한국화재소방학회 논문지, 제25권 제1호, 2011년
[논 문]

J. of Korean Institute of Fire Sci. & Eng.
Vol. 25, No. 1, 2011

열분석을 통한 내화 뿜칠재 일치성분석 연구

A Research for Identification Method of Sprayed Fire-Resistive Material by Thermal Analysis

조남욱† · 이동호* · 신현준

Nam-Wook Cho† · Dong-Ho Rie* · Hyun-Jun Shin

한국건설기술연구원, *인천대학교 소방방재연구센터

(2010. 8. 16. 접수/2011. 2. 11. 채택)

요 약

최근 건축물이 고층화 및 대형화됨에 따라 건축물의 주요 구조부 중 기둥과 보를 철근콘크리트가 아닌 철골구조로 많이 시공하고 있다. 건축물의 뼈대가 되는 철골에는 내화피복재를 코팅하여 화재에 견딜 수 있는 구조로 시공한다. 내화시험(실제 규모 화재시험)을 수행하지 않고 현장에 시공된 내화피복재의 성능을 확인할 수 있는 간편한 시험방법의 도입이 필요하다. 본 연구는 내화뿜칠재에 대한 성분분석(기기분석)을 통하여 과학적이며 빠른 분석이 가능한 현장분석법을 도출하였으며 열분석을 이용하여 내화성능이 확인된 내화뿜칠재의 고유지문영역을 확보하고 이를 표준물질로 Database화하여 현장시공재료에 대한 일치성분석에 활용 가능함을 실험을 통하여 입증하였다.

ABSTRACT

As recent buildings are getting more high-rise and larger, steel structures, not a reinforced concrete structure, for columns and beams among the main structural members in a building are being widely used. Steels used for the main members of a building are constructed with a fire-resistive structure by applying them with fire-resistive coatings. The introduction of a simple test method that can verify the performance of fire-resistive material constructed on a site without conducting a fire-resistant test(real scale fire test) is needed and this study derived a site analysis method possible to make a rapid and scientific analysis through the analysis of components (instrumental analysis) concerning fire-resistive materials. the possibility of application of it in analyzing congruence over site construction materials by recognizing it as a standard material after securing an inherent fingerprint area of fire-resistive materials of which performance was verified in the concrete through thermal analysis was proved through experiments. This research result can be minimize of casualties, who is harmed to building collapse according to structures fire.

Key words : Fire-resistance-structure, Thermal Analysis, Identification method, Sprayed fire-resistive material

1. 서 론

최근 건축물이 고층화되고 있고 건축물의 하중을 최소화하기 위해 기둥과 보의 시공에 철골구조를 많이 사용하고 있다. 그러나 철골은 열에 노출되면 팽창하며 열을 전달하고 약 500℃에서 강도를 잃는다.[1] 구조물에서의 철재의 붕괴는 건물 일부 또는 전체의 붕괴로 이어질 수 있다. 따라서 화재로부터 철골의 온도상승을 방지하여 건축물의 구조적 안전을 확보하기 위해 철골구조에 내화뿜칠재를 시공하고 있다. 내화뿜칠재는 시멘트 계열과 석고 계열 그리고 펄라이트 등을 구성되어 있다. 시멘트 계열은 주로 포틀랜드 시멘트 보다는 열적 성질이 우수한 알루미나 시멘트가 주로 사용되며 석고 및 발포제, 팽창제, 기포제 등이 부수적으로 포함된다.

이렇게 구성된 내화재료는 열에 대한 내성을 갖는 물질이므로, 그 내성이 하나의 특성이 될 수 있으므로. 열분석을 통하여 내열특성을 비교하는 것으로써 제품의 일치성 분석에 효과적으로 적용될 수 있다. 열분석

