論文 10-1-4

3성분계(Li/Na/K) 용해성 규산염을 이용한 방화피복재의 개발

A Development of Fire Protective Coatings using Ternary(Li/Na/K) Soluble Silicate

이 내 우*·김 정 훈**
Nae-Woo Lee·Jeong-Hun Kim

ABSTRACT

To improve fire proofing characteristics of protective coating using ternary soluble silicate from two component mixture, the method of reducing solubility, increasing intumescence and protection time have been studied. Intumescence and solubility of ternary silicate mixtures were dependent on many kinds of water release and the strength of cation cross-links between polysilicate particles. Especially the effect of additive, for example, corn starch was investigated.

However the solubility of ternary mixture is decrease in order of $Na^+ > K^+ > Li^+$, and the magnitute of intumescence is increased $K^+ > Na^+ > Li^+$.

1. 서 론

대형화된 건축물 및 위험물 저장시설들의 구조물로서 철강재료에 대한 의존도가 높아지고 있으며 이런 철강구조물들이 화염에 방호되지 않고 노출될 경우, 화재가 발생하면 재질의 강도가 급격히 저하되어 건물자체가 붕괴될 뿐만 아니라 화염의 확산속도가 빨라져 대형재해를 유발하는 경우가 종종 있다. 건물자체가 화재에 대한 완벽한 예방능력을 지니기는 어렵다고 할지라도 화재의 발생시 그 내부의 철강구조에 열전달을 차단하여 조기붕괴를 막고 소화가능시간을 늘인다는 점에서 내화성이 우수하고 유해한 물질이 발생되지 않는 방화피복재의 개발은 중요한 과제라 하겠다.

방화 피복재들은 고온의 화염에 노출될 때 포비(泡沸)하거나 팽창하여 절연성이 높은 재질로 되며, 특히 용해성 규산염이 불에 노출되었을 때 포비하거나 팽창함으로서 열전달을 차단할 수 있다는 점에 착안한 것이다[1]. 이런 용해성 규산염을 이용한 방화 피복재의 경우, 포비는 주로 수증기

* 부산공업대학교 산업안전공학과
** 부산공업대학교 대학원

의 급격한 증발에 기인한 것이므로 독성물질의 방출이 없을 뿐만 아니라 원료의 공급면에서도 풍부하다고 하는 것은 중요한 의의가 있다.

본 연구는 2성분계에 관한 연구결과[2,3]를 기초로 알칼리 규산염(Li-, Na-, K-silicate)의 3성분계로 제조되는 방화피복재의 특성을 조사하고, 이들을 이용한 피복재들의 내화도를 향상시키며 피복재의 접착성을 개선하기 위한 것이다. 그리고 용해성 알칼리 규산염 피복재들의 혼합조성에 따른 열특성, 내수성 및 포비도 등이 방화피복재의 성질에 미치는 영향을 검토하고, 규산염기질로 된 피복재의 포비도와 내수성을 개선하기 위한 첨가제에 관한 영향을 검토함으로서, 강력한 피복재를 개발하여 수입에 의존하고 있는 방화피복재의 수입대체 효과에 기여하고자함에 그 목적이 있다.

2. 실 험

2.1 3성분계 알칼리 규산염 용액의 조제

Silica sol로 부터 만들어진 방화피복재를 접착력이 강하고 포비도가 우수한 피복재로서 사용하기 위해서는 양이온의 존재가 필수적이므로 본 연구에서는 이 규산염 용액의 제조를 위해 Table 1의 silica sol에 $LiOH \cdot H_2O$, NaOH 및 KOH를 첨가해 알칼리 금속에 대한 silica의 몰비율(SiO_2/M_2O)이 3.30이 되게한 후, 3성분계 용액의 제조는 Table 2와 같이 조제하였다. 알칼리 금속이 단독으로 사용될 경우와는 달리 두 성분이상의 알칼리 금속이 첨가되면 상호간의 상승작용(synergy effect)[4]이 예측된다.

