플라이애쉬 활용 Alumino silicate계 내화마감재의 고온특성

High Temperature Properties of Alumino Silicate Fire Protection Materials Using Fly ash

송 훈* 추 용 식* 이 종 규** 박 남 규***
Song, Hun Chu, Yong Sik Lee, Jong Kyu Park, Nam Kyu

ABSTRACT

HSC(High Strength Concrete) have superior properties well as improvement in durability compared with normal strength concrete. In spite of durability of HSC, explosive spalling of concrete is serious problem in structure safety. Therefore, Solving methods are required to control the explosive spalling. The properties of concrete are affected by changes of temperatures. Compressive strength and elasticity modulus were degraded depending on a rise of temperatures. Also, change in microstructure and dehydration of concrete subjected to high temperatures.

This paper is concerned with change in microstructure and dehydration of the alumino silicate fire protection materials at high temperatures. The testing methods of fire protection materials in high temperature properties are make use of SEM, TG-DSC and XRD. From the experimental test results, influence of high temperatures on microstructure of alumino-silicate fire protection material was identified, including chemical dehydration of C-S-H and CH. The chemical dehydration of CH under various temperatures from to 450 to 600℃ has been measured using the TG-DSC. However, developed alumino silicate fire protection materials showed good stability in high Temperatures. Thus, the results indicate that it is possible to fireproof panels, fire protection of materials.

요 약

고강도콘크리트의 화재시의 내화성능 확보와 관련한 대책 및 이에 관한 다수의 연구가 진행되고 있는데 이 중, 고강도콘크리트 자체의 온도상승을 저감하기 위한 방편으로 내화성 마감재의 적용이 검토되고 있다. 일반적으로 시멘트계 재료는 C-S-H, 및 CH가 단계적으로 열 분해되며 압축강도는 저하하게 된다. 내화성능을 발휘하기 위해 고온에서 강도감소가 작고 안정적인 고온특성을 보인다면 보다 효과적으로 성능 발현이 가능하다. 본 연구는 효과적인 내화성능의 발현을 위한 내화성 마감재 개발을 위한 기초연구로 내화성능이 우수하다고 알려진 알루미노 실리케이트계 재료를 내화성 마감에 적용하기 위해 고온특성에 대해 검토하였다.

* 정회원, 요업기술원 시멘트·콘크리트팀, 선임연구원
** 정회원, 요업기술원 시멘트·콘크리트팀, 책임연구원
*** 정회원, 요업기술원 시멘트·콘크리트팀, 연구원

1. 서 론

최근 초고층 건물에의 고강도콘크리트 적용이 빈번히 이루어지고 있어 화재시 내화성능 확보는 매우 중요한 문제로 대두되고 있다. 콘크리트 부재의 화재에 의한 열화는 열에 의한 콘크리트의 화학적 변화와도 밀접한 관련을 지닌다. 일반적으로 C-S-H, 에트린자이트 및 수산화칼슘이 단계적으로 열분해되며 열에 의한 신축으로 콘크리트 내부에 미세균열이 발생하여 압축강도는 저하하게 된다. 고온에 노출된 고강도콘크리트의 압축강도도 폭렬에 의한 단면결손을 제외하면 일반강도 콘크리트와 상당히 유사한 경향을 보인다[(1)~(5)]. 이에 따라 본 연구에서는 시멘트를 결합재로 사용하지 않는 플라이애쉬 무기결합재에 대해 고온시의 특성을 검토하여 내화성 마감재로서의 효용성 여부를 규명하고자 한다.

2. 사용재료 및 실험방법

2.1 사용재료

본 연구의 내화성 마감재 제조에 사용된 재료로는 국내 A사에서 배출된 플라이애쉬를 사용하였으며, 메타카올린은 국내 K사의 제품을 사용하였다. 또한 수산화칼륨과 액상규산나트륨을 사용하여 활성화 용액을 제조하였으며 사용재료는 표 1과 같으며, 배합표는 표 2와 같다.

표 1 사용 재료

Cement	C	보통포틀랜드시멘트
Sand	S	주문진 표준사
Fly ash	F	Blain : 3,764cm^2/g
Methakaoline	M	Blain : 9,812cm^2/g
Sodium silicate	N	액상규산나트륨 3종
Potassium hydroxide	K	수산화칼륨 순도 85%이상
Water	W	증류수

표 2 배합표

	S/L (%)	Solid			Liquid			Sand	Flow (mm)	Setting time (min)		Compressive strength (MPa)
		C	Binder		W	Acti.				Ini. set	Fin. set	
			F	M		K	N					
Plain	48.5	1	.		0.485	.		2.45	190	180	330	27.2
S1	73	.	1		.	0.73		2.45	180	35	90	51.5
			0.5	0.5		0.5	0.5					
S2	73	.	1		.	0.73		2.45	192	40	115	54.0
			0.5	0.5		0.75	0.25					