† E-mail: nwcho@kict.re.kr

이란 물체를 가열 또는 냉각시키면서 그 물체의 온도를 측정한다. 열분석의 결과는 초기에 수평한 곡선을 나타내나 물질이 전이점을 갖거나 분해되는 상변화가 있을 때에는 곡선을 나타내므로 그 변화 온도에서 정지점 또는 이상변화가 있었음을 확인할 수 있다. 따라서 이 곡선에 의해 상변화 또는 반응의 생성 등 각종 변화의 계측이 가능하다. 열분석은 시료를 대상으로 온도를 일정한 프로그램에 따라 변화시키면서 열에 대한 물리적 성질을 온도 또는 시간의 함수로 연속적으로 기록한다. 시간의 함수로 무게 또는 무게 백분율을 도시한 것을 서모그램(thermogram) 또는 열분해곡선이라고 한다.[2-5] 열 분석기는 시멘트의 열에 대한 질량 연구를 위하여 일반적으로 사용되는 장비이기 때문에 본 연구에서의 내열 특성을 연구하는데 매우 적합한 장비로 사료된다.[6,7] 본 연구에서는 열분해에 의한 질량 변화로부터 발생되는 가스의 성분을 확인하는 방법으로 적외선 분광기(Infrared spectrometer)를 동시에 사용하였다. 이 적외선 분광 장치는 Michelson 간섭계를 이용하여 시간 지배 스펙트럼인 인터페로그램(interferogram)을 얻은 뒤 이를 퓨리에(Fourier) 변화시켜 주파수 지배 스펙트럼을 얻는 방법이다. 이 FT-IR의 경우에는 기존의 dispersive IR 에 비해 스펙트럼을 얻는 시간이 짧고 감도가 좋다는 장점이 있다.[2]

본 연구에서는 국내에서 성능이 인정된 내화뿜칠재 9종 및 내화성능이 없는 일반 흡음뿜칠재 2종에 대하여 열 분석기를 이용하여 열에 대한 각 제품의 특징을 분석하고 적외선 분석기를 이용하여 열분해가스의 성분을 조사하여 두 제품군의 데이터를 비교 하였다. 또한 결과 데이터를 분석하기 위해 통계적 처리 방법인 PCA(Principal components analysis)[8,9]를 사용하여 인정 내화뿜칠재와 일반 흡음뿜칠재를 구분할 수 있는 일치성분석을 시도하였다.

2. 뿜칠재의 열분석

2.1 실험계획 및 시료 전처리

실험체 계획은 Table 1과 같이 국내에서 내화 뿜칠재로써 인정받는 시료 총 9종 및 내화성능이 없는 흡음뿜칠재 2종으로 총 11종의 뿜칠재를 대상으로 하였다.

일반적으로 내화 뿜칠재의 초기 형태는 일반 분말

Table 1. Test specimen for Thermal Analysis

Sprayed Fire-resistive Material	Sprayed Material
SFRM-1~9	SM-1~2

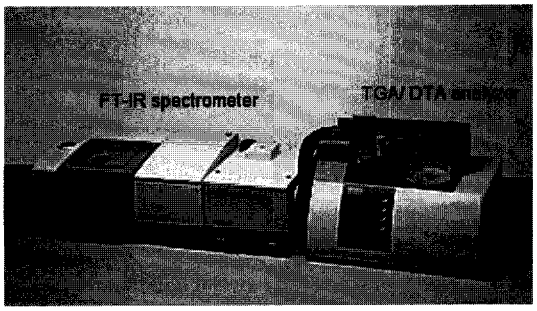

Figure 1. The photograph of TGA-IR.

(Powder)형태로써 입자 크기가 모두 다르므로 일정 크기의 입자로 만들기 위한 전처리를 수반한다. 뿜칠재의 구성 재료의 특성으로 발포스티로폼, 질석 등의 비중이 낮은 재료를 포함하므로 일반적인 링밀 또는 디스크밀로 분쇄할 수 없다. 따라서 급속 동결 처리 후 디스크밀로 분쇄하는 냉동밀(Freezer Mill)을 사용하였으며, 냉동밀은 액화질소(끓는점: -195.8°C)에 분쇄될 시료를 노출시켜 급속 동결시킨 상태에서 밀(Mill)로 대상 시료를 분쇄하는 장비로, 분쇄 크기는 50에서 100μm 이내로 하였다.

전처리된 시료는 Figure 1의 열중량-적외선 분광분석기(Germany, Netzsch, Bruker Optics GmbH)를 사용하여, 열 분해시키고 열분해로부터 발생된 가스를 연속적으로 분석하였다.

