

태양열 에너지 저장시스템 적용을 위한 시멘트 기반 복합재료의 역학 및 열적 특성

양인환¹, 김경철^{2*}

Mechanical and Thermal Characteristics of Cement-Based Composite for Solar Thermal Energy Storage System

In-Hwan Yang¹, Kyoung-Chul Kim^{2*}

Abstract: The thermal and mechanical properties of fiber-reinforced cement-based composite for solar thermal energy storage were investigated in this paper. The effect of the addition of different cement-based materials to Ordinary Portland cement on the thermal and mechanical characteristics of fiber-reinforced composite 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 showed that the residual compressive strength of mixtures with OPC and slag was greatest among cement-based composite. Thermal conductivity of mixtures including graphite was greater than that of any other mixtures, indicating favor of graphite for improving thermal transfer in terms of charging and discharging in thermal energy storage system. The addition of CSA or zirconium increased specific heat of fiber-reinforced cement-based composite. Test results of this study could be actually used for the design of thermal energy storage system in concentrating solar power plants.

Keywords: Thermal energy storage, Cement-based composite, Thermal cycling, Thermal conductivity, Specific heat

1. 서 론

태양열은 전기를 생산하기 위해 많은 잠재력을 갖고 있는 에너지원이다. 태양열은 풍부하고 환경을 오염시키거나 탄소를 배출하지 않기 때문에 환경친화적인 청정 자원이다. 태양열을 에너지원으로 활용하는 태양열 발전은 크게 집열장치, 수신장치, 열저장장치 및 발전장치 등의 네가지 부분으로 구성된다(Faas, 1983; Kolb and Hassani, 2006; Laing et al., 2010). 태양열의 집열은 기후에 크게 영향을 받으므로 에너지 공급과 흐린 날씨와 야간 시간대의 수요의 균형있는 대처를 위한 열저장(thermal energy storage) 시스템이 중요하다. 그러므로 열저장 시스템 개발을 위해 내구성이 있고 경제적인 재료가 필요하다(Laing et al., 2008; Yuan et al., 2012; Strasser and Selvam, 2014).

고온의 열에너지 저장을 위한 두 가지의 현열(sensible heat) 저장 기법이 있다. 하나는 고체매체를 이용한 현열저장 기법

이고, 또 다른 하나는 액체매체를 이용한 현열저장기법이다. 현재 운영되는 대부분의 집광형(parabolic trough) 태양열 발전소는 열저장 매체로써 액체를 이용하며, 특히 2개의 용융염 탱크를 이용한다(Laing et al., 2006; Pacheco et al., 2001). 그러나 용융염 탱크를 이용한 열저장 기법은 높은 초기 투자비용이 소요되고 용융염 누출시 환경문제를 유발할 수 있다. 액체 매체를 이용하는 현열저장기법에 비해 고체 매체를 이용하는 현열저장기법은 간편하고 초기투자비용이 낮다. 고체 저장 매체로서는 알루미늄, 유황(sulfate), 콘크리트, 주철(cast iron) 등이 고려된 바 있다(Fernandez et al., 2010; John et al., 2013). 이 중에서 콘크리트는 저렴한 가격, 양호한 역학적 특성, 높은 재료강도와 높은 열전달 특성으로 인해 효과적인 축열재료이다(Skinner et al., 2011). 또한, 콘크리트는 취급과 시공이 용이하며 환경영향이 적고 지역적인 제한을 받지 않으므로 수송비용이 저렴하고 다양한 형태와 크기로 설계되어 질 수 있다.

콘크리트를 열저장 매체로 사용하는 기법은 태양열 발전소의 열저장 구조물을 독립적인 콘크리트 구조물로 설계하는 개념이다. 콘크리트 구조물에 매립된 관을 열교환장치로 사용하고 콘크리트 구조물을 열저장 매체로 사용하는 것이다. 콘크리트 블록 내에 관을 매립하고 집열장치에서 가열된 고온의 액체는 관 내부로 순환한다. 매립관은 열교환 장치의 역

¹정회원, 군산대학교 토목공학과 정교수

²정회원, 군산대학교 토목공학과 박사과정, 교신저자

*Corresponding author: popping6069@naver.com

Dept. of Civil Engineering, Kunsan National University, Kunsan, 54150, Korea

•본 논문에 대한 토의를 2016년 8월 1일까지 학회로 보내주시면 2016년 9월 호에 토론결과를 게재하겠습니다.

할을 하여 콘크리트 고체 매체의 온도를 상승시켜 열에너지를 저장하는 현열 저장 개념이다.

열저장 매체로서 콘크리트를 이용한 현열저장시스템은 스페인의 태양열 발전소에서 독일우주항공센터(German Aerospace Center)의 기술 지원하에 시도되었다(Laing et al., 2012). Laing 등(2012)은 350~400°C의 온도범위에서 콘크리트를 이용한 고체 저장 매체의 축열 적용성을 평가하였다.

콘크리트를 고온의 축열 매체에 적용하기 위해서는 신속한 축열(charging)과 방열(discharging)을 위한 높은 열전도율, 고효율의 열용량을 확보하기 위한 높은 비열 및 고온조건에서의 역학적 성능을 확보하기 위한 높은 압축 및 인장강도 특성의 확보가 필요하다. 이에 따라 고온의 현열저장을 위해 콘크리트를 고체의 축열 매체로 적용하기 위해서는 콘크리트의 구성 성분에 대한 적절한 배합 선정이 필요하며 이에 대한 기술개발이 요구된다. 콘크리트를 열저장 재료로서 효과적으로 활용하기 위해서는 고온조건에서의 강도 특성뿐만 아니라 비열 또는 비열 용량 및 열전도율과 같은 열적 특성을 파악하여야 한다.

