



열에너지 저장을 위한 시멘트 복합재료의 섬유보강 모르타르의 열역학 특성에 관한 영향

양인환¹⁾ · 김경철^{1)*} · 최영철²⁾

¹⁾군산대학교 토목공학과 ²⁾한국건설생활환경시험연구원

Effect of Cementitious Composite on the Thermal and Mechanical Properties of Fiber-Reinforced Mortars for Thermal Energy Storage

In-Hwan Yang,¹⁾ Kyoung-Chul Kim,^{1)*} Young-Cheol Choi²⁾

¹⁾Dept. of Civil Engineering, Kunsan National University, Kunsan 54150, Rep. of Korea

²⁾Korea Conformity Laboratories, Seoul 08503, Rep. of Korea

ABSTRACT The thermal and mechanical properties of fiber-reinforced mortars for thermal energy storage were investigated in this paper. The effect of the combination of different cementitious composite on the thermal and mechanical characteristics of fiber-reinforced mortars 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. The results showed that the residual compressive strength of mixtures with OPC and graphite was greatest among the mixtures. Thermal conductivity of mixtures with alumina cement was greater than that of mixtures with OPC, indicating favor of alumina cement for charging and discharging in thermal energy storage system. The addition of zirconium into alumina cement increased specific heat of mixtures. Test results of this study could be used to provide information of material properties for thermal energy storage concrete.

Keywords : cement composite, thermal energy, residual compressive strength, thermal conductivity, specific heat

1. 서 론

기존 에너지의 비용 인상과 화석 연료의 연소로 인한 환경 문제는 대체에너지 및 신재생에너지에 대한 광범위한 연구를 촉발하였다. 신재생에너지 중 태양에너지를 활용하는 것이 가장 매력적인 대체에너지원 중의 하나이며, 이에 따른 경제적이고 효율적인 태양열 저장시스템의 개발은 주요 관심사이다.¹⁻⁴⁾

태양열은 낮밤이나 날씨 조건에 따라 지속적으로 획득할 수 있는 에너지가 아니므로 열에너지 저장 시스템 또는 백업 시스템(back-up system)이 필수적이다. 태양열 에너지 저장(solar thermal energy storage)은 낮 시간대에 태양열을 저장했다가 밤과 태양열이 없는 시간대에 전기를 생산하기 위해 저장 매체에 저장된 열을 방출하는 태양열 발전 시스템에서 매우 중요하다. 따라서 열에너지 저

장은 태양열 발전 분야에서 경제적 관점과 기술적 관점에서 주요한 요소이다.

태양열에너지를 저장하는 기법으로, 현열저장(sensible heat storage), 잠열저장(latent heat storage) 및 화학에너지 저장기법이 있다.⁵⁾ 잠열 저장을 위해 열에너지는 재료의 상(phase)이 변환하여 저장되거나 추출하며 재료의 온도 변화는 거의 없다. 반면에, 현열저장은 축열(charging)과 방열(discharging) 과정 동안 축열재료에서 열을 저장하거나 추출하는 기법이다. 저온의 열에너지 저장시스템이 요구되는 경우에는 물을 이용한 현열저장이 가능하나, 고온 저장시스템의 경우에 100°C를 초과할 때 비압축성 물은 저장매체로서 이용할 수 없다.⁶⁾ Laing et al.⁷⁾은 400°C 이상의 고온 태양열의 효율적 저장을 위해 고체 매체를 적용한 현열저장기법에 주목한 바 있다.

기존의 연구⁸⁻¹²⁾는 콘크리트를 이용한 두 가지의 태양열에너지 저장 기법을 나타낸다. 첫 번째 방법은 열저장 매체 물질로서 암석과 콘크리트 등의 고체 재질의 조합을 통한 열저장 기법이다. 태양열 집열장치에서 가열된 용융염은 탱크의 상부로 들어가므로, 열저장 매체의 온

*Corresponding author E-mail : popping6069@naver.com

Received October 13, 2015, Revised May 8, 2016,

Accepted May 16, 2016

©2016 by Korea Concrete Institute

도는 올라가고 냉각된 얽은 탱크의 바닥으로 이동하여 탱크 내부에 온도구배를 형성하는 변온층 열저장 기법 (thermocline system)이다.^{1-2,13)}

두 번째 방법은 콘크리트 열저장 매체와 열교환 관을 적용한 기법이다. 콘크리트 블록 내에 관을 매립하여 관 내부로 열전달 유체가 순환하므로 매립관은 열교환 장치의 역할을 한다. 고온의 열전달 유체는 열전도 과정을 통하여 콘크리트 블록에 열을 저장한다. 이 연구에서는 두 번째의 열저장 기법에 중점을 두며, 이와 같이 콘크리트 블록 매체를 고온의 열저장 매체로 사용하기 위해서는 열싸이클을 고려한 재료의 역학적 및 열적 특성의 파악과 이를 통한 최적의 배합 기술 개발이 필요하다.

열에너지 저장용도로 사용되는 콘크리트는 우수한 열특성과 역학적 특성을 가지고 있어야 한다. 열특성으로서 콘크리트에 저장되는 열용량을 증가시키기 위해서는 비열이 커야 하고, 신속한 열에너지의 축열 및 방열을 위해서는 높은 열전도율이 필요하다. 또한, 고온 조건에서 열에너지 저장 구조물의 구조건전성을 확보하기 위한 역학적 특성으로서 콘크리트 강도가 커야 한다.

한편, Lee et al.¹⁴⁾은 보통포틀랜드 시멘트를 사용한 모르타르를 대상으로 터널용 폴리프로필렌 섬유 혼입 모르타르의 내화성능에 관한 연구를 수행하였다. Jang et al.¹⁵⁾은 펄라이트와 질석 등의 경량골재 및 폴리프로필렌 섬유를 사용한 폴리머 모르타르의 고온 열특성을 평가하였다. 또한, Han et al.¹⁶⁾은 골재 종류 및 폴리프로필렌 섬유 혼입률 변화에 따른 고성능 콘크리트의 폭렬 특성에 관한 연구를 수행하였다.

따라서, 이 연구에서는 450°C 고온의 열저장 시스템을 위한 여러 가지의 시멘트 복합 재료를 활용한 모르타르의 열적 특성과 역학적 특성을 파악하고자 하였다. 보통포틀랜드시멘트(OPC)와 알루미늄시멘트를 기본 바인더로 사용하여 플라이애시, 실리카폼, CSA (calcium sulfo

aluminate) 및 그라파이트의 혼합에 따른 열역학적 물성을 파악하였다. 역학적 특성으로서 고온의 열싸이클 적용 전과 적용후의 압축강도 특성을 평가하고, 열적 특성으로써 비열과 열전도율 특성을 평가하였다.

