

플라이애시와 유리 발포 경량골재를 사용한 내화 마감모르타르의 특성

Properties of Fire Resistant Finishing Mortar Using Fly Ash and Glass Forming Light Weight Aggregate

송 훈^{1*}Hun Song^{1*}

(Received December 16, 2015 / Revised December 24, 2015 / Accepted December 24, 2015)

This study is investigating the fire resistant finishing materials composed of fly ash and glass forming light weight aggregate has the high temperature thermal stability. High temperatures such as a fire, cementitious materials beget dehydration and micro crack of cement matrix. From the test result, developed fire resistant finishing materials showed good stability in high temperatures. These high temperature stability is caused by the ceramic binding and low thermal conductivity of glass forming light weight aggregate. Also, alkali activation reaction of fly ash and meta kaolin not showing the decomposition of calcium hydrates. Thus, this result indicates that it is possible to fire resistant finishing light weight mortars.

키워드 : 플라이애시, 경량골재, 마감모르타르, 내화, 고온

Keywords : Fly ash, Light weight aggregate, Finishing materials, Fire resistance, High temperature

1. 서론

1.1 연구의 목적

콘크리트구조는 법규에서 정하는 내화구조이므로 화재에 대해 강하고 구조적인 변형이나 손상이 쉽게 발생하지 않는다. 고강도 콘크리트나 구조용 경량골재콘크리트를 사용하는 경우 폭발에 의한 단면의 변형이나 손상이 발생하기도 하지만 허용범위 이내에서 제어할 수 있다면 큰 문제가 되지는 않는다. 가장 효율적인 대책은 화재시의 열을 차단하여 부재의 온도상승을 제어하기 위한 내화 마감모르타르를 적용하는 것이다. 또한 효과적으로 내화성능을 발휘하기 위한 내화 마감모르타르는 경량이면서 열전도율이 낮고 고온에서 안정적인 것이 유리하다. 시판되는 경량 내화모르타르는 주로 시멘트 및 석고, 유기계 섬유, 경량골재 등을 조합하여 제조한 것으로 시멘트계 재료가 주 바인더로서 역할을 한다. 수경성 재료인 시멘트는 물과 반응하여 경화하며 초기에는 수산화칼슘(Ca(OH)₂)과 에트린자이트(3CaO·Al₂O₃·3CaSO₄·32H₂O)와 규산칼슘수화물

(이하 C-S-H, 3CaO·SiO₂·6H₂O)이 순차적으로 생성된다. 또한 석고가 소비되어 미반응 간극물질과 에트린자이트의 반응을 통하여 모노설페이트 수화물(3CaO·Al₂O₃·CaSO₄·12H₂O)이 생성된다. 하지만 화재와 같은 높은 온도에서는 시멘트 수화물의 물리·화학적인 탈수가 발생하여 성능이 저하하며 화학반응은 Table 1과 같다. 이러한 단점을 극복하기 위하여 시멘트계 재료를 대체하여 알칼리 활성화 결합재를 내화 마감모르타르로 이용하는 연구가 활발히 진행되고 있다.

Jung(2007)에 따르면 알칼리 활성화 결합재는 알루미늄 규산염의 조성을 갖는 광물이 알칼리 분위기에서 수경성을 나타낸다. 일반적으로 적용되는 기본 원료는 고로슬래그와 플라이애시이며 후자의 적용이 경제성 측면에서 유리하다. 플라이애시는 화학적으로 매우 안정하며 표면층은 유리질로 이루어져 공극이 많은 비결정질의 구성 물질을 보호하고 있어 반응을 위해서는 유리질 쇄상 결합이 절단되어야 한다. 따라서 반응을 활성화시키기 위해 황산염 또는 알칼리 용액의 첨가나 높은 염기성 물질로 치밀하고 견고

* Corresponding author E-mail: songhun@kicet.re.kr

¹한국세라믹기술원 에너지환경소재본부 (Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Jinju, 52851, Korea)

Table 1. High temperature property in cement based materials

Temperature	Temperature effects on chemical composition
30~200℃	- Expulsion of evaporable water from cement paste
30~300℃	- Beginning of dehydration of cement gel - Calcium silicate hydrates(C-S-H) Dehydration of 100~130℃, Decomposition of 700℃ - Ettringite: C ₃ A ₃ CSH ₃₂ Dehydration of 160~180℃ and 250~270℃ - Monosulfate: C ₃ ACSH ₁₂ Dehydration of 50~150℃, 200℃ and 300℃, Transformation of C ₃ ACSH ₁₂ to C ₄ A ₃ S and CaO
120~600℃	- Calcium hydroxide: Ca(OH) ₂ : CH Decomposition of 450~500℃, Ca(OH) ₂ → CaO + H ₂ O

