

무기질 단열피복제의 내화도증가에 관한 실험적 연구

— 알칼리 규산염을 중심으로 —

이 내 우* · 김 정 훈**

1. 서 론

철강구조물들이 화염에 노출될 경우 그 강도가 급격히 저하되어 화재시 건물자체가 붕괴되는 대형재해를 유발할 우려가 있다. 따라서, 화재시 그 내부의 철강구조에 열전달을 차단해 조기붕괴를 막고 소화가능시간을 늘인다는 점에서 우수한 내화피복제의 개발은 중요한 과제라 하겠다.

용해성 규산염에 기초한 무기질 방화(防火) 피복제들은 불에 노출될 때 포비(泡沸)하거나 팽창하는 성질이 있으며 화염에 대해 독성물질의 방출이 적을 뿐만 아니라 공급면에서도 풍부하다.

본 연구에서는 이러한 Potassium — 규산염 피복제들의 몰비율의 변화에 따른 열특성, 용해도, 결정구조 및 포비도 등이 내화 피복제의 물리적 특성과 화학적 성질에 미치는 영향을 검토하였다.

2. 이 론

용해성 규산염용액은 다중규산염 입자들과 단핵 규산염 이온들로 구성되어 있다. 이 용액을 건조시 용액중의 양이온은 음이온으로 충전된 다핵규산염의 산소원자(표면 Si-O-Si)사이에 가교제로서 작용할 것이다. 1가이온의 경우에는 그와 같은 가교는 수용액중에서 시료가 해리되거나 침적될 때 깨어질 것이다. Ca⁺⁺ 와 같은 다가(多價)의 경우에는 규산염입자의 사이를 강하게 결합시키고 규산염 용액속에 넣었을 때 불용성 침전을 형성한다.

SiO₂/K₂O의 몰비율이 증가(pH가 감소)함에 따라 다중입자는 크기가 증가하고 표면적은 감소한다. 따라서 용액은 더욱 더 콜로이드상으로 된다. 높은 몰비율은 용액이 건조됨에 따라 입자들 사이에 Si-O-Si결합의 형성 가능성을 높게 한다. 알칼리에서 한정화된 콜로이드 Silica가 건조시에 물을 잃게 됨에 따라 콜로이드 입자들은 브라운 운동에 의해 충돌 가능성이 높아지고 따라서 Si-O-Si결합을 형성한다.

분명한 것은 수분함량 이외에도 피복제구조의 결합강도는 용해도와 포비도를 결정한다. 용해성 규산염의 SiO₂/K₂O의 몰비율의 증가는 강한 결합을 예측하게 하고 내수성의 증가와 포비도의 감소를 가져온다.

*부산공업대학교 산업안전공학과

**부산공업대학교 대학원

3. 실험

3.1. Potassium-규산염용액의 조제

이 연구에서 조제된 피복제는 Silica Sol(Nissan Chemical Industry CO.의 SNOWTEX-N)에 KOH를 $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ 의 몰비율이 각각 2.50, 2.75, 3.00, 3.30, 3.50, 4.00, 4.30, 4.60이 되도록 첨가하여 조제하였다.

3.2. 열분석 실험

조제된 각각의 몰비율의 용액들을 1주일동안 실온건조해 만든 피막들은 시험시까지 비닐 용기에 봉입해 보관하였다.

TG-DTA실험은 N_2 가스가 40-50 cc/min으로 흐르는 분위기에서 40-700 $^\circ\text{C}$ 사이에서 10 $^\circ\text{C}/\text{mm}$ 의 가열비율로 분석하였다. 또한 화염의 온도 상승속도에 따른 영향을 알기 위하여 40-900 $^\circ\text{C}$ 의 범위에서 2, 5, 10, 20 $^\circ\text{C}/\text{mm}$ 의 가열비율로 각각 행하였다.