2. 복합재료 배합

2.1 재료특성

이 연구에서는 알루미늄 시멘트, 보통포틀랜드시멘트, 플라이애시, 슬래그, 그라파이트, 지르코늄 및 CSA를 바인더로 사용하여 복합재료 기반 모르타르를 구성하였다 (Fig. 1). 기존에 수행된 대부분의 폴리프로필렌 섬유를 혼입한 모르타르의 내화성능에 관한 연구¹⁴⁻¹⁸⁾는 바인더로서 보통포틀랜드 시멘트 만을 대상으로 연구하였다. 그러나 본 연구에서는 축열용 모르타르에 적용하는 바인더로서 보통포틀랜드 시멘트 이외에도 알루미늄시멘트, 플라이애시, 고로슬래그, 그라파이트 등의 다양한 바인더를 포함하는 모르타르의 열적 특성을 파악하고자 하였다. 알루미늄시멘트, 그라파이트 및 지르코늄 등은 보통포틀랜드 시멘트에 비해 열특성이 우수하므로 배합에 사용되었으며, 플라이애시 및 실리카폼은 고온에서 콘크리트 강도에 유리하다고 판단되어 기본 바인더로 사용하였다.

사용된 바인더에 대해 XRF 기기를 이용하여 화학성분을 분석하였으며, 분석결과를 Table 1에 나타내었다. 화학성분 분석결과를 알루미나시멘트가 보통포틀랜드시멘트에 비해 Al₂O₃ 성분이 많고, SiO₂ 성분이 작은 것을 나타낸다.

레이저 주사(laser scattering)기법 적용에 의한 입자분포 분석기를 사용하여 바인더의 입자분포 특성을 분석하였다. 알루미나시멘트, 플라이애시, 슬래그 및 CSA의 입자 크기 분포곡선과 누적분포곡선을 Fig. 2에 나타내었다.

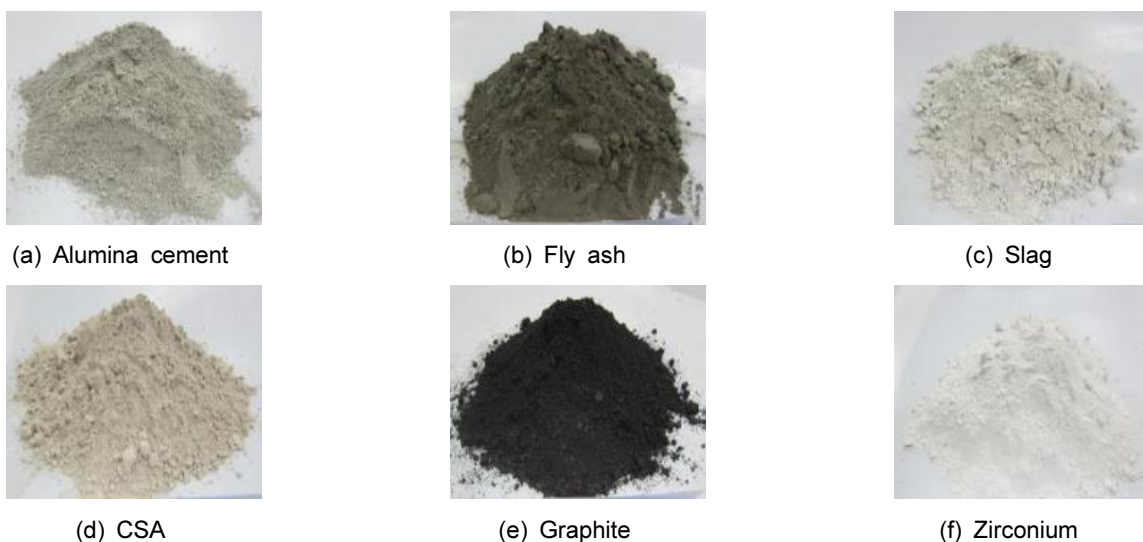
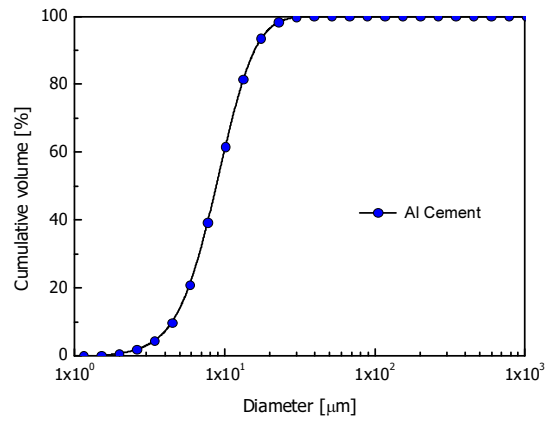
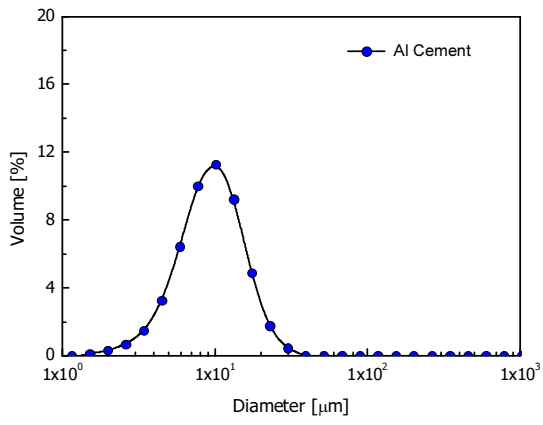
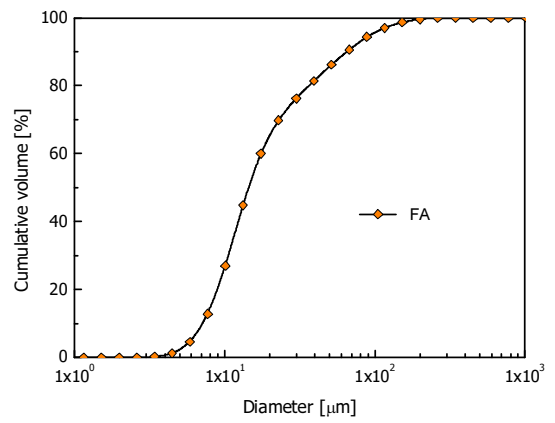
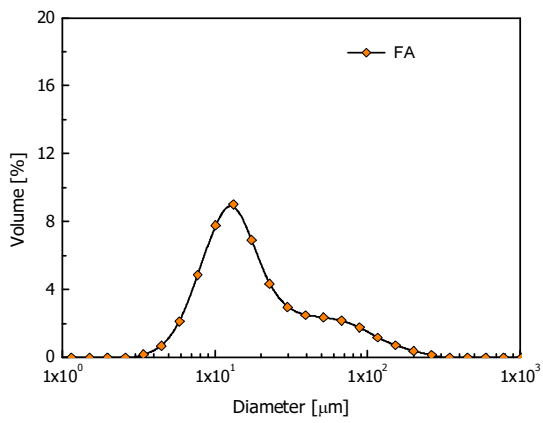


