

## 방화피복재 개발을 위한 용해성 규산염의 수화특성에 관한 연구

### A Study of Hydration Characteristics on Soluble Silicate to Develop Fire Protective Coating

김정훈\*·이내우\*\*  
Jeong-Hun Kim · Nae-Woo Lee

#### ABSTRACT

In order to investigate the effects on intumescence to fire protective coatings, the characteristics of solubility, hygroscopic nature and X-ray diffraction results on soluble silicate were determined. Solubility is depended on the mutual action of each silicate. In the result of hygroscopic characteristics by water absorption under several kinds of relative humidity, lithium silicate is more stable than sodium and potassium silicate over moistures.

Eventhough free water is evaporated over 100°C, physically adsorption water and ionic water are eliminated about 200°C, but evolution of structural water is expected to be emitted between 400~600°C range. Those are considered to be contributed intumescence on soluble silicate.

#### 1. 서론

방화피복재는 화재발생시에 재해방지를 위한 안전관리적인 측면과 일상생활에서 단열에 의한 에너지보호 및 부식방지라고 하는 측면에서도 대단히 중요한 건축용 자재이다.

열전달을 차단하는 방법으로 유기질, 무기질 및

금속질 단열피복재 등이 사용되고 있으나, 용해성 규산염(soluble silicate)과 같은 무기질의 경우에는 화염에 대해 독성물질의 방출이 적을 뿐만 아니라 원료의 공급면에서도 풍부하다.

따라서 방화피복재들은 그 내부의 철강구조에 열전달을 차단하기 위해 단열성이 높은 재질로 되어야 하며 단위면적당 피복재의 부착량을 최소화

\* 독일 Wuppertal 대학교 대학원

\*\* 부산공업대학교 안전공학과

하고 시공이 간단하면서도 고열을 차단하여야만 한다. 이러한 목적으로 용해성 규산염으로된 피복재를 구조물의 표면에 피복시켜 화염에 노출하면 피복재에 포함된 여러가지 형태의 수분이 팽창되어 포비(泡沸)됨으로서 단열되는 성질<sup>1,2)</sup>에 착안하여 본 연구에 임하였다.

따라서 본 연구에서는 lithium, sodium, potassium 규산염들의 2성분계 및 3성분계로 제조되는 방화피복재의 혼합조성에 따른 용해성과 흡습성을 조사하고, XRD결과 등을 통해 피복재가 열에 노출되었을때 수분의 거동에 관한 특성을 확인함으로써 피복재의 성능을 향상시킨 강력한 피복재의 개발에 기여하고자함에 그 목적이 있다.

## 2. 이론적 고찰

### 2.1 용액중의 규산염

용해성 규산염은 용액중에서 여러가지의 이온형태를 형성하는데 이것은 Fig. 1의 용해도 곡선<sup>3)</sup>에 의해 도시되어 있다.

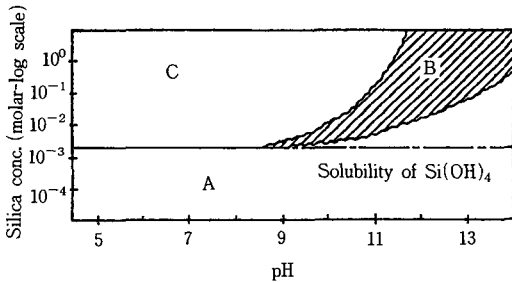
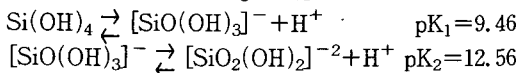


Fig. 1 Summary of silicate in solution

- A) Mononuclear species
- B) Polysilicate ions in solution
- C) Solution unstable with respect to amorphous silica

저농도 영역의 단핵(mononuclear)  $\text{Si}(\text{OH})_4$ 는 25°C에서 아래의 해리상수를 갖는  $[\text{SiO}(\text{OH})_3]^-$ ,  $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{-2}$ 와 평형상태에 있다. 강알칼리로 농축되면 약간의  $[\text{SiO}_3(\text{OH})]^{-3}$  이온도 있다.



고농도 영역에서 용액의 평형은 단핵  $\text{Si}(\text{OH})_4$ 와 siloxane( $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ )기들을 형성하는 Si

$(\text{OH})_4$ 의 이온종들에 의해 극히 복잡하다. Her<sup>4)</sup>에 의하면 silicic acid  $[\text{Si}(\text{OH})_4]$ 는 최대의 siloxane 결합과 최소의 비응축된  $-\text{SiOH}$ 가 있는 중합체의 형식으로 중합하려는 경향이 강하다. 이와 같이 중합이 진행됨에 따라, 응축은 보다 큰 3차원 구형 구조를 형성하기 위해 단위체와 다른 환상단위체의 첨가에 의해 신속히 환형구조를 유도한다. 이들은 바깥쪽에 남아있는  $-\text{Si}(\text{OH})$ 와  $\text{SiO}^-$  그룹에 의해 가장 치밀한 상태로 된다. 이런 중합체들은 직경이 1~2nm의 크기가 될 수 있다. Harris, Knight와 Hull<sup>5)</sup>는 중합종들의 변화의 가능성을 보여주었다.

