

알루미나 시멘트에 기반한 복합재료의 열역학적 특성

Thermal and Mechanical Properties of Alumina Cementitious Composite Materials

양인환^{1*} · 이정환² · 최영철³

In-Hwan Yang^{1*} · Jung-Hwan Lee² · Young-Cheol Choi³

(Received August 18, 2015 / Revised August 25, 2015 / Accepted August 25, 2015)

The mechanical and thermal properties of high temperature aluminate cementitious thermal storage materials were investigated in this paper. Alumina cement was used as basic binder and the effect of the replacement of fly ash, silica fume, calcium sulfo-aluminate and graphite for alumina cement was investigated. Experiments were performed to measure mechanical properties including compressive strength before and after thermal cycling, and split tensile strength, and to measure thermal properties including thermal conductivity and specific heat. Test results show that the residual compressive strengths of mixtures with alumina cement only, or alumina cement and silica fume were greater than those of the others. Additionally, the specific heat of mixture with graphite was largest in all the mixtures used in the study. The results of this study could be used to provide realistic information for material properties in thermal energy storage concrete in the future.

키워드 : 알루미나 시멘트, 축열, 잔류압축강도, 열전도율, 비열

Keywords : Alumina cement, Thermal energy storage, Residual compressive strength, Thermal conductivity, Specific heat

1. 서론

화석연료를 대신하는 다양한 대체에너지를 이용한 발전시스템의 개발이 이루어지고 있으며, 해외에서는 태양열을 이용한 대규모 발전시스템의 기술개발이 증가하고 있다. 태양열 발전시스템은 태양열을 모으는 집열장치, 집열장치로부터 전달된 태양열을 저장하는 축열장치 및 열에너지를 이용하여 전기를 생산하는 발전장치로 구성된다(Laing et al, 2006; Laing et al, 2010). 태양열은 흐린 날씨가 밤에 발전을 제한받기 때문에 태양열 발전소시스템 구축을 위해서는 낮에 집열된 태양열을 저장하는 축열장치의 구성이 필수적이다.

태양열발전을 위해서는 400°C 이상의 고온에서 태양열 축열이 필요하며, 대표적인 기존의 축열시스템은 두 개의 용융염 탱크를 이용하는 기법이다(Faas 1983). 두 개의 탱크는 고온의 용융염 탱크(hot molten salt tank)와 저온의 용융염 탱크(cold molten salt tank)로 구성된다. 그러나, 두 개의 용융염 탱크를 이용한 축열기법은 용융염 탱크 운영에 따른 높은 비용과 탱크로부터 용융염 누출 시에 환경문제를 야기할 수 있다(Skinner et al, 2011; Strasser and Selvam 2014).

최근에는 기존의 용융염 탱크 축열기법의 한계점을 극복하기 위하여 고체를 축열 매체로 이용하는 기법이 제시되었다(John and Selvam 2013). 고체의 축열매체 중에서 특히 콘크리트를 적용한 축열시스템에 관한 연구가 주목받고 있다. 콘크리트를 고온의 축열매체로 사용할 때 콘크리트는 400°C 이상의 고온 조건에 노출된다. 또한, 콘크리트는 축열과정(charging)과 방열과정(discharging)을 반복하므로 열사이클(thermal cycling)을 받는 환경에 놓이게 된다(Laing et al, 2008; Laing et al, 2012). 콘크리트를 축열매체로 사용하기 위해서는 열사이클 조건을 고려한 콘크리트의 역학적

특성을 연구하는 것이 필요하다. 본 연구에서는 알루미나 시멘트 복합재료를 축열매체로 사용하여 고온 축열 및 방열 특성을 평가하고, 축열 및 방열 후의 잔류압축강도, 열전도율, 비열 특성을 측정하여 알루미나 시멘트 복합재료의 열역학적 특성을 평가하고자 한다.

* Corresponding author E-mail: ihyang@kunsan.ac.kr

¹군산대학교 토목공학과 교수 (Department of Civil Engineering, Kunsan National University, Professor, Kunsan, 54150, Korea)

²군산대학교 토목공학과 대학원생 (Department of Civil Engineering, Kunsan National University, Graduate Student, Kunsan, 54150, Korea)

³한국건설생활환경시험연구원 책임연구원 (Korea Conformity Laboratories, Research Fellow, Seoul, 08503, Korea)

특성과 열적 특성을 파악하는 것이 필요한 실정이다(Kodur and Sultan 2003; Bentz et al. 2010).