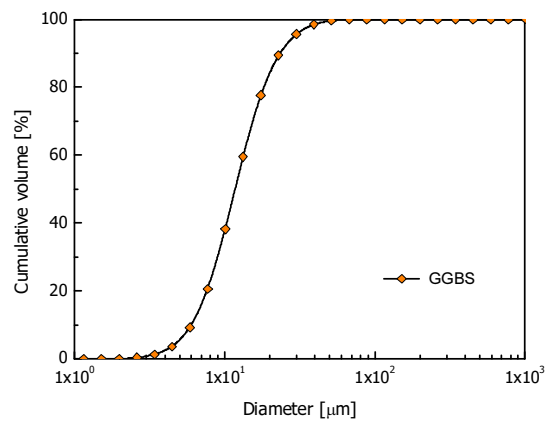
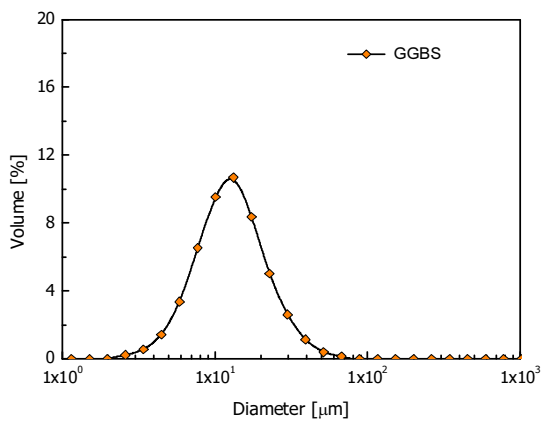
Fig. 1 Binders used for the mixtures



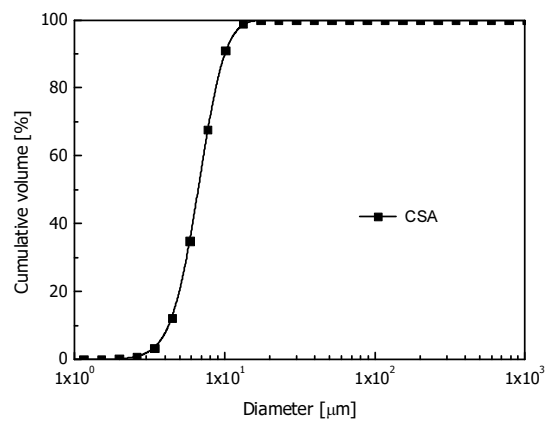
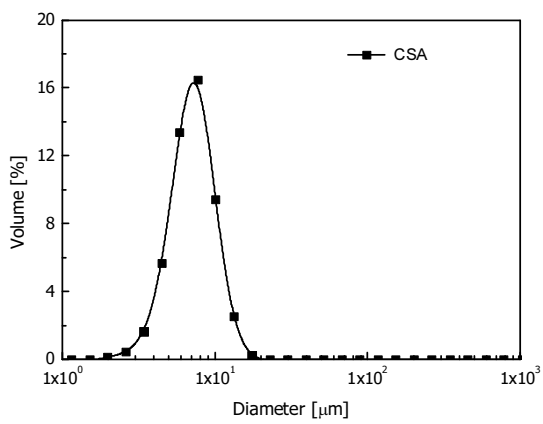
(a) Alumina cement



(b) Fly ash



(c) Slag



(d) CSA

Fig. 2 Particle size distribution of binders

Table 1. Chemical composition (%)

Chemicals	Cementitious composite						
	Alumina Cement	OPC	Fly ash	Slag	CSA	Gr ¹⁾	Zr ²⁾
Na ₂ O	0.28	0.39	1.56	0.36	0.09	0.21	0.04
MgO	0.35	3.24	1.67	4.59	1.87	0.13	0.05
Al ₂ O ₃	70.40	8.79	21.80	19.69	18.77	0.84	2.18
SiO ₂	6.10	30.91	48.30	42.33	2.68	7.87	95.90
SO ₃	0.22	5.15	0.20	3.34	37.14	2.04	0.25
K ₂ O	0.26	1.14	1.45	0.38	0.07	0.04	0.02
CaO	20.52	47.75	3.10	27.07	37.53	2.09	0.07
TiO ₂	0.50	0.12	-	0.18	0.04	13.05	0.02
Fe ₂ O ₃	0.13	0.85	6.62	0.09	0.12	14.23	0.09
P ₂ O ₄	0.09	0.21	-	0.03	0.05	0.09	0.87
MnO	0.01	0.02	-	0.04	0.01	-	0.00
L.O.I	0.85	0.92	2.10	1.55	1.23	59.22	0.21
Total	99.71	99.50	98.39	99.66	99.59	99.82	99.70

¹⁾Graphite, ²⁾Zirconium

Table 2. Characteristics of particle size

Diameter	Particle size (mm)						
	Alumina cement	OPC	Fly ash	Slag	CSA	Graphite	Zirconium
d10	4.49	8.32	7.12	6.00	4.25	7.89	4.61
d50	8.78	15.08	14.42	11.74	6.65	12.18	53.45
d90	15.75	26.59	64.85	23.32	9.96	17.31	176.80

Table 3. Specific heat of binders

Specific heat (J/gK)						
Alumina cement	OPC	Fly ash	Slag	CSA	Graphite	Zirconium
0.84	0.82	0.86	0.88	0.89	0.79	0.91

Fig. 2의 바인더 입자의 입도누적분포곡선에서의 10, 50 및 90% 누적값에 해당하는 입자 크기를 Table 2에 d10, d50 및 d90으로 나타내었다. OPC의 d10, d50 및 d90에 해당하는 입자크기에 비해 알루미나시멘트, CSA 및 그라파이트의 그것들은 작은 것을 나타낸다.

또한 바인더의 비열 측정결과를 Table 3에 나타내었다.

2.2 배합설계 및 제조

열에너지 저장매체로 사용되는 콘크리트의 열특성에 영향을 미치는 주요인자는 콘크리트에 사용되는 시멘트와 굵은골재이다. 본 연구에서는 시멘트 복합재료가 미치는 열특성을 파악하기 위하여 모르타르 수준에서의 열특성 실험을 수행하였다.