Siloxane결합의 생성이라는 측면에서 중합은 가역과정이다. 이온화와 응축을 촉진시키고 또한 가수분해와 탈중합(depolymerization)을 촉진시키는  $\text{OH}^-$ 의 농도증가에 의해 단위체  $\text{Si}(\text{OH})_4$ 는 중합체를 지나는 평형상태에 도달한다. 중합체의 크기와 농도는 silica의 농도와 금속산화물에 대한 silica의 몰비율에 달려 있다. 몰비율의 증가는 고도의 중합도 즉, 보다 큰 크기의 입자를 생성한다<sup>4)</sup>.

### 2.2 규산염 결합수의 성질

실온에서 건조된 규산염 시료에 함유된 수분은 100°C의 가열로서 제거되거나 보다 낮은 상대습도 하에서 건조될 수 있는 자유수와 고온에서 분자의 구조형태로부터 제거되어지는 결합수로 구성되어 있다고 할 수 있다<sup>6)</sup>. 결합수는 고온에서 제거되며, 다중규산염(polysilicate) 이온인 silica입자의 silanol 그룹표면에 있는 수소결합 형태의 물리적인 흡착수, 그리고  $\text{H}_2\text{O}$ 의 방출로서 siloxane결합을 형성하고 고온에서 반응하는 다중규산염 이온상의  $\text{SiOH}$  그룹으로서 존재하는 수분들을 포함한다. 결합수의 일부는 결합강도에 따라서 자유수와 함께 저온에서 방출되어질 수 있다.

물리적인 흡착수의 경우에서, 수화(hydration)의 정도와 성질을 측정하기 위하여 silica gel과 콜로이드들의 수화에 대한 연구가 행하여졌다<sup>6,7)</sup>. pH가 높다는 것은 용해성 규산염용액내에 있는 다중규산염 이온이 낮은 양성자 첨가, 즉 적은  $-\text{Si}(\text{OH})$  그룹과 많은  $-\text{SiO}^-$  그룹을 의미하고 이것은 다중규산염 이온에 수소결합된 수분의 범위와 강도에 영향을 준다.

이온수의 경우에, 물분자들은 규산염 용액내의  $K^+$  이온과 결합되어 있다. 각각의  $K^+$  이온과 결합된 물분자들의 숫자에 대하여는 개략적으로 일치된 값을 나타내며 이 값은 일반적으로 2로서 인정된다<sup>9)</sup>. 건조됨에 따라  $K^+$  이온에 부착된 물분자들의 일부는 양, 음이온의 상호작용에 의하여 재배치되어질 수도 있으며 수화물들은 규칙적인 결정 구조를 지니며 몇가지의 염들을 함유한 형태로 형성될 수도 있다.

Siloxane결합을 형성하는 물의 방출에 의한 다중규산염 표면의 silanol 그룹들의 siloxane으로 전환은 200°C 이상의 온도에서 발생하기 시작한다<sup>10,11)</sup>. 이 반응은 동일한 다중규산염 입자상의 silanol 그룹들에서는 물론이고 인접한 다중규산염 입자들 사이에서도 발생한다. 다중규산염 이온들상에 있는 silanol 그룹들은 비규칙적인 배치를 가지며 따라서 물의 방출에 의한 siloxane결합의 형성은 넓은 온도범위내에서 점차적으로 일어난다.

또한 용해성 규산염은 그 농도와 금속산화물에 대한 silica의 몰비율에 의존하는  $-O-Si-O-$  단위들로부터 변한 것이며 다중규산염 이온들을 구성하는 수용액중에서는 복잡한 구조를 형성한다<sup>12)</sup>.

건조가 진행됨에 따라 용액중의 양이온은 음으로 하전된 다중규산염 표면의  $-SiO^-$  기(基)들에 의해 다중규산염 입자들 사이에서 가교작용을 할 것이다<sup>13)</sup>. 1가의 이온들의 경우에는, 이러한 결합들은 수용액에 침적되어 해리됨으로서 끊어지게 된다. 해리율은 입자들 사이의 가교의 강도에 의존된다. 피복재가 포비하기 위해서는 규산염구조가 개별적으로 힘을 받는 규산염기질에 의한 팽창이 가능해야만 한다. 따라서 다중규산염이온들 사이의 결합강도는 포비도에 결정적인 영향을 갖는다.