따라서, 이 연구에서는 알루미나 시멘트를 활용한 복합재료의 고온 조건에서의 물성을 파악하였다. 알루미나 시멘트를 기본 바인더로 하여 플라이애시, 실리카푼, CSA (calcium sulfo-aluminate) 및 그래파이트의 치환에 따른 고온에서의 물성을 파악하였다. 복합재료의 역학적 특성으로서 열사이클 적용전과 후의 압축강도 및 인장강도 특성을 조사하였으며, 열적 특성으로서 비열과 열전도율을 파악하였다.

2. 복합재료 배합

2.1 재료 특성

이 연구에서는 알루미나 시멘트를 기반으로 하는 복합재료의 역학적 특성과 열적 특성을 파악하기 위해 알루미나 시멘트, 플라



Fig. 1. Binders used for the mixtures



Fig. 2. Polypropylene fibers

Table 1. Chemical composition (%)

Chemicals	Binders					
	Alumina Cement	Fly ash	Silica fume	Graphite	CSA	Slag
Na ₂ O	0.28	1.56	0.70	0.21	0.09	0.36
MgO	0.35	1.67	1.26	0.13	1.87	4.59
Al ₂ O ₃	70.40	21.80	0.66	0.84	18.77	19.69
SiO ₂	6.10	48.30	90.84	7.87	2.68	42.33
SO ₃	0.22	0.20	1.11	2.04	37.14	3.34
K ₂ O	0.26	1.45	1.48	0.04	0.07	0.38
CaO	20.52	3.10	0.41	2.09	37.53	27.07
TiO ₂	0.50	-	-	13.05	0.04	0.18
Fe ₂ O ₃	0.13	6.62	0.20	14.23	0.12	0.09
P ₂ O ₄	0.09	-	0.07	0.09	0.05	0.03
MnO	0.01	-	0.04	-	0.01	0.04
L.O.I	0.85	2.10	2.94	59.22	1.23	1.55
Total	99.71	98.39	99.72	99.82	99.59	99.66

이애시, 실리카푼, 슬래그, 그래파이트 및 CSA (calcium sulfo-aluminate) 를 바인더로 사용하였다. 실험에 사용된 바인더에 대한 화학성분을 XRF 기기를 이용하여 분석하였으며, 분석결과를 Table 1에 나타내었다.

2.2 배합설계

배합별 단위체적당 배합표를 Table 2에 나타내었다. 알루미나 시멘트를 기본 바인더로 사용하였다(B1). 알루미나 시멘트의 일부분을 플라이애시로 40% 치환한 배합(B2), 실리카푼으로 10% 치환한 배합(B3) 및 그래파이트로 10%로 치환한 배합(B4)을 고려하였다. 또한, 바인더를 4성분계로 혼합하여 복합 바인더의 영향을 평가하고자 하였다.

물-바인더 비(w/b)는 0.36이고, 바인더-골재 비(b/a)는 0.79 이다. 고온조건에서 콘크리트는 내부 증기압의 증가로 인해 폭발

Table 2. Mix proportions

Batch	Unit contents (kg/m ³)									
	w/b	Water	Cement	Fly ash	Slag	Silica fume	CSA	Graphite	Fine agg.	PP fiber
B1	0.36	288	800	-	-	-	-	-	1005	2.0
B2	0.36	288	480	320	-	-	-	-	1005	2.0
B3	0.36	288	720	-	-	80	-	-	1005	2.0
B4	0.36	288	720	-	-	-	-	80	1005	2.0
B5	0.36	288	480	160	-	-	80	80	1005	2.0
B6	0.36	288	400	-	240	-	80	80	1005	2.0

Table 3. Test results

Batch	Compressive strength (MPa)			Tensile strength (MPa)	Thermal conductivity (W/mK)	Specific heat (J/gK)
	Before thermal cycling	After thermal cycling	Retaining ratio (%)			
B1	19.8	12.9	65.0	2.5	1.137	1.48
B2	23.6	10.3	43.8	2.1	1.154	1.44
B3	18.7	12.8	68.6	2.9	1.201	1.46
B4	19.4	9.6	49.7	2.4	1.613	1.40
B5	17.1	5.6	32.7	1.8	0.886	1.28
B6	25.4	7.4	29.1	1.6	1.336	1.62

현상이 발생할 수 있으며, 폭발을 방지하기 위해 콘크리트에 섬유를 혼입하는 것이 유리하다(Hannant 1998; Suhaendiet 2008; Bilodeau 2004). 고온에서 콘크리트의 폭발을 방지하기 위한 보강 섬유로서 폴리프로필렌(PP)섬유를 혼입하였다. 섬유의 지름은 21 μm, 비중은 0.91, 길이는 12.7mm이다. 또한, PP섬유의 인장강도는 400MPa이다. PP섬유의 단위중량은 2.0kg/m³이며, 이는 바인더 중량의 0.25% 혼입량이다.