그리고 대부분의 첨가제들은 피복재의 포비도, 접착성 및 내수성 증가에 불리한 영향을 나타내지만 알콜류, 약간의 산성경화제 및 corn starch 등이 효과가 있는 것으로 예측[5]되고 이에 대한 실험을 첨가제 첨가전후의 상태로 비교 확인한다.

Table 1 The characteristics of SNOWTEX-N[a]

SiO_2	Na_2O	pH	Particle size	Viscosity (at 25℃)	Sp. gr. (at 20℃)	Apperance	Freezing point	Stability
20-21%	0.04% or less	9.0-10.0	10-20 μm	8 c.p or less	1.12-1.14	Transparent milky white sol	0℃	Semi permanent

[a] Nissan Chemical Industry Co. produce

Table 2 The preparation of ternary silicate solutions

		Standard silicate(SiO_2/M_2O=3.30) kind		
		Li-silicate	Na-silicate	K-silicate
Concentration change (wt. %)	silicate	5	47.5	47.5
		10	45	45
		15	42.5	42.5
		25	37.5	37.5
		33.3	33.3	33.3
		40	30	30
		50	25	25
		47.5	5	47.5
		45	10	45
		42.5	15	42.5
		37.5	25	37.5
		33.3	33.3	33.3
		30	40	30
		25	50	25
		47.5	47.5	5
		45	45	10
		42.5	42.5	15
		37.5	37.5	25
		33.3	33.3	33.3
		30	30	40
		25	25	50
	corn starch	• 1, 3, 5, 7, 10		

2.2 용해도 실험

이 실험에서는 조제된 용액 약 10g을 직경 6cm의 시계접시에 담아 1주일 동안 실온건조한 시료들이 사용된다. 용해도는 ASTM D 870[6]에 기초하여 22℃에서 500ml 증류수가 담긴 용기내에 각각의 규산염혼합물을 담은 시계접시들을 1시간동안 침적시킴으로서 행하여졌다. 이 액은 5분마다 유리봉으로 교반하고 1시간 후에 그 시료들을 꺼내어 무게손실을 알기 위해 하룻밤동안 건조시킨

다.

2.3 포비도 실험

포비도 실험에 사용된 시편은 15cm×15cm×1.5cm크기의 알미늄재질로서 제조된 혼합용액을 약 0.5~1mm로 피복하여 실온 건조시킨 후 Fig. 1의 장치를 통해 공급되는 화염에 의해 실험을 한다. 본 장치에서 프로판용 분젠 버너는 피복된 알루미늄 시료들을 포비시키기 위한 화염공급장치로서 일정한 가스압을 유지하기 위한 압력조정기와 가스유량의 정확한 조절을 위한 유량계 및 마이크로미터가 부착되어 있다. 각각의 실험에서는 열의 흐름을 균일하게 하였으며, 가온시의 승온방법은 ASTM E 119에서 규정한 Fig. 2의 시간대 온도상승곡선[7]에 일치시킨다. 여기에서 포비도는 포비된 두께를 초기의 두께로 나눈 것으로 이들 각 두께는 화염시험 전후에 측정 되어진다.