### 3. 실험

#### 3.1 실험장치

알칼리 규산염의 포비도와 방호시간에 관한 실험을 하기 위하여 화염시험장치를 제작하였고 그 구조는 Fig. 2에 나타낸 바와 같다. 이 장치의 외부는 내경 160mm 강철제 튜브로 제작되었으며 그 내부는 원통형 세라믹 튜브를 가공하여 삽입하였

으며 그 규격은 내경 90mm, 높이 390mm이고 두개의 튜브사이에는 단열재를 채웠으며, 이것은 내부에 원통모양의 화로부분으로부터 발생할 수 있는 열손실을 막아 균일한 열흐름을 나타내도록 하기 위함이다. 원통모양의 화로부분은 분젠버너가 설치될 강철바닥 위로 210mm의 높이에 용접된 강철 받침 위에 고정시켜 놓았다. 이 강철받침은 분젠버너 위의 적절한 높이에 설치되고 고정된다. 분젠버너는 일정한 가스압력을 유지하기위한 압력조절기(Ilsin Metal Co.)와 가스유동비의 정확한 조절이 가능한 마이크로 밸브(Nupro Co.)가 부착된 20ℓ 프로판탱크에 연결되어 있다.

포비도와 방호시간에 관한 실험은 ASTM E 119 (건축구조물의 화재시험법)<sup>19)</sup>에 따른 시간대 온도 상승곡선에 의해 가열되었다. 가스유량을 설정함으로써 시험중에 열흐름의 변화를 시간대 온도상승곡선으로부터 관찰하여 조정하였다. 분젠버너는 실험실내의 공기의 흐름이 화염에 영향을 끼치는 것을 막기 위하여 원통모양의 화로 내부에 적절하게 배치한다.

규산염시료의 피막이 입혀진 알미늄 시편(150mm×150mm×1.5mm)은 장치 상부의 플랜지형 원통 위에 얹고 높이 50mm정도의 상부원통형 세라믹튜브로 고정한다.

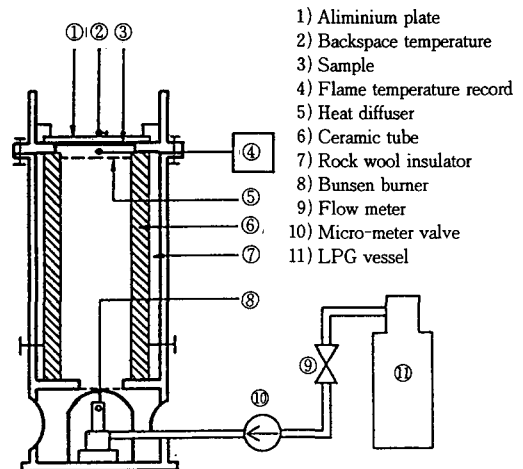


Fig. 2 Schematic diagram of fire testing apparatus for intumescence and protection experiment

열확산기(heat diffuser)는 장치 상부와 하부의 결합을 위한 플랜지사이에 고정하고 그 위에 시편을 설치함으로써 시편 위로 균일한 열흐름을 공급할 수 있도록 하였다. 이것은 시편에 국부적으로 집중된 가열부분들이 불균일한 팽창을 일으킴으로써 잘못된 결과들을 가져오지 않도록 하기 위함이다.

시편의 한쪽에 알칼리 규산염을 피복한 부분은 장치 내부의 고온부 방향으로 향하게 하고, 규산염이 피복되지 않은 부분은 상부로 향하게 하였다. 전후면의 온도측정을 위한 열전대(Hungchang Products Co., TM-1300K)의 센서는 시편으로부터 10mm의 거리에 각각 고정하였다. 이 열전대에 연결되어 있는 도표형 기록계는 독일 Siemens Co.의 Kompensograph IP 288×288이다.

### 3.2 실험방법

#### 3.2.1 알칼리 규산염의 제조

본 실험에서 사용된 알칼리 규산염은 lithium, sodium, 그리고 potassium silicate들이다. 이들 알칼리 규산염들의 제조를 위하여 silica sol을 기초

물질로 사용하고 여기에 LiOH·H<sub>2</sub>O, NaOH, KOH를 첨가해 필요한 몰농도로 각각 제조하였다. 실험에 사용한 silica sol은 수용액중에 SiO<sub>2</sub> 농도가 20.05wt. % 함유된 Nissan Chemical Industry Co.의 SNOWTEX-N으로서 그 성상은 이미 기술한 바<sup>8)</sup>와 같다.

위의 3가지 규산염을 SiO<sub>2</sub>/M<sub>2</sub>O의 몰비율이 3.30(이하 표준용액이라 함)이 되도록 SNOWTEX-N에 LiOH·H<sub>2</sub>O, NaOH와 KOH를 첨가하여 조제하였고, 알칼리 규산염용액을 2성분계로 혼합하기 위해 Li/K, Na/K로 각각의 단일 알칼리 규산염용액의 무게비를 100 : 0, 75 : 25, 50 : 50, 25 : 75, 0 : 100으로 혼합하였으며, 3성분계 규산염용액의 제조를 위하여는 3종류의 표준용액으로 Table 1과 같이 조제하였다. Table 1의 3성분계 혼합규산염의 조제방법은 한성분의 농도를 점점 증가시키면서 나머지를 2가지 성분으로 같은 양씩 혼합시켜 밀폐용기에서 하루밤동안 보존하여 건조시켰다.