2.2 측정방법

2.2.1 열 분석법(thermo gravimetric-analysis)

본 연구에서 사용된 분석 장비는 온도에 따른 질량 변화를 측정하면서 그 온도에서 발생된 가스 생성물을 바로 확인 할 수 있도록 열분석장비(TG-DTA)와 적외선분광분석기(IR)를 연결한 장비이다. 이 시스템의 TGA는 1500°C까지 온도를 상승할 수 있다. 질소 환경에서 분당 10°C씩 1400°C까지 승온하였으며 Al_2O_3 재질의 도가니를 사용하여 실험하였다. TGA는 질량 변화를 시간 또는 온도에 대해서 기록 하는 기법이며, DTA는 일정한 속도로 온도를 올리고 내리는 과정에서 시료와 기준 물질과의 열거동의 차이에 따라 발생하는 온도 차이를 시간 또는 온도에 대해서 기록하는 방법이다.

2.2.2 적외선 분광법(Infrared spectrometer)

적외선 분광법은 정성 및 정량분석에 널리 응용되는 분석법이다. 이 분석법은 적외선을 흡수한 분자가 회전 운동의 결과로 쌍극자 모멘트의 알짜 변화를 일으켜서 진폭 변화를 유도하고 이를 측정하는 분석법으로써 특정

분자가 특정 파장에서 흡수되고 이를 스펙트럼으로 나타난다. 특정 파장의 스펙트럼은 Beer-Lambert law에 법칙에 의해서 흡수 스펙트럼을 나타낸다. 이 때 흡수 스펙트럼(A, Absorption spectrum)의 계산식은 다음과 같다.[15]

$$A = \log_{10}\frac{I}{I_o} \quad (1)$$

위의 식(1)과 같이 기준 스펙트럼(I_o)과 흡수 되는 분자 스펙트럼(I)의 로그 계산 값은 흡수 스펙트럼 또는 AU라고 표기한다. 본 연구에서는 적외선 분광 법 중에서 퓨리에 변환 적외선 분광기(FT-IR)를 사용하였다. 이 퓨리에 변환 적외선 분광기는 정밀도와 정확도가 높은 인터페로그램인 퓨리에 변환장치를 사용하는 기기로 구성하였다. 이 적외선 분광기의 전체 주파수 대역은 7,000부터 400cm^{-1}에서 측정하였다. 각 측정 시간을 세팅할 수 있도록 하여 TGA에서 질량 변화가 확인 되면서 성분 변화도 동시에 측정 할 수 있도록 하여 질량 변화이외에 발생가스도 실시간으로 분석하였다.

2.3 열분해곡선의 주성분분석(PCA)

주성분분석법은 많은 변량의 값을 가능한 정보의 손실 없이 하나 또는 소수개의 총합적 지표(주성분)로 표현하는 방법이다. p변량의 n개 자료는 p차원에서 n개의 점으로 나타낼 수 있지만, $p > 3$인 경우에는 구체적으로 점 사이의 관계를 표현하기 어렵다. 이와 같은 경우에 가능한 n개의 점 사이의 위치관계를 보존하면서 낮은 차원으로 표현하는 방법이 주성분분석법이다.[7] 따라서 주성분분석은 변량을 하나씩 독립적으로 파악하는 것이 아니라 종합적으로 파악하는 거시적인 방법이며, 남은 변량의 값은 가능한 정보의 손실 없이 하나 또는 소수개의 총괄적 지표인 주성분으로 축소해서 해석하는 통계적 기법이다.

주성분분석의 목적은 측정한 자료의 변수를 보다 더 적은 변수로 줄여주고 시료나 변량을 단순한 좌표 상에 도식화하여 시료와 시료간의 관계, 변량 상호간의 관계, 시료와 변량간의 관계를 새롭게 설정하는 것이다. 그러므로 주성분분석은 복잡한 자료를 좌표 상에 나타내어 보편적 특성으로부터 벗어난 특이한 시료를 찾아내는데도 유용하게 이용될 수 있다. 본 연구에서 열분석을 통하여 얻어진 열분해곡선을 각각의 함수로 설정하고 수백 개의 좌표로 이루어진 함수에 대한 PCA 처리를 통하여 일치성분석을 시도하였다.