한 플라이애시의 표면층을 침식하여야한다. 더불어 플라이애시가 알칼리 용액과 혼합하여 경화되기 위해서는 수산기(OH⁻)의 이온이 충분히 공급되어야 한다. 플라이애시 표면의 음이온화 과정을 거쳐 OH⁻이온의 지속적인 공급으로 인해 플라이애시 표면의 Si-O-Si, Si-O-Al 결합을 파괴하고 내부에 포위되어있던 Si⁴⁺, Al³⁺, Ca²⁺ 등의 수식이온들을 용출하며 이렇게 용출된 이온들은 제올라이트(zeolite) 형태의 반응생성물을 구성한다.

또한 내화 마감모르타르는 경량이며 낮은 열전도율을 가지는 것이 유리하기 때문에 펄라이트나 경량골재 등을 사용한다. 이에 따라 본 연구에서는 시멘트, 플라이애시 및 메타카올린과 알칼리 용액과 펄라이트 및 유리 발포 경량골재를 이용하여 알칼리 활성화 내화 마감모르타르 제조하고 효용성 여부를 확인코자 한다.

1.2 경량 내화 마감모르타르

내화 마감모르타르는 경량이며 고온에서 안정하며 열전도율이 낮아야만 구조체 보호에 유리하다. 또한 실제로 내화용 뿔칠재료나 마감재료 등은 경량재료인 질석, 펄라이트 및 경량골재 등을 주로 사용한다. 또한 콘크리트나 철재의 표층면에 부착시켜야 하므로 강도가 낮은 경우 충격이나 진동으로 인한 탈락이 발생하기도 한다. 또한 고강도콘크리트 기둥과 같은 부위는 상시 접촉에 의한 충격이 발생할 가능성이 높으므로 대응할 수 있는 강도가 요구된다.

국내에서 사용하는 단열소재 중 경량골재는 대부분 수입에 의존하며 수입가격도 톤당 약 15~20만원 전후이다. Yujin Corp. (2008)에 따르면 국내에서도 하수나 정수슬러지와 플라이애시 등을 혼합하여 경량골재로 제조하기 위해 연구가 진행되고 있으나 1,100℃ 이상의 고온에서 소성해야 하는 단점이 있고 고가일수 밖에 없어 시장형성이 매우 어렵다. 그러므로 소성온도가 낮고, 단열

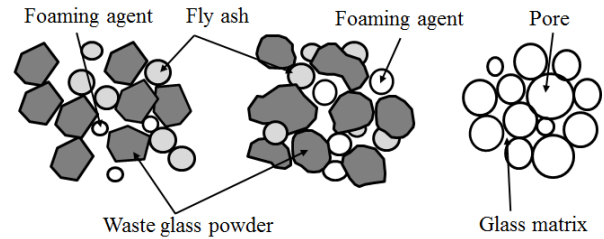


Fig. 1. Mechanism of glass foaming process

특성 등 물리적 특성이 우수한 제품이 개발될 경우 시장창출은 충분히 가능하며 새로운 영역으로의 응용도 가능하다.

본 연구에서는 경량 마감모르타르의 적용을 위해 유리분말을 경량골재의 바인더로 적용하는 경우 낮은 온도에서 소성이 가능하고 닫힌 공극으로 표층부가 구성되기 때문에 흡수율이 낮은 골재를 제조할 수 있다는 점을 착안하여 유리분말을 플라이애시와 혼합하여 경량골재를 제조하였다. 제조공정은 유리분말을 원료로 하여 플라이애시 혼합물에 발포제를 섞어 발포소재를 제조하기 위한 혼합물을 만들며 고온에서 발포시켜 소성한다. 발포제인 규산나트륨, 탄산칼슘 및 그래파이트의 고온에서의 반응을 기본으로 규산나트륨은 점도를 조절하며 탄산칼슘은 약 820℃ 전후의 열분해와 그래파이트는 O₂와의 반응에서 발생하는 CO₂ 가스에 의한 발포를 기본 메커니즘으로 하며 Fig. 1과 같다.