#### 3.2.2 용해도 실험

이 실험에서는 2성분계와 3성분계 용액의 조제방법으로 조제된 각각의 규산염용액 약 10g을 직경 6cm의 시계접시에 담아 1주일 동안 실온 건조한 시편들이 사용되었다. 용해도 실험은 ASTM D 870<sup>14)</sup>(침수에 의한 내수성 시험법)에 기초하여 22°C의 증류수 500ml가 담긴 균일한 용기내에 시편들이 담긴 시계접시들을 1시간동안 침적시킴으로써 행하여졌다. 이 액은 5분마다 유리봉으로 교반되고 1시간 후에 시편들이 꺼내어져 시편의 무게손실은 하루동안의 실온건조후 측정하였다.

#### 3.2.3 수분흡수 실험

이 실험의 목적은 여러가지 상대습도하에서 알칼리 규산염 피복재의 함유수변화를 측정하기 위해서이다. 시료는 Table 1의 3성분계 용액의 조제방법으로 조제된 각각의 알칼리 규산염용액을 시계접시에서 만든 다음 1주일동안 실온건조하여 습도용기에 넣었다. 각 시편들은 22°C의 항습용기(decicator)내에서 ASTM E 104(수용액법에 의한 일정 상대습도 유지)<sup>15)</sup>에 따라 황산 수용액의 농도를 이용하여 상대습도를 변화시키면서 시료에 함유된 수분량의 정도를 얻기위한 실험이 행하여

Table 1 Preparation of ternary silicate solutions

|  | Component   |             |            |
|--|-------------|-------------|------------|
|  | Li-silicate | Na-silicate | K-silicate |
| Mixed Ratio<br>(SiO <sub>2</sub> /M <sub>2</sub> O<br>=3.30) | 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          |            |

졌다. 상대습도는 5%을 출발점으로하여 25%, 57%, 82%, 그리고 95%의 상대습도까지 연속적으로 시험되었다. 이 시험의 시편들은 상대습도를 증가시키기 전에 평형이 되어야 하기 때문에 무게가 일정하게 될 때까지 매일 시편의 무게를 달아서 확인하였다.

3.2.4 X-선 회절분석

X-선 회절분석은 규산염의 결정구조를 파악하기 위하여 실시하였다. 사용한 시편은 potassium silicate 표준용액을 1주일동안 실온건조하여 만들어진 피막으로서 N<sub>2</sub> 가스가 40cc/min으로 흐르는 질소분위기상 상태에서 상온으로부터 500°C까지 5, 10, 20°C/min의 비율로 가열시킨다. 시료는 미세하게 갈아서 분석용 target에 부착시켜 0.15416nm의 파장을 지닌 CuK<sub>2</sub> 방사선을 이용한 X-선 회절분석기(Rigaku Co.)로 분석하였다.

3.2.5 포비도 실험

포비도 실험에 사용된 시편은 150mm×150mm×1.5mm크기의 알루미늄 합금판으로서 한쪽 면에 조제된 알칼리 규산염용액을 약 0.5~1mm(용액의 무게로 12g정도)로 피복하여 1주일동안 실온 건조시킨다. 용액의 점성이 없이 완전히 건조된 후 Fig. 2의 장치를 통해 공급되는 화염에 의해 포비도 실험을 한다. 각각의 실험에서는 열의 흐름을 균일하게 하였으며, 가열시의 승온방법은 ASTM E 119<sup>19)</sup>에서 규정한 시간대 온도상승곡선에 일치시킨다. 이 실험에서 포비도란 팽창된 두께를 초기의 두께로 나눈 것으로 이들 각 두께는 화염시험 전후에 측정되어졌다.

3.2.6 방호시간 실험

방호시간(Protection time)은 Fig. 2의 장치에 의한 포비도 실험과 함께 동일한 시편에 대해 동시에 측정되어지는 것이다. 알루미늄 시편의 피복된 표면이 연소시험 장치내의 화염에 처음 노출된 때부터 알루미늄시편의 화염에 대한 비노출부분이 300°C에 도달하는데 걸린 시간으로서, min/mm(시간/피복체의 두께)로 환산한 값이다. 여기서 300°C로 규정한 이유는 건축물의 내부구조물의 재질로서 알루미늄구조물의 사용비율이 높아져 가고 있는데 이 알루미늄재질이 300°C에서부터 열화되기 시작하기 때문이다<sup>20)</sup>.

