

플라이애시를 활용한 알칼리 활성화 내화성 마감재의 내부구조 분석

Analysis of Internal Structure in Alkali-Activated Fire Protection Materials Using Fly ash

(Received December 7, 2012 / Revised December 21, 2012 / Accepted December 26, 2012)

송 훈^{1)*}, 추용식¹⁾, 이종규¹⁾

한국세라믹기술원, 에너지환경소재본부¹⁾

Hun Song, Yong-Sik Chu, Jong-Kyu Lee

Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, 153-801, Korea

Abstract

This study involves investigating the correlation between variation of internal structure and heating temperature of alkali-activated fire protection materials using fly ash. Dehydration and micro crack thermal expansion occur in cement hydrates of cementitious materials heated by fire. Internal structure difference due to both the dehydration of cement hydrates and pore solution causes and influences changes in the properties of materials. Also, this study is concerned with change in microstructure and dehydration of the alkali-activated fire protection materials at high temperatures. The testing methods of alkali-activated fire protection materials in high temperature properties are make use of TG-DSC and mercury intrusion porosimetry measurements.

The study results show that the alkali-activated fire resistant finishing material composed of potassium hydroxide, sodium silicate and fly ash has the high temperature thermal stability. These thermal stability is caused by the ceramic binding capacity induced by alkali activation reaction.

키워드 : 플라이애시, 내화, 고온, 내부구조, 공극률

Keywords : Fly Ash, Fire Resistance, High Temperature, Internal Structure, Porosity

1. 서론

플라이애시의 알칼리 활성화 반응을 이용한 결합재의 제조 및 이용에 관한 연구는 시멘트의 CO₂ 배출과 이를 대처하기 위한 결합재의 개발의 하나로서 많은 연구자들이 다방면으로 검토하고 있다¹⁾. 플라이애시의 주요 성분은 SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃로서 이들 세 가지 성분이 전체의 80~90%를 차지한다. 또한 플라이애시의 표층은 화학적으로 매우 안정한 유리질로 이루어져 있고 내부는 반응성이 높고 공극이 많은 비결정질의 구성 물질로 이루어져 있다. 플라이애시를 알칼리 활성화하기 위해서는 유리질의 견고

한 쇄상결합을 절단해야 하므로 황산염(sulfate) 또는 알칼리 활성화제의 첨가나 염기도가 높은 물질을 사용해야 한다. 또한 유리질의 치밀하고 견고한 표면을 침식하여 내부의 물질과 반응시키기 위해서는 수산화(OH⁻)의 이온이 충분한 양으로 공급되어야 한다. 즉, 이와 같은 자극물질이 플라이애시 표면의 음이온화 과정을 거쳐 OH⁻이온의 지속적인 공급으로 인해 표면의 Si-O-Si, Si-O-Al 결합을 파괴하고 내부에 포위되어있던 Si⁴⁺, Al³⁺, Ca²⁺ 등의 수식 이온들을 용출시켜 반응생성물을 구성한다^{2),3),7)}.

현재 내화성 마감재로 적용되는 재료는 시멘트 및 석고를 결합재로 사용하는 것이 대부분이다. 이 중 시멘트계 결합재는 물과 반응하며 규산칼슘수화물(이하 C-S-H)과 수산화칼슘 등의 수화물이 생성되는데 화재와 같은 고온

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

Table 1. Starting materials

Binder	C	Cement	Ordinary portland cement
	F	Fly ash	Blain : 3,764 cm ² /g
	M	Meta-kaolin	Blain : 9,812 cm ² /g
Activator	KOH	Potassium hydroxide	Assay min. 85%
	SS	Sodium silicate (Na ₂ SiO ₃)	Assay min. 99%
Aggregate	Sand	Joomoonjin sand	

Table 2. Chemical proportion of fly ash

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	Ig. loss
Fly ash	55.20	27.03	2.28	1.54	6.07	0.90	0.68	0.39	3.76

Table 3. Mix proportion of alkali-activated fire protection materials

	Solid /Liquid (%)	Solid			Liquid			Sand	Flow (mm)	Comp. strength (28d, MPa)
		C	F	M	Water	KOH	SS			
Plain	48.5	1	-	-	0.485	-	-	2.45	190	27.2
AAFPM1	73.0	-	0.5	0.5	-	0.365	0.365	2.45	180	51.5
AAFPM2	73.0	-	0.5	0.5	-	0.547	0.182	2.45	190	54.0

에서는 시멘트 수화물의 화학적인 탈수가 발생하여 성능이 저하한다^{2),4),5)}. 또한 석고계 결합재 등도 물과 반응하여 이수석고로 생성되며 고온에서는 화학적인 탈수가 발생하여 성능이 저하한다⁶⁾.