따라서, 이 연구에서는 400°C 이상을 갖는 고온의 열저장

시스템을 위해 시멘트에 기반한 섬유보강 복합재료의 역학적 특성과 열적 특성을 파악하고자 하였다. 시멘트 복합재료로써 보통포틀랜드시멘트(OPC), 플라이애시, 실리카퓌름, CSA(calcium sulfo aluminate), 그라파이트 및 지르코늄의 조합에 따른 물성을 파악하였다. 역학적 특성으로써 450°C 조건의 열싸이클 조건에서의 압축강도 특성을 파악하였고, 열적 특성으로써 비열과 열전도율 특성을 평가하였다. 본 실험연구결과는 고온의 태양열저장 시스템에 적용하기 위한 최적의 콘크리트 배합개발과 태양열 발전소의 축열 성능평가를 위한 기초연구 자료로 활용할 수 있다.

2. 복합재료 배합

2.1 재료특성

이 연구에서는 보통포틀랜드시멘트(OPC)를 기본 바인더로 사용하고 플라이애시, 슬래그, 실리카퓌름, CSA(calcium sulfo aluminate), 그라파이트 및 지르코늄의 혼입하여 시멘트 기반 복합재료를 구성하였다(Fig. 1). 사용된 각 재료에 대해 XRF

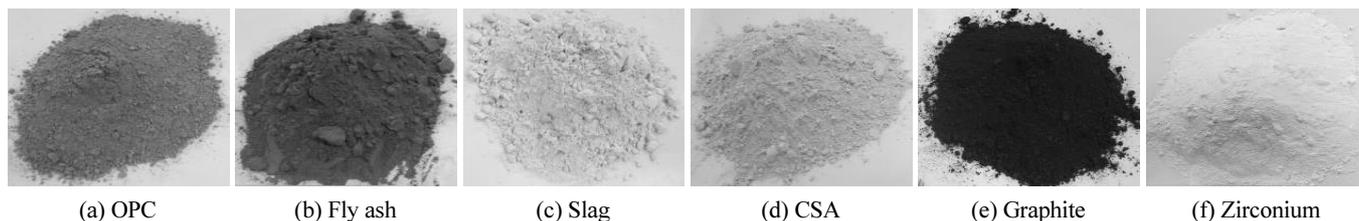


Fig. 1 Binders used for the mixtures

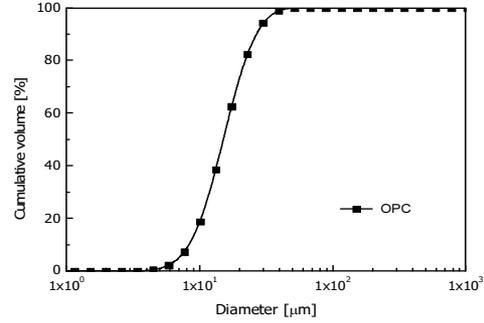
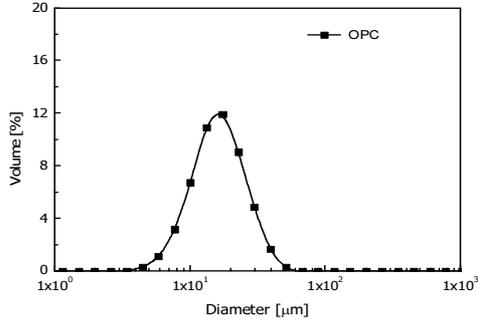
Table 1 Chemical composition (%)

Chemicals	Cementitious composite						
	OPC	Fly ash	Slag	Silica fume	CSA	Graphite	Zirconium
Na ₂ O	0.39	1.56	0.36	0.70	0.09	0.21	0.04
MgO	3.24	1.67	4.59	1.26	1.87	0.13	0.05
Al ₂ O ₃	8.79	21.80	19.69	0.66	18.77	0.84	2.18
SiO ₂	30.91	48.30	42.33	90.84	2.68	7.87	95.90
SO ₃	5.15	0.20	3.34	1.11	37.14	2.04	0.25
K ₂ O	1.14	1.45	0.38	1.48	0.07	0.04	0.02
CaO	47.75	3.10	27.07	0.41	37.53	2.09	0.07
TiO ₂	0.12	-	0.18	0.00	0.04	13.05	0.02
Fe ₂ O ₃	0.85	6.62	0.09	0.20	0.12	14.23	0.09
P ₂ O ₄	0.21	-	0.03	0.07	0.05	0.09	0.87
MnO	0.02	-	0.04	0.04	0.01	-	0.00
L.O.I	0.92	2.10	1.55	2.94	1.23	59.22	0.21
Total	99.50	98.39	99.66	99.72	99.59	99.82	99.70

