

전기전도성 재료를 혼입한 콘크리트의 발열특성 및 재현성 평가

Evaluation of the Exothermic Properties and Reproducibility of Concrete Containing Electro-conductive Materials

송 동근¹

조 형 규²

이 한 승^{3*}

Song, Dong-Geun¹

Cho, Hyeong-Kyu²

Lee, Han-Seung^{3*}

Department of Architectural System Engineering, Hanyang University, Sangnok-Gu, Ansan, 426-791, Korea ¹

Department of Sustainable Architectural Engineering, Hanyang University, Sangnok-Gu, Ansan, 426-791, Korea ²

School of Architecture, Hanyang University, Sangnok-Gu, Ansan, 426-791, Korea ³

Abstract

From 1990's, a study on the development of exothermic concrete, a concrete which electro-conductive material is mixed, has been proceeded. However, due to the difficulty of exothermic reproducibility of concrete specimen, the study has been unable to continuously carried out. Accordingly, this study was focused on developing an exothermic concrete for the purpose of snow-melting material. Cement paste and mortar specimens mixed with graphite, conductive metal powder and chemical admixture were made. The evaluation of exothermic performance and reproducibility was conducted under -2°C of low temperature. In addition, micro-chemical analysis was carried out to investigate a cause of exothermic reproducibility. As a test result, the specimen mixed with graphite and superplasticizer with air entrained showed the best exothermic performance and reproducibility. Through micro-chemical analysis, it is judged that polymer or methacrylic acid (MAA), the contents inside the superplasticizer with air entrained, gave exothermic reproducibility by generating the electrochemical reaction with graphite.

Keywords : graphite, electro-conductive, exothermic reproducibility

1. 서 론

건설산업의 발달과 더불어 다양한 사회적 요구기능을 충족시키기 위하여 새로운 기능을 부여한 많은 건설재료가 개발되었다. 이러한 개념 하에서 부도체로 인식되어왔던 기존의 콘크리트 재료에 흑연 등의 전기전도성 물질을 혼합하여 콘크리트의 전기저항을 크게 낮춘 전기전도성 콘크리트의 연구가 시작되었다[1].

흑연을 이용한 전기전도성 모르타르는 1980년대에 구 소련 연방 콘크리트 연구소에서 전파차단효과에 따른 도청방지 및 첩보용으로 최초로 개발되었고[2] 도로의 용설 및 난방용으로의 발열 콘크리트, 접지저항 저감 콘크리트, 전자파 차폐 콘크리트, 정전기 방지 콘크리트 등으로 활용하기 위해 많은 연구가 진행되었다[1,3]. 국내 업체들도 1993년부터 러시아로부터 기술도입을 시도하여 연구를 진행하였으며 접지저항 저감재, 도로 용설용, 바닥 난방용 등으로 몇 차례 시험시공을 실시한 바 있다[1,4].

그러나 1998년 이후, 전기전도성 콘크리트에 대한 연구가 크게 감소하였는데 그 원인으로는 전기전도성 물질의 동일 조성비에 대한 재현성 및 균질성 확보의 어려움이라 판단된다. 부도체인 콘크리트에 재료 사이에서 전기전도

Received : July 28, 2015

Revision received : September 9, 2015

Accepted : January 15, 2016

* Corresponding author : Lee, Han-Seung

[Tel: 82-31-400-5181, E-mail: ercleehs@hanyang.ac.kr]

©2016 The Korea Institute of Building Construction, All rights reserved.

성 물질 입자의 분산 및 배열구조가 도전성을 결정짓는 주요인자가 되기 때문에 재료혼합 시 일정한 패턴이 되도록 균질하게 입자를 분산시키는 기술이 필요하다[5]. 그리고 국내외 기존연구에서 전기전도성 재료로 주로 사용되었던 흑연은 경도가 낮고 입형이 거칠며 다량의 미립분을 함유하고 있어 동일한 단위수량의 일반 시멘트 모르타르나 콘크리트보다 유동성 및 강도 등이 낮아지게 된다. 또한 고온으로 상승하였을 경우, 열에 대한 내구성이 저하되기 때문에 동일 환경 하에서 발열 재현 등이 어려운 것으로 보고 되고 있으며, 아직까지 이러한 문제점들을 해결하지 못하고 있는 실정이다[6,7].

본 연구에서는 기존연구에서 주로 사용된 흑연분말 외에 전기전도성 금속분말인 니켈분말, 주석분말, 납분말, 산화아연분말을 흑연과 혼합하여 배합에 사용하고 고성능 AE감수제를 첨가하여 전기전도성 발열 시멘트 콘크리트의 발열 재현성 확보와 용설용 건설재료로 사용하기 위해 콘크리트에 혼합할 최적의 전기전도성 재료를 찾는 것을 목표로 연구를 수행하였다.

2. 기존문헌 고찰

2.1 전기전도성 발열 콘크리트의 원리 및 특성

일반적으로 시멘트, 모래, 자갈은 모두 부도체이기 때문에 이들을 혼합하여 만든 콘크리트 역시 부도체이다. 그러나 전기전도성 발열콘크리트는 일반 콘크리트에 전기전도성 물질을 첨가하여 비저항 값을 낮추고 전기에 대한 양도체의 성능을 부여하는 것이다.

전기 가열방식은 대표적으로 저항가열, 아크가열, 유도 가열, 유전가열, 적외선가열 등으로 구분하고 있는데 본 연구의 전기전도성 발열 페이스트와 모르타르는 이 중 가장 일반적인 전기 가열방식인 저항가열 방식을 통해 전원에 직접 연결된 도체(저항체)가 전류의 흐름을 방해함으로써 발생하는 주울(Joule)열을 사용한다.

$$Q=0.24 \times I^2 R t \text{ [cal]} \text{ ----- (1)}$$

여기서 Q는 전류에 의해 생기는 주울열의 열량이며 I는 전류의 세기(A, 암페어), R은 전기저항(Ω , 옴), t는 전류를 통한 시간(sec, 초)이다.