이에 따라 본 연구에서는 플라이애시를 활용하여 알칼리 활성화 결합재를 제조하고 내화성 마감재로의 효용성을 확인하기 위해 고온에서의 강도와 내부구조 분석을 실시하였다.

2. 실험방법

2.1 사용재료

본 연구의 알칼리 활성화 마감재 제조에 사용된 재료로는 플라이애시, 메타카올린, 수산화칼륨 및 소듐실리케이트 용액이며 Table 1과 같다. 플라이애시는 국내 CaO 함량이 10% 이하인 F급 플라이애시이며 화학적 조성은 Table 2와 같다. 메타카올린은 국내 시판 제품을 사용하였다. 알칼리 활성화 용액은 수산화칼륨과 액상 규산나트륨을 사용하여 2몰의 알칼리 활성화 용액을 제조하였다. 알

칼리 활성화 마감재를 위한 배합은 Table 3과 같다.

알칼리 활성화 마감재는 시공시의 유동성을 확보하기 위해 플로우값을 180±10mm으로 하였고, 응결시간은 뿔칠 및 모르타르 마감에 가능하도록 응결시간을 조절하였다.

2.2 시험체의 제작

내화성 마감재는 강제식 믹서를 이용하였으며, 선 비빔을 실시한 후 수경성 시멘트 모르타르의 압축강도 시험방법(KS L 5105)에 의거하여 제조하였다. 내화성 마감재는 제조된 모르타르를 바탕으로 강제형틀을 이용하여 50×50×50mm의 시험체를 제작하였다. 제작된 시험체는 항온항습 챔버를 이용하여 온도 23±2℃, RH 95% 이상의 조건에서 표준양생을 실시하였다. 표준양생 후 시험체를 고온조건에서 가열하였으며 물성을 확인하기 위한 온도는 200℃, 400℃, 600℃, 800℃이며 가열은 프로그래밍이 가능한 전기로를 사용하였다.

2.3 내화성 마감재의 재료특성 평가

재료특성은 Plain, AAFPM1, AAFPM2의 각각의 시험체

에 대해 상온과 전술의 온도에서 1시간 및 2시간 동안 가열한 후 상온으로 항량한 후 압축강도를 측정하였고 시험체의 재령 3, 7, 28일이다. 내부구조 분석은 28일 양생한 시험체를 사용하였고, TG-DSC에 의한 시차열분석과 수은 압입법에 의한 공극측정을 실시하여 재료특성을 평가하였다. 공극구조는 마이크로메리틱스사의 공극구조 측정기를 사용하여 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 고온시의 강도변화

가열온도에 따른 재령별 압축강도 변화를 Table 4에 나타내었다. Plain 시험체는 가열온도가 상승함에 따라 압축강도는 감소하는 경향을 보였다. 특히 400°C 이상에서 강도 감소가 크게 나타났다. 강도감소는 가열시간보다는 가열온도의 영향을 크게 받는 것을 확인 할 수 있었다. 또한, 20~200°C에서는 강도감소가 크지 않았고 압축강도가 비슷하거나 약간 증가하는 경향을 보였다.

AAFPM1, AAFPM2 시험체의 경우 재령에 따른 압축강도의 증가는 크지 않았으며 초기재령에서발현된 강도가 그대로 유지되는 경향을 보였는데 이는 알칼리 활성화 반응에 의한 조강성에 기인한 결과이다. 알칼리 활성화 반응에 의한 조강성은 시공적 측면에서 유리하며 활성화제의

몰비에 따라 가사시간의 조절이 가능하다.

AAFPM1, AAFPM2의 경우도 가열온도가 상승함에 따라 압축강도는 감소하는 경향을 보였는데 이는 Plain 시험체와 유사한 결과이다. 하지만 200~400°C의 영역에서는 Plain 시험체에 비해 강도가 크게 증가하였다. 또한, Plain 시험체의 경우 재령이 짧을수록 온도의 상승에 따른 강도 저하는 크게 나타났으며 AAFPM1, AAFPM2 시험체의 경우는 반대의 경향을 보였다. 특히, 초기재령의 200°C의 부근에서 강도의 증가가 크게 나타났는데 이는 알칼리 활성화 반응으로 경화하고 고온에서 활성화되는 영향에 따른 것으로 판단된다.