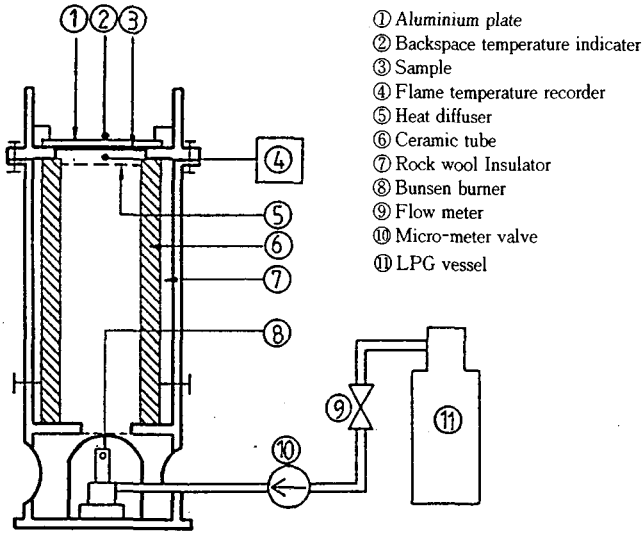

Fig. 1 Schematic diagram of fire testing apparatus for intumescence experiment

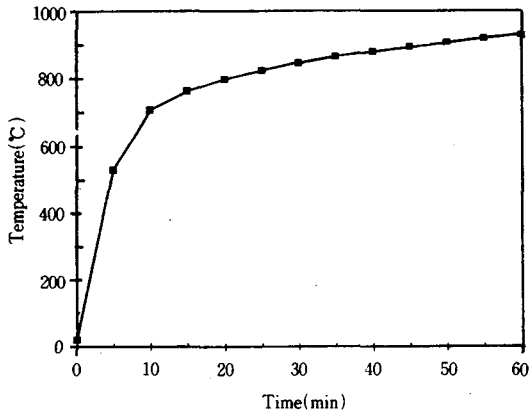

Fig. 2 Time-temperature standard curve for fire testing experiment depends on ASTM E 119

2.4 열분석

열분석을 위해 각 용액들을 1주일동안 실온건조하여 만든 피막들은 시험시까지 비닐 용기에 봉입해 보관하였다. 이 건조피막들의 열분석은 MAC Science사의 TG-DTA 2020과 Dupont사의 2000을 사용해 N_2 가스가 40~50cc/min으로 흐르는 분위기에서 측정하였고 실험온도의 범위는 상온에서부터 600℃사이에서 10℃/mm의 비율로 가열하면서 분석하였다.

3. 실험결과

3.1 용해도 실험결과

용해성 규산염에 기초한 피복재들은 물에 민감하다. 단일 성분의 규산염의 용해도는 다중규산염의 입자크기, 양이온의 수에 따른 표준전하밀도, 규산염표면의 수화와 용해의 추진력과 입자들이 Si−O−Si로 결합될 확률에 기인하는 것으로 추측하였다[8]. 또한 2성분계의 규산염 혼합물의 용해도 실험결과에서는 Lithium이 첨가되면 용해도를 감소시킬 수 있다는 사실을 알았다. 이는 Lithium의 강한 이온 결합력에 의한 것으로 피복재의 내수성에 상당한 기여를 할 것으로 보인다.

Fig. 3의 3성분계 규산염 혼합물에 대한 용해도 실험의 중요한 결과를 Li-silicate를 33.3wt.%나 그 이상 포함한 시료들은 용해도를 크게 낮출 수 있으며, 이것은 양이온과 polysilicate 입자사이에 생성되는 가교도에 의존[1]되는 것으로 예측되어 진다. 또 이것은 혼합된 3성분에서 규산염 상호간의 상승효과에 의존되며 알칼리금속의 함유비율이 높을수록 용해도의 크기순서는 $Na^+>K^+>Li^+$이다.

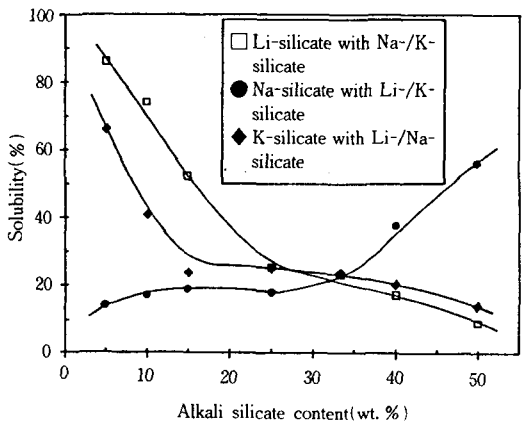

Fig. 3 Solubilties of ternary soluble silicate

3.2 포비도 실험결과

포비의 추진력은 규산염과 공존하는 유리수와 기질내에 이온적으로 결합된 수증기 등의 방출 때문이다.

Fig. 4는 Li-silicate가 Na-/K-silicate의 혼합물에 첨가되면 포비도가 줄어든다는 사실을 명백하게 해준다. 즉 3성분계 혼합물의 포비현상은 양이온의 반경이 클수록, Na-silicate와 K-silicate의 함유비율이 커질수록 포비도가 증가한다. 그 개별적인 크기는 $K^+>Na^+>Li^+$ 순서로 된다.