2. 사용재료 및 실험방법

2.1 사용재료

본 연구의 내화 마감모르타르 제조에 사용되는 주 재료로는 시멘트, 플라이애시, 유리분말 및 메타카올린과 알칼리 활성화 반응을 유도하기 위한 수산화칼륨 용액이며 Table 2와 같다. 플라이애시는 하동화력에서 생산되는 플라이애시이며, 메타카올린은 국내 시판 제품을 사용하였으며 성분 및 함량은 Table 3과 같다. 알칼리 활성화 용액은 2몰의 수산화칼륨 용액을 사용하였다. 또한 단면결손을 방지하기 위해 수증기압 저감에 효과가 뚜렷한 폴리프로필렌 섬유(이하 PP섬유)를 사용하였고 시공성 확보를 위해 6mm의 단섬유를 사용하였다. 또한 경량화를 도모하기 위해 골재는 펄라이트와 유리 발포 경량골재를 이용하였다. 펄라이트는 일반 시판품을 사용하였으며 유리 발포 경량골재는 직접 제조하여 사용하였다. 유리 발포 경량골재는 일반 경량골재와 달리 낮은 온도에서 성형이 가능하고 표면이 치밀하며 밀도 및 흡수율이 낮은 특징을 지닌다. 내화 마감모르타르의 제조를 위한 배합은 Table 4와 같다. 내

Table 2. Raw materials of fire resistant finishing mortar

Cement	Ordinary portland cement	Light weight aggregate (LWAP, LWAG)	Perlite, Density: 0.11g/cm ³ Water absorption: 200~250%
Fly ash	Blain: 3,764cm ² /g		Glass abrasive sludge aggregate Density: 0.22g/cm ³ Water absorption: 2.2%
Metha kaoline	Blain: 9,812cm ² /g		
Glass powder	Cullet, Partcle size: 50 μ m	Polypropylene	Polypropylene fiber, 6mm
Potassium hydroxide	Assay min. 85%	Water	Distilled water

Table 3. Chemical compositions of raw material

	Chemical compositions (%)							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃
Cement	20.9	5.5	0.55	63.13	2.81	0.70	0.75	1.81
Fly ash	59.5	23.8	5.54	3.75	1.20	0.69	1.50	0.27
Meta kaolin	52.0	40.2	3.03	1.19	0.48	0.40	0.59	0.09
Glass powder	71.9	0.9	0.36	7.44	3.42	15.2	0.47	0.20

Table 4. Mix proportions of fire resistant finishing mortar

	Solid/Liquid (%)	Solid (wt.%)				Liquid (Solid wt.%)	Aggregate (Solid wt.%)		Poly propylene (Solid wt.%)	Compressive strength (28d. N/mm ²)
		Cement	Fly ash	Waste glass powder	Meta kaolin	KOH	LWAP	LWAG		
FRMP-1	50	40	40	-	20	50	30	-	0.2	10.0
FRMP-2	47	40	30	10	20	47	30	-	0.2	10.2
FRMP-3	47	40	20	20	20	47	30	-	0.2	10.9
FRMG-1	50	40	40	-	20	50	-	40	0.2	9.7
FRMG-2	47	40	30	10	20	47	-	40	0.2	10.6
FRMG-3	47	40	20	20	20	47	-	40	0.2	9.4

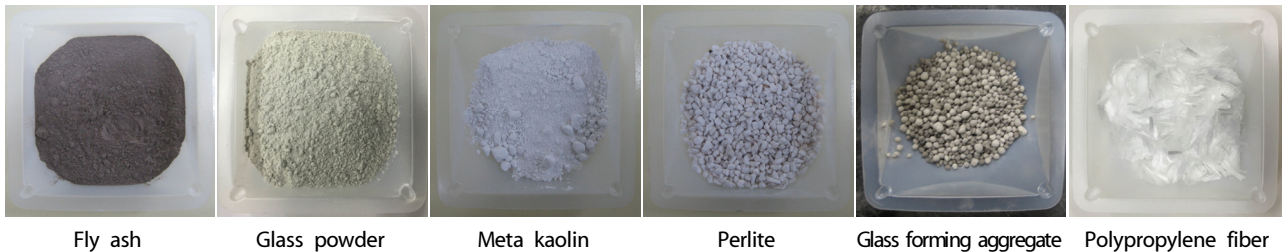


Fig. 2. Photo of raw materials

화 마감모르타르는 시공시의 유동성을 확보하기 위해 플로우치 180±10mm로 하였다.

2.2 시험체의 제작

내화 마감모르타의 배합은 혼합용적 5.7L의 강제식 믹서를 이용하였으며, 재료투입은 재료의 균질성을 위하여 선 비빔을 실시하였으며 이후 KS L ISO 679에 의거하여 제조하였다. 제조된 내화

마감모르타르를 바탕으로 강재형틀을 이용하여 50×50×50mm의 시험체를 제작하였다. 제작된 시험체는 항온항습 챔버를 이용하여 온도 23±2℃, RH 95% 이상의 조건에서 표준양생을 실시하였다.