4. 결과 및 고찰

4.1 용해도 실험

4.1.1 2성분계 알칼리 규산염

단성분계 규산염의 금속산화물(M<sub>2</sub>O)에 대한 silica의 몰비율 변화효과를 알기위한 실험으로서는 무기질 내화피복재의 기본용액으로 potassium silicate를 사용하여 연구한 결과<sup>8)</sup>를 발표한 바 있다.

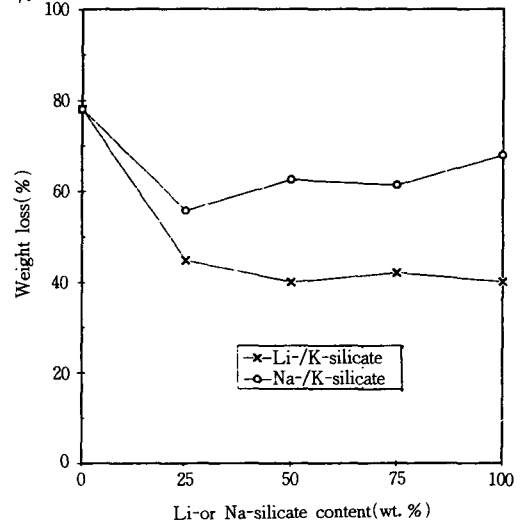


Fig. 3 Solubility of binary soluble silicate

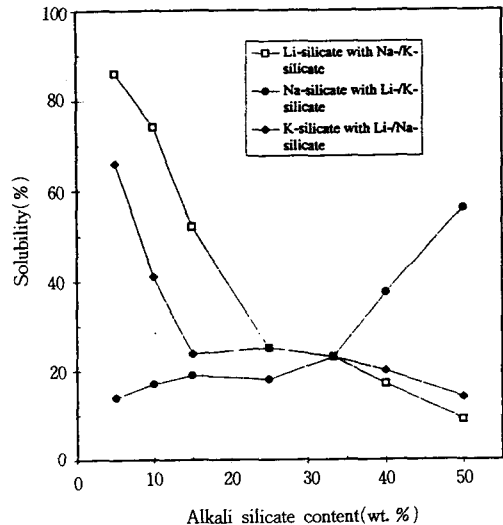


Fig. 4 Solubility of ternary soluble silicate

2성분계의 알칼리 규산염에 대한 용해도를 조사하기 위하여 Li/K 및 Na/K 규산염의 형태로 그 혼합조성을 변화시키면서 실험한 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3의 결과는 건조된 알칼리규산염 시료에 lithium이 첨가되면 용해도를 감소시킬 수 있다는 사실을 알려준다. 이는 lithium의 강한 이온 결합력에 의한 것으로 보인다.

4.1.2 3성분계 알칼리 규산염

3성분계 알칼리 규산염에 대한 용해도의 영향을 조사하기 위하여 Li-, Na- 및 K-silicate를 혼합조제하여 실험한 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4의 3성분계 혼합물에 대한 용해도 실험의 중요한 결과는 Li-silicate를 33.3wt. % 이상 포함한 시료들은 용해도를 크게 낮출 수 있으며, 이것은 양이온과 polysilicate 입자사이에 생성되는 가교도에 의존<sup>13)</sup>되는 것으로 예측되어진다. 또 이것은 혼합된 3성분에서 규산염 상호간의 상승효과에 의존되며 알칼리금속의 함유비율이 높을수록 용해도의 크기순서는  $Na^+ > K^+ > Li^+$ 이다.

4.2 수분흡수 실험

3성분계 알칼리 규산염의 수분흡수에 대한 경향을 알아보기 위하여 여러가지 상대습도에서 실험한 결과를 Fig. 5, 6, 7에 나타내었다.

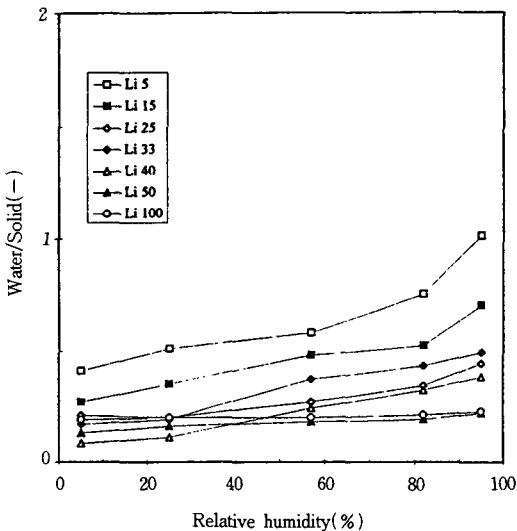


Fig. 5 Water adsorption plotted against relative humidity of lithium silicate in ternary soluble silicate