열분해곡선은 특성상 많은 변량을 지니고 있으므로 주성분분석을 통하여 자료를 간략화할 수 있다. 교정부의 주성분분석을 위해서는 먼저 교정부 전체, 즉 인정내화뿜칠재의 각각의 곡선의 평균 곡선을 구하고, 교정부의 각 곡선과 평균 곡선의 차인 평균 중심값(mean centering)을 구한다.

평균 중심값은 스펙트럼 사이의 구별하기 어려운 차를 크게 하는 효과가 있으며, 다음 식으로 계산된다.

$$\text{Mean spectrum: } \bar{A}_j = \sum_{i=1}^{n} A_{i,j} \quad (2)$$

$$\text{Mean centering: } A_{i(MC)} = A_i - \bar{A} \quad (3)$$

여기서, A: n × p matrix of training set spectral responses for all the wavelengths

$\bar{A}$: 1 × p vector of the average responses of all the training spectra at each wavelength

A_j: 1 × p vector of the responses for a single spectrum in the training set

n: number of training spectra

p: number of wavelengths in the spectra

주성분분석은 각각의 스펙트럼으로부터 독립적인 변동을 반복적으로 제거하여 모든 스펙트럼에 공통으로 적용되는 열분해곡선의 변화를 고유벡터로 나타낸다. 교정부의 자료를 이용하여 주성분분석을 실시하면 고유벡터와 스코어(scores)로 표현되는 두 개의 행렬로 나타낼 수 있다. 이때, 고유벡터는 교정부의 스펙트럼을 나타내며, 스코어는 모든 교정부의 스펙트럼으로부터 고유벡터에 주어지는 가중치를 나타낸다. 따라서 교정부의 스펙트럼은 다음 식으로 변환된다.[7]

$$A = SF + E_A \quad (4)$$

여기서, A: n × p matrix of spectral absorbances

S: n × f matrix of score values for all of the spectra

F: f × p matrix of eigenvetors

E_A: matrix of residual spectra (the same dimensionality as the A matrix)

n: number of samples (spectra)

p: number of data points (wavelengths) used for calibration

f: number of PCA eigenvectors

3. 시험결과 및 고찰

3.1 열분해곡선

Figure 2는 성능이 확인된 9종에 대한 내화뿜칠재의

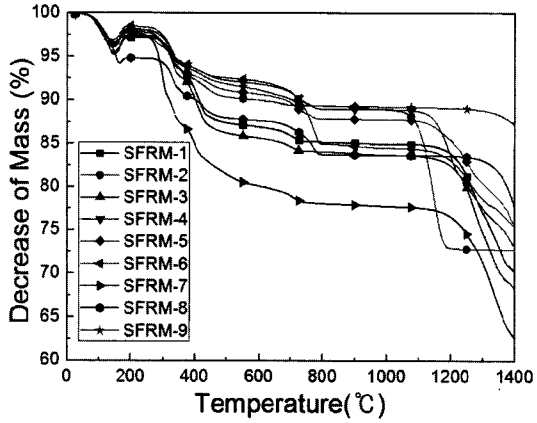

Figure 2. Thermogram of normal fire proofing materials (9 species).

Table 2. Mass Reduction Rate of TGA

Division		Mass Reduction Rate (%)
Sprayed Fire-resistive Material	SFRM-1	13
	SFRM-2	10
	SFRM-3	15
	SFRM-4	17
	SFRM-5	10
	SFRM-6	16
	SFRM-7	19
	SFRM-8	14
	SFRM-9	10
Sprayed Material	SM-1	22
	SM-2	25

열분해곡선으로 온도증가에 따른 질량 감소를 곡선으로 나타낸 것이다. TGA의 작동 조건은 대기압 하에서 상온부터 1,400℃까지 분당 10℃씩 증가 시키면서 온도에 따른 질량 변화를 측정 하였다.

내화뿜칠재에 관련한 열분해곡선의 특징을 보면 초기에 200℃ 부근에서 질량이 어느 정도 감소함으로 알 수 있으며 이러한 현상은 시료에 포함된 수분의 손실에 기인하는 것으로 전체 질량에서 약 5% 정도의 질량이 감소됨을 확인 할 수 있었다. 이후 지속적으로 온도가 증가하면서 약 400℃ 부근까지 전체 질량의 약 10% 정도가 감소함으로 볼 수가 있었다.