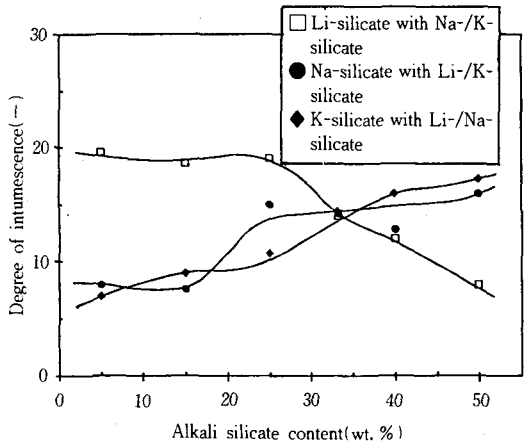

Fig. 4 Degree of intumescence plotted against ternary soluble silicate

방화피복재의 내구성과 포비도의 증가를 위하여 corn starch를 첨가한 후 실험한 결과, 물리적인 충격시험에 의해 내구성이 향상되었음을 알게 되었고 포비도는 Fig. 5에서처럼 첨가농도가 7~8% 이하일때는 그 효과가 없고 그 이상일 때 그 효과가 나타남을 알 수 있었다. 첨가농도가 매우 높을 때 다른 성능에 미치는 영향 등에 대해서는 연구가 더 필요한 것으로 사료된다.

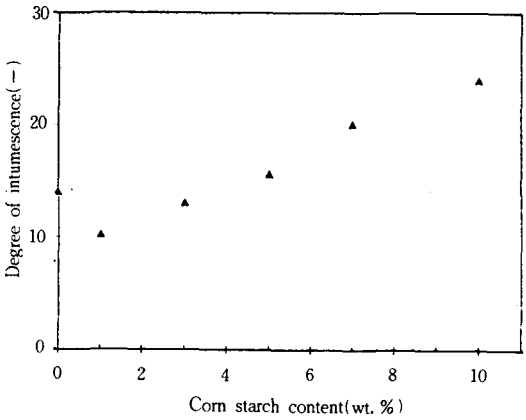

Fig. 5 Effect of corn starch content to intumescence on 33.3% Li-/Na-/K-silicate

3.3 방호시간

포비도 실험에서 방호시간은 피복된 표면이 연소시험 장치내의 화염에 노출될 때, 알미늄시편의 비노출부분이 300℃에 도달한 시간으로서 min/mm (피복제의 두께)이다. 여기서 300℃로 규정한 이유는 건축물의 재질로 철구조물에서 알미늄구조물의 사용비율이 높아져 가고 있는데 이 알미늄재질은 300℃에서부터 열화되기 시작하기 때문이다. Fig. 6의 방호시간은 3가지의 혼합시료를 상대적으로 비교하면 potassium이 다른 금속에 비하여 양호한 편이나 3성분계의 조성이 비슷할 때 가장 좋은 방호효과를 나타내었다. 이것은 다성분계 알칼리금속 상호간의 상승효과에 기인되는 것으로 사료된다.

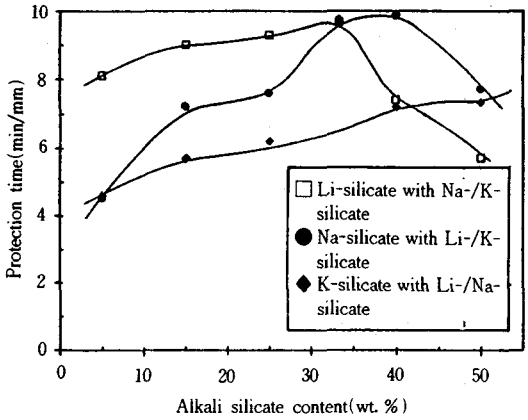

Fig. 6 Protection time against ternary soluble silicate

3.4 열분석 결과

Fig. 7의 TGA의 결과를 보면 다성분계 용해성 알칼리염으로 혼합되면 자유수나 결합수의 결합력이 약하게 되어 수증기가 증발하는 경향이 현저히 증가되었고, 특히 3성분을 균일하게 혼합하였을 때는 silanol기의 OH radical의 두개마다 H_2O가 하나씩 탈수하는 구조변화에 의한 탈수나 고온에서 방출되는 구조수도 많은 것[8,9]으로 나타났으며, 이것이 포비현상을 향상시키는 절대적인 요인으로 작용한다.