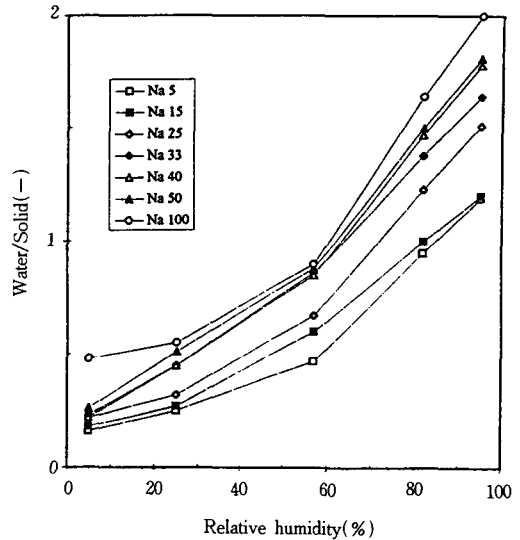


Fig. 6 Water adsorption plotted against relative humidity of sodium silicate in ternary soluble silicate

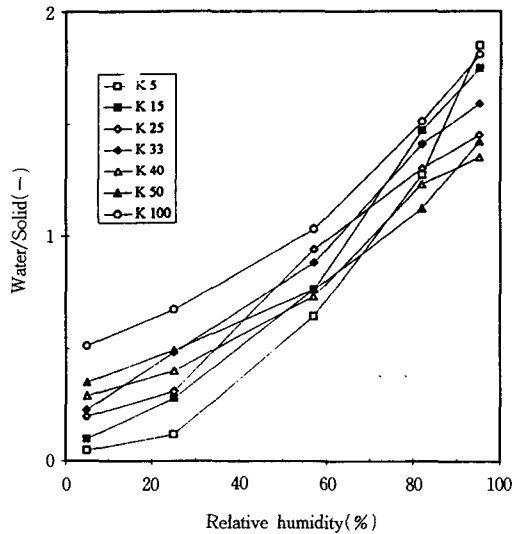


Fig. 7 Water adsorption plotted against relative humidity of potassium silicate in ternary soluble silicate

3성분계의 수분흡수량은 sodium 및 potassium silicate가 월등하게 많으며, lithium silicate의 경우는 수분에 대하여 안정한 편이며 다른 성분의 증가에 따라 수분도 함께 증가하는 경향을 나타내고 있다. 특히 sodium 및 potassium silicate는 silica분말에 대한 물의 흡수동은선<sup>6)</sup>과 유사하다. 물의 흡수는 표면의 silanol기의 수소결합에 기인되는 것으로

로 추측되며 수분이 흡수되어질수 있는 범위는 규산염 구조의 강도에 제한되는 것으로 사료된다.

높은 상대습도에서  $\text{Na}^+$  이온에 대한 물의 흡수량은 2.0g/g까지 증가하고 양이온은 음이온으로부터 해리될 것으로 기대된다. Na-silicate 시료에 포함된 물은 이온수화와 다중 silanol기의 수소결합에 의존된다. 결과적으로 수분흡수에 대한 보완방법으로서 lithium silicate가 크게 기여할 것으로 사료된다.

### 4.3 X-선 회절분석

알칼리 규산염에 대한 2성분계의 열분석 결과는 이미 발표<sup>8)</sup>한 바 있다. 혼합 성분비의 규산염중에서 460°C 근처의 흡열과 무게손실은 고농도의 K-silicate에서 나타났다.

따라서 potassium silicate내에 존재하는 중요성분의 상태와 거동을 확인하기 위한 X-선 회절분석 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 그 신호는 아주 복잡하였으나 이것은 비결정질의 다중규산염 기질내에 결정영역인  $\text{KHSi}_2\text{O}_5$ <sup>16~18)</sup>내의 구조수 방출에 의한 것으로 예측하였다.

X-선 회절분석결과는  $\text{KHSi}_2\text{O}_5$ 의 용점(515°C)에 의존되고 또한  $\text{KHSi}_2\text{O}_5$ 가 규산염기질내에서 중요한 성질이며, 항상 존재한다고 하더라도 어떤 가열조건인가에 따라서 그것이 파괴될 수도 있고 아니면 정상적인 구조를 형성해 X-선 회절패턴으로 나타나기도 하는 것으로 추측된다.