2.3 복합재료 제조

복합재료의 제조는 바인더와 잔골재를 섞는 건비빔 단계, 배합수와 혼화제의 액상재료 투입단계, 1차 믹싱, 섬유 투입단계 및 2차 믹싱 단계로 순차적으로 진행하였다.

먼저 시멘트와 잔골재를 섞어 건비빔을 실시한다. 건비빔 후 배합수와 고성능감수제등의 액상 재료를 투입한다. 믹서 내부의 재료들이 배합수와 충분히 혼합되어 재료 유동의 확보여부를 파악한다. 1차 믹싱을 완료하고 PP섬유를 투입한다. 이때, PP섬유는 한꺼번에 투입하지 않고 소량씩 나누어 투입한다. 재활용 섬유투입 완료 후 2차 믹싱을 실시한다.

3. 복합재료 성능평가

3.1 압축강도

복합재료의 압축강도는 길이 50mm의 큐브형 공시체의 압축시험을 수행하여 획득하였다(Fig. 3), Table 3 및 Fig. 4에 압축강도 측정결과를 정리하여 나타내었다.

알루미나 시멘트만 바인더로 사용한 배합의 압축강도는 19.8MPa이다. 알루미나 시멘트를 플라이애시, 실리카퐁 및 그래파이트를 치환한 배합의 압축강도는 각각 23.6, 18.7 및 19.4MPa이다. 또한,

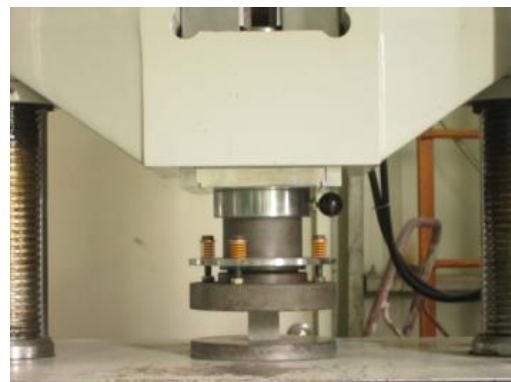


Fig. 3. Compressive strength test setup

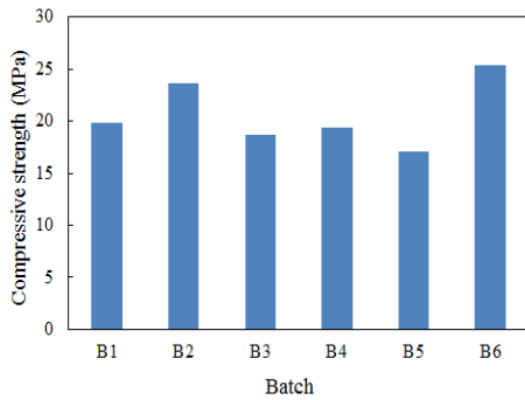


Fig. 4. Test results of compressive strength before thermal cycling

바인더를 4성분계로 혼입한 배합의 압축강도는 각각 17.1 및 35.4 MPa이다. 알루미나 시멘트, 슬래그, CSA 및 그래파이트를 혼입한 배합의 압축강도가 가장 크게 나타난다. 반면에 알루미나 시멘트, 플라이애시, CSA 및 그래파이트를 혼입한 배합의 압축강도가 가장 작게 나타난다.

3.2 잔류압축강도

잔류압축강도는 고온에서의 열사이클에 노출된 후의 콘크리트 압축강도이다. 이에 따라, 고온에서 복합재료의 압축강도 특성을 파악하고자 하였다. 고온에서 열사이클을 수행한 후 복합재료의 압축강도를 측정하였다.

각 배합별로 큐브 시편(50 × 50 × 50mm)을 제작하여 양생하였으며, 양생한 큐브시편에 10회의 열사이클(thermal cycling)을 수행하였다.