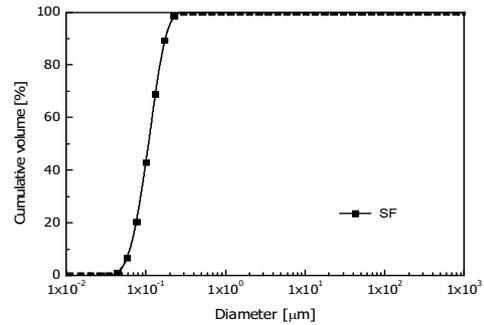
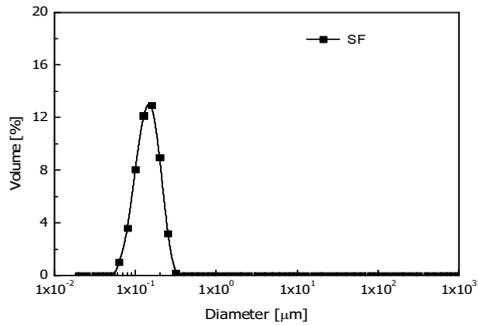
기기를 이용하여 화학성분을 분석하였으며 분석결과를 Table 1에 나타내었다. XRF분석을 위해 RIGAKU사의 ZSX Primus 장비를 사용하였다. 화학성분 분석결과를 실리카폼과 지르코늄이 SiO₂ 성분을 많이 포함하고 있는 것을 나타낸다.

레이저 주사(laser scattering)기법의 적용에 의한 입자분포

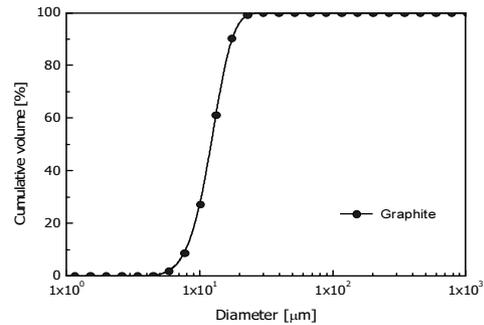
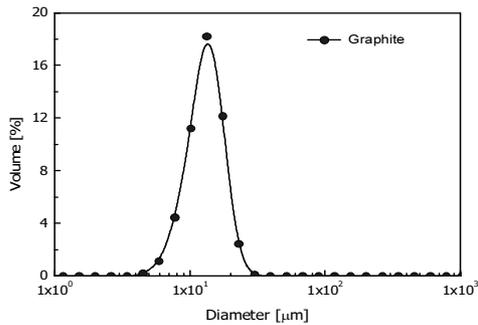
분석기를 사용하여 바인더의 입자분포 특성을 분석하였다. 입자분포분석을 위해 일본 호리바사의 Partica LA-950V2 장비를 사용하였다. OPC, 실리카폼, 그래파이트 및 지르코늄의 입자크기 분포곡선과 누적분포곡선을 Fig. 2에 나타내었다. 실리카폼의 입자크기가 제일 작으며, 지르코늄의 입자크기가



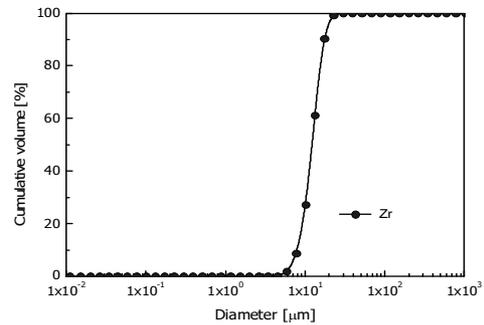
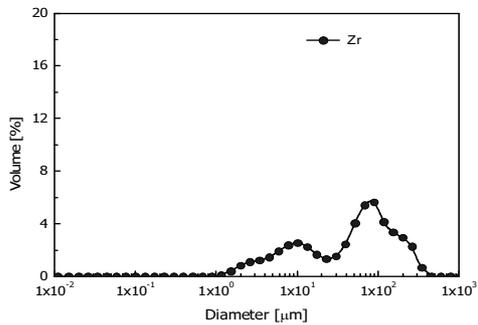
(a) Ordinary Portland cement



(b) Silica Fume



(c) Graphite



(d) Zirconium

Fig. 2 Particle size distribution of binders

Table 2 Characteristics of particle size

Diameter	Particle size(mm)						
	OPC	Fly ash	Slag	Silica fume	CSA	Graphite	Zirconium
d10	8.32	7.12	6.00	0.086	4.25	7.89	4.61
d50	15.08	14.42	11.74	0.134	6.65	12.18	53.45
d90	26.59	64.85	23.32	0.202	9.96	17.31	176.80

Table 3 Mix proportions

Batch	Unit contents(kg/m ³)										
	w/b	Water	Cement	Fly ash	Slag	Silica fume	CSA	Graphite	Zirconium	Fine agg.	PP fiber
M1	0.36	288	800							1005	2.0
M2	0.36	288	480	320						1005	2.0
M3	0.36	288	320		480					1005	2.0
M4	0.36	288	720			80				1005	2.0
M5	0.36	288	720				80			1005	2.0
M6	0.36	288	680				120			1005	2.0
M7	0.36	288	720					80		1005	2.0
M8	0.36	288	680					120		1005	2.0
M9	0.36	288	760						40	1005	2.0
M10	0.36	288	480	160			80	80		1005	2.0
M11	0.36	288	536	160			80		24	1005	2.0
M12	0.36	288	400		240		80	80		1005	2.0

제일 크게 나타난다. Table 2에 입자크기 누적분포곡선의 10, 50 및 90%에 해당하는 값을 나타내었다.