내화 마감모르타르의 고온특성을 파악하기 위한 가열곡선을 Fig. 3에 나타내었다. 가열은 프로그래밍이 가능한 전기로를 이용하였고 가열온도는 200℃, 400℃, 600℃, 800℃이다. 승온속도는

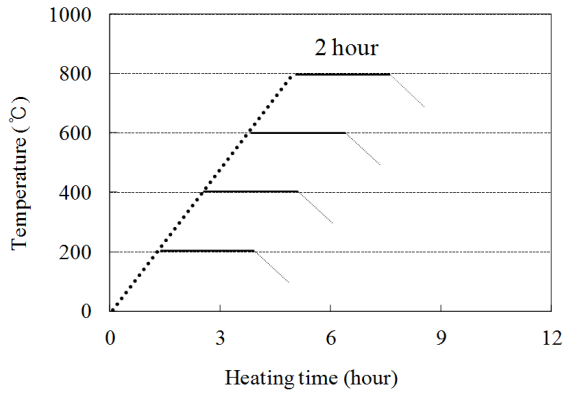
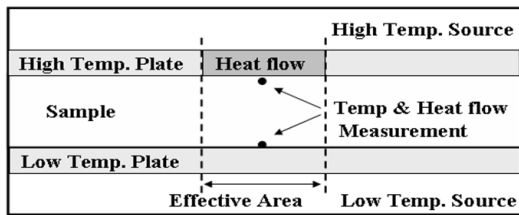


Fig. 3. Heating condition of fire resistant finishing mortar

분당 5~10°C로 1시간 이내에 다음 온도단계에 도달할 수 있도록 하였다.

2.3 내화 마감모르타르의 재료특성 평가

고온시의 재료특성 평가는 상온과 고온에서 2시간 동안 가열한 후 상온으로 되돌린 후 밀도와 압축강도를 측정하였다. 또한 단열 성능을 측정하기 위해 KS L 9016의 열전도율 시험방법에 의하여 측정하였고 시험체의 크기는 200×200×30mm이었다. 열전도율은 평판의 상판과 하판의 온도를 달리하여 열확산에 의해 평형상태에서 측정하며 측정원리는 Fig. 4와 같다. 또한, TG-DSC 분석을 통하여 내화 마감모르타르의 특성을 평가하였다.



Thermostatic Bath



Fig. 4. Thermal conductivity tester

3. 실험결과 및 고찰

3.1 플라이애시 및 유리분말의 특성

KICET(2013)에 따르면 플라이애시의 모양과 크기는 연소, 분쇄, 집진장치의 형태 등에 따라 다르며 결정질 물질과 함께 미량 탄소를 포함하는 유리질의 구형 형태이다. 플라이애시의 화학조성은 SiO₂, Al₂O₃ 및 Fe₂O₃의 세 성분이 대부분을 차지하며 포졸란 활성에는 SiO₂와 Al₂O₃가 영향을 미친다. 따라서 한국산업표준에서는 SiO₂의 함유량을 45% 이상으로 규정하고 있다. 유리분말은 기본적으로 파유리를 사용하며 내화 마감모르타르로 사용하기 위해서는 입도조정이 필요하다. 입도의 조정은 파유리를 분쇄하여 원하는 크기로 조정한다.

내화 마감모르타르에 사용한 플라이애시의 입도는 약 3~310μm의 크기이며 평균입도는 약 19μm이다. 90% 이상이 약 80μm 이하의 입도이다. 또한 유리분말은 약 3~100μm의 크기이며 평균입도는 28μm이었다. 유리분말은 90% 이상이 50μm 이하의 입도를 나타냈다. TG-DSC에 의한 플라이애시 및 유리분말의 열분석 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 플라이애시는 온도의 상승에 따라 질량이