흑연을 이용한 전기전도성 발열 콘크리트의 저항은 배합비율에 따라 폭넓게 조절할 수 있으며, 다른 전기전도성 재료를 사용했을 때 보다 상대적으로 원료의 값이 싸고, 제조공정이 간단하며, 자유로운 형태로 제조할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 또한 배합비 외에도 제조방법, 양생 방법 등에 따라 비저항이 달라지며 동일 실험체 내에서도 조성물의 분포도가 달라지기 때문에 전기전도성 발열 콘크리트의 비저항 값의 균질화가 매우 중요한 기술이다[5].

비저항이란 물질의 고유한 전기적 특성으로 물질의 기하학적 성질들에 의존하는 저항과는 다른 개념이다. 물질의 비저항은 온도에 의존하고, 제한 범위에서 비저항의 온도계수로 표현된다. 온도계수는 물질의 온도에 따른 물성 변화를 나타내는 것으로 일반적인 금속의 경우 온도가 증가함에 따라 비저항이 증가하는 양의 온도계수이고 반도체인 탄소, 게르마늄, 실리콘 등은 온도가 증가함에 따라 비저항이 감소하는 음의 온도계수이다. 흑연을 혼합한 전기전도성 발열콘크리트는 탄소 성분에 의해 일반적인 금속과는 다르게 음의 온도계수를 나타낸다[2,3,5].

2.2 전기전도성 재료로 사용한 흑연의 특성

기존의 발열 콘크리트 연구에 사용된 전기전도성 물질은 흑연이다. 그 이유는 흑연이 아주 뛰어난 전기 도전체일 뿐만 아니라 가격이 다른 전기전도성 재료보다 훨씬 저렴하고, 콘크리트에 흑연을 첨가하여도 콘크리트의 특성 자체에 큰 영향을 미치지 않기 때문이다[5].

흑연은 지질학적으로 고온, 고압에서 만들어졌고 구조의 단순성 및 유연성 때문에 넓은 온도 범위에서 구조가 안정하다. 산화환경에서는 600℃에서 서서히 산화되면서 분해되며, 비산화환경에서는 3,650℃까지 견디고 특히 열 충격에 매우 강하므로 내화재와 열전달물질로 적합하다[8].

천연흑연은 온도와 압력의 증가에 따라 비정질 흑연은 중간단계를 거쳐서 400℃ 이상에서는 완전히 결정화된 흑연으로 된다. 천연흑연은 인상(flake) 흑연, 고결정질(high crystalline) 흑연, 미정질(microcrystalline ; amorphous) 흑연 등 세 가지로 구분하며, 합성흑연은 일차(primary) 흑연 또는 전기흑연(electrographite), 이차(secondary) 흑연, 흑연섬유(graphite fiber) 등 세 가지로 구분한다[8].

천연흑연의 성분은 탄소이며, 결정은 대부분이 육방정계이고 일부가 삼방정계이다. 탄소가 벤젠고리처럼 육각

형으로 연결되어 있고, 이러한 육각형이 판상체를 이루면서 연속된 층을 형성한다. 탄소원자의 전자는 면상에서 3개가 강한 공유결합을 하고, 남는 한 개의 전자가 위나 아래층과 결합한다. 육각판상 한 층의 높이는 3.40 Å 이고, 육각형 고리 내에 가장 인접한 탄소 간 거리는 1.42 Å 이다. 판상체의 상하층 간의 거리는 탄소원자 두 개의 중심 거리 보다 훨씬 크다. 이러한 이유로 육각판상에서 위쪽으로 있는 전자는 다소 자유롭게 움직일 수 있으므로, 흑연은 좋은 전기전도도를 갖는다[8].

3. 실험

3.1 실험개요

Table 1은 본 연구의 실험개요를 나타낸 것이다. 첫 번째 실험(Series 1)은 상온환경에서 시멘트 모르타르 실험체로 인가전압과 전기전도성 재료에 따른 발열온도와 발열 재현 여부를 확인하였고, 두 번째 실험(Series 2)에서는 도로 용설용 발열콘크리트로 활용하기 위해 실험실을 -2°C의 저온환경으로 설정하고 시멘트 페이스트 실험체로 인가전압에 따른 발열온도와 발열 재현 여부를 확인하였다.

Table 1. Outline of experiments

	Cement matrix phase	Cement mortar
	Outdoor air temperature	Room temperature
Series 1	Measuring device	Data logger, Thermo-graphic camera Scanning electron microscopy & Energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM / EDS)
	Purpose of experiment	Selection of optimal electro-conductive material at specific input voltage
	Cement matrix phase	Cement Paste
	Outdoor air temperature	Low temperature (-2°C)
Series 2	Measuring device	Data logger, Thermo-graphic camera, X-ray Diffraction (XRD), X-ray Fluorescence (XRF), SEM / EDS
	Purpose of experiment	Selection of optimal electro-conductive material in low temperature

두 가지 실험에서 인가전압은 각 전압별 최고온도 도달 이전에 온도변화 그래프의 전압별 반응성을 확인하기 위해 20분 단위로 10V, 30V, 50V로 변화시켰다.

실험 후에는 미세화학적으로 실험체의 발열 재현 여부의

원인을 분석하였다. 원재료와 실험체의 내부 입자들의 형상과 성분의 분포를 확인하기 위해 주사전자현미경(SEM / EDS, S-4800, HITACHI, Japan)을 이용하였으며 실험체 내부 결정상의 변화를 확인하기 위해 전압인가 전후로 실험체의 일부를 채취하여 X-선 회절분석기(XRD, D/MAX-2500/PC, RIGAKU, Japan)로 Cu/K- α , 40kV, 100mA의 조건으로 분석하였다. 또한 시편 내부 구성원소의 양을 확인하기 위해 X-선 형광분석기(XRF, ZSX Primus II, RIGAKU, Japan)를 이용하였다.

3.2 실험회로 구성

Figure 1은 실험체에 전압을 인가할 수 있도록 아크릴로 자체 제작한 몰드이다. 전압을 인가할 수 있도록 몰드에 전선을 연결한 후 모르타르 및 페이스트를 타설하고 100×100×20mm의 직육면체 공간에 모르타르 및 페이스트를 타설한다. 타설 후 실험체 중앙부에 열전대(Thermocouple)를 삽입하고 7일간 20°C, 60%에서 기건양생을 실시한다.