2.2 배합설계 및 제조

배합별 단위체적당 배합표를 Table 3에 나타내었다. 시멘트 복합재료의 구성에 따라 12개의 배합을 대상으로 실험을 수행하였다. OPC를 기본 바인더로 사용하여 2성분계의 시멘트 복합재료(M1~M9 배합) 및 4성분계 시멘트 복합재료(M10~M12 배합)로 구성하였다. 2성분계 복합재료 배합은 OPC에 플라이애시를 추가한 배합(40%), 슬래그로 추가한 배합(60%), 실리카폼으로 추가한 배합(10%), CSA 추가한 배합(10, 15%) 및 그라파이트로 추가한 배합(10, 15%)을 고려하였다. 또한, 4성분계로 혼합하여 바인더의 영향을 평가하고자 하였으며, OPC를 기본 바인더로 하여 3가지의 4성분계 배합을 구성하였다.

물-바인더 비(w/b)는 0.36이고, 바인더-골재 비(b/a)는 0.79이다. 고온조건에서 콘크리트는 내부 증기압의 증가로 인해 폭렬현상이 발생할 수 있으며, 폭렬을 방지하기 위해 콘크리트에 보강섬유를 혼입하는 것이 유리하다(Hannant, 1998; Bilodeau et al., 2004). 기존의 연구결과(Khoury, 2000; Fletcher et al., 2007)는 콘크리트의 폭렬을 방지하기 위해 폴리프로필

렌(PP)섬유가 효율적인 것을 나타낸다. 또한, 기존의 연구에서 사용된 PP섬유량은 0.5~5 kg/m³이며, PP섬유량이 2.0 kg/m³ 이상일 때 콘크리트의 폭렬 방지 효과가 크게 나타난다. 따라서 이 연구에서는 고온에서 섬유보강 복합재료의 폭렬을 방지하기 위한 보강섬유로써 PP섬유를 혼입하였다. PP섬유의 배합별 단위중량은 2.0 kg/m³이며, 이는 바인더 중량의 0.25% 혼입량이다. PP섬유의 지름은 21 μ m, 비중은 0.91, 길이는 12.7 mm이다. 또한, PP섬유의 인장강도는 400 MPa이다(Fig. 3).

각 배합별 복합재료의 제조는 바인더와 잔골재를 섞는 건비빔 단계, 배합수와 혼화제의 액상재료 투입 후의 1차 믹싱 단계 및 섬유 투입과 2차 믹싱 단계로 순차적으로 진행하였다. 먼저 시멘트와 잔골재를 섞어 건비빔을 실시하였다. 건비빔 후 배합수와 고성능감수제등의 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 섬유의 분산성을 확보하고자 하였다. PP섬유를 투입하면서 2차 믹싱을 실시하였다.

시멘트 복합재료를 타설한 후 시편을 2일 동안 기건양생한 후에 몰드를 탈형하고 수조에서 20±3°C의 온도 조건에서 28



Fig. 3 Polypropylene fibers

일까지 양생을 수행하였다. 28일 양생후 압축강도와 인장강도를 측정하였다. 또한 28일 양생후 열싸이클링을 수행하고 잔류압축강도를 측정하였다.

3. 복합재료 성능평가

3.1 압축강도

한변의 길이가 50 mm인 큐브시편을 이용하여 복합재료의 압축강도를 측정하였다. Table 4에 성능평가 항목별 측정결과를 나타내었고 Fig. 4에 압축강도 측정결과를 나타내었다.

OPC에 슬래그를 사용한 배합(M3)과 실리카폼을 사용한 배합(M4)의 압축강도는 각각 64.1, 61.9 MPa로 크게 나타난다.

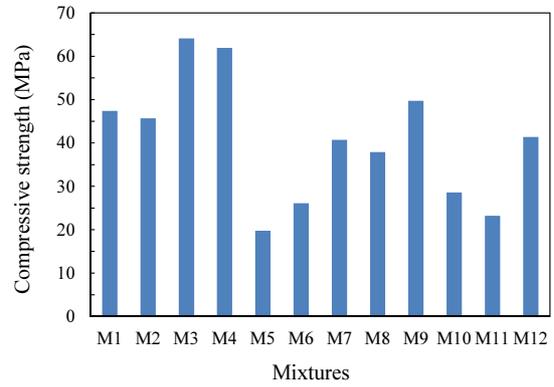


Fig. 4 Test results of compressive strength before thermal cycling

다. OPC에 플라이애시, CSA(10%치환), 그래파이트(10% 치환) 및 지르코늄으로 치환한 배합의 압축강도는 각각 45.7, 19.8, 40.7 및 49.7 MPa이다.

OPC만을 사용한 배합(M1)에 비해 슬래그, 실리카폼 또는 지르코늄으로 치환한 배합의 압축강도는 더 크게 나타나며, CSA, 그래파이트 또는 지르코늄으로 치환한 배합의 압축강도는 더 작게 나타난다. 특히, CSA로 치환한 경우의 압축강도는 제일 작게 나타나며, 이는 CSA의 과도한 팽창성에 기인하는 것으로 판단된다. 또한 CSA를 포함하는 4성분계 복합재료 배합의 압축강도는 각각 28.6, 23.2 및 41.4 MPa으로써 OPC만을 포함한 배합의 압축강도 보다 작다.