2.2 시험체 제작 및 시험방법

모르타르의 배합시험은 혼합용적 5.7L의 강제식 믹서를 이용하였으며, 재료투입은 재료의 균질성을 위하여 선 비빔을 실시하였으며 이후 KS L 5105(수경성 시멘트 모르타르의 압축강도 시험방법)에 준하여 50×50×50mm의 공시체를 제작하였다. 가열은 프로그래밍이 가능한 전기로를 이용하였고 가열온도는 200℃, 400℃, 600℃, 800℃이며 가열시간은 2시간이다. 승온속도는 분당 5~6℃로 30분 이내에 다음 온도단계에 도달할 수 있도록 하였다. 고온시의 재료특성 평가는 FE-SEM을 이용한 조직관찰, TG-DTA에 의한 시차열 분석 및 XRD를 이용한 성분분석을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 미세조직 분석

플라이애쉬의 알칼리 활성화 모형을 그림 1에 나타내었다. 플라이애쉬의 알칼리 활성화 반응은 OH^-가 플라이애쉬 표면을 지속적으로 침입함으로써 표면에 알칼리 반응이 일어나며 결과적으로 구의 안

쪽과 바깥쪽에 반응생성물을 형성되게 된다. 그림 2는 SEM에 의한 분석결과를 나타낸 것으로 플라이애쉬가 알칼리 자극제에 의해 활성화 된 플라이애쉬 표면의 반응 생성물이 확인할 수 있었다.

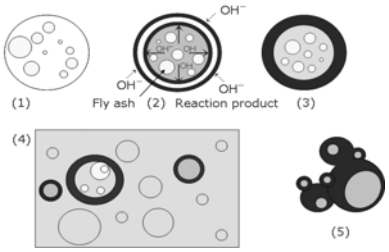


그림 1 Model of the activator Fly-ash

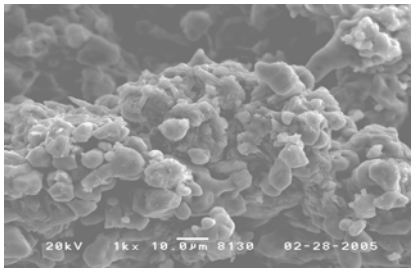
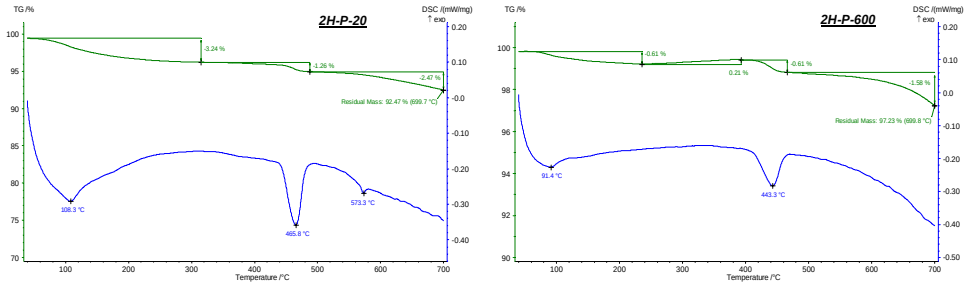


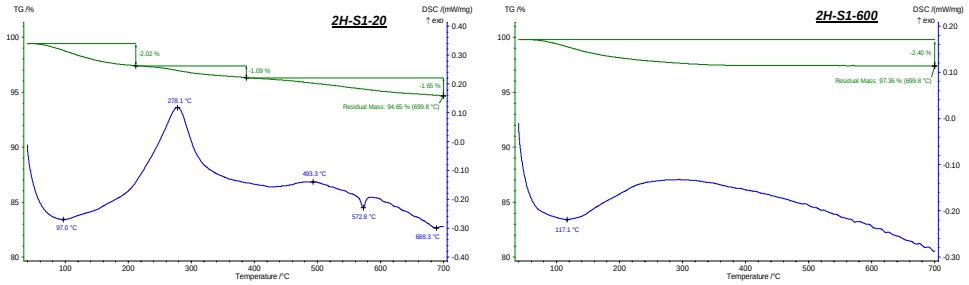
그림 2 SEM image

3.2 TG-DSC

Plain 및 알루미노 실리케이트 마감재의 TG-DSC 결과는 그림 3과 같다. 시험체의 TG-DSC 분석결과, Plain 시험체에서 수산화칼슘($Ca(OH)_2$)의 존재를 확인시켜주는 흡열피크(450℃ 부근)와 90~108℃부근에서 나타나고 있는 $C_3A_3CSH_{32}$(Ettringite) 피크가 뚜렷하게 나타나고 있었다. 200℃로 가열한 시험체 경우 90~108℃부근의 $C_3A_3CSH_{32}$의 흡열반응이 미미하게 나타나고 있음을 볼 수가 있는데 이는 시험체의 소성온도 90~108℃ 부근에서 이미 $C_3A_3CSH_{32}$의 대부분이 분해된 것으로 사료된다. 또한