Fig. 8에 나타난 DSC 결과에서는 각각의 금속과 존재하는 결합수나 silanol기의 구조변화에 의해서 발생되는 수분의 몰비율은 상당한 차이를 나타내고 있으며, 특히 포비도의 기여는 200℃내지 300℃이하에서 주로 일어나며 Na-silicate의 함수율이 Li-silicate와 K-silicate의 함수율이 보다 높다는 것을 입증하고 있다.

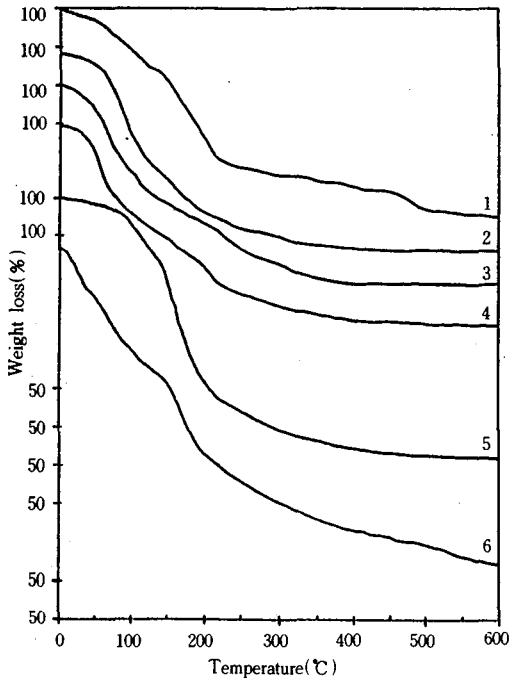

Fig. 7 Comparision of TGA results for various silicate conponent
1) 100% K-silicate, 2) 100% Na-silicate,
3) 100% Li-silicate, 4) 25% Li-/75% K-silicate,
5) 50% Na-/25% Li-/25% K-silicate,
6) 33.3% Li-/Na-/K-silicate

Fig. 9에서는 TGA나 DSC의 변화율이 100~200℃에서 가장 높음을 알 수 있다.

4. 결 론

3성분계 용해성 규산염을 이용한 방화피복재의 개발을 하기 위한 실험에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 3성분 혼합물의 용해도는 금속과 규산염으로

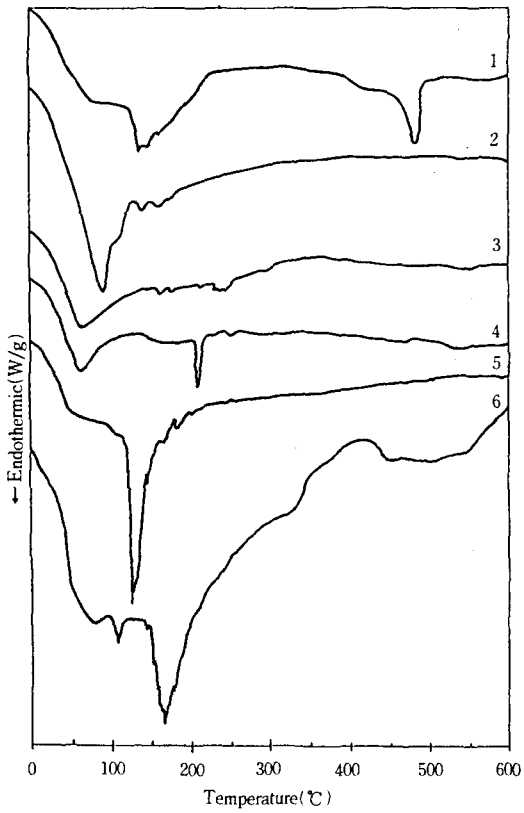

Fig. 8 Comparision of DSC results for various silicate conponent
1) 100% K-silicate, 2) 100% Na-silicate,
3) 100% Li-silicate, 4) 25% Li-/75% K-silicate,
5) 50% Na-/25% Li-/25% K-silicate,
6) 33.3% Li-/Na-/K-silicate

된 입자의 가교도에 의존되며 $Na^+ > K^+ > Li^+$의 순서로 감소되었다.