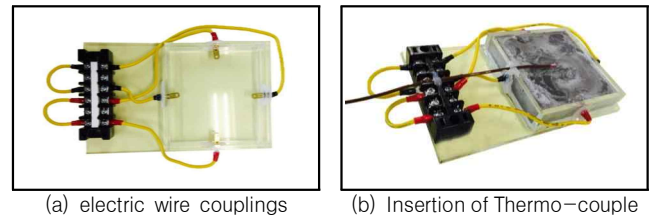


Figure 1. Self-made mould inserted Voltage input terminal

Figure 2는 실험을 위한 전체 회로도이다. SLIDE-AC로 인가전압의 크기를 조절하고 실험체에 연결된 열전대는 Data logger와 연결하여 실험체 중앙부의 온도변화를 측정할 수 있도록 하였다. 인가전압은 Bridge diode를 사용하여 교류전압(AC)을 직류전압(DC)으로 정류하여 인가한다. 직류전압은 전류의 방향이 시간적으로 변화하지 않고 항상 일정한 전압값을 유지할 수 있고 주파수와 시변 전류에 의한 전자파나 유도기전력이 발생하지 않아 전자기파에 의한 피해를 줄일 수 있다. 온도분포는 열화상카메라를 사용하여 확인하였다. Figure 3은 실험에 사용된 회로판이다. 여러 개의 실험체에 일정한 전압을 인가하기 위해서 병렬로 구성하였고 과전류를 대비해 퓨즈를 설치하였다.

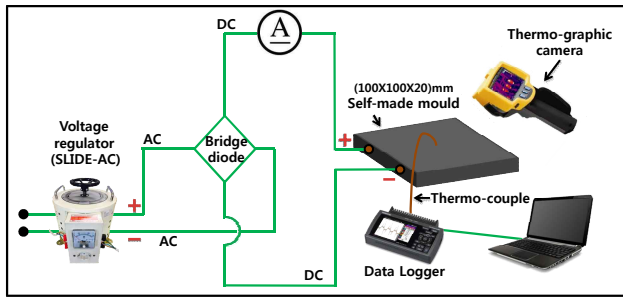


Figure 2. Experiment circuit system

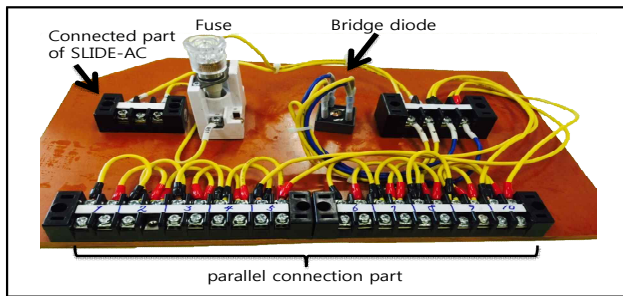


Figure 3. Experiment main circuit board

3.3 상온환경 시멘트 모르타르 실험 <Series 1>

3.3.1 사용재료

재료의 가공기술이 발달함에 따라 연구가 활발히 진행되었던 90년대에 비해 경제성과 열효율이 좋은 재료가 많이 개발되었다. Table 2는 본 실험에서 사용한 전기전도성 재료들의 특성을 나타낸다.

Table 2. Characteristic of electro-conductive materials

Division (Powder type)	Purity (%)	Apparent density (g/cm ³)	Particle Size
Flake graphite	93.50	0.45	+100mesh 30.0% -100mesh 70.0%
Expanded graphite	99.23	0.34	+50mesh 63.0% -50mesh 37.0%
Nickel (Ni)	100	1.00	400mesh

흑연은 결정도가 좋고 결정크기가 크며 토상흑연보다 균일하고 미세한 입형과 입경을 나타내는 인상흑연, 천연 흑연을 황산으로 산 처리한 후 열처리를 통해 부피 및 비표면적을 증대시킨 팽창흑연을 사용하였다. 또한 공기 중에서 변하지 않고 산화반응을 일으키지 않아 도금이나 합금

등을 통해 동전의 재료로도 사용되는 니켈분말을 사용하였고 탄소사(Carbon fiber)를 1cm 간격으로 잘라 균지 않은 시멘트 모르타르에 혼입하여 사용했다.

Table 3과 Table 4는 실험에 사용된 시멘트와 잔골재의 특성을 나타낸다. 잔골재는 표준사를 사용하였으며 시멘트는 보통 포틀랜드 시멘트를 사용하였는데 국내에 시판되는 보통 포틀랜드 시멘트는 X-선 회절분석 및 비표면적 분석 결과 커다란 차이점을 발견할 수 없어 어느 회사의 제품을 사용하여도 일관적인 실험결과를 얻을 수 있을 것이라 판단된다.

Table 3. Characteristic of cement

Division	Density (g/cm ³)	Fineness (cm ² /g)	Stability (%)
OPC	3.15	3200	0.08

Table 4. Characteristic of fine aggregate

Division	Maximum size (mm)	Density (g/cm ³)	Absorption (%)	Fineness modulus (F.M)
Fine aggregate	5.0	2.6	1.45	2.16

3.3.2 실험계획

Series 1은 전기전도성 발열 모르타르의 발열특성과 재현성을 확인하는 실험이며 실험수준 및 인자는 Table 5, 실험배합은 Table 6과 같다.

시멘트(C)의 양은 일정하게 하고, 잔골재(S)의 일부를 전기전도성 재료로 내할 치환하였다. 혼입되는 탄소사(Carbon fiber, CF)는 시멘트 체적의 2%를 사용하였고 시멘트와 잔골재+전기전도성 재료의 비는 1:2로 설정하였다. 전기전도성 분말재료마다 흡수율에 차이가 있으므로 물시멘트비는 고정시키지 않고 물(W)의 양을 KS L 5111에 준하여 타격 flow값이 130±15mm 범위에 들어오도록 각각 설정하였다.