(a) Plain 시험체(좌:20℃, 우:600℃)



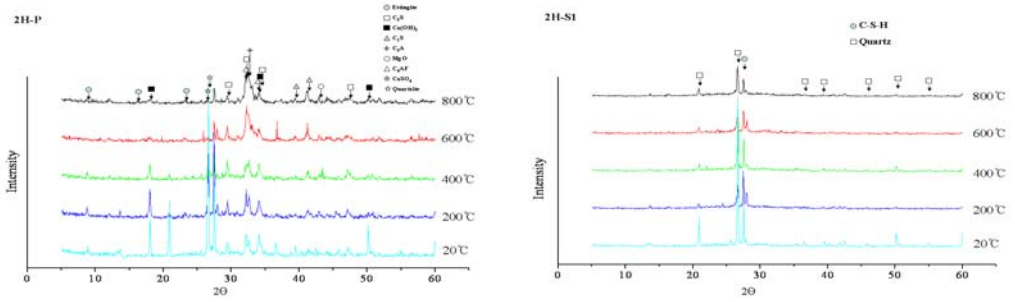
(b) S1 시험체(좌:20℃, 우:600℃)

그림 3 TG-DSC 결과

수산화칼슘이 450℃부근에서 나타나는 흡열피크로 시험체의 소성온도가 400℃이상 상승함에 따라 크게 흡열반응이 줄어들고 있음을 확인하였다. 이것은 450℃부근에서부터 이미 대부분의 $Ca(OH)_2$가 $CaO+H_2O$로 분해된 것으로 사료된다. 따라서 시험체의 소성온도가 450℃이상의 고온으로 갈수록 수산화칼슘의 흡열반응은 감소하는 것으로 나타났다.

3.3 XRD

시험체의 XRD 결과는 그림 4와 같다. Plain 시험체의 X선 회절 분석결과 고온으로 갈수록 수산화칼슘 피크(2Θ deg. = 18°, 34°) 및 에트린자이트 피크(2Θ deg.=9°)의 강도(intensity)세기와 Quartz의 강도세기는 감소하고 있음을 확인하였다. 수산화칼슘은 600℃이상 고온으로 갈수록 강도세기가 확연히 감소하고 있음을 보였다. 수산화칼슘은 450~550℃에서 탈수하여 CaO로 변화하는데 결정의 크기에 따라 분해속도는 다르게 나타나며 300~400℃의 온도에서 장시간 노출되는 경우 서서히 분해된다. 이에 따라 본 XRD의 결과에서도 600℃로 가열한 시험체의 경우 수산화칼슘의 피크가 현저하게 감소함을 알 수 있었으며 600℃ 이하의 온도에서도 가열온도가 증가함에 따라 피크세기는 점차적으로 감소하는 경향을 보였다.



(a) Plain 시험체 (b) S1 시험체

그림 4 XRD 결과

4. 결 론

1) 무기결합재는 Plain 시험체에 비해 고온에서의 열적인 안정성을 가진다. 이와 같은 결과는 시멘트에 의한 수화반응이 아닌 알칼리 활성화반응에 의한 세라믹결합에 기인하는 것으로 열분석 결과 수산화칼슘에 의한 열분해를 발견할 수 없었다.
2) 무기결합재는 고온에서 우수한 물리적 특성을 보여 내화성 보호재의 적용이 가능하리라 판단되지만 향후 고온특성에 대한 보완된 실험 및 검토가 필요할 것으로 사료된다.

참고문헌

1. 고강도콘크리트 구조내화설계, 대한건축학회, 2007
2. 철근콘크리트 구조물의 내화특성, 한국콘크리트학회, 2004
3. Wei-Ming Lin, "Microstructures of Fire-Damaged Concrete", ACI Materials Journals, May-June, p.199, 1996
4. Davidovits, J, Geopolymer Properties and Chemistries, Proceeding Geopolymer '88, Geopolymer Institute, 1988, pp.25-67
5. Xu, H, Van Deventer, J.S.J., The effect of alkali metals on the formation of geopolymeric gels from alkali-feldspars. Colloids and Surfaces A- Physicochemical and Engineering Aspects 2003, 216, 27-44