2) 3성분 혼합물의 포비도는 양이온의 반경이 클수록 증가되며 그 크기는 $K^+ > Na^+ > Li^+$ 순서로 나타났고 corn starch를 첨가하면 내구성과 포비도가 향상되었다.

3) 3성분계의 용해성 알칼리 규산염이 같은 조성비로 혼합된 시료는 자유수나 결합수의 발생량이 급격히 증가하여 포비도를 상승시키고 따라서 방호시간도 길어진다.

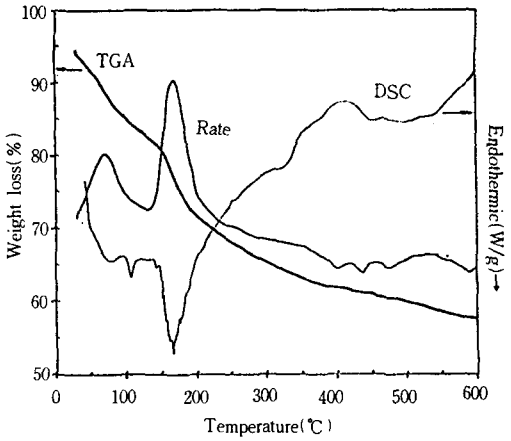

Fig. 9 TGA and DSC results of 33.3% Li-/Na-/K-silicate

참 고 문 헌

1) D.E. Veinot, K.B. Langille, D.T. Nguyen, and J.O. Bernt, Fire protective coatings based on the ternary Na/K/Li-silicate system , J. Canadian Ceram. Soc., Vol. 59 (4), pp. 32~36, 1990.

2) 김종래, 이내우, 김정훈, 무기질 단열피복재의 내화도증가에 관한 실험적 연구 , 부산공업대학교 산업기술연구소 논문집, Vol. 8(2), pp. 29~37, 1993.

3) 이내우, 김종래, 김정훈, 알칼리 규산염 내화 피복재의 개발 , 산업안전학회지, Vol. 8 (2), pp. 30~38, 1993.

4) 오상우역, 무기화학, 형설출판사, p. 459, 1974.

5) D.E. Veinot, K.B. Langille, D.T. Nguyen, and J.O. Bernt, Soluble silicate-based coatings for fire protection , Fire Tech., pp. 230~240, August, 1989.

6) ASTM D 870(Testing water resistance of coatings using water immersion), Am., Soc., Testing Mats., 1983.

7) ASTM STP 119(Fire test of building construction and materials), Am., Soc., Testing Mats., 1983.

8) J. Depasse and A. Watillon, The stability of amorphous colloidal silica , J. Coll. Interface Sci., Vol. 33(3), pp. 430~438, 1970.
9) R.K. Iler and R.D. Dalton, Degree of hydration of particles of colloidal silica in aqueous solution , J. Phys. Chem., Vol. 60, pp. 955~957, 1956.
10) K.B. Langille, D. Nguyen, J.O. Bernt, D.E. Veinot, and M.K. Murthy, Mechanism of dehydration and intumescence of soluble silicates : Part Ⅰ Effect of silica to metal oxide molar ratio , J. Mater. Sci., Vol. 26, pp. 695~703, 1991.
11) K.B. Langille, D. Nguyen, J.O. Bernt, D.E. Veinot, and M.K. Murthy, Mechanism of dehydration and intumescence of soluble silicates : Part Ⅱ Effect of the cation , J. Mater. Sci., Vol. 26, pp. 704~710, 1991.