Table 5. Experiment factors and levels of cement mortar

Experiment factor	Experiment level
Materials	FG, FG+Ni, FG+CF ^{***} , EG ^{**} , EG+Ni, EG+CF
Input voltage	10V, 30V, 50V
Measuring device	Thermo-graphic camera, Data logger

* : Flake graphite, ** : Expanded graphite, *** : Carbon fiber

Table 6. Mix proportion of cement mortar

Specimens Division	C (g)	S (g)	W (g)	Conductive materials (g)			
				FG	EG	Ni	CF
1. FG		307	220	93	-	-	-
2. EG		307	220	-	93	-	-
3. FG+Ni		300	200	80	-	20	-
4. EG+Ni	200	300	200	-	80	20	-
5. FG+CF		312	300	80	-	-	8
6. EG+CF		312	300	-	80	-	8
7. Plain		400	70	-	-	-	-

3.3.3 실험방법

1) 전기전도성 재료에 따른 발열특성과 재현성

각각 다른 전기전도성 재료를 첨가하여 제작한 시멘트 모르타르 실험체를 회로에 연결하여 60분 간 DC 10V의 전압을 인가한다. Data logger를 통해 온도변화가 확인되는 경우, 실험체를 식혀 초기온도를 맞춘 뒤 동일한 조건으로 2회 반복하여 발열 재현 여부를 확인한다.

2) 인가전압에 따른 발열특성과 재현성

각각 다른 전기전도성 재료를 첨가하여 제작한 시멘트 모르타르 실험체를 회로에 연결하여 인가전압을 DC 10V, 30V, 50V로 20분 단위로 변화시키며 온도변화를 확인한다. 인가전압을 제거하고 실험체를 식혀 초기온도를 맞춘 뒤 동일한 실험을 2회 반복하여 발열 재현 여부를 확인한다.

3.4 저온환경 시멘트 페이스트 실험 <Series 2>

3.4.1 사용재료

Series 2에서는 Series 1에서 사용한 전기전도성 재료인 인상흑연과 팽창흑연 외에 납분말, 주석분말을 사용하였고 또한 혼화제로 사용되는 고성능 AE감수제를 추가로 사용하였다.

Table 7은 본 실험에서 사용한 전기전도성 재료들의 특성을 나타내며 Table 8은 혼화제로 사용한 고성능 AE감수제의 특성을 나타낸다.

Table 7. Characteristic of electro-conductive materials

Division (Powder type)	Purity (%)	Apparent density (g/cm ³)	Particle Size
Lead (Pb)	+99.5	5.52	+200mesh 00.1%
			+325mesh 09.4%
			-325mesh 90.5%
Tin (Sn)	+99.5	3.05	+200mesh 01.0%
			+100mesh 08.5%
			-100mesh 90.5%

Table 8. Characteristic of superplasticizer with air entrained

Division	Main Component	Type	Color	pH	Density (g/cm ³)
Superplasticizer with air entrained	PC	Liquid	Brown	5.0	1.05

시멘트는 Series 1에서 사용한 것과 같은 보통 포틀랜드 시멘트를 사용하였고 산화가 되어도 도전성을 보이는 주석분말, 비교적 안정하고 저렴하여 다른 금속에 비해 산업에 많이 사용되는 납분말을 추가로 사용하였다. 본 실험에 사용된 고성능 AE감수제는 D사의 폴리카본산(PC) 에테르계 혼화제이다.

3.4.2 실험계획

Series 2는 -2℃의 저온환경에서 전기전도성 발열 시멘트 페이스트의 발열특성과 재현성을 확인하는 실험이며 실험수준 및 인자는 Table 9, 실험배합은 Table 10과 같다.

시멘트(C)의 양은 일정하게 하고 물(W)의 양은 KS L 5111을 준용하여 타격 flow값이 160±10mm 범위에 들어오도록 각각 설정하였다. 전기전도성 분말 재료의 양은 각각 시멘트 중량 대비 20%를 외할 첨가하였다. 이는 물을 가장 많이 흡수하는 흑연을 기준으로 물/시멘트비가 1이 넘지 않는 범위에서 목표 flow값이 나오기 위한 흑연분말의 최대량이다. 단, 고성능 AE감수제를 사용한 실험체는 흑연을 시멘트 중량의 10%를 첨가하였으며 고성능 AE감수제는 시멘트 중량의 3%를 혼입하였다.

Table 9. Experiment factors and levels of cement paste

Experiment factor	Experiment level
Conductive materials	FG, Ni, Sn, Pb, FG+Ni, FG+Sn, FG+Pb, FG+SAE, Sn+SAE, Pb+SAE,
Input voltage	10V, 30V, 50V
Measuring device	Thermo-graphic camera, Data logger

* : Flake graphite, ** : Superplasticizer with air entrained

Table 10. Mix proportion of cement paste

Specimens Division	C (g)	W (g)	Conductive materials (g)				SAE
			FG	Ni	Sn	Pb	
1.	FG	533.8	125.6	-	-	-	-
2.	Ni	300	-	125.6	-	-	-
3.	Sn	239.8	-	-	125.6	-	-
4.	Pb	229.8	-	-	-	125.6	-
5.	FG+Ni	410	62.8	62.8	-	-	-
6.	FG+Sn	408.2	62.8	-	62.8	-	-
7.	FG+Pb	386.8	62.8	-	-	62.8	-
8.	FG+SAE	229.8	62.8	-	-	-	12.56
9.	Sn+SAE	125.6	-	-	62.8	-	12.56
10.	Pb+SAE	125.6	-	-	-	62.8	12.56
11.	SAE	125.6	-	-	-	-	12.56
12.	Plain	225	-	-	-	-	-

3.4.3 실험방법

상온환경 시멘트 모르타르 실험(Series 1)에서 사용한 재료에 추가로 다른 재료들을 사용하여 저온환경에서 인가전압에 따른 발열특성과 재현 여부를 확인한다.

양생이 끝난 실험체를 -2℃로 설정한 항온챔버에 보관하여 내부온도를 영하로 고정하고 챔버 내에서 전압 조절기를 통해 20분 단위로 DC 10V, 30V, 50V로 변화시키며 인가하여 발열 온도 측정실험을 진행하였으며 온도는 Data Logger를 통해 실시간으로 측정하였다.