3.2 잔류압축강도

열저장 시스템은 내부에 매립된 열교환 관에 흐르는 열전달 유체를 통해 축열(charging)과 방열(discharging) 과정을 받

Table 4 Test results

Batch	Compressive strength (MPa)				Retaining ratio(%)	Tensile strength (MPa)	Thermal conductivity (W/mK)	Specific heat (J/gK)
	Before thermal cycling		After thermal cycling					
	Mean	S.D.	Mean	S.D.				
M1	47.4	6.2	21.5	7.1	45.4	3.2	1.038	1.19
M2	45.7	8.2	23.8	8.1	52.1	3.3	1.049	1.14
M3	64.1	10.3	42.7	13.2	66.6	3.4	1.026	1.04
M4	61.9	11.1	31.2	10.9	50.4	2.8	1.130	1.08
M5	19.8	3.8	0	-	0	1.1	0.709	1.28
M6	26.1	5.2	0	-	0	1.8	0.783	1.22
M7	40.7	9.8	26.5	10.3	65.1	3.3	1.322	1.18
M8	37.9	8.3	23.8	8.8	62.8	3.4	1.349	1.16
M9	49.7	9.4	32.9	13.5	66.2	3.5	1.037	1.27
M10	28.6	6.3	11.8	4.7	41.3	1.9	1.019	1.28
M11	23.2	4.6	11.7	4.9	50.4	1.2	0.716	1.16
M12	41.4	9.9	17.3	7.1	41.8	2.6	1.308	1.25

복한다. 고온의 반복 사이클 조건에서 섬유보강 복합재료의 압축강도 성능을 평가하기 위하여 고온 열사이클에 노출된 후의 콘크리트 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 유지한 후, 다시 최대온도까지 가열하였다. 1회 열사이클 수행동안 측정된 온도이력곡선을 Fig. 6에 나타내었다. 이러한 열 사이클 절차를 10회 수행하였다. 기존연구결과(John et al., 2013)는 콘크리트가 고온 사이클에 노출후 3회 사이클까지 잔류압축강도의 감소가 뚜렷하고, 이후의 압축강도 저하는 미미한 것으로 나타나므로 열사이클 횟수를 10회로 설정하였다. 10회의 열사이클 수행 후에 복합재료의 잔류압축강도를 측정하고, 열사이클 적용전과 후의 압축강도 감소 비로써 잔류강도비를 산정하였다. 잔류압

축강도 측정결과를 Fig. 7에 나타내었고, 잔류압축강도 측정 결과 비를 Fig. 8에 나타내었다.

OPC에 슬래그를 혼입한 배합(M2)의 잔류압축강도는 42.7 MPa로써 모든 배합 중에서 가장 크고, 또한 잔류강도 비는 66.6%로서 가장 큰 값을 나타낸다. CSA를 포함하는 2성분계 배합(M5, M6)과 4성분계 배합(M10~M12)을 제외한 배합의 잔류압축강도는 20 MPa를 상회한다. 특히, CSA를 포함하는 배합(M5, M6)의 잔류압축강도는 측정할 수 없었다. Fig. 9는 M5 및 M6 배합 시편의 열사이클 적용 후의 시편의 육안관찰 형상이며, 열사이클 적용후에 부피 팽창으로 인한 시편의 파괴를 나타낸다. 또한, CSA를 포함한 4성분계 배합의 잔류강도는 다른 배합의 잔류압축강도에 비해 작다. 이는 CSA를 포함하는 배합은 고온의 열사이클 조건에서 균열로 인해 뚜렷한 압축강도가 감소한다고 판단된다.

무수시멘트 입자의 화학적인 결합을 위해 0.25 정도의 w/b 가 필요하다고 알려져 있다(Neville, 1995). 이 실험배합의 물-바인더 비(w/b)는 0.36이다. 0.25를 초과하는 배합수는 CSH 공극 안에서 흡착되고, 또한 모세기공 안에서 갇힌다. 따라서, 시편내부에 존재하는 자유수와 흡착수는 고온에 노출될 때 증발하고 강도감소를 초래한다고 판단된다.