시멘트 수화물의 경우 수화에 의해 C-S-H계 수화물, 수산화칼슘이 생성되어 가열온도의 상승에 따라 화학적으로 결합된 수분이 탈수하여 밀도감소 및 강도저하가 발생한다. 450~500°C의 범위에서 수산화칼슘이 열분해되고 600°C 이상의 온도범위에서 강도의 감소가 크게 나타나는 것이 일반적이다. 하지만 AAFPM1, AAFPM2의 경우 플라이애시를 주성분으로 수화가 아닌 활성화제에 의한 응결 경화과정을 거치므로 강도저하가 작게 나타났다. 또한 알칼리 활성화 반응은 상온보다 고온에서 활성화가 되므로 초기재령에서 좀 더 치밀하게 입자사이를 결합(-Si-O-Al-O)하여 강도의 증가가 크다³⁾.

플라이애시의 알칼리 활성화 반응은 OH⁻가 플라이애시 표면을 지속적으로 침입하여 표면에 알칼리 반응이 일어나 결과적으로 구의 안쪽과 바깥쪽에 반응생성물을 형성

Table 4. Compressive Strength of alkali-activated fire protection materials

	Temperature (°C)	Compressive strength (MPa)					
		3d		7d		28d	
		1h	2h	1h	2h	1h	2h
Plain	20	20.1	20.1	27.1	27.1	32.4	32.4
	200	19.7	18.9	27.6	27.5	32.5	32.4
	400	15.7	14.2	23.7	23.5	27.1	26.6
	600	7.3	7.0	12.5	10.6	15.8	13.8
	800	5.1	2.9	8.9	7.4	10.8	9.1
AAFPM1	20	42.8	42.8	48.6	47.2	50.9	50.9
	200	50.5	53.0	54.0	52.9	60.2	58.4
	400	45.9	45.6	47.6	46.6	51.1	49.7
	600	35.6	35.4	34.8	30.8	41.0	38.7
	800	26.3	17.4	23.4	17.4	29.1	24.4
AAFPM2	20	46.5	46.5	51.0	51.5	54.9	54.9
	200	56.5	54.7	59.6	57.2	64.7	63.7
	400	52.2	50.0	52.4	53.3	56.0	55.0
	600	40.2	38.0	36.1	33.5	45.2	43.4
	800	24.7	15.4	21.5	18.5	31.0	26.5

되게 된다. 플라이애시의 알칼리 활성화 반응으로 표면은 더 높은 pH상태를 유지할 수 있고 계속 부식되어 내부에 포위되어 있던 Si^{4+} , Al^{3+} , Ca^{2+} 등의 수식이온들을 용출하며 이렇게 용출된 이온들은 제올라이트 형태의 반응물을 생성한다⁸⁾.

3.2 TG-DSC

Plain 및 AAFPM1, AAFPM2의 TG-DSC 결과는 Fig. 1, 2, 3과 같다. Plain 시험체는 3~8%의 중량감소를 보였고 90~108°C 부근에서 에트린자이트 피크와 수산화칼슘의 존재를 확인할 수 있는 흡열피크(450°C 부근)가 뚜렷하게 나타났다. 또한, 수산화칼슘 피크는 시험체의 가열온도가 상승함에 따라 크게 줄어들고 있음을 확인하였다. 이는 450°C에서부터 이미 대부분의 수산화칼슘이 $CaO+H_2O$ 로 분해된 결과에 의한 것이다. 시멘트계 결합재는 물과 반응하여 C-S-H와 수산화칼슘의 수화물을 생성하는데 고온에서는 수화물의 화학적인 탈수가 발생한다. 일반적으로 C-S-H가 60~70%를, 수산화칼슘이 20~30%를 차지하기 때문에 중량감소에 영향을 미치게 된다. C-S-H의 경우는 개개의 형태를 명확하게 구분하기 어려우므로 온도의 상승에 따라 발생하는 중량감소로서 여부를 확인할 수 있다. 또한 수산화칼슘의 경우는 450~500°C의 범위에서 일어나기 때문에 관찰이 쉽다. 또한, 특정한 범위에서 발생하므로 수산화칼슘의 분해로부터 탄산화도나 수열온도를 예측할 수 있는 지표로 활용된다. Fig. 1의 20°C의 TG-DSC 결

과도 이와 같은 경향을 볼 수 있으며 가열온도의 상승에 따라 점진적으로 수산화칼슘이 분해되는 것을 확인할 수 있다.