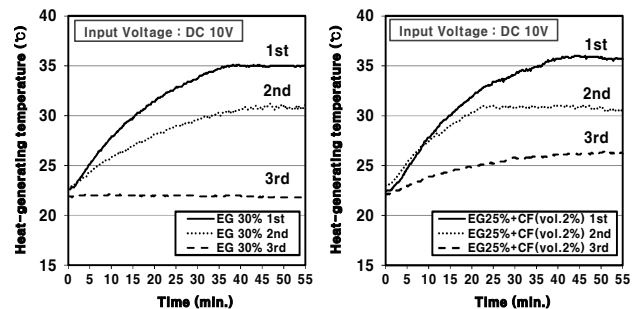
4. 실험결과 및 분석

4.1 상온환경 시멘트 모르타르 실험 <Series 1>

4.1.1 전기전도성 재료에 따른 발열특성과 재현성

Figure 4는 [팽창흑연(EG)] 실험체와 [팽창흑연+카본

사(CF)] 실험체의 발열 재현성 실험 결과이다. 팽창흑연을 혼입한 경우, 인상흑연에 비해 온도상승률과 발열온도가 급격하게 저하되는 것을 확인할 수 있다. 흑연과 물을 혼합하여 추가실험을 한 결과, 팽창흑연은 물에 용해되지 않고 바로 침전되지만 인상흑연은 일정시간동안 물과 섞이는 것을 확인하였다. 즉, 팽창흑연은 물에 전혀 용해되지 않아 모르타르 믹싱 시 실험체 내부에 균일하게 분산시키기 어렵고 발열 재현성이 없어 전기전도성 발열 콘크리트에 혼입되는 전기전도성 재료로 사용하기 부적합하다고 판단된다.



(a) Expanded graphite(EG) (b) EG + carbon fiber(CF)

Figure 4. Exothermic reproducibility of expanded graphite(EG)

Figure 5는 주사전자현미경(SEM)으로 인상흑연과 팽창흑연을 150배 확대하여 촬영한 것이다. 두 흑연 모두 판상의 입자인 것을 확인할 수 있으며 팽창흑연은 인상흑연보다 입자크기가 큰 것을 확인할 수 있다. 본 실험에서는 인상흑연과 팽창흑연이 같은 중량으로 혼입되었기 때문에 두 흑연의 밀도가 차이가 적은 것을 감안하면 많은 수의 작은 크기의 입자가 실험체 내부에 분포되어있는 것이 적은 수의 큰 입자가 분포되어 있는 것보다 발열 재현성을 나타내는 것에 더 효과적이라고 판단된다.

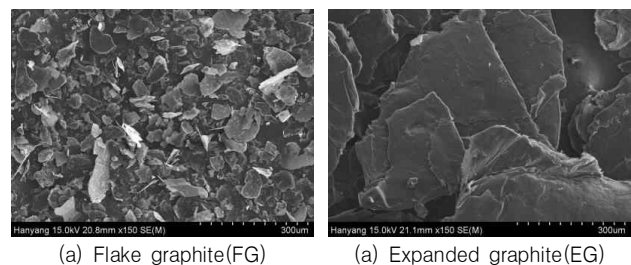


Figure 5. SEM results of graphite (x150)

Figure 6은 [인상흑연(FG)+카본사(CF)] 실험체의 발열 재현성 실험 결과 그래프와 60분 후 실험체의 열 분포 사진이다. 인상흑연은 다른 재료들과 함께 사용되면 비교적 우수한 발열과 발열 재현 가능성을 보이며 전압 인가 단자 부분부터 온도가 올라가 점차 넓은 범위로 열이 전달된다. 이는 전도에 의한 열전달 현상이라 사료된다.

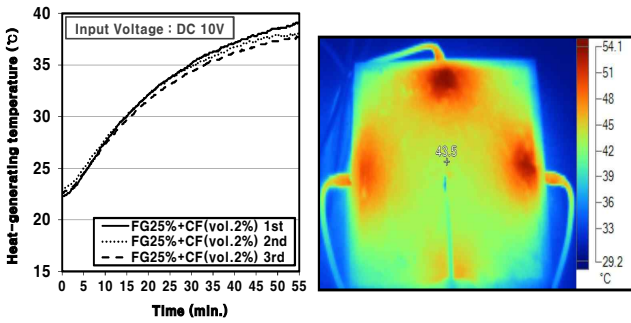


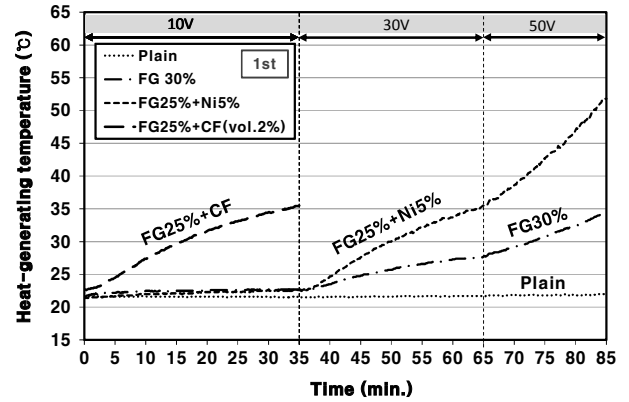
Figure 6. Exothermic reproducibility of flake graphite(FG)+carbon fiber(CF) & heat distribution of specimen

4.1.2 인가전압에 따른 발열특성과 재현성

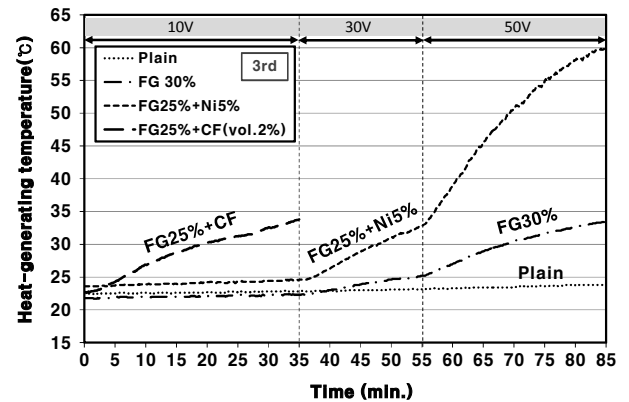
Figure 7에 인가 전압을 DC 10V, 30V, 50V로 변화시켰을 때의 온도변화를 나타내었다. 그래프는 1차 실험과 3차 실험 결과로 나누어 표현하였으며, 10V 이상의 전압에서 카본사(CF)가 산화하는 현상을 보여 30V부터는 그래프 상에서 표현하지 않았다. 또한 발열 재현성이 현저하게 떨어지는 팽창흑연이 혼입되는 실험체도 결과에서 제외시켰다.