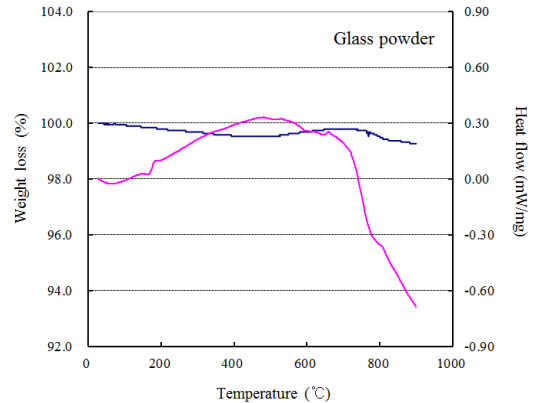
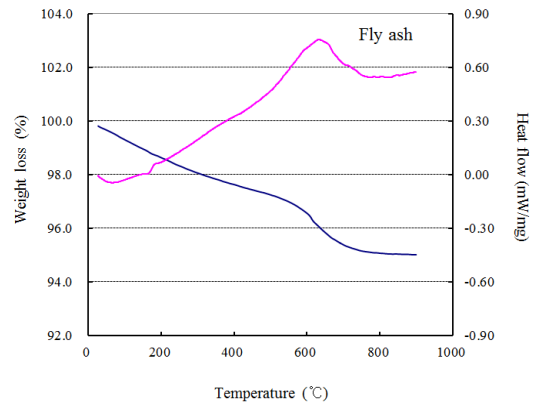
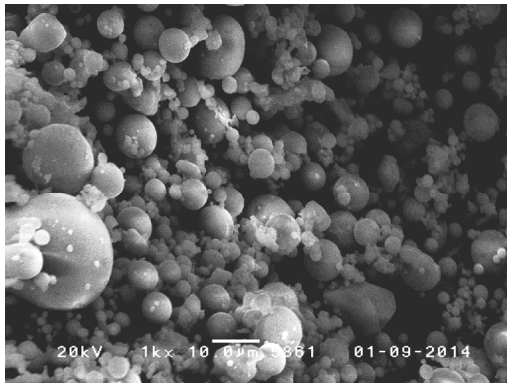
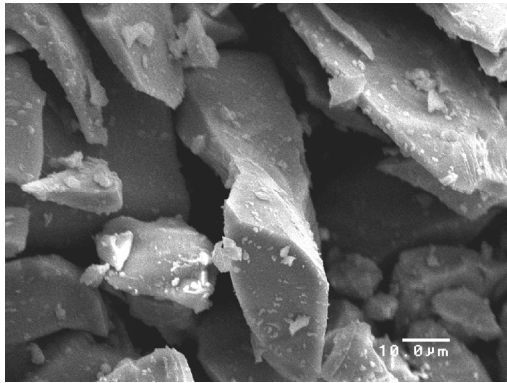


Fig. 5. TG-DSC of fly ash and glass powder



Fly ash



Glass powder

Fig. 6. Micro-structure of fly ash and glass powder

점차로 감소하였으며 유리분말은 질량변화가 거의 없었다. 또한 유리분말은 약 720~780°C 사이에서 열류량이 급격히 감소하여 융점이 나타났다.

Fig. 6은 플라이애시와 유리분말을 1,000배 확대한 SEM사진이다. 플라이애시는 완전한 형태의 구상을 하고 있으며 폐유리분말은 인공적 분쇄에 따라 모서리가 뾰족한 형태인 각형의 구상형태를 하고 있는 것을 확인할 수 있었다.

3.2 고온시의 밀도변화

내화 마감모르타르를 800°C에서 2시간 가열한 후의 형태변화를 Fig. 7에 나타내었다. 내화 마감모르타르는 표면에서 내부로 이어지는 균열이 발생하였으나 형태를 유지하고 있는 것을 확인할 수 있었다. 내화 마감모르타르의 밀도변화는 Fig. 8과 같다. 고온가열 후 시험체는 결합수의 탈수와 신축에 의한 균열이 발생하였고 상온으로 방치한 후 시간의 경과에 따라 균열 정도가 더욱 진행되었다. 상온에서 FRMP-1, 2, 3 시험체의 밀도는 약 1.15, 1.28, 1.20g/cm³이었으며, FRMA-1, 2, 3 시험체의 밀도는 약 0.98,