배합별 단위체적당 배합표를 Table 4에 나타내었다. 시

멘트 복합재료의 구성에 따라 11개의 배합을 대상으로 실험을 수행하였다. 알루미나시멘트를 기본 바인더로 사용하여 2성분계의 시멘트 복합재료(A1~A6 배합) 및 4성분계 시멘트 복합재료(A7~A8 배합)로 구성하였다. 2성분계 복합재료 배합은 알루미나시멘트의 일부분을 플라이애시로 40% 치환한 배합, 슬래그로 60% 치환한 배합, CSA로 10%로 치환한 배합 및 지르코늄으로 5% 치환한 배합을 고려하였다.

4성분계로 혼합하여 바인더의 영향을 평가하고자 하였다. 또한, 보통포틀랜드시멘트를 기본 바인더로 하여 3가지 배합을 구성하였다(P1~P3 배합).

물-바인더 비(w/b)는 0.36이고, 바인더-골재 비(b/a)는 0.79이다. 고온조건에서 콘크리트는 내부 증기압의 증가로 인해 폭발현상이 발생할 수 있으며, 폭발을 방지하기 위해 콘크리트에 보강섬유를 혼입하는 것이 유리하다.¹⁷⁻²⁰⁾

Table 4. Mix proportions

Batch	Unit contents (kg/m ³)										
	w/b	Water	Cement	Fly ash	Slag	Silica fume	CSA	Gr ³⁾	Zr ⁴⁾	Fine agg.	PP fiber
A1	0.36	288	800 ¹⁾							1005	2.0
A2	0.36	288	480 ¹⁾	320						1005	2.0
A3	0.36	288	320 ¹⁾		480					1005	2.0
A4	0.36	288	720 ¹⁾				80			1005	2.0
A5	0.36	288	680 ¹⁾					120		1005	2.0
A6	0.36	288	760 ¹⁾						40	1005	2.0
A7	0.36	288	536 ¹⁾	160			80		24	1005	2.0
A8	0.36	288	600 ¹⁾			40	80	80		1005	2.0
P1	0.36	288	800 ²⁾							1005	2.0
P2	0.36	288	680 ²⁾					120		1005	2.0
P3	0.36	288	600 ²⁾			40	80	80		1005	2.0

¹⁾Alumina cement, ²⁾Ordinary Portland cement, ³⁾Graphite, ⁴⁾Zirconium



Fig. 3 Polypropylene fibers

모르타르의 비열 또는 열전도율과 같은 열적 특성을 개선하기 위한 목적이 아니라, 고온에서 모르타르의 폭렬을 방지하기 위하여 보강재료로서 PP섬유를 혼입하였다.

Lee et al.¹⁴⁾의 연구결과는 전 체적에 대한 섬유 혼입률이 0.20% 이상 즉, 단위중량 기준으로 1.82 kg/m³ 이상일 때 고온의 내화시험 후 모르타르 공시체 표면에 미세균열이 현저히 감소하는 것을 나타내므로 본 연구에서는 2.0 kg/m³의 PP섬유를 사용하였다. PP섬유의 배합별 단위중량은 2.0 kg/m³이며, 이는 바인더 중량의 0.25% 혼입량이다. PP섬유의 지름은 21 μm, 비중은 0.91이고, 길이는 12.7 mm이다. 또한, 녹는점은 163.5°C이고, 인장강도는 400 MPa이며, Fig. 3에 섬유형상을 나타내었다.

각 배합별 복합재료의 제조는 바인더와 잔골재를 섞는 건비빔 단계, 배합수와 혼화제의 액상재료 투입 후의 1차 믹싱단계 및 섬유 투입과 2차 믹싱 단계로 순차적으로 진행하였다. 먼저 시멘트와 잔골재를 섞어 건비빔을 실시하였다. 건비빔 후 배합수와 고성능 감수제등의 액상 재료를 투입한다. 믹서 내부의 재료들이 배합수와 충분히 혼합되어 재료 유동성능의 확보여부를 파악하였다. 1차 믹싱을 완료하고 PP섬유를 투입하였다. 이때, PP섬유는 한꺼번에 투입하지 않고 소량씩 나누어 투입하여 섬

유의 분산성을 확보하고자 하였다. PP섬유를 투입하면서 2차 믹싱을 실시하였다.

3. 복합재료 성능평가

3.1 압축강도

한변의 길이가 50 mm인 큐브를 이용하여 복합재료의 압축강도를 측정하였다. Table 5에 성능평가 항목별 측정 결과를 나타내었고, Fig. 4에 압축강도 측정결과를 나타내었다.

알루미나시멘트만을 바인더로 사용한 배합(A1)의 압축강도는 39.8 MPa이다. 알루미나시멘트를 플라이애시, 슬래그, CSA, 그라파이트 및 지르코늄으로 치환한 배합의 압축강도(A2~A6)는 각각 43.6, 55.2, 26.4, 35.1 및 38.8 MPa이다. 알루미나시멘트만을 사용한 배합에 비해 플라이애시 또는 슬래그로 치환한 배합의 압축강도는 더 크게 나타나며, CSA, 그라파이트 또는 지르코늄으로 치환한 배합의 압축강도는 더 작게 나타난다.

Table 2의 바인더의 입도 분포특성에서 OPC에 비해 플라이애시 및 슬래그의 입경이 작으며, 입경이 작을수록 모르타르 내부의 미세조직이 밀실할 가능성이 크다. 따라서, 플라이애시 및 슬래그를 사용한 A2와 A3 배합의 압축강도가 크게 나타나는 것으로 사료된다. 특히, CSA로 치환한 경우의 압축강도는 제일 작게 나타나며, 이는 CSA의 팽창성에 기인하는 것으로 판단된다. 알루미나시멘트를 포함하는 4성분계 복합재료 배합의 압축강도는 각각 22.8 및 27.6 MPa으로서 알루미나시멘트만을 포함한 배합의 압축강도 보다 작다. 따라서, 알루미나시멘트에 그라파이트, 지르코늄 및 CSA의 추가는 압축강도 성능을 저하시키는 것으로 나타난다. 이러한 경향은 OPC