10V의 전압에서는 [인상흑연(FG) + 카본사(CF)]의 실험체만 유일하게 발열성과 재현 가능성을 보여주었고 30V부터는 [인상흑연 + 니켈분말(Ni)] 실험체가 상대적으로 우수한 발열과 재현 가능성을 보였다.

Figure 8의 (a)는 50V에서 [인상흑연+니켈분말] 실험체, (b)는 발열이 없는 [인상흑연+니켈분말] 실험체의 열 분포 사진이다. 발열과 재현능이 발생되기 위해서는 4개의 전압 인가 단자 부분부터 고르게 열이 발생하여야 하며 실험체 자체의 열전도율이 높아야 한다는 것을 확인할 수 있다. 또한 금속판 등을 사용하여 전압 인가 부분을 넓은 면적으로 구성한다면 열 분포 또한 우수해 질 것이라 판단된다.



(a) Time-temperature graph of 1st experiment



(b) Time-temperature graph of 3rd experiment

Figure 7. Temperature change in the input voltage

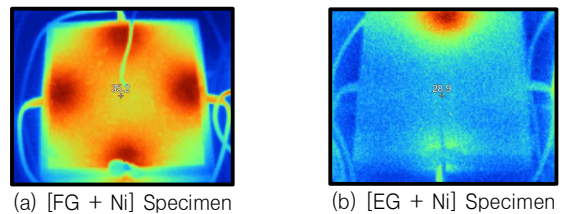


Figure 8. Temperature distribution of specimen

4.2 저온환경 시멘트 페이스트 실험 <Series 2>

4.2.1 전기전도성 시멘트 페이스트의 발열특성과 재현성

Figure 9는 [인상흑연(FG)+고성능 AE감수제(SAE)] 실험체를 -2°C 로 설정한 항온챔버 내에서 인가전압을 10V, 30V, 50V로 20분 간격으로 변화시키며 발열 온도를 측정된 결과이다. [인상흑연(FG)+고성능 AE감수제(SAE)] 실험체만 효과적인 발열 현상을 보였고 나머지 6개의 실험체는 발열하지 않았다. 동일한 실험 환경에서 같

은 실험을 2회 반복하여 재현 여부를 확인해 본 결과 역시 [인상흑연+고성능 AE감수제] 실험체에만 발열하는 것을 확인할 수 있었고 특히 세 번째 실험에서는 두 번째 실험결과보다 더 우수한 발열을 보여 발열 재현 가능성이 매우 높은 것을 확인하였다.

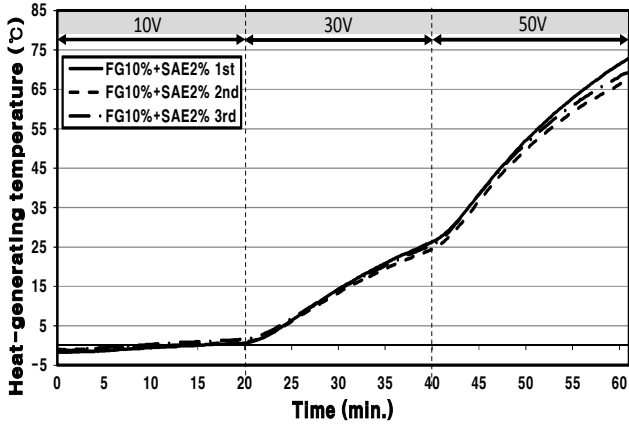


Figure 9. Exothermic reproducibility test of (Flake graphite(FG) + Superplasticizer with Air Entrained(SAE)) specimen

본 결과를 통해 영하의 온도에서 발열 성능을 나타내기 위해서는 고성능 AE감수제의 역할이 필수적이라는 것을 확인하였다. 고성능 AE감수제는 시멘트 입자 간 결합력을 증대시키고 시멘트 페이스트 내 조직을 치밀하게 만들어 준다. 그 결과, 온도변화로 인한 시멘트 페이스트의 수축

과 팽창, 균열을 줄여 실험체의 저항값 증가를 방지하고 실험체 내부 흑연 입자간 연결과 결합력을 강화시킨 결과라고 판단된다.

4.2.2 발열 전후 시멘트 페이스트의 미세화학분석

Figure 10은 발열실험을 통해 우수한 발열성능과 재현 가능성을 보인다고 판단한 [인상흑연+고성능 AE감수제] 실험체의 시편을 X-선 회절분석기(XRD)로 분석한 결과이다. 왼쪽은 전압 인가 전의 시편 분석결과이고 오른쪽은 전압을 인가하여 발열 실험을 한 후의 시편 분석결과이다. 전압을 인가하여 발열실험을 한 후 흑연의 피크(Intensity)가 전압인가 전에 비해 큰 폭으로 하강했다. 또한 대조군으로 설정한 일반 시멘트 페이스트에 인상흑연(FG)만 혼입한 실험체의 경우에도 피크가 하강하였다. XRD의 피크는 원소의 정량적인 평가가 아닌 입자의 결정상의 변화에 의해 상승하고 하강하므로 이러한 결과는 흑연의 입자가 전압이나 전류에 의해 결정의 모양이 변화했기 때문이라고 사료된다.