태양열 발전소의 집열온도는 400~500℃ 수준이다. 따라서 본 논문에서는 열사이클의 최대온도를 450℃로 설정하였다. 또한, 기존연구결과(John and Selvam 2013)는 콘크리트가 고온에 노출후 3회 사이클까지 압축강도저하가 뚜렷하고, 이후의 압축강도 저하는 미미한 것으로 나타나므로 열사이클 횟수를 10회로 설정하였다.

기본적인 열사이클의 구성은 다음과 같다. 먼저 Fig. 5의 고열 오븐 안에서 큐브 시편을 상온에서부터 3.75℃/min의 가열속도로 최대온도 450℃까지 가열한다. 최대온도에 도달 후, 오븐 온도를 두 시간동안 450℃로 유지한다. 이후 오븐의 온도를 상온으로 서서히 낮추었다. 오븐의 온도를 상온에서 2시간 유지한 후, 다시 최대온도까지 가열하였다. 열사이클 수행동안 측정된 온도이력곡선은 Fig. 6과 같다. 이러한 열 사이클 절차를 10회 수행하였다. 열사이클 수행 후에 콘크리트의 잔류압축강도를 측정하였다.

알루미나 시멘트를 사용한 배합(B1)의 잔류압축강도는 12.9MPa



Fig. 5. Instrumentation of heating

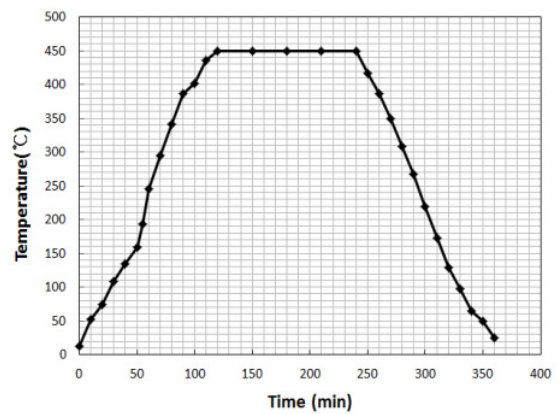


Fig. 6. Temperature history curve

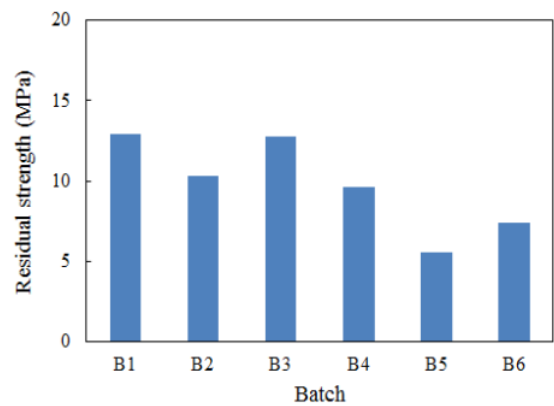


Fig. 7. Test results of compressive strength after thermal cycling

로서 가장 큰 값을 나타낸다. 알루미나 시멘트를 플라이애시로 치환한 배합(B2), 실리카폼으로 치환한 배합(B3) 및 그래파이트로 치환한 배합(B4)의 압축강도는 각각 10.3, 12.8 및 9.6MPa이다. 반면에, 바인더를 4성분계로 혼입한 배합(B5 및 B6)의 잔류 압축강도는 각각 5.6 및 7.4MPa로서 알루미나 시멘트만을 사용하거나 2성

분계 바인더를 적용한 배합의 잔류압축강도 보다 작다. B1 및 B6 배합의 열사이클 작용 전의 압축강도에 대한 잔류압축강도의 비, 즉 잔류압축강도 비는 각각 65% 및 68.6%이다. 반면에, 4성분계 바인더의 배합(B5, B6 배합)의 잔류압축강도비는 각각 32.6% 및 29.1%로서 작다.

3.3 쪼갬인장강도

복합재료의 인장거동 특성을 파악하기 위하여 쪼갬인장강도 실험을 수행하였다. 쪼갬인장강도 시편은 100(지름) × 200(높이)mm 인 원주형 공시체를 이용하였다. 시험은 만능시험기를 사용하여 변위제어방식으로 하중을 재하하였다.

