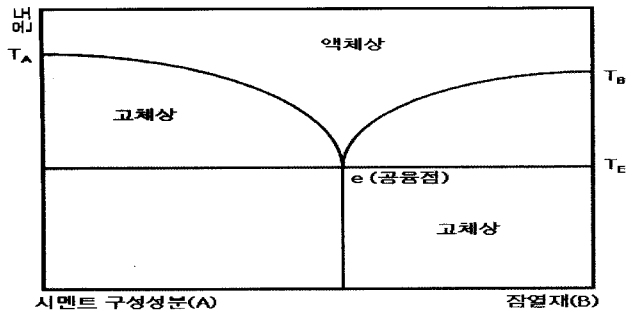


그림 4. 상전이온도 이하의 반응 개념 (공융점 효과)

한편, 고온형 잠열재 LHM-3의 경우 상전이온도가 88.0℃ 임에도 불구하고 상전이온도 이하에서 수화열 저감 효과가 나타나는 것은 그림 4에 나타낸 바와 같이 시멘트 구성성분과 고온형 잠열재가 각각 공융점보다 높은 용융온도에서 2 성분이 공융점을 형성하면 각각의 용융온도보다 낮은 공융온도에서 용융되면서 일정한 조성의 액체상태로 전이되는 공융점 효과에 기인한 것으로 사료된다.

4.5 잠열재 첨가에 따른 압축강도

그림 5는 고온형 잠열재 LHM-3를 첨가하지 않은 OPC 시험체와 3.0% 첨가한 시험체의 재령 7일 및 28일 압축강도를 나타낸 것이다.

본 연구에서 검토된 고온형 잠열재를 3.0% 첨가한 경우 잠열재를 첨가하지 않은 OPC에 비해 재령에 관계없이 압축강도는 약 4% 정도 저하하는 것으로 나타났다.

압축강도 평가 결과 고온열 잠열재의 첨가에 의해 강도가 다소 저하하는 것으로 나타났으나, 이는 단위수량의 저감 등과 같은 콘크리트 배합의 조정에 의해 대응 가능한 수준이며, 콘크리트 수화열 저감 기술로서 잠열재의 적용에 있어서 크게 영향을 미치는 요인은 아닐 것으로 판단된다.

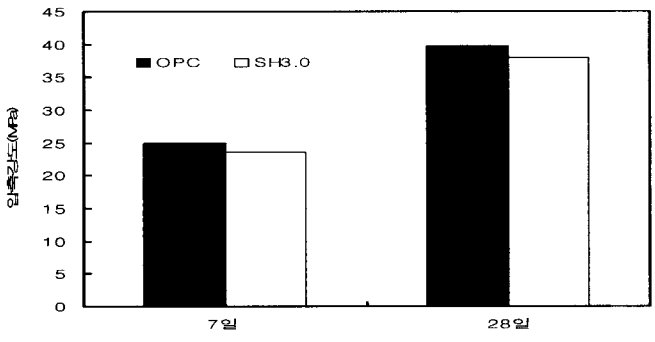


그림 5. 잠열재 첨가에 따른 압축강도 시험 결과

5. 결 론

기존의 재료적인 수화열 저감기술의 성능을 개선할 수 있는 새로운 방안으로서 일정한 온도에서 상전이를 일으키며, 온도를 흡배출하는 기능을 가진 잠열재를 사용한 결합재의 수화발열 특성을 검토한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 다양한 상전이온도의 무기계 잠열재를 선정하여, 잠열재 종류에 따른 간이 단열온도상승시험을 실시한 결과 상전이온도에 관계없이 잠열량이 큰 잠열재의 수화열 저감 성능이 우수한 것을 확인할 수 있었다.
2) 잠열량이 높은 잠열재에 있어서 화학성분이 시멘트와의 수화반응을 촉진시키는 성분으로 구성된 잠열재의 경우 수화열 저감 성능이 나타나지 않고, 오히려 수화열이 증가되는 것으로 나타났다.
3) 잠열재의 열안정성 검토 결과, 상전이온도가 낮은 잠열재의 경우 55℃ 이하에서 뭉침 현상이 발생하는 것으로 나타나 시멘트계 결합재의 생산 및 저장 방식을 고려할 경우 결합재 형태로의 적용은 곤란한 것으로 확인되었다.
4) 수화열 저감 성능 및 열안정성이 우수한 고온형 잠열재의 첨가율에 따른 간이 단열온도상승시험 결과, 첨가율 1.5% 이상에서 수화열 저감 효과가 크게 나타났으며, 첨가율 3.0% 이상에서 대폭적인 수화열 저감 효과가 나타나는 것을 확인할 수 있었다.
5) 고온형 잠열재의 첨가에 의해 압축강도는 약 4% 정도 저하되는 것으로 나타났으나, 이는 콘크리트 배합의 조정에 의해 대응 가능한 수준이며, 콘크리트 수화열 저감 기술로서 잠열재의 적용에 있어서 크게 영향을 미치는 요인은 아닐 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. 권기현 외, 열저장 물질로써 잠열재의 제조 및 특성 연구, 바이오시스템공학, 제31권 제3호, pp.168~174, 2006.6
2. 김도수 외, 화학적 잠열소재(PCM)가 첨가된 시멘트 및 몰탈의 수화열 저감효과에 대한 실험적 연구, 한국세라믹학회 춘계학술발표회 논문집, 2006.5
3. 김용로 외, 잠열성 무기화합물이 첨가된 시멘트 페이스트의 수화온도 평가, 한국세라믹학회 추계학술발표회 논문집, 2006.10
4. 대림산업(주), 제룡건설(주), (주)트라이포드, 고강도매스콘크리트의 수화열 및 온도균열 저감 시스템 개발, 2006년도 협동연구보고서, 2006.12
5. 매스콘크리트구조물에서의 수화열 저감기법에 관한 연구, 건설교통부 연구개발사업 최종보고서, 1998.1
6. 日本建築學會, マスコンクリートにおける技術の現狀, 2001.6

(접수 2009. 4. 14, 심사 2009. 5. 29, 게재확정 2009. 6. 5)