Fig. 5 Instrumentation of heating

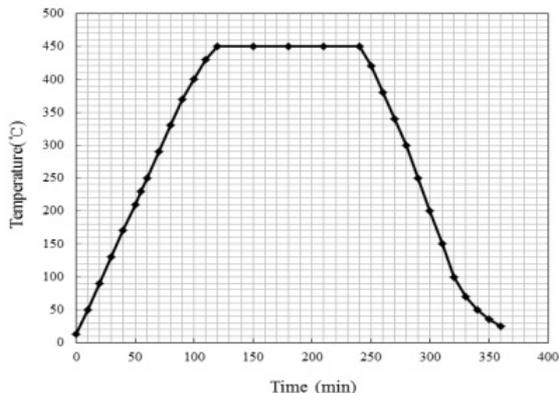


Fig. 6 Temperature history curve

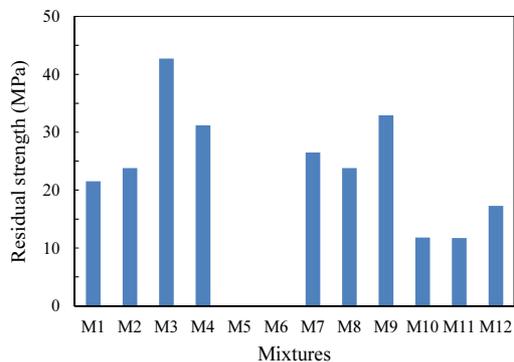


Fig. 7 Test results of compressive strength after thermal cycling

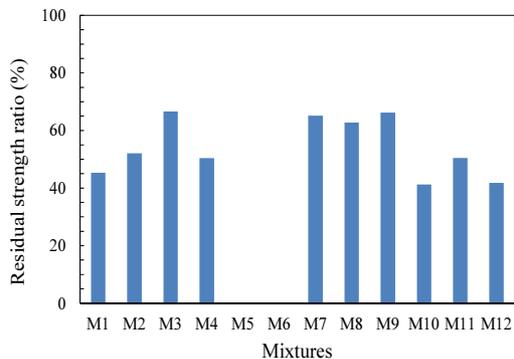


Fig. 8 Residual strength ratio after thermal cycling



Fig. 9 Cube specimens after thermal cycling for mixtures including CSA(M5 and M6)

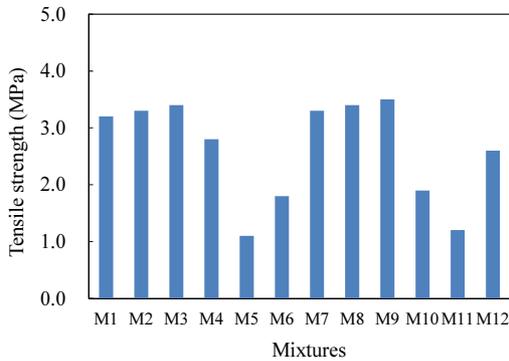


Fig. 10 Test results of split tensile strength

3.3 쪼갬인장강도

복합재료의 인장강도 특성을 파악하기 위하여 쪼갬인장강도 실험을 수행하였다. 쪼갬인장강도 시편은 지름이 100 mm 이고 높이가 200 mm인 원주형 공시체를 이용하였다. 각 배합별 쪼갬인장강도 결과를 Fig. 10에 나타내었다.

OPC만을 포함한 배합(M1)의 인장강도는 3.2 MPa이다. OPC를 플라이애시, 슬래그, 그라파이트 및 지르코늄으로 치환한 배합의 인장강도는 3.0 MPa를 상회한다. OPC에 CSA를 혼입한 배합(M5, M6)의 인장강도는 제일 작게 나타나며, 이는 압축강도 특성이 다른 배합의 압축강도에 비해 뚜렷한 감소를 나타낸 특성과 상응하는 결과이다. 또한, 4성분계 배합(M10~M12)의 인장강도도 다른 배합에 비해 상대적으로 작게 나타나며, 이는 4성분계 배합이 CSA를 포함하고 있기 때문으로 판단된다.

3.4 열전도율

열저장시스템의 열역학적 특성을 모델링하기 위해서는 사용 재료의 정확한 열역학적 특성이 필요하다. 콘크리트의 열전도율이 높을수록 열저장 시스템의 축열과 방열이 효율적으로 이루어진다. 또한 축열과 방열의 개선에 따라 콘크리트 내



Fig. 11 Instrumentation for measurement of thermal conductivity

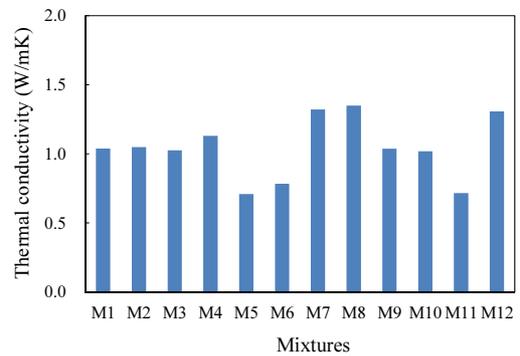


Fig. 12 Test results of thermal conductivity

부에 매설되는 열교환기의 갯수가 감소하여 열저장 시스템의 비용을 감소시킨다.

콘크리트 시편의 열전도율을 측정하기 위하여 TLP 300 장비(TAURUS Instruments, 독일)를 이용하였다(Fig. 11). 크기가 100(가로)×100(세로)×20(두께) mm인 복합재료 시편의 양면에 열그리스(thermal grease)를 고루 도포하여 열전대와 시편이 일체화 되도록 하였다. 이후 복합재료 시편을 TLP 300 장비의 챔버 안에 넣고 열전도율을 측정하였다. 열전도율은 23°C의 온도조건에서 측정하였다.

열전도율 측정결과를 Fig. 12에 나타내었다. OPC만을 사용한 배합(M1)의 열전도율은 1.038 W/mK이고, OPC에 플라이애시(M2), 슬래그(M3), 실리카폼(M4), 또는 지르코늄(M9)을 포함한 배합의 열전도율은 각각 1.049, 1.026, 1.130 및 1.037 W/mK로써 서로 크게 차이가 나지 않는다. 이는 OPC를 플라이애시, 슬래그, 실리카폼 또는 지르코늄으로의 치환은 열전도율 변화에 거의 영향을 미치지 않는 것을 의미한다.

OPC를 그라파이트로 OPC 중량 대비 10% 및 15% 치환한 배합(M7, M8)의 열전도율은 1.322 및 1.349 W/mK로써 배합 중 큰 값을 나타낸다. 이는 그라파이트의 열전도율이 크기 때문으로 판단된다. 4성분계 바인더를 포함한 배합 중에서도 그라파이트를 포함하는 배합의 열전도율이 상대적으로 크게 나

타난다. 따라서 열저장 시스템의 재료배합 설계 시 열전도율을 향상시키기 위해 OPC를 그래파이트로 치환하는 것이 열전도율 증가에 유리하다고 판단된다.