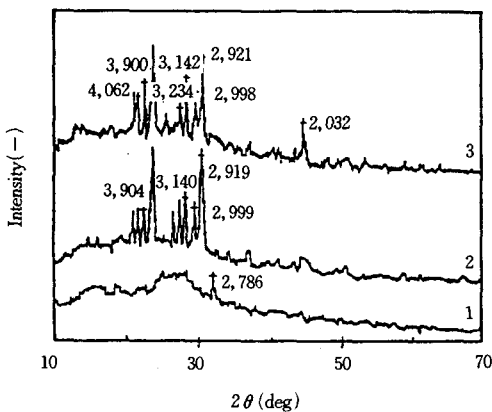


Fig. 8 XRD results at various heating rate for 3.30 molar ratio potassium silicate  
1) 5°C/min, 2) 10°C/min, 3) 20°C/min

### 4.4 포비도 실험

포비도는 최종 팽창된 두께를 초기의 코팅두께로 나눈 것이다. Potassium silicate의 단일성분에 대한 포비도의 실험결과는 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9에 나타난 바와 같이 몰비율이 3.30일때 포비도가 가장 높고, 몰비율이 증가함에 따라 줄어든다. 이는 규산염의 기질내에 이온적으로 결합된 물의 양이 감소하기 때문에 팽창의 추진력인 수증기의 방출이 감소되는 것에도 기인된다. 3.00이하의 몰비에서는 적절한 팽창구조를 만들기에는 silica의 함량이 부족하기 때문으로 분석된다. Li/K 및 Na/K 규산염의 2성분계 알칼리 규산염에 대한 포비도 실험결과를 Fig. 10에 나타내었다. Fig. 10은 규산염에 첨가된 lithium 및 sodium의 양에 따른 영향을 나타낸 것으로 lithium이 첨가되면 포비도가 줄어드는 경향을 나타낸다. 이것은 lithium의 강한 결합력에 의한 것으로 다른 모든 실험 결과와 동일하다. Li-, Na- 및 K-silicate에 대한 각각의 결합강도는 Li->Na->K-silicate인 것으로 알려져 있으나<sup>21)</sup> 혼합성분의 포비효과는 이들의 결합강도와는 약간의 차이가 있는 것으로 나타났다. 즉 결합강도에 의하면 K-silicate가 100%일때 최대가 될 것으로 예측되었으나 실제로는 Na-/K-silicate이 K-silicate보다 포비도의 상승효과를 나타내었다.

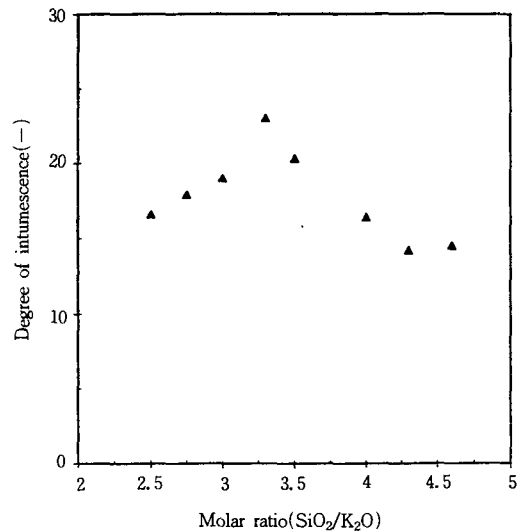


Fig. 9 Degree of intumescence plotted against various molar ratio on potassium silicate

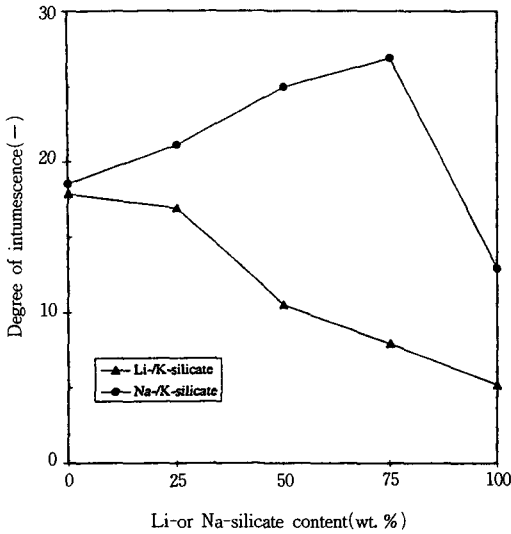


Fig. 10 Degree of intumescence plotted against binary soluble silicate

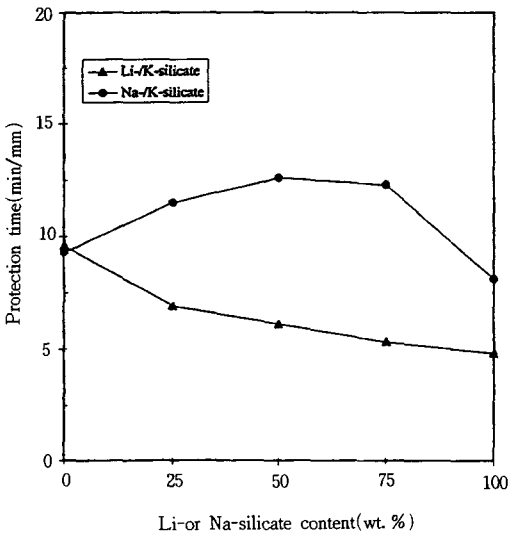


Fig. 11 Protection time against binary soluble silicate

#### 4.5 방호 시간

방호실험은 Fig. 2에 나타낸 장치에 의한 포비도 실험과 동일한 실험방법으로 행하여 졌으며, Li/K 및 Na/K 규산염의 2성분계에 대한 방호실험 결과를 Fig. 11에 나타내었다. Fig. 11의 결과들은