400℃ 이후에는 900℃ 이내까지 추가적으로 5% 정도가 더 감소하다가 이후에는 1,100℃ 부근까지는 질량 변화가 없는 것을 볼 수 있다. 이는 온도가 상승하더라도 급격한 질량 감소에 따른 건물 붕괴 등을 막을 수 있도록 초기에 약간의 무게 감소를 제외하고 전체적으로 1,200℃까지는 약 15% 정도만 감소하는 내화피복재의 특성으로 파악된다.

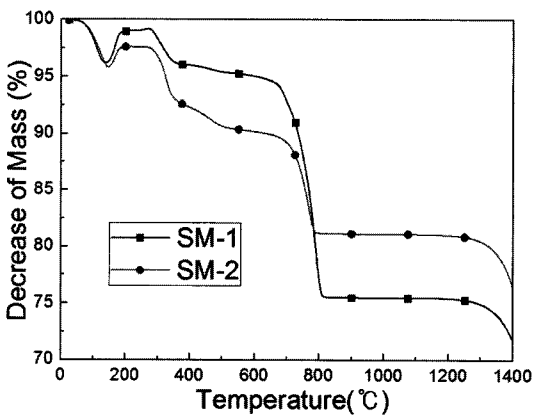

Figure 3. Thermogram of abnormal fire proofing materials (2 species)

Figure 3은 일반 흡음뿜칠재에 관한 열분해곡선을 나타낸다. 이 경우에도 인정내화재와 동일한 조건에서 측정하였다. 동일한 조건에서 초기 200℃까지는 수분으로 인한 질량감소 현상을 동일하게 보였다. 그러나 600℃부터 800℃까지에서 급격히 질량이 감소된다. 특히 질량이 전체에서 약 25% 감소로 내화뿜칠재에 비해서 급격한 질량 감소가 나타나며 특히 질량 감소가 700℃~800℃ 영역에서 매우 가파르게 나타남을 알 수 있다. 600℃ 이후 급격한 질량 감소는 내화성능이 없는 뿜칠재의 온도-질량 특성커브로 이해될 수 있다.

Table 2는 내화뿜칠재와 흡음뿜칠재에 대한 열분석에 따른 질량감소율 결과를 나타낸다. 내화뿜칠재는 완만한 열분해곡선의 경향에 따라 약 10%~20% 이내의 질량감소를 나타내며, 흡음뿜칠재의 경우, 약 700℃ 부근에서 급격한 열분해로 인해 20%부터 25% 사이에 많은 질량 감소특성을 나타냈다.

3.2 FT-IR을 이용한 내화뿜칠재와 흡음뿜칠재의 CO_2 흡수스펙트럼

Figure 4는 내화뿜칠재(SFRM-1)의 열분해 가스를 FT-IR로 분석하여 검출된 spectra를 나타낸 것이다. 각 온도에 따라 질량이 감소하면서 발생된 가스를 FT-IR spectrometer를 이용하여 측정하였다. Figure 4에서 측정된 주요 흡수 스펙트럼중 2,100cm^{-1} 부근에서 나타

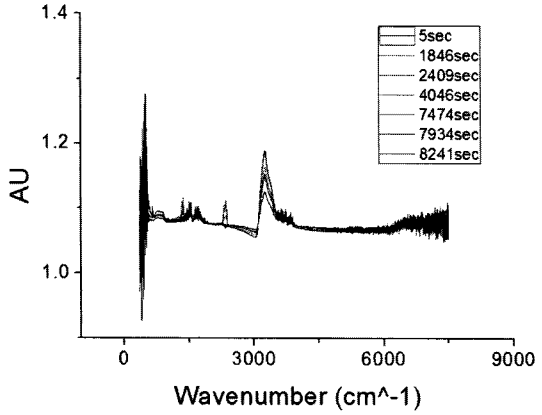

Figure 4. IR spectra of normal fire proofing materials.