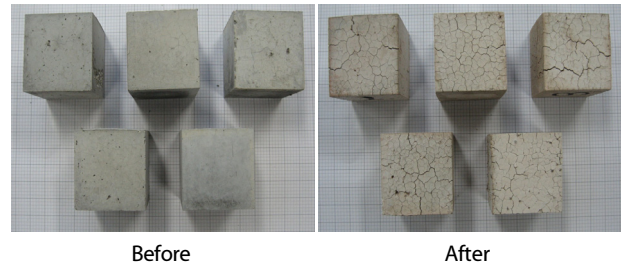


Fig. 7. Before and after of fire resistance test

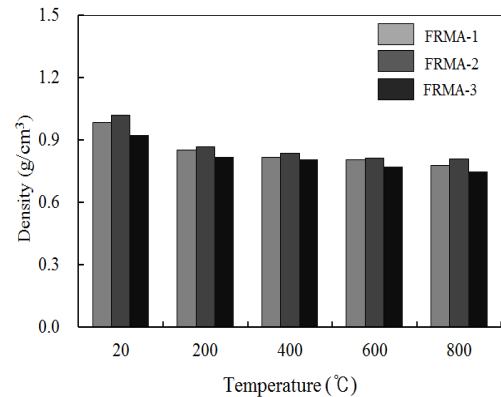
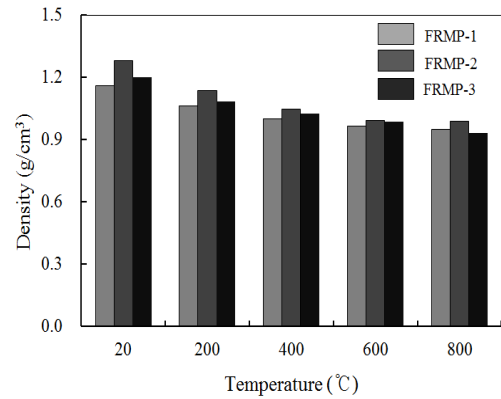


Fig. 8. Density vs. temperature of fire resistant finishing mortars

1.03, 0.93g/cm³으로 나타나 경량임을 확인할 수 있었고 마감모르타르로서 바탕면에 부착하는 경우 중량에 대한 부담이 적다. 이는 펄라이트와 유리 발포 경량골재의 밀도가 낮은 결과로부터 기인한다. 내화 마감모르타르 시험체의 밀도는 가열온도가 상승할수록 감소하는 경향을 보였다. 또한 100~200°C 전후에서 밀도변화가 크게 나타났는데 이는 다공체인 펄라이트나 경량골재가 수분을 함유한 상태에서 100°C 이상의 고온에서 내부의 수분이 증발함에 따라 밀도변화도 크게 나타난 것이다. FRMP 및 FRMA 시험체 모두 600~800°C에서 약 15~22%의 감소를 보였으며 가열온도가 증가함에 따라 밀도변화도 크게 증가하였다. 또한 유리 발포 경량

골재를 이용한 FRMA 시험체는 가열온도의 증가에도 밀도감소의 변화가 적게 나타났다. 이는 경량골재의 흡수율이 적어 골재의 내부에 수분을 함유하고 있는 비율이 펄라이트보다 작기 때문이다.

3.3 고온시의 강도변화

내화 마감모르타르의 압축강도 변화를 Fig. 9에 나타내었다. 상온에서 FRMP-1, 2, 3 시험체의 압축강도는 약 10.0, 10.2, 10.9N/mm² 이었고, FRMA-1, 2, 3 시험체의 압축강도는 약 9.7, 10.6, 9.4N/mm² 이었다. 800℃에서 2시간 가열한 후의 압축강도는 FRMP-1, 2, 3가 약 0.8, 1.5, 1.0N/mm²이었고, FRMA-1, 2, 3 시험체의 압축강도는 약 2.0, 2.2, 1.4N/mm²이었다. 시험체 모두 가열온도가 증가할수록 압축강도는 감소하였다. 이는 시멘트 결합재에서도 보이는 일반적인 경향이며 내화 마감모르타르가 플라이애시와 알칼리 용액의 활성화 반응 이외에도 시멘트가 바인더로 일부 들어가 있으므로 영향을 받았다. 또한 가열온도의 증가에 따라 점진적으로 감소하는 경향을 보였으며 특히 200℃ 전후에서 강도의 감소가 크게 나타났다. 내화 마감모르타르는 시멘트 경화체에서 보이는 200~400℃ 범위에서의 강도증가와 상이하며 알칼리 활성화에 의한 결합에서 보이는 강도특성과도 상이하다. 이는 알칼리 결합재의 물비가 작