AAFPM1, AAFPM2 시험체의 경우 플라이애시와 자극제에 의한 알칼리 활성화 반응에 의한 경화를 진행하므로 Plain 시험체에서 보이는 수산화칼슘에 의한 흡열반응 피크가 보이지 않았다. 또한 700°C까지 약 1~5% 내외의 중량감소를 보였다. AAFPM1, AAFPM2 시험체의 570°C 부근의 흡열피크는 주로 실리카질 골재 등에 포함되어 있는 석영의 변태로 판단된다. 또한 가열온도가 증가함에 따라 흡열반응에 의한 탈수효과는 감소하는 경향을 보이고 있다.

3.3 내부구조의 변화

(1) 가열온도와 공극구조의 분포

플라이애시를 활용한 알칼리 활성화 결합재의 공극구조 분포를 Fig. 4와 5에 나타내었다. Fig. 4는 1시간 가열한 시험체이며, Fig. 5는 2시간 가열한 시험체의 공극구조 분포이다. Plain 시험체는 가열온도의 상승에 의해 공극률도 증가하는 경향을 보였으며, 특히, 0.1~0.5 μ m의 공극의 증가가 현저하였다. 또한 가열온도의 상승에 따라 공극률은 점진적으로 증가하는 경향을 보였다. 이와 같은 경향은 2시간 가열한 시험체에서도 동일한 결과를 보였으며 경향이 더욱 현저하게 나타났다. 0.1~0.5 μ m의 공극의 증가는 100°C 이상에서의 화학적으로 결합된 C-S-H계 수화물의 탈수 및 수산화칼슘의 분해와 열에 의한 신축으로 발생한

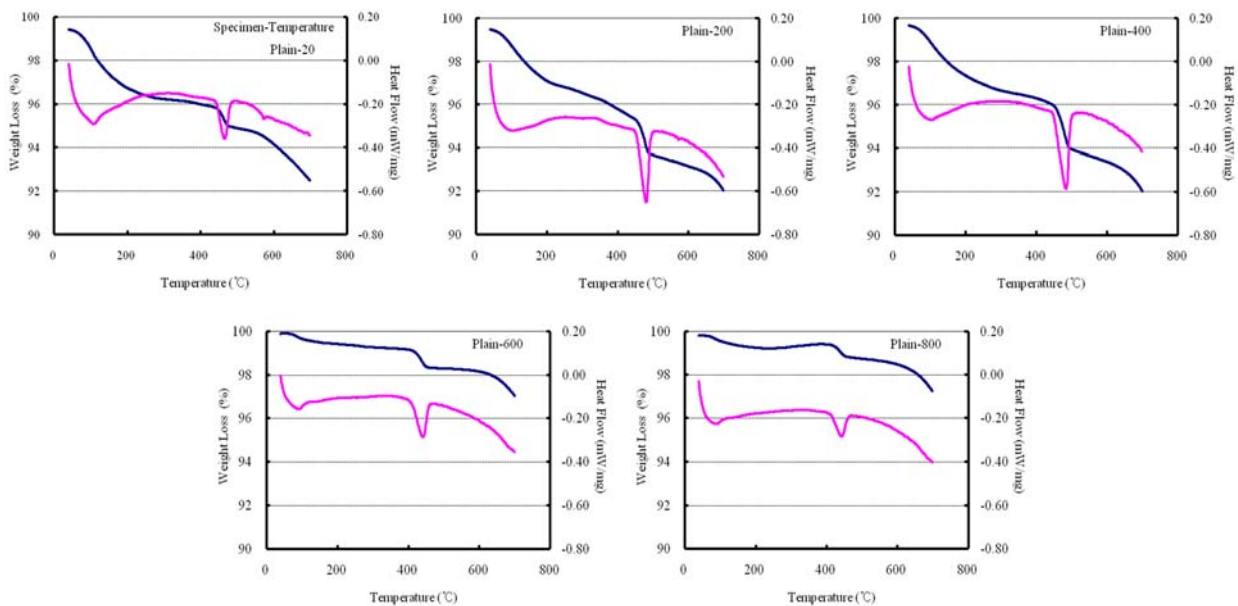


Fig. 1 TG-DSC of plain(2h)