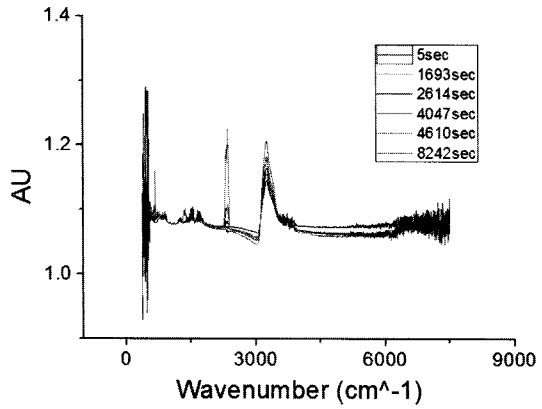

Figure 5. IR spectra of abnormal fire proofing materials.

타는 흡수 스펙트럼은 CO_2로 확인 되었으며,[10] 뿜칠재에 포함된 탄화수소류의 열분해로부터 발생되는 것으로 추정할 수 있다. 뿜칠재의 주요성분중 $CaCO_3$는 열분해 시 열분해 메카니즘에 따라 CaO와 CO_2로 분해되므로,[10] 이번 실험에서 FT-IR을 통해 CO_2 스펙트럼의 검출을 확인할 수 있었다. 내화뿜칠재의 경우 CO_2 가스는 4,046초까지 유지되었으며 이 이후에는 측정되지 않았다.

Figure 5는 흡음뿜칠재(SM-1)의 결과를 나타내며 4,400초 부근에서 CO_2 의 스펙트럼이 강한 흡수를 일으키는 것을 확인할 수 있었다. 즉, 질량 감소가 급격히 이루어지는 700°C의 부근에서 CO_2 의 현저한 발생을 의미한다. 내화뿜칠재와 흡음뿜칠재의 일치성판단 방법으로 열분해 곡선의 급격한 하강곡선 시점에서 CO_2 발생여부와 발생 시간을 확인함으로써 두 시료의 구분이 가능함을 확인할 수 있었다.

3.3 열분해곡선의 PCA 통계처리

PCA(Principal Component Analysis, 주성분분석))는 여러 개의 변수를 몇 개의 주성분(PC, Principal components)으로 나타내는 대표적인 차원 축소 방법이다. 내화제의 변이 중 가장 큰 첫 번째 주성분인 온도가 PC1이 된다.[11] 이 축에 원래 변수를 투영시킨 값을 스코어(score)벡터 라고 한다. 다음은 PC1과 직교하도록 한 다음으로 큰 변이를 갖는 두 번째 주성분인 질량 감소 비율이 PC2로 정한다. 이와 같은 변이가 큰 순서로 PC를 정하면 몇 개의 PC만으로 모든 변수를 대략적으로 나타낼 수 있다. 식(5)에서 데이터 행렬, X는 PCA에 의해 스코어 행렬T와 가중치 행렬 P의 곱으로 나타 내어 진다.

$$X = \overline{X} + E = \sum_{i=1}^{k} t_i p_i^T + \sum_{i=1}^{k} e_i = TP^T + E \quad (5)$$

여기서 E는 오차 행렬, k는 PC수이다. 가중치 벡터 Pi는 PCi에 대해 변수 영향력을 나타내는 가중치(loading)벡터이며, ti는 스코어 벡터이다. 즉 X를 k개의 축에 투영시킨 값과 그 가중치의 선형적인 합으로 근사하는 것을 말한다.[8,12]

Figure 6은 9개의 내화뿜칠재 및 2개의 흡음뿜칠재를 PCA통계 처리한 결과이다. 각각의 포인트는 각각의 열분해곡선을 2개의 주성분으로 분석하여 하나의 포인트로 나타내었다. 즉 재료별 열분해곡선의 특성을 한 지점으로 표현한 것이며, 이 지점은 벡터량이므로 2차원 상에 plot하여 각 성분을 2차원 평면상의 지점으로 규정화하였다. 2차원상의 각각의 벡터값은 그 값 자체로 고유한 영역을 의미하며 Figure 6에서와 같이 1번에서 9번까지의 내화뿜칠재 영역과 10번 11번의 흡음뿜칠재 영역으로 구분할 수 있어, 열분석 및 열분해곡선의 PCA처리를 통하여 두 제품군의 일치성여부를