Table 11은 [인상흑연+고성능 AE감수제] 실험체의 전압인가 전후의 시편을 X-선 형광분석기(XRF)로 분석한 결과이다. 대조군인 인상흑연(FG)만 혼입한 실험체와 고성능 AE감수제(SAE)만 혼입한 실험체는 성분상의 질량 변화가 거의 없었지만 [인상흑연+고성능 AE감수제] 실험체는 실험 후에 탄소(C)의 양이 약 2배가 증가하였다. 일

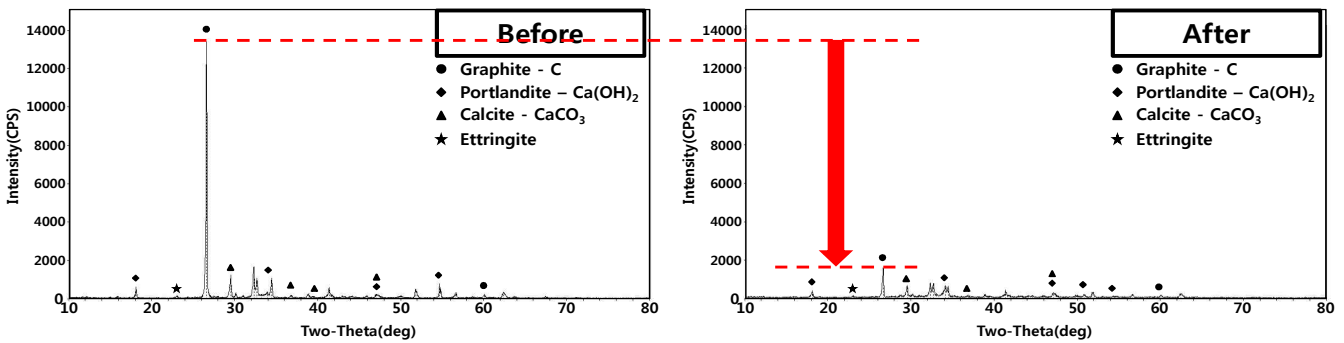


Figure 10. XRD analysis of (Flake graphite + superplasticizer with Air Entrained) specimen

Table 11. XRF analysis of (Flake graphite + superplasticizer with Air Entrained) specimen

	Element (mass%)											
	C	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Mn	Fe
Before	10.570	0.011	1.244	2.700	10.721	0.065	1.416	0.049	0.624	67.198	0.081	4.699
After	21.009	0.051	0.951	2.200	10.383	0.054	1.128	0.067	0.907	58.623	0.067	4.051

반적으로 고성능 AE감수제에는 폴리머 성분과 미반응 단위체(monomer)인 메타크릴산(methacrylic acid, MAA) 성분이 포함되어 있는데 이 성분들이 흑연과 전기화학적으로 반응하여 탄소를 포함하는 새로운 유기화합물을 생성시켰거나, 실험 전후에 동일 시편으로 분석하지 않은 것에서 나온 실험오차에 따른 결과라고 사료된다. 흑연과 고성능 AE감수제를 혼합하여 추가실험을 한 결과, 팽창흑연은 용해되지 않고 침전되지만 인상흑연은 고성능 AE감수제에 상당량이 용해되는 것을 확인하였으며 이 결과는 흑연과 고성능 AE감수제의 전기화학적 반응에 의한 탄소 성분의 생성의 가능성을 뒷받침한다.

Figure 11과 12는 전압을 인가하여 발열실험을 하기 전과 후의 시편을 주사전자현미경(SEM/EDS)으로 분석한 결과이다. (a)는 시편의 1000배 확대 결과이며 (b)는 해당 부분에서 탄소원소를 mapping한 결과이다.

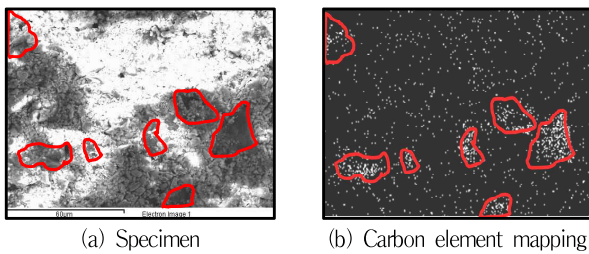


Figure 11. SEM/EDS result of (FG + SAE) specimen (before applying voltage)

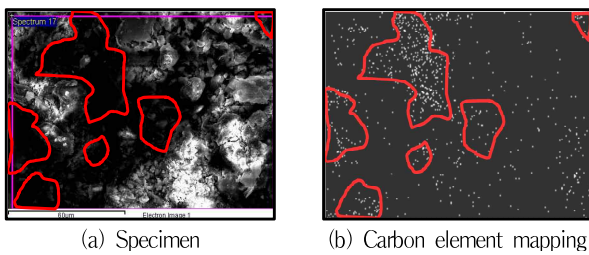


Figure 12. SEM/EDS result of (FG + SAE) specimen (after applying voltage)

전압인가 전과 후에 공통적으로 탄소(C)는 (a)에서 보이는 판상의 흑연 위치와 일치해서 집중적으로 mapping된다. 성분분석 결과, 전압인가 전의 시편에서는 C, O, Mg, Al, Si, S, K, Ca, Fe가 CaCO_3 , SiO_2 , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , FeS_2 , Feldspar, Wollastonite, Fe의 형태로 검출되었으며 전압인가 후에는 이들 중 MgO 형태로 검출되는

Mg와 Feldspar 형태로 검출되는 K가 제외되어 분석되었다. SEM/EDS는 확대시킨 임의의 한 부분에 대해서만 성분분석이 가능하므로 절대적으로 신뢰할 수는 없지만 전압 인가 전 후의 성분이 다르다는 것은 XRF의 분석결과와 마찬가지로 고성능 AE감수제와 인상흑연의 전기화학적 반응의 가능성을 뒷받침해 주는 결과라고 사료된다.