쪼갬인장강도는 식 (1)에 의하여 산정하였다.

$$f_{sp} = \frac{2P}{\pi dL} \quad (1)$$

여기서, P : 시험 하중(N)

d : 원주형 공시체의 직경(mm)

L : 원주형 공시체의 높이(mm)



Fig. 8. Split tensile strength test

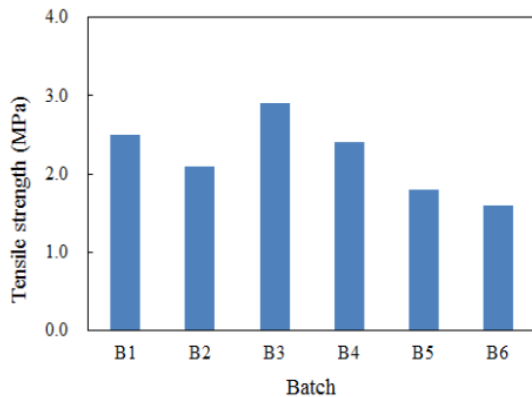


Fig. 9. Test results of split tensile strength

알루미나 시멘트만 적용한 배합(B1)의 인장강도는 2.5MPa이다. 알루미나 시멘트를 플라이애시로 치환한 배합(B2), 실리카폼으로 치환한 배합(B3) 및 그래파이트로 치환한 배합(B4)의 인장강도는 각각 2.1, 2.9 및 2.4MPa이다. 반면에, 바인더를 4성분계로 혼합한 배합(B5와 B6)의 인장강도는 각각 1.8 및 1.6MPa로서 알루미나 시멘트만 사용하거나 2성분계 바인더를 적용한 배합의 인장강도보다 작다.

3.4 열전도율

콘크리트 시편의 열전도율을 측정하기 위하여 TLP 300 장비 (독일 TAURUS Instruments 제품)를 이용하였다(Fig. 10). 크기가 100 × 100 × 20mm인 콘크리트 시편을 제작하였다. 시편의 양면에 열그리스(thermal grease)를 고루 도포하여 열전대와 콘크리트 시편이 일체화 되도록 하였다. 이후 콘크리트 시편을 TLP 300 장비 챔버 안에 넣고 열전도율을 측정하였다.

열전도율 측정결과를 Fig. 11에 나타내었다. 알루미나 시멘트만 사용한 배합(B1), 알루미나 시멘트를 플라이애시로 치환한 배합(B2), 실리카폼으로 치환한 배합(B3)의 열전도율은 각각 1.137,

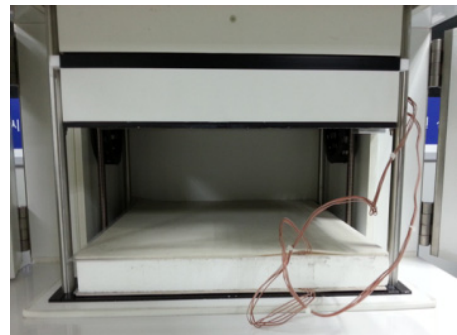


Fig. 10. Instrumentation for measurement of thermal conductivity

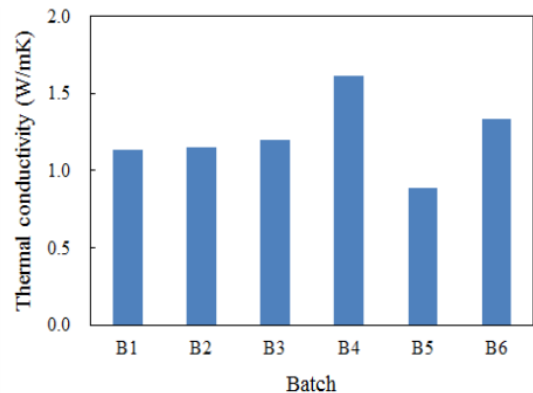


Fig. 11. Test results of thermal conductivity

1,154 및 1,201W/mK로서 서로 뚜렷한 차이를 나타내지 않는다. 플라이애시 또는 실리카폼의 치환은 콘크리트의 열전도율을 감소시키는 것으로 알려져 있으나, 본 실험연구에서는 뚜렷한 감소를 나타내지 않았다(John and Selvam 2013).