3.3. 용해도 실험

용해도 실험은 22 $^\circ\text{C}$ 에서 500 ml 증류수 용기내에 시계접시(직경 6 cm)에 담긴 각 규산염혼합물을 1시간동안 침적시켜 결정하였다. 이 물은 5분마다 유리봉으로 교반하고 1시간 후에 시료들을 꺼내어 무게손실을 알기 위해 무게를 달기전에 하루밤동안 건조되게 놓아둔다.

3.4. 적외선 분광분석법

적외선 분광분석은 규산염 피복제의 함유수에 대한 성질과 구조에 대한 정보를 얻기 위하여 행하였다.

1주일동안 실온 건조해 비닐 용기에 밀폐보관한 2.50, 2.75, 3.00, 3.30, 3.50, 4.00, 4.30 및 4.60 몰비율의 K-규산염이 사용되며, 2분동안 500 $^\circ\text{C}$ 로 전기로에서 가열 팽창되었다. 다른 연속적인 실험에서는 몰비율 3.30의 K-규산염시료를 여러가지 온도조건에서 5분동안 팽창시켰다.

3.6. X-선 회절분석법

몰비율이 3.30인 조제용액으로 만든 피막을 1주일동안 실온건조하여 N_2 가스가 40 cc/min으로 흐르는 상태에서, 온도를 상온-400 $^\circ\text{C}$ 까지 10, 20 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 비율로 소성하였으며 0.15416 nm의 파장을 지닌 CuK_2 방사선을 이용해 분석하였다.

3.7. 포비도 실험

포비도 실험에 사용된 장치중에서 프로판용 분젠 버너는 피복된 알루미늄 시료들을 포비시키기 위한 화염을 공급한다. 프로판 용기에 압력 조정기와 마이크로미터가 부착되어 각 실험에서 열의 흐름을 일정하게 하고 ASTM E119에 따른 시간대 온도 곡선을 줄수 있도록 고정한다.

포비도는 포비된 두께를 초기의 두께로 나눈 것으로 이들 각 두께는 화염시험 전후에 측정되어진다.

4. 결과 및 분석

4.1. 열분석

각각의 시료들은 매우 큰 흡열곡선을 보여준다. 이 흡열의 원인은 시료들을 포비하게 만드는 시료내에 존재하는 수분의 급격한 증발에 의한 것으로 보인다.

두번째의 흡열피크는 약 400-490 °C영역에서 일어난다. 이 높은 온도의 구조수의 방출은 무정형의 규산염기질내의 KHSi_2O_5 의 부분으로 예측된다.

3.30 몰비율의 K-규산염을 승온속도에 따라서 분석한 결과는 각 온도대의 함유수분의 방출이 모두 가열비율의 증가에 따라 증가하나 20 °C/min의 경우에는 KHSi_2O_5 의 분해가 낮은온도대에서 이루어지며 효과가 떨어지는 것으로 볼 수 있다.

4.2. 용해도 실험

용해도 실험결과는 시료내의 다중규산염의 입자크기의 증가, 양이온의 수에 따른 표준전하밀도 감소 등을 가져오는 몰비율이 증가함에 따라 무게손실이 눈에 띄게 줄어들어 든다는 점이다.

4.3. 적외선 분광분석법

5가지 몰비율의 Potassium-규산염 시료들을 500 °C로 유지하는 전기로에서 2분동안 포비시켰고, 분석은 파장 1600-500 cm^{-1} 범위에서 한방향으로 적외선을 통과시킴으로써 행하여졌다.

모든 시료들은 1100-1000 cm^{-1} 영역에서 가장 강력하고 넓은 밴드를 나타냈다. 이 밴드는 Si-O-Si의 신축진동에 의한 것이다. 이러한 밴드의 폭은 용해성 규산염 기질속에서 예측되는 불규칙적인 구조를 나타낸다.

몰비율이 2.75, 3.00, 3.30과 3.50인 시료에 대한 파장 1440 cm^{-1} 밴드는 Sodium ortho-규산염(Na_4SiO_4)내에 존재하는 규산염이온(SiO_4^{2-})으로서 날카로운 밴드를 나타

낸다. 이 밴드는 몰비율이 2.75인 시료에서 가장 날카롭다.