반면에, OPC를 CSA로 치환한 배합(M5, M6)의 열전도율은 작게 나타난다. CSA는 팽창성 기능이 있으며, 과도한 팽창이 발생할 경우 시편 내부에 미세균열을 유발할 수 있다. 실제로 열전도율 측정 시편의 표면에서 미세균열이 관찰된다. 이러한 미세균열은 내부의 공극을 유발하며 공극이 열전도율 감소를 유발한 것으로 판단된다.

한편, Kodur와 Sultan(2003)은 고온 노출 후 콘크리트의 열전도율 (K)을 다음과 같이 제안하였다.

$$K = \lambda - 0.0011T \quad (1)$$

여기서, λ : 상온에서의 열전도율

T : 열전도율(K)이 측정되는 온도($^{\circ}C$)

식(1)을 이용하여 $450^{\circ}C$ 조건의 고온에서의 열전도율을 산정한 결과는 고온상태에서의 섬유보강 시멘트 기반 복합재료의 열전도율이 상온상태 열전도율의 30.2~63.3% 수준인 것을 나타낸다. 특히 OPC를 그래파이트로 치환한 배합(M8)의 상온 대비 고온 상태의 열전도율 비가 63.3%로써 가장 크게 나타난다.

3.5 비열

열저장 시스템에서의 저장되는 현열 열용량(Q)은 다음과 같다.

$$Q = m \int_{T_1}^{T_2} C_p dT \quad (2)$$

$$\text{즉, } Q = V \int_{T_1}^{T_2} \rho C_p dT \quad (3)$$

여기서, m : 재료의 질량

V : 부피

ρ : 밀도

C_p : 비열 용량

T_1, T_2 : 최대온도와 최소 온도

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

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

Table 5 Specific heat for binders

Thermal property	Binders						
	OPC	Fly ash	Slag	Silica fume	CSA	GP ¹⁾	Zr ²⁾
Specific heat(J/gK)	0.82	0.81	0.78	0.51	0.89	0.79	0.91

Note : 1) Graphite, 2) Zirconium

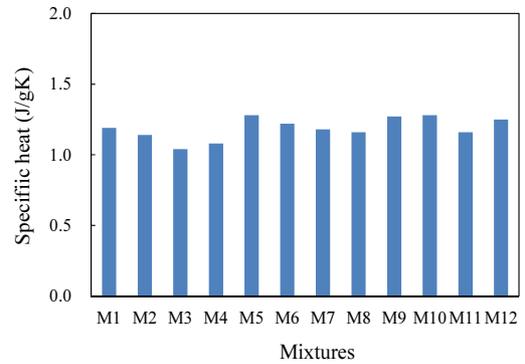


Fig. 13 Test results of specific heat

을 측정하였다. 시차주사열량계의 온도조건을 $30^{\circ}C$ 조건으로 설정한 상태에서 바인더와 복합재료의 비열을 측정하였다. Kodur와 Sultan(2003)의 연구결과는 $600^{\circ}C$ 까지의 온도조건에서 시멘트 기반 복합재료 비열의 감소는 무시할만한 수준인 것을 나타낸다. 열에너지 저장 시스템에서의 가동온도 조건(charging 상태)은 $400\sim 500^{\circ}C$ 범주이다. 따라서 이 실험에서는 복합재료가 고온에 노출되기 전의 조건에서 비열을 측정하였다.

Table 5에 바인더의 비열 측정결과를 나타내었다. 지르코늄과 CSA의 비열은 각각 0.89 및 0.91 J/gK로써 바인더 중에서 큰 비열을 나타내고 실리카폼의 비열은 0.51 J/gK로써 작은 비열을 나타낸다.

Fig. 13에 섬유보강 시멘트 기반 복합재료의 배합별 비열 측정값을 나타내었다. 각 배합별 비열 측정값은 1.08~1.28 J/gK로 나타난다. OPC만을 사용한 배합(M1)의 비열은 1.19 J/gK이고, OPC를 플라이 애시(M2), 슬래그(M3), 실리카폼(M4) 또는 그래파이트(M7)로 치환한 배합의 비열은 각각 1.14, 1.04, 1.08 및 1.18 W/mK로써 각각 크게 차이가 나지 않는다. 따라서, OPC를 플라이 애시, 슬래그, 실리카폼 또는 그래파이트로 치환하는 것은 비열 향상에 뚜렷한 영향을 나타내지 않는다.

M1, M2, M4 및 M7 배합의 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 복합재료의 비열을 증가시킬 수 있기 때문이다. 본 실험배합에서의 시멘트 기반 복합재료 성분의 비열은 물의 비열보다 작으며, 각 배합별 바인더 성분의 비열은 비슷하다. 따라서, 본 실험연구의 배합별 배합수량은 동일하고 굵은골재를 포함하지 않으므로 배합 별 비열 특성은 서로 큰 차이를 나타내지 않는 것으로 판단된다.

반면에, CSA와 사용한 배합(M5, M6)과 지르코늄을 사용한 배합(M9)의 비열이 상대적으로 크게 나타나며, 이는 CSA와 지르코늄 바인더의 비열이 바인더 중에서 크기 때문이다. 또한 4성분계 복합재료를 사용한 배합의 비열은 2성분계 배합의 비열에 비해 뚜렷한 증가를 나타내지 않는다.