반면에, 그래파이트로 치환한 배합(B4)의 열전도율은 1,613W/mK로서 6개의 배합 중 가장 큰 값을 나타낸다. 이는 그래파이트의 열전도율이 크기 때문으로 판단되며, 이에 따라 열전도율을 향상시키기 위해 알루미늄 시멘트의 일정 부분을 그래파이트로 치환하는 것이 열전율 측면에서 유리하다고 판단된다. 반면에, 4성분계 바인더를 포함한 B5 배합의 열전도율은 0,886W/mK로서, 가장 작게 나타난다.

3.5 비열

시차주사열량법의 원리를 이용하는 시차주사열량계(differential scanning calorimeter, DSC)를 이용하여 복합재료의 비열을 측정하였다. 각 배합의 시편을 파우더로 분쇄한 후, DSC로 비열을 측정하였다.



Fig. 12. Differential scanning calorimeter

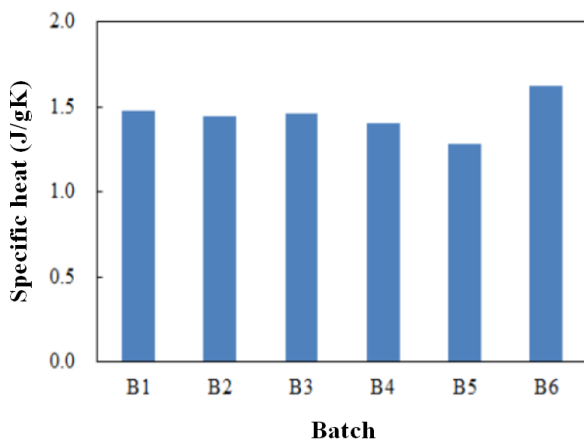


Fig. 13. Test results of specific heat

비열 측정값은 1,28~1,62J/gK의 범주이다. 알루미늄 시멘트만을 사용한 B1 배합의 비열은 1,48J/gK이다. 알루미늄 시멘트를 플라이애시로 치환한 배합(B2), 실리카폼으로 치환한 배합(B3) 및 그래파이트로 치환한 배합(B4)의 비열은 각각 1,44, 1,46 및 1,40J/gK로서 2성분계 배합의 비열은 유사한 값을 나타낸다. 또한 4성분계 바인더를 사용한 B6 배합의 비열은 1,62J/gK로서 6개의 배합 중에서 가장 큰 값을 나타낸다.

4. 결론

이 실험연구에서는 고온의 열을 축열하기 위해 알루미늄 시멘트를 기본 바인더로 사용한 복합재료의 역학적 및 열적특성을 파악하였으며, 주요 결론은 다음과 같다.

1. 열사이클링을 적용한 이후의 잔류압축강도 측정결과, 알루미늄 시멘트만을 사용한 배합과 알루미늄 시멘트를 실리카폼으로 치환한 배합의 압축강도가 크게 나타나며, 이 두 배합의 잔류강도 비는 65%를 상회한다.
2. 알루미늄 시멘트를 단독으로 사용한 배합과 한 종류의 바인더로만 치환한 배합의 인장강도는 2MPa을 초과하며, 4성분계 바인더를 사용한 복합재료 배합의 인장강도에 비해 크게 나타난다.
3. 그래파이트를 혼입한 복합재료 배합의 비열이 가장 크며, 이는 그래파이트의 비열이 크기 때문이다.
4. 시차주사열량법에 의한 비열 측정결과, 복합재료의 비열은 1,28~1,62J/gK이다. 또한, 알루미늄 시멘트를 플라이애시, 실리카폼 또는 그래파이트로 치환한 배합의 비열은 유사한 값을 나타낸다.
5. B3 배합의 잔류압축강도는 12,8MPa이고, 인장강도는 2,9MPa로서 6개의 배합 중 가장 크다. 열전도율은 1,2W/mK를 상회하고, 비열은 1,46J/gK이다. 따라서, B3 배합이 6개의 배합중 고온의 축열용 배합으로 적절하다고 판단된다.
6. 이 실험연구에서 배합의 경우의 수로 인해 실험결과를 일반화하기에는 한계가 있으나, 본 실험연구결과와 고온의 콘크리트 축열 특성을 파악하기 위한 기초 자료가 된다고 판단된다.

감사의 글

본 연구는 한국에너지기술평가원의 산업기술혁신사업의 연구비지원(과제번호 20143030081110)에 의해 수행되었습니다.