Table 5. 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 (%)			
A1	39.8	19.2	48.2	3.5	1.137	1.48
A2	43.6	20.3	46.6	3.1	1.154	1.44
A3	55.2	21.9	39.7	3.9	0.917	1.46
A4	26.4	3.0	11.4	1.7	0.511	1.39
A5	35.1	13.5	38.5	3.1	1.885	1.41
A6	38.8	13.4	34.5	2.9	1.180	1.56
A7	22.8	9.1	39.9	1.2	0.791	1.47
A8	27.6	11.4	41.3	1.7	1.032	1.36
P1	47.4	21.5	45.4	3.2	1.038	1.19
P2	37.9	23.8	62.8	3.4	1.349	1.16
P3	24.4	9.2	37.7	2.0	1.063	1.42

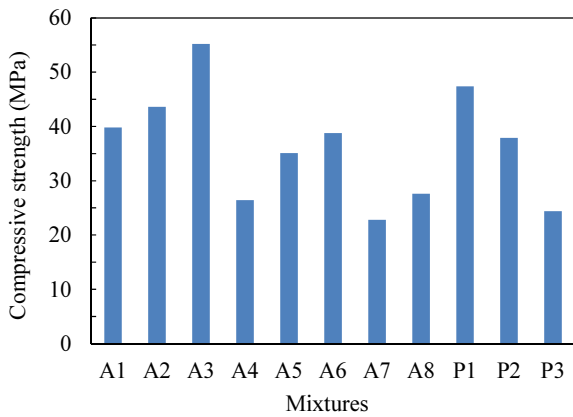


Fig. 4 Test results of compressive strength before thermal cycling

만을 포함하는 배합(P1)의 압축강도와 그라파이트를 추가한 배합(P2) 및 OPC를 포함하는 4성분계(P3) 배합의 압축강도 비교에서도 나타난다.

3.2 잔류압축강도

열저장 시스템은 열의 축열(charging)과 방열(discharging) 과정을 반복한다. 고온의 반복 사이클 조건에서의 복합 재료 모르타르의 압축강도 성능을 평가하기 위하여 고온 열사이클에 노출된 후의 모르타르 압축강도 즉, 잔류압축강도를 평가하였다.

태양열 발전소의 집열온도는 400~500°C 수준이므로 이 실험에서는 열사이클의 최대온도를 450°C로 설정하였다. 각 배합별 큐브 시편을 Fig. 5의 전기로 안에서 상온에서부터 3.75°C/min의 가열속도로 최대온도 450°C까지 가열하였다. 최대온도에 도달한 후, 전기로 온도를 두 시간동안 450°C로 유지하였다. 이후 오븐의 온도를 상온으로 서서히 낮추었다. 오븐의 온도를 상온에서 2시간 유지



Fig. 5 Instrumentation of heating

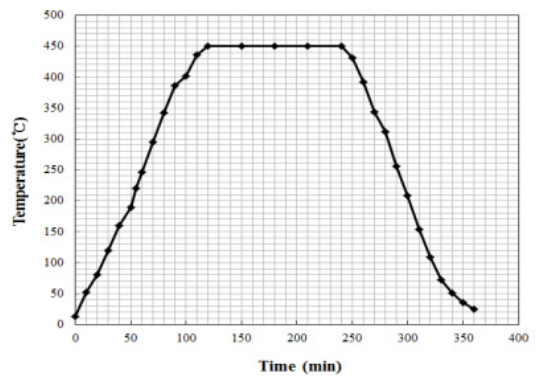


Fig. 6 Temperature history curve

한 후, 다시 최대온도까지 가열하였다. 1회 열사이클 수행동안 측정된 온도이력곡선을 Fig. 6에 나타내었다. 이러한 열 사이클 절차를 10회 수행하였다. 기존연구결과³⁾는 콘크리트가 고온 사이클에 노출 후 3회 사이클까지 잔류압축강도의 감소가 뚜렷하고, 이후의 압축강도 저하는 미미한 것으로 나타나므로 열사이클 횟수를 10회로 설정하였다. 10회의 열사이클 수행 후에 모르타르의 잔류압축강도를 측정하고, 열사이클 적용전과 후의 압축강

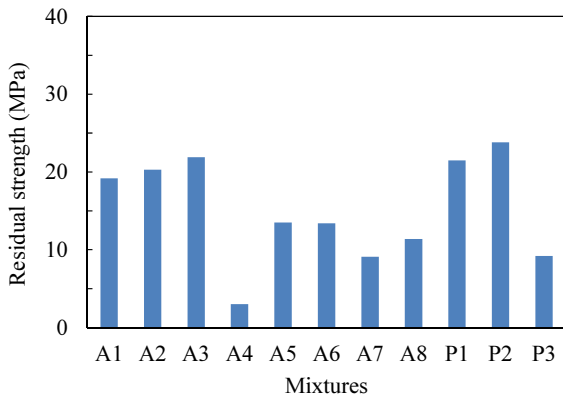


Fig. 7 Test results of compressive strength after thermal cycling



Fig. 8 Cube specimens after thermal cycling (A7)

도 감소 비로서 잔류강도비를 산정하였다. 잔류압축강도 측정결과를 Fig. 7에 나타내었다. 열사이클 적용 후의 모르타르 압축강도 측정은 열사이클 종료후 약 10시간 후에 실시하였으며, 이때 모르타르 시편의 내부온도는 상온상태로 고려하였다.+

OPC와 그라파이트를 혼입한 배합(P1)의 잔류압축강도는 23.8 MPa로써 모든 배합 중에서 가장 크고, 또한 잔류강도 비는 62.8%로서 가장 큰 값을 나타낸다. OPC만을 포함하는 배합(P1), 알루미늄시멘트를 플라이애시로 치환한 배합(A2), 슬래그로 치환한 배합(A3)의 잔류압축강도는 20 MPa를 상회한다. 알루미늄시멘트와 CSA를 포함하는 배합(A4)의 잔류압축강도는 모든 배합 중에서 제일 작게 나타나고, 잔류강도 비도 11.4%로써 제일 작다. A5, A6 및 A7 배합의 열사이클 적용 후에 시편 표면에 뚜렷한 균열은 관찰되지 않는다(Fig. 8). 그러나, A4 배합 큐브 시편의 열사이클 적용 후 표면의 육안관찰결과, 다른 배합의 시편에 비해 표면에 미세 균열이 뚜렷하게 관찰된다. 따라서, CSA를 포함하는 A4 배합은 고온의 열사이클을 겪으면서 내부 균열로 인해 뚜렷한 압축강도 감소를 나타낸다고 판단된다. 또한, CSA를 포함한 4성분계 배합(A7, A8 및 P3)의 잔류강도비는 다른 배합에 비해 잔류강도비가 뚜렷하게 감소한다.