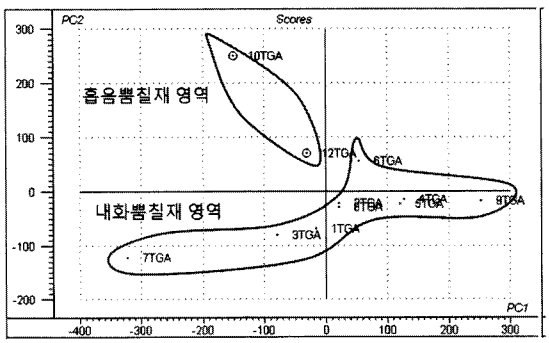

Figure 6. PCA result of normal & abnormal fire proofing materials.

확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 성능이 인정된 내화뿜칠재와 흡음뿜칠재에 대하여 열분석 및 배기가스에 대한 적외선분광분석을 동시에 측정한 결과는 다음과 같다. 1. 급격한 질량 감소 시점에서 CO_2가스 발생이 현저하게 측정되었다. 특히 흡음뿜칠재는 인정내화뿜칠재에 비해서 상대적으로 저온 영역인 700°C 부근에서 급격한 열분해에 의한 질량 감소가 나타났으며 동시에 다량의 CO_2 가스가 검출되었다. 2. 열분석에 의한 열분해곡선을 개별적인 함수로 간주하여 PCA 통계처리하면 2차원상의 고유벡터로 표시할 수 있으며, 각각의 벡터값이 나타나는 2차원 평면의 각 지점의 구분을 통해 내화재료의 진위여부를 판단 할 수 있음을 확인하였다. 3. 내화구조시험은 규모가 매우 큰 시험으로서 현장품질시험으로 적용에 한계가 있으므로 적외선분석[13] 및 열분석 등을 적용한 일치성분석 적용할 경우, 현장에 접근성이 뛰어나며 비용효율이 높아 내화구조 시공현장관리에 효과적인 방법으로 사용가능함을 밝혔다.

참고문헌

1. E. Arthur and P.E. Cote, Fundamentals of Fire Protection, Jones & Bartlett Pub, Massachusetts, pp.151-152(2004)
2. D.A. Skong, F.J. Holler, and T.A. Nieman, Principle of Instrumental Analysis, Saunders College Publishing, pp.47-48, p.328(1998).
3. V.S. Ramachandran, Applications of Differential Thermal Analysis in Cement Chemistry, Chemical Publishing Company, Inc., New York, p.307(1969).
4. T.L. Webb, J.E. Kruuger, in: R.C. Mackenzie (Ed.): Differential Thermal Analysis, Vol.2, Academic Press, London, pp.181-205(1972).
5. R. Barta, Differential Thermal Analysis, Vol.2, Academic Press, London, pp.207-228(1972).
6. V.S. Ramachandran, Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology, William Andrew Publishing, Norwich, pp.127-173(2001)
7. S.K. Handoo, Advances in Cement Technology: Chemistry, Manufacture and Testing, 2nd Edition, Tech Books International, New Delhi, pp.631-659(2002).
8. W. Ku, R.H. Storer, and C. Georgakis, Disturbance Detection and Isolation by Dynamic Principal Component Analysis, Chemometrics Intell. Lab. Syst., pp. 179-196(1995).
9. R.M. Siliverstein, G.C. Bassler, and T.C. Morrill, Spectrometric Identification of Organic Compound, 5th ed., New York, pp.158-163(1991).
10. Frost, Ray L., Martens, Wayde N. and Hales, Matthew C., Thermogravimetric analysis of selected group II carbonate minerals - implication for the geosequestration of greenhouse gases. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, pp.999-1005 (2009).
11. D.-M. Yoon, Y.-H. Lee, C. Han, H.S. An, and S.Y. Chang, Fault Detection and Diagnosis in Film Processing Plants, Korean Chem., pp.585-591(2003).
12. L.H. Chiang, E.L. Russell, and R.D. Braatz, Fault Detection and Diagnosis in Industrial Systems, Springer, London(2001).
13. 조남욱, 전수민, 강성훈, 인기호, 이동호, "적외선분광법을 이용한 내화피복재 일치성 평가방법 연구", 한국화재소방학회 논문지, Vol.24, No.3, pp.20-24 (2010).