References

- Behloul, M., Chanvillard, G., Casanova, P., Orange, G. (2002). Fire resistance of Ductal ultra high performance concrete, Proceedings of the 1st fib Congress, Development of New Materials, Osaka, Japan, 421–430.
- Bentz, D.P., Peltz, M.A., Duran-Herrera, A., Valdez, P., Juarez, C.A. (2010). Thermal properties of high-volume fly ash mortars and concretes, *Journal of Building Physics*, **34(3)**, 263–275.
- Bilodeau, A., Kodur, V.R., Hoff, G.C. (2004). Optimization of the type and amount of polypropylene fibers for preventing the spalling of lightweight concrete subjected to hydrocarbon fire, *Cement Concrete Composite Journal*, **26(2)**, 163–175.
- Faas, S.E. (1983). 10 MWe solar thermal central receiver pilot plant: Thermal storage subsystem evaluation, subsystem activation and controls testing phase, SAND 83–8015, Sandia National Laboratories, Albuquerque, NM.
- Hannant, D.J. (1998). Durability of polypropylene fibers in portland cement-based composites: eighteen years of data, *Cement and Concrete Research*, **28(12)**, 1809–1817.
- John, E., Hale, M., Selvam, P. (2013). Concrete as a thermal energy storage medium for thermocline solar energy storage systems, *Solar Energy*, **96**, 194–204.
- Kodur, V.K.R., Sultan, M.A., (2003). Effect of temperature on thermal properties of high-strength concrete, *Journal of Materials in Civil Engineering*, **15(2)**, 101–107.
- Laing, D., Lehmann, D., Bahl, C. (2008). Concrete storage for solar thermal power plants and industrial process heat, Proceedings of the Third International Renewable Energy Storage Conference, Germany, Berlin, 1–6.
- Laing, D., Steinmann, W.D., Tamme, Richter, C., (2006). Solid media thermal storage for parabolic trough power plants, *Solar Energy*, **80**, 1283–1289.
- Laing, D., Steinmann, W.D., Tamme, R., Wörner, A., Zunft, S. (2012). Advances in thermal energy storage development at the German Aerospace Center (DLR), *Energy Storage Science and Technology*, **1(1)**, 13–25.
- Laing, D., Steinmann, W.D., Viebahn, P., Gräter, F., Bahl, C. (2010). Economic analysis and life cycle assessment of concrete thermal energy storage for parabolic trough power plants, *Journal of Solar Energy Engineering*, **132**, 041013–1–6.
- Skinner, J.E., Brown, B.M., Selvam, R.P. (2011). Testing of high performance concrete as a thermal energy storage medium at high temperatures, Proceedings of the ASME 2011 5th International Conference on Energy Sustainability, Washington, DC, USA, 1–6.
- Strasser, M.N., Selvam, R.P. (2014). A cost and performance comparison of packed bed and structured thermocline thermal energy storage systems, *Solar Energy*, **108**, 390–402.
- Suhaendi, S.L., Horiguchi, T., Shimura, K. (2008). Effect of polypropylene fiber geometry on explosive spalling mitigation in high strength concrete under elevated temperature conditions, Proceedings of International Conference, Concrete for Fire Engineering, **08**, 149–156.

알루미나 시멘트에 기반한 복합재료의 열역학적 특성

이 연구에서는 고온의 축열재로 사용하기 위한 알루미나 시멘트 복합재료의 역학적 및 열적 특성을 파악하고자 하였다. 알루미나 시멘트를 기본 바인더로 하고 플라이애시, 실리카폼, CSA (calcium sulfo-aluminate) 및 그래파이트의 치환에 따른 고온에서의 물성을 파악하였다. 알루미나 시멘트 기반 복합재료의 역학적 특성으로서 열사이클 전과 후의 압축강도 및 인장강도를 측정하였다. 또한, 복합재료의 열적 특성으로서 열전도율과 비열을 측정하였다. 열사이클링 적용 이후의 잔류압축강도 측정결과, 알루미나 시멘트만을 사용한 배합과 알루미나 시멘트를 실리카폼으로 치환한 배합의 압축강도가 크게 나타나며, 이 두 배합의 잔류강도 비는 65%를 상회한다. 그래파이트를 혼합한 복합재료의 비열이 가장 크고 이는 그래파이트의 비열이 크기 때문이다. 연구결과는 콘크리트를 고온조건에서의 축열매체로 활용하기 위한 실제적인 기초실험 자료로 활용될 수 있을 것으로 사료된다.