실험배합의 물-바인더 비(w/b)는 0.36이다. Neville²⁰⁾은 무수시멘트 입자의 화학적인 결합을 위해 대략 0.25의

w/b 가 필요하다고 파악하였다. 0.25를 초과하는 배합수는 CSH 공극 안에서 흡착되고, 또한 모세기공 안에서 갇힌다. 시편내부에 존재하는 자유수와 흡착수는 고온에 노출될 때 증발하고 강도감소를 초래한다.

3.3 쪼갬인장강도

복합재료의 인장강도 특성을 파악하기 위하여 쪼갬인장강도 실험을 수행하였다. 쪼갬인장강도 시편은 지름이 100 mm이고 높이가 200 mm인 원주형 공시체를 이용하였다. Fig. 9에 각 배합별 측정된 쪼갬인장강도를 나타내었다.

알루미나시멘트만을 포함한 배합(A1)의 인장강도는 3.5 MPa이다. 알루미늄시멘트를 플라이애시로 치환한 배합(A2), 슬래그로 치환한 배합(A3) 및 그라파이트로 치환한 배합(A5)의 인장강도는 각각 3.1, 3.9 및 3.1 MPa이다. 알루미늄시멘트에 CSA를 혼입한 배합(A4)의 인장강도는 제일 작게 나타나며, 이는 A4 배합의 압축강도 특성이 다른 배합의 압축강도에 비해 뚜렷한 감소를 나타낸 특성과 상응하는 결과이다. 또한, 4성분계 배합(A7, A8 및 P3)의 인장강도는 각각 1.2, 1.7 및 2.0 MPa로써 2성분계 바인더를 적용한 배합의 인장강도보다 작게 나타난다. 이는 4성분계 배합에 CSA가 포함되어 있기 때문으로 판단된다.

대표적으로 A8과 P3의 4성분계 배합의 쪼갬 단면을 Fig. 10에 나타내었다. 쪼갬 단면 관찰결과는 PP섬유의 분산성이 양호한 것을 나타낸다.

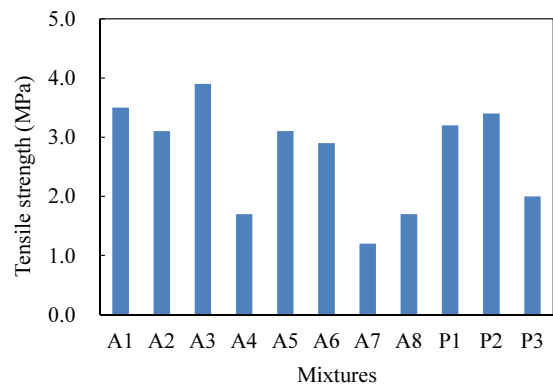


Fig. 9 Test results of split tensile strength

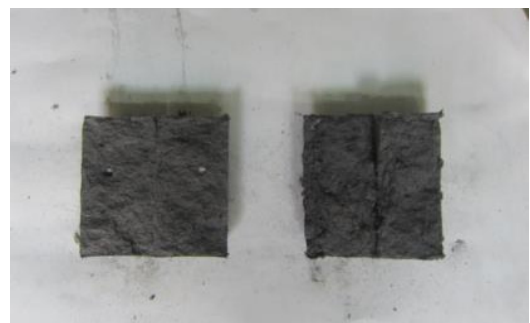


Fig. 10 Comparison of split sections for A8 and P3 mixtures

3.4 열전도율

열저장시스템의 열역학적 특성을 모델링하기 위해서는 사용 재료의 정확한 열역학적 특성이 필요하다. 모르타르의 열전도율이 높을수록 열저장 시스템의 축열과 방열이 효율적으로 이루어진다. 또한 축열과 방열의 성능 개선에 따라 모르타르 내부에 매설되는 열교환기의 개수가 감소하여 열저장 시스템의 비용을 감소시킨다.

모르타르 시편의 열전도율을 측정하기 위하여 TLP 300 장비(독일 TAURUS Instruments 제품)를 이용하였다(Fig. 11). 크기가 100(가로)×100(세로)×20(두께) mm인 모르타르 시편의 양면에 열그리스(thermal grease)를 고루 도포하여 열전대와 모르타르 시편이 일체화 되도록 하였다. 이후 모르타르 시편을 TLP 300 장비 챔버 안에 넣고 열전도율을 측정하였다.

고온의 열사이클에 노출되기 전의 모르타르의 열전도율 측정결과를 Fig. 12에 나타내었다. 그라파이트를 혼합한 A5 배합과 P2 배합의 열전도율이 다른 배합의 열전도율에 비해 크게 나타난다. 이는 그라파이트의 우수한 열전도율 특성 때문이다.

알루미나시멘트만을 사용한 배합(A1)의 열전도율은



Fig. 11 Instrumentation for measurement of thermal conductivity

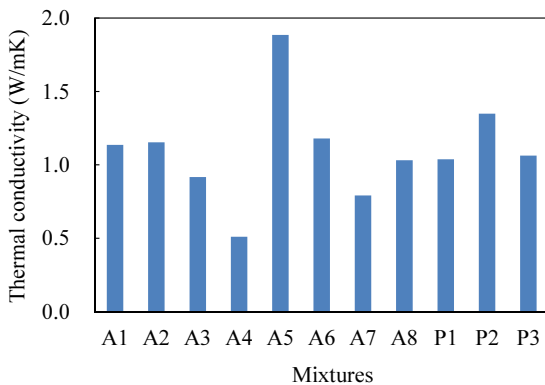


Fig. 12 Test results of thermal conductivity

1.137 W/mK로써 OPC만을 사용한 배합(P1)의 열전도율 1.038 W/mK보다 크게 나타난다. 또한, 알루미나시멘트와 그라파이트를 혼합한 배합(A5)의 열전도율은 1.885 W/mK로써 OPC와 그라파이트를 사용한 배합(P2)의 열전도율 1.349 W/mK보다 크게 나타난다. 이는 열전도율 측면에서 알루미나시멘트가 OPC에 비해 유리한 것을 나타낸다.

알루미나시멘트만을 포함하는 배합(A1)에 비해 알루미나시멘트 일부를 프라이에시로 치환한 배합(A2) 및 지르코늄으로 치환한 배합(A6)의 열전도율은 각각 1.137, 1.154 및 1.180 W/mK로써 뚜렷한 차이를 나타내지 않는다. John의 연구결과³⁾는 프라이에시의 치환은 콘크리트의 열전도율을 감소시키는 것을 나타내지만, 본 실험연구에서는 뚜렷한 감소를 나타내지 않는다.