몰비율이 3.30인 K-규산염에서 파장 $1600\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ 범위에서는 600과 800 °C사이에서 큰 변화를 나타낸다. 이는 KHSi_2O_5 의 융점이 515 °C이고 이 온도 이상에서는 포비된 구조에 커다란 수축이 일어난다.

4.4. X-선 회절분석법

3.30 몰비율의 Potassium-규산염 시료가 상온에서 400 °C까지 5, 10, 20 °C/mm로 가열된다. 각 시료들은 X-선 회절법에 의하여 분석되었으며 그 신호는 아주 복잡하고 비결정질의 다중 규산염기질내에 결정영역인 KHSi_2O_5 를 나타낸다.

이 결과는 KHSi_2O_5 의 융점(515 °C)에 의존되고 X-선 회절분석결과는 KHSi_2O_5 가 규산염기질내에서 중요한 성분이고, 항상 존재한다고 하더라도 어떤 가열조건인가에 따라서 그것이 파괴될 수도 있고 아니면 정상적인 구조를 형성해 X-선 회절패턴으로 나타난다.

4.5. 포비도 실험

방호시간은 코팅된 표면 정면이 연소시험장치내에서 화염에 노출될 때 300 °C에 도달한 Aluminum기질의 비노출부분에 대한 시간으로서 정의되며, 포비도는 최종 팽창된 두께를 초기의 코팅두께로 나눈 것이다.

실험결과는 몰비가 3.30일때 가장 높고, 몰비가 증가함에 따라 줄어든다. 이는 기질내에 이온적으로 결합된 물의 양이 감소하기 때문에 팽창의 추진력인 수증기의 방출이 감소되는 것에도 기인된다.

5. 결 론

무기질의 Potassium-규산염 피복제들의 내화도를 향상시키기 위하여 $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ 의 몰비율 변화에 따른 영향에 대한 열분석, 용해도, 결정구조 및 포비도 등에 관한 실험을 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 포비의 원리는 피복제로부터의 수증기의 급격한 방출이다. 피복제내에 함유된 물의 양은 포비도에 상당한 영향을 미친다.
- 2) X-선 회절분석 패턴에서 증명되는 정상적인 구조와 같이 KHSi_2O_5 막은 다중규산염 기질내에 존재하고 일정한 가열조건에서 나타난다. KHSi_2O_5 은 515 °C의 융점을 가지고 이 위의 온도에서는 포비구조의 수축이 일어난다.
- 3) 내수성에 있어서는 $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ 의 몰비가 증가할수록 우수한 반면에 화염에 대한 저항성인 포비도는 몰비가 3.30의 시료가 가장 훌륭하게 나타났다.

참고 문헌

1. D. Barby, J.A.R. Griffiths and D. Pawson, *The Modern Inorganic Chemicals Industry*, edited by R. Thompson, Chemical Society, p.320, 1977.
2. 한 상목, *세라믹스 화학*, 반도출판사, pp.86-93, 1992.
3. R.K. Harris, C.T.G. Knight and W. Hull, "Nature of Species Present in an Aqueous Solution of Potassium Silicate", *J.Amer.Chem.Soc.*, vol.103, pp.1577-1578, 1981.
4. ASTM(American Society for Testing and Materials) E119-83, pp.349-375, 1983.
5. G.J. Young and T.P. Bursh, "Immersion Calorimetry Studies of the Interaction of Water with Silica Surfaces", *J.Coll.Sci.*, vol.15, pp.361-369, 1960.
6. R.S. McDonald, "Surface Functionality of Amorphous Silica by Infrared Spectroscopy", *J.Phys.Chem.*, vol.62, pp.1168-1178, 1958.
7. C. Duval, *Inorganic Thermogravimetric Analysis*, 2nd edn., Elsevier, p.262, 1963.
8. R. Hanna and G.J. Su, *J.Amer.Ceram.Soc.*, vol.47, p.597, 1964.
9. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 68th edn., CRC Boca, Raton, Florida, 1987.