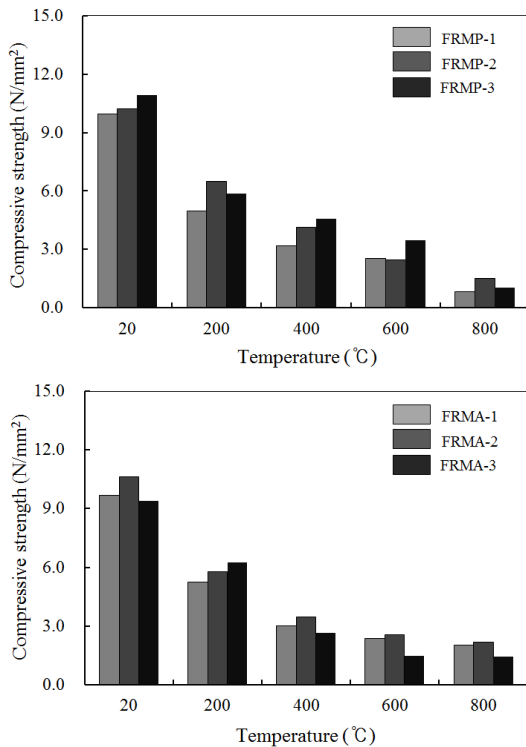


Fig. 9. Compressive strength vs. temperature of fire resistant finishing mortars

3.4 열전도율

내화 마감모르타르의 열전도율을 Fig. 10에 나타내었다. 평판법에 의한 FRMP-1, 2, 3 시험체의 열전도율은 약 0.247, 0.272, 0.260W/mK이었고, FRMA-1, 2, 3 시험체의 열전도율은 약 0.218, 0.214, 0.204W/mK이었다. 시험체 모두 비교적 낮은 열전도율을 보여 화재 발생시 외부의 고온을 내부로의 전도를 차단하여 부재의 온도상승을 늦출 수 있을 것으로 판단된다. 이는 펄라이트와 경량골재의 다공성에 기인한 것으로 내화 마감모르타르로 적용하는 경우 매우 유리한 조건이 된다. 실제로 콘크리트 부재의 경우 내화성능의 판정은 철근의 온도로부터 평균 538℃ 최고 649℃로 판정하므로 열전도율이 낮은 내화 모르타르로 마감을 실시하고 고온에서 안정하다면 판정에 보다 유리하게 작용할 수 있다.

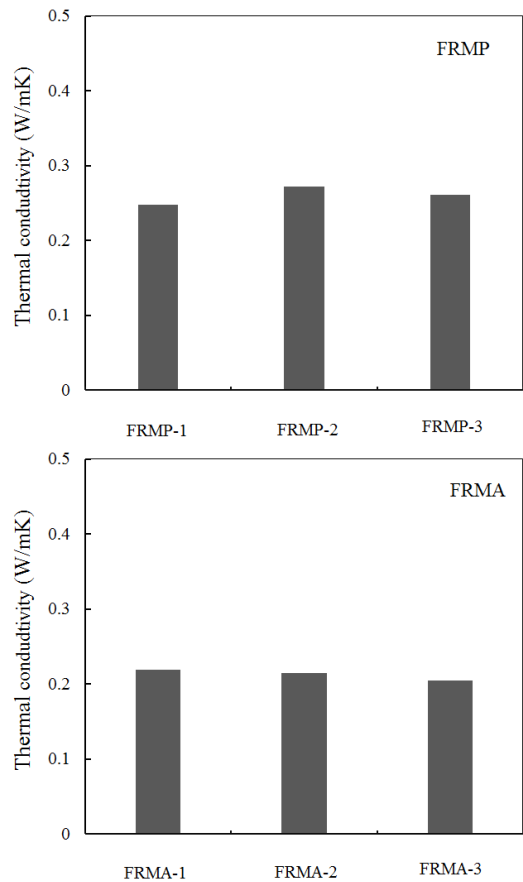


Fig. 10. Thermal conductivity of fire resistant finishing mortars

3.5 고온에서의 특성

내화 마감모르타르의 TG-DSC 결과를 Fig. 11에 나타내었다. 열분석 결과 시멘트 경화체에서 수산화칼슘의 존재를 확인할 수 있는 450~500°C 부근의 흡열피크와 90~108°C 부근에서 나타나는 에트리자이트 피크를 확인할 수 없었다. 일반적으로 수산화칼슘은 시멘트를 주 바인더로 사용하는 수화물에서 나타나며 Ca(OH)₂가 CaO+H₂O로 분해된다. 또한 700°C까지 약 6% 내외의 중량감소를 보이며, 280°C 부근에서 발열반응을 통한 결정화가 발생한 것으로 판단된다. 800°C로 가열한 내화 마감모르타르의 TG-DSC에서는 수화생성물이 열분해된 것을 알 수 있다. Song(2012)에 따르면 일반적으로 시멘트수화물의 경우 수화에 의해 C-S-H계 수화물, 수산화칼슘이 생성되어 가열온도의 상승에 따라 화학적으로 결합된 수분이 탈수하여 밀도 및 강도저하가 발생한다. 또한 450~500°C에서 수산화칼슘이 열분해되어 강도의 감소가 크게 나타나며 내화성능을 저하하므로 온도판정이 되는 기준온도로 사용하기도 한다.