알루미나시멘트와 CSA를 함유한 A4 배합의 열전도율은 작게 나타난다. CSA는 팽창성 기능이 있으며, 과도한 팽창이 발생할 경우 시편 내부에 미세균열을 유발할 수 있다. 실제로 열전도율 시편의 표면에서는 미세균열이 관찰되었다. 이러한 미세균열은 내부의 공극을 유발하며 공극은 열전도 성능을 감소시키므로 열전도율 감소를 유발한 것으로 판단된다.

반면에, 그라파이트로 치환한 배합(A5)의 열전도율은 1.885 W/mK로써 배합 중 가장 큰 값을 나타낸다. 이는 그라파이트의 열전도율이 크기 때문으로 판단되면, 이에 따라 열전도율을 향상시키기 위해 알루미나시멘트의 일정 부분을 그라파이트로 치환하는 것이 열전도율 증가를 위해 유리하다고 판단된다.

3.5 비열

열저장 시스템에서의 저장되는 현열 열용량(Q)은 다음 식¹¹⁾과 같다.

$$Q = m \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (1)$$

$$\text{즉, } Q = V \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (2)$$

여기서, m : 재료의 질량

V : 부피

ρ : 밀도

C_p : 비열용량

T_1, T_2 : 최대온도와 최소온도

따라서, 재료의 비열이 높을수록 열저장 시스템의 열저장 능력이 증가하므로 높은 비열의 사용 재료가 필요하다.

시차주사열량법의 원리를 이용하는 시차주사열량계(differential scanning calorimeter)를 이용하여 복합재료의



Fig. 13 Differential scanning calorimeter

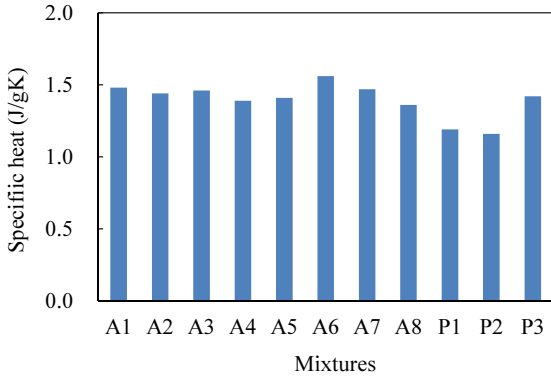


Fig. 14 Test results of specific heat

비열을 측정하였다(Fig. 13). 각 배합의 시편을 파우더로 분쇄한 후 시추주사열량계로 비열을 측정하였으며, Fig. 14에 고온의 열사이클에 노출되기 전의 모르타르 배합별 비열 측정값을 나타내었다. 시추주사열량계의 온도조건을 30°C 조건으로 설정한 상태에서 모르타르의 비열을 측정하였다. 이 실험에서는 모르타르가 고온에 노출되기 전의 조건에서 비열을 측정하였다.

비열 측정값은 1.16~1.56 J/gK의 범주이다. 알루미늄시멘트만을 사용한 배합(A1)의 비열은 1.48 J/gK로서, 포틀랜드시멘트만을 사용한 배합(P1)의 비열인 1.19 J/gK보다 크게 나타난다. 또한 알루미늄시멘트를 사용한 배합(A1~A8)의 비열은 보통포틀랜드시멘트를 사용한 배합(P1~P3)의 비열보다 크게 나타난다. 이는 알루미늄시멘트를 사용한 배합의 비열이 포틀랜드시멘트를 사용한 배합의 비열보다 큰 것은 알루미늄시멘트의 비열이 보통포틀랜드시멘트의 비열보다 크기 때문이다.

알루미늄시멘트와 플라이애시(A2 배합), 슬래그(A3 배합), CSA(A4 배합), 그라파이트(A5 배합) 및 지르코늄(A6 배합)으로 구성된 2성분계 배합의 비열은 각각 1.44, 1.46, 1.39, 1.41 및 1.56 J/gK를 나타낸다. 알루미늄시멘트를 지르코늄으로 대체한 배합(A6)의 배합이 가장 크게 나타난다. 이는 Table 3의 바인더 중에서 지르코늄의 비열이 가장 크며, 이에 따른 영향으로 판단된다. 또한 알루미늄시멘트를 사용한 4성분계 복합재료를 사용한 배합의 비열은 1.47 및 1.36 J/gK로써 2성분계 배합의 비열과 뚜렷한 차이를 나타내지 않는다.

이 실험연구에서의 각 배합의 복합재료 구성 성분이 다를지라도, 비열 측정값은 뚜렷한 차이를 나타내지 않는다. 콘크리트의 비열은 배합수량과 굵은골재의 종류와 양에 영향을 받으며, 특히 배합수량에 더 큰 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 이는 물의 비열이 다른 구성 성분의 비열보다 크기 때문에 배합수량의 증가는 모르타르의 비열을 증가시킬 수 있다. 바인더 성분의 비열은 물의 비열보다 작으며, 각 배합별 바인더 성분의 비열은 비슷하다. 따라서, 본 실험연구의 배합별 배합수량은 동일하고 굵은골재를 포함하지 않으므로 배합 별 비열값은 서로 큰 차이를 나타내지 않는 것으로 판단된다.

4. 결 론

이 논문에서는 다양한 시멘트 복합재료에 따른 열에너지 저장용 섬유보강 모르타르의 열역학 특성에 대한 실험연구를 수행하였으며, 주요 결론은 다음과 같다.

- 1) 450°C까지의 열사이클링을 적용한 이후의 OPC와 그라파이트를 혼입한 배합의 잔류압축강도가 가장 크게 나타나며 또한, 이 배합의 잔류강도 비는 60%를 상회하며 가장 크다.
- 2) 알루미늄시멘트와 CSA를 혼합한 배합 시편의 열사이클 적용 후에 미세 균열이 뚜렷하게 관찰된다. 또한, 이 배합의 잔류압축강도는 가장 작게 나타나고, 잔류강도 비도 11.4%로서 제일 작다.
- 3) 알루미늄시멘트만을 사용한 배합의 열전도율은 OPC만을 사용한 배합의 열전도율보다 크다. 또한, 알루미늄시멘트와 그라파이트를 혼합한 배합의 열전도율은 OPC만을 사용한 배합의 열전도율보다 크게 나타난다. 이는 콘크리트 열저장 시스템의 효율적인 축열과 방열 측면에서 알루미늄시멘트가 OPC에 비해 유리한 것을 나타낸다.
- 4) 모르타르에 CSA의 첨가는 열전도율을 감소시킨다. CSA는 팽창성으로 모르타르 내부에 균열을 유발하며, 균열로 인한 공극 때문에 열전도율이 감소한 것으로 판단된다.
- 5) 그라파이트의 첨가는 모르타르의 열전도율을 증가시킨다. 따라서 열전도율을 향상시키기 위해 시멘트 복합재료를 그라파이트로 치환하는 것이 유리하다.
- 6) 지르코늄을 첨가한 배합의 비열이 가장 크게 나타나며, 열저장 시스템의 열용량 증진을 도모하기 위해 지르코늄을 혼입하는 것이 유리하다. 따라서, 섬유보강 모르타르의 신속한 축열과 방열을 위해 열전도율이 높아야 하고 열에너지 저장능력을 증가시키기 위해 비열이 커야 하므로, 열전도율이 높은 그라파이트와 비열이 높은 지르코늄을 혼입하는 것이 바람직하다고 판단된다.