4. 결론

이 논문에서는 고온의 태양열에너지 저장을 위한 섬유보강 시멘트 기반 복합재료의 역학 및 열적 특성에 대한 실험연구를 수행하였으며, 주요 결론은 다음과 같다.

- 1) 고온의 열사이클링을 적용 조건에서 OPC와 슬래그를 혼합한 배합의 잔류압축강도뿐만 아니라 잔류강도 비도 가장 크게 나타나 큰 열적 저항성을 나타낸다.
- 2) CSA를 혼합한 배합의 시편은 열사이클 적용 후에 뚜렷한 균열과 더불어 열적 파괴 형상을 나타낸다.
- 3) OPC에 그라파이트의 혼입은 열전도율을 증가시킨다. 고온의 열저장 시스템의 열효율을 증가시키기 위해 효과적인 축열과 방열이 요구되며 이에 따라 열전도율이 큰 그라파이트의 혼입이 유리하다.
- 4) 섬유보강 시멘트 기반 복합재료에 CSA의 혼입은 열전도율을 감소시킨다. 이는 CSA의 팽창성으로 복합재료에 미세 균열을 유발하고 이로 인한 공극 때문에 열전도율이 감소하기 때문으로 판단된다.
- 5) 지르코늄 또는 CSA를 혼합한 배합의 비열이 크게 나타난다. CSA의 혼입은 열전도율을 감소시키므로 실제적인 열저장 시스템의 현열 열용량 증대를 위해 지르코늄의 혼입이 더욱 바람직하다고 판단된다.

감사의 글

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

References

Bilodeau, A., Kodur, V. R., and 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.

Fernandez, A. I., Martinez, M., Segarra, M., Martorell, I., and Cabeza, L. F. (2010), Selections of Materials with Potential in Sensible Thermal Energy Storage, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 94, 1723-1729.

Fletcher, I. A., Welch, S., Torrero, J. L., Carvel, R. O., and Usmani, A. (2007), The Behavior of Concrete Structures in Fire, *Journal of Thermal Science*, 11(2), 37-52.

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., and Selvam, P. (2013), Concrete as a Thermal Energy Storage Medium for Thermocline Solar Energy Storage Systems, *Solar Energy*, 96, 194-204.

Khoury, G. A. (2000), Effect of Fire on Concrete and Concrete Structures, *Progress in Structural Engineering and Materials*, 2(4), 429-447.

Kodur, V. K. R., and Sultan, M. A., (2003), Effect of Temperature on Thermal Properties of High-Strength Concrete, *Journal of Materials in Civil Engineering*, 15(2), 101-107.

Kolb, G. L., and Hassani, V. (2006), *Proceedings of ISEC ASME International Solar Energy Conference '06'*: Performance Analysis of Thermocline Energy Storage Proposed for the 1 MW Saguaro Solar Trough Plant, Denver, CO.

Laing, D., Lehmann, D., and 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., and 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., and 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., and 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.

Neville, A. M. (1995), *Properties of concrete* (4th ed.), Addison Wesley Longman Limited.

Pacheco, J. E., Showalter, S. K., and Kolb, W. J. (2001), *Proceedings of Solar Forum*, Solar Energy: The Power to Choose '01: Development of a Molten-Salt Thermocline Thermal Storage System for Parabolic Trough Plants, Washington DC.

Skinner, J. E., Brown, B. M., and 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., and Selvam, R. P. (2014), A Cost and Performance Comparison of Packed Bed and Structured Thermocline Thermal Energy Storage Systems, *Solar Energy*, 108, 390-402.
Yuan, H. W., Lu, C. H., Xu, Z. Z., Ni, Y. R., and Lan, X. H. (2012), Mechanical and Thermal Properties of Cement Composite Graphite

for Solar Thermal Storage Materials, *Solar Energy*, 86, 3227-3233.

Received : 10/14/2015

Revised : 11/01/2015

Accepted : 11/03/2015

요 지 : 이 연구에서는 태양열 에너지 저장용도로 사용하기 위한 시멘트 기반 복합재료의 열적 및 역학적 특성을 파악하였다. 다양한 시멘트 재료의 배합이 섬유보강 시멘트 기반 복합재료의 열적 및 역학적 특성에 미치는 영향을 파악하기 위한 실험연구를 수행하였다. 시멘트 기반 복합재료의 역학적 특성으로써 열싸이클 전과 후의 압축강도 및 인장강도를 측정하였다. 또한, 섬유보강 시멘트 기반 복합재료의 열적 특성으로써 열전도율과 비열을 측정하였다. OPC와 슬래그를 포함한 배합의 잔류압축강도가 가장 크게 나타난다. 그래파이트를 혼합한 배합의 열전도율이 크게 나타나며, 이는 그래파이트가 열저장 시스템의 효율적인 축열과 방열에 유리함을 의미한다. 또한, CSA 또는 지르코늄의 첨가는 섬유보강 복합재료의 비열을 증가시킨다. 실험연구결과는 잠광형 태양열 발전소에서 고성능 복합재료를 사용하는 열저장 시스템 설계에 기초 자료로 활용될 수 있다.

핵심용어 : 열에너지 저장, 시멘트 기반 복합재료, 열싸이클, 열전도율, 비열