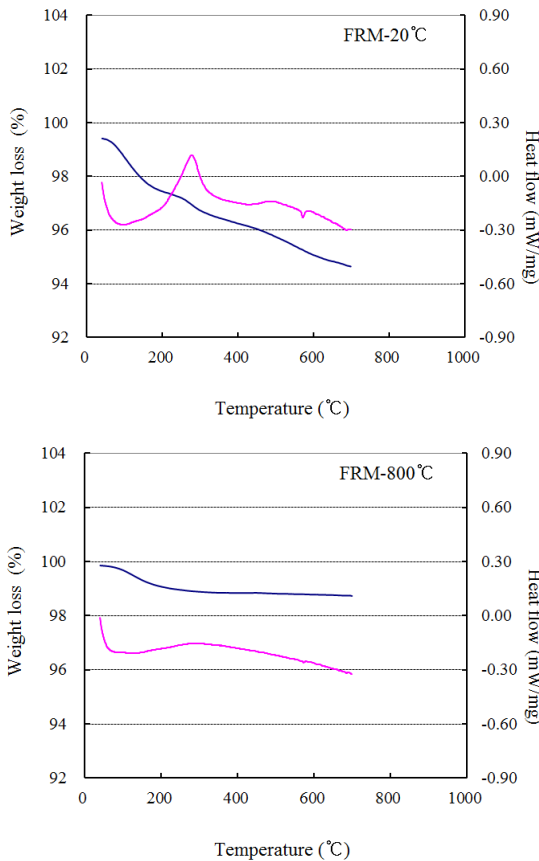


Fig. 11. TG-DSC of fire resistant finishing mortars

4. 결론

플라이애시와 유리분말과 펄라이트 및 유리 발포 경량골재를 이용한 내화 마감모르타르의 고온시의 강도 및 특성으로부터 예측되는 본 연구의 결과는 다음과 같다.

1. 내화 마감모르타르는 가열온도의 증가에 따라 밀도 및 강도는 감소하며 변화량이 커지는 경향을 보인다. 또한 100~200°C 범위에서 변화가 크게 나타났고 이는 수분의 증발 및 수화물의 탈수에 의한 것이다.
2. 열전도율은 시험체 모두 0.204~0.272W/mk의 범위로 비교적 낮아 내부로의 열전도를 차단하여 부재의 온도상승을 늦출 수 있어 화재발생시 유리하다.
3. 내화 마감모르타르는 알칼리 활성화에 의한 결합과 마감재의 경량화를 도모한 것으로 펄라이트 및 유리 발포 경량골재의 영향을 받아 강도변화의 폭이 크므로 적절한 배합 조건의 선정 및 사전검토가 필요하다.

감사의 글

본 연구는 국토교통기술개발 기술사업화사업 “초경량 세라믹 불연 단열재를 이용한 건·습식 벽체시스템 기술”의 연구결과에 일부입니다.

References

Chu, Y.S., Lee, J.K., Shim, K.B. (2005). Preparation of lightweight aggregate using glass abrasive sludge and effects of pores on the aggregate properties, Korean Journal of Ceramics, **42(1)**, 37-42 [in Korean].

Jung, S.K. (2007). A Study on the Physical Properties of Alkali-activated Fly Ash as an Inorganic Binder, Master's Thesis, Hanyang University.

KICET. (2013). Development of Fire Resistant Curtain Wall System.

KICTEP. (2014). Commercialization of Dry and Wet Construction Method of Exterior Insulation Wall System Using Light-weight Nonflammable Ceramic Insulation.

Song, H., Chu, Y.S., Lee, J.K. (2012). Analysis of internal structure in alkali-activated fire protection materials using fly ash, Korean Recycled Construction Resource Institute,

7(4), 104–112 [in Korean].

Yujin Corp. (2008). A Study of Light Weight Material and Insulation Panel.

플라이애시와 유리 발포 경량골재를 사용한 내화 마감모르타르의 특성

화재에 대한 건축물의 내화성능 확보를 위해서는 온도가 상승하더라도 허용범위 이내로 제어하고 탈락이나 손상 등이 발생하지 않아야 한다. 이에 대한 대책으로 부재 외면에 내화모르타르로 마감하는 것이 가장 효율적인 방법이다. 내화 마감모르타르는 고온에서 강도변화가 작고 열적으로 안정하며 열전도율이 낮은 경량재료라면 효과적으로 성능발현이 가능할 것이다. 본 연구는 내화 마감모르타르 개발을 위한 연구로 비교적 내화성능이 우수한 플라이애시 및 메타카올린 기반의 알칼리 활성화 결합재와 펄라이트 및 유리 발포 경량골재의 고온 특성에 대해 검토하였다. 실험결과 열전도율이 낮고 고온에서 비교적 안정적인 특성을 발현하여 내화 마감모르타르로 적용이 가능할 것으로 판단된다.