2성분계 알칼리 규산염의 포비도결과<sup>8)</sup>와 유사한 경향을 나타내었다. Lithium, sodium 및 potassium silicate들의 단일성분으로 된 피복재들은  $Li^+ < Na^+ < K^+$ 의 순에 따라 방호시간의 크기를 나타내며, 이는 각 양이온 자체의 결합력의 크기에 따르는 것으로 분석되었다. 그리고 potassium silicate 100%인 경우에 비해 sodium silicate의 양이 부분적으로 첨가됨에 따라 방호시간은 증가하는 것으로 나타났다. 이는 양이온의 혼합에 따른 상승작용에 기인하는 것으로 사료된다.

그리고 Li/K계에서는 lithium의 양이 증가됨에 따라  $Li^+$ 의 강한 결합력에 의해 방호시간은 감소하는 것으로 분석되었다.

### 5. 결 론

알칼리 규산염을 이용한 방화피복재의 개발을 위하여 포비도에 크게 영향을 미치는 2성분계 및 3성분계 규산염들의 용해도, 수분 흡수 및 X-선 회절분석 등에 관한 실험을 하고 포비도에 미치는 영향을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 혼합된 3성분계에서 규산염의 용해도는 상호간의 혼합비율에 크게 의존되며 이것은 알칼리 규산염들의 특성에 기인되는 것으로 용해도의 크기순서는  $Na^+ > K^+ > Li^+$ 이다.
- 2) 여러가지 상대습도에서 3성분계의 수분흡수 실험결과는 lithium silicate가 sodium 및 potassium silicate보다 수분에 안정한 편이다.
- 3) 열분석 결과에서 자유수는 100°C를 전후하여 제거되지만, 물리적인 흡착수와 이온수는 대체로 200°C 정도에서 특히 potassium silicate의 구조수는 약 500°C 정도에서 방출되어 포비에 기여되는 것으로 추측된다.

### 참 고 문 헌

- 1) 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.



- 2) 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.
- 3) D. Barby, J. A. R. Griffiths and D. Pawson, edited by R. Thompson, *The modern inorganic chemicals industry*, London, Chemical Soc., p. 320, 1977.
- 4) R. Iler, *The Chemistry of Silica*, New York, John Wiley, p. 117, 1977.
- 5) 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.
- 6) I. Shapiro and I. M. Kolthoff, Studies on aging of precipitates and coprecipitation XL III Thermal aging of precipitated silica (silica gel), *J. Amer. Chem. Soc.*, Vol. 72, p. 776, 1950.
- 7) 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.
- 8) N. W. Lee, J. R. Kim and J. H. Kim, A development of fire protective coating based on soluble alkali silicate, *J. KIIS.*, Vol. 8 (2), pp. 30~38, 1993.
- 9) W. J. Moore, edited by Albert Belskie, *Physical chemistry*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, p. 430, 1972.
- 10) G. J. Young and T. P. Bursh, Immersion calorimetry studies of the interaction of the water with silica surfaces, *J. Coll. Sci.*, Vol. 15, pp. 361~369, 1960.
- 11) R. S. McDonald, Surface functionality of amorphous silica by infrared spectroscopy, *J. Phys. Chem.*, Vol. 62, pp. 1168~1178, 1958.
- 12) L. S. D. Glasser, Sodium silicates, *Chem. Brit.*, pp. 33~39, January 1982.
- 13) J. Depasse and A. Watillon, The stability of amorphous colloidal silica, *J. Coll. Interface Sci.*, Vol. 33(3), pp. 430~438, 1970.
- 14) ASTM D 870 (Testing water resistance of coatings using water immersion), Philadelphia, pp. 116~117, 1983.
- 15) ASTM E 104 (Maintaining constant relative humidity by means of aqueous solutions), Philadelphia, pp. 477~481, 1983.
- 16) JCPDS File No. 14~511, *Powder Diffraction*, inorganic, 1985.
- 17) JCPDS File No. 14~512, *Powder Diffraction*, inorganic, 1985.
- 18) JCPDS File No. 19~698, *Powder Diffraction*, inorganic, 1985.
- 19) ASTM E 119 (Fire test of building construction and materials), Philadelphia, *Amer. Standard Testing Mater.*, pp. 349~375, 1983.
- 20) 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, 1989.
- 21) J. Depasse and A. Watillon, The stability of amorphous colloidal silica, *J. Coll. interface Sci.*, Vol. 33(3), pp. 430~438, 1990.