감사의 글

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

References

1. Faas, S. E., "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, 1983.
2. Kolb, G. L., Hassani, V., "Performance Analysis of Thermocline Energy Storage Proposed for the 1 MW Saguaro Solar Trough Plant", *Proceedings of ISEC ASME International Solar Energy Conference*, Denver, CO, 2006.
3. John, E., Hale, M., and Selvam. P., "Concrete as a Thermal Energy Storage Medium for Thermocline Solar Energy Storage Systems," *Solar Energy*, Vol.96, 2013, pp.194-204.
4. Laing, D., Lehmann, D., and Bahl, C., "Concrete Storage for Solar Thermal Power Plants and Industrial Process Heat," *Proceedings of the Third International Renewable Energy Storage Conference*, Germany, Berlin, 2008, pp.1-6.
5. Laing, D., Steinmann W.D., Tamme., and Richter, C., "Solid Media Thermal Storage for Parabolic Trough Power Plants," *Solar Energy*, Vol.80, 2006, pp.1283-1289.
6. Laing, D., Steinmann, W.D., Viebahn, P., Gräter, F., and Bahl, C., "Economic Analysis and Life Cycle Assessment of Concrete Thermal Energy Storage for Parabolic Trough Power Plants," *Journal of Solar Energy Engineering*, Vol. 132, 2010, 041013-1-6.
7. Laing, D., Steinmann, W.D., Tamme, R., Wörner, A., and Zunft, S., "Advances in Thermal Energy Storage Development at The German Aerospace Center (DLR)," *Energy Storage Science and Technology*, Vol.1, No.1, 2012, pp.13-25.
8. Skinner, J.E., Brown, B.M., and Selvam, R.P., "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, 2011, pp.1-6.
9. Strasser, M.N., and Selvam, R.P., "A Cost and Performance Comparison of Packed Bed and Structured Thermocline Thermal Energy Storage Systems," *Solar Energy*, Vol.108, 2014, pp.390-402.
10. Yuan, H.W., Lu, C.H., Xu, Z.Z., Ni, Y.R., and Lan, X.H., "Mechanical and Thermal Properties of Cement Composite Graphite for Solar Thermal Storage Materials," *Solar Energy*, Vol.86, 2012, pp.3227-3233.
11. Fernandez, A.I., Martinez, M., Segarra, M., Martorell, I., and Cabeza, L.F., "Selections of Materials with Potential in Sensible Thermal Energy Storage," *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol.94, 2010, pp.1723-1729.
12. Yang, I. H., and Kim, K. C. "Mechanical and Thermal Characteristics of Cement-Based Composite for Solar Thermal Energy Storage System," *Journal of the Korea Institute for Structural Maintenance and Inspection*, Vol.20, No.4, July 2016, pp.9-18.
13. Pacheco, J. E., Showalter, S. K., and Kolb, W. J., "Solar Energy: The Power to Choose '01: Development of a Molten-Salt Thermocline Thermal Storage System for Parabolic Trough Plants," *Proceedings of Solar Forum*, Washington, DC., 2002.
14. Lee, C. Y., Shim J. W., Ahn, T. S., and Lim, C. "Evaluation of Fire-Resistant Performance for Polypropylene Fiber-Mixed Mortar," *Proceedings of Korea Concrete Institute*, November, 2006, pp.473-476.
15. Jang, C. I., Kim, J. M., Kang, H. B., Yoon, Y. N., Kim, W. Y., and Won, J. P. "Evaluation of Thermal Effect for PP Fiber Reinforced Lightweight Aggregate Polymer Mortar," *Proceedings of Korea Concrete Institute*, November, 2009, pp.215-216.
16. Han, C. G., Yang, S. H., Lee, B. Y., and Hwang, Y. S., "A Study on the Spalling Properties of High-Performance Concrete with the Kinds of Aggregate and Polypropylene Fiber Contents," *Journal of Korea Concrete Institute*, Vol. 11, No.5, 1999, pp.69-77.
17. Hannant, D.J., "Durability of Polypropylene Fibers in Portland Cement-Based Composites: eighteen years of data," *Cement and Concrete Research*, Vol.28, No.12, 1998, pp.1809-1817.
18. Bilodeau, A., Kodur, V.R., and Hoff, G.C., "Optimization of The Type and Amount of Polypropylene Fibers for Preventing the Spalling of Lightweight Concrete Subjected to Hydrocarbon Fire," *Cement Concrete Composite Journal*, Vol.26, No.2, 2004, pp.163-175.
19. Suhaendi, S.L., Horiguchi, T., and Shimura, K., "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*, Vol.08, 2008, pp.149-156.
20. Neville, A. M., *Properties of concrete* (4th ed.). Addison Wesley Longman Limited., 1995.

요약 이 연구에서는 태양열 에너지 저장용도로 사용하기 위한 섬유보강 모르타르의 열적 및 역학적 특성을 파악하였다. 다양한 시멘트 복합재료의 배합이 섬유보강 모르타르의 열적 및 역학적 특성에 미치는 영향을 파악하기 위한 실험연구를 수행하였다. 섬유보강 모르타르의 역학적 특성으로서 열싸이클 전과 후의 압축강도 및 인장강도를 측정하였다. 또한, 섬유보강 모르타르의 열적 특성으로서 열전도율과 비열을 측정하였다. OPC와 그라파이트를 포함한 배합의 잔류압축강도가 가장 크게 나타난다. 알루미늄 시멘트를 혼합한 배합의 비열이 크게 나타나며, 이는 알루미늄시멘트가 열저장 시스템의 효율적인 축열과 방열에 유리함을 의미한다. 또한, 그라파이트의 첨가는 섬유보강 복합재료의 비열을 증가시킨다. 실험연구결과는 콘크리트를 450°C 이상의 열저장 매체로 활용하기 위한 프로토타입 시스템 설계에 실제적인 기초자료로 활용될 수 있을 것으로 사료된다.

핵심용어 : 시멘트 복합재료, 열에너지, 잔류압축강도, 열전도율, 비열