5. 결 론

흑연과 전기전도성 재료가 혼입된 콘크리트의 발열특성과 재현성을 평가하고자 시멘트 모르타르와 페이스트 실험체의 발열온도 측정 및 미세화학 분석을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 인상흑연과 팽창흑연을 시멘트 모르타르에 혼입하고 10V의 전압을 인가하여 발열 재현성 실험을 하였다. 그 결과, 인상흑연은 다른 전기전도성 재료와 혼합되어 사용될 경우 상온에서 발열성과 재현 가능성이 확인되지만 팽창흑연은 물이나 고성능 AE감수제에 혼합되지 않으며 발열성은 있었지만 재현성이 없다는 것을 확인하였다.
- 2) 상온에서 시멘트 모르타르의 잔골재를 흑연과 전기전도성 재료들로 내할 치환하여 실험체를 만들고 인가전압을 10V, 30V, 50V로 변화시키며 발열온도 측정을 한 결과, 인가전압에 따라 효과적인 발열성을 보이는 전기전도성 재료가 상이하게 나타났다. 10V의 낮은 전압에서는 [인상흑연(FG) + 카본사(CF)]의 실험체만 유일하게 발열성과 재현 가능성을 보여주었고 30V부터는 [인상흑연 + 니켈분말(Ni)] 실험체가 우수한 발열과 재현 가능성을 보였다.
- 3) 전기전도성 발열 콘크리트를 융설용 건설재료로 활용하기 위해 흑연과 전기전도성 재료를 시멘트 페이스트에 외할 첨가하여 -2°C 로 설정된 항온챔버 내에서 실험체의 발열온도를 측정하였다. 그 결과, 인상흑연과 고성능 AE감수제를 첨가한 실험체만 발열하였으며 DC 10V, 30V, 50V를 20분씩 순차적으로 인가했을 때 약 80°C 까지 온도가 상승하였고 발열 재현 가능성 또한 매우 높게 나타났다.
- 4) 저온환경에서 유일하게 우수한 발열성과 재현가능

성을 보인 [인상흑연 10%+고성능 AE감수제 2%] 실험체를 X-선 회절분석기(XRD)와 X-선 형광분석기(XRF)로 분석한 결과, 흑연의 피크는 크게 감소하고 탄소의 양은 2배 가량 증가하였다. 이는 고성능 AE감수제의 폴리머나 미반응 단위체(monomer)인 메타크릴산(methacrylic acid, MAA) 성분이 전기 화학적 작용에 의해 흑연과 반응하여 다른 유기화합물로 합성되어 발열 재현성을 부여한 것으로 판단된다.

- 5) 흑연과 고성능 AE감수제를 혼입한 전기전도성 발열 콘크리트를 용설용 건설재료로 활용하기 위해서는 이들 성분의 전기적 화학반응을 규명하여 발열 재현 매커니즘을 도출할 필요가 있다고 판단된다. 또한 온도변화에 의한 재료의 수축과 팽창, 재료 간 팽창계수 차이 등으로 인해 발생하는 콘크리트의 미세균열은 저항의 변화를 초래하여 발열 재현성에 치명적인 영향을 끼치므로 적절한 혼화제나 탄소섬유와 같은 보강섬유를 사용하여 균열을 제어해야 한다고 판단된다.

요 약

부도체로 알려져 있는 기존의 콘크리트에 전기 전도성 재료를 혼입하여 발열 콘크리트로서 개발하려는 연구가 90년대 이후 진행되어 왔다. 하지만 콘크리트 시험체의 발열 재현성 확보가 어려워 활발한 연구가 이루어지지 못했다. 이에 따라 본 연구에서는 용설용 재료로써 활용 가능한 발열 콘크리트 개발을 목적으로, 흑연, 금속분말, 혼화제를 혼입한 시멘트 페이스트 및 모르타르를 제작하여 -2°C의 저온환경에서의 발열특성과 재현성을 평가하였다. 또한 미세화학분석을 통해 발열 재현성의 원인을 규명하고자 하였다. 실험 결과, 흑연과 고성능 AE감수제를 혼입한 시험체가 가장 우수한 발열 성능 및 재현 가능성을 보였다. 이에 따른 미세화학분석 결과, 고성능 AE 감수제 내의 폴리머 혹은 메타크릴산 성분이 흑연과 전기화학적 반응을 일으켜 발열 재현성을 부여한 것으로 판단된다.

키워드 : 흑연, 전기전도성, 발열 재현성

Acknowledgement

This research was supported by Basic Science Research Program through the National Research Foundation of Korea(NRF) funded by the Ministry of Science, ICT & Future Planning(No. 2015R1A5A1037548)

References

1. Kang SH, Koo Js. Balyeol konkeuriteui teukseong-e gwanhan yeongu [A study on the properties of heat generating concrete]. Journal of the Korea Ready Mixed Concrete Industry Association (collection of treatises). 1999;10(61):36-51
2. Kim SW, Kim JY, Lee KH, Sin YT. Cost analysis of the floor heating system used electric conduction concrete. Seoul (Korea): Korea National Housing Corporation; 1998. 96 p. Report No.: Mono1199809934.
3. Son YJ. A study on the physical properties of mortar containing conductive materials [mater's thesis]. [Seosan (Korea)]: Hanseo University; 2010. 53 p
4. Kang SH, Koo JS. Doro-yungseolyong balyeol konkeuriteui gae-bal mit jeokyongsarye [Development and case review of heat generating concrete for road deicing]. Journal of the Korean Society of Civil Engineers. 1999 Jan;47(1):27-35
5. Yoo HH, Min JH, Jang MS, Park HS, Hong SH, Woo JS, Kim HS, Kim JS, Kim SK, Hong KS (Korea Institute of Energy Research, Daejeon, Korea). R&D of Floor Heating Panel made of Electro-conduction Concrete. Final report Dec 1998-6. Korea: Ministry Commerce, Industry & Energy (Korea):1998. 209 p. Report No.:96-E-BD05-P-66 / KIER-973432. Contract No.: GOVP1200000012.
6. Park SJ, Won C, Lee SS, Kwon YH, Park CL. A Study on the Electrical Characteristics of Heat-generation Mortar mixing Graphite. Journal of the Concrete Institute of Korea. 1997;9(2):137-42
7. Park SJ. Jeongi jeondo moleuteoui balyeol teukseong-e gwanhan silheomjeok yeongu [An Experimental Study on Heat-generation Characteristics of electro-conductive Mortar] [mater's thesis]. [Cheongju (Korea)]: Cheongju University; 1997. 80 p
8. Lee SJ. heukyeonui jongryuwa yongdo [Types and uses of graphite]. Journal of the Mineralogical Society of Korea (Mineral & Industry). 2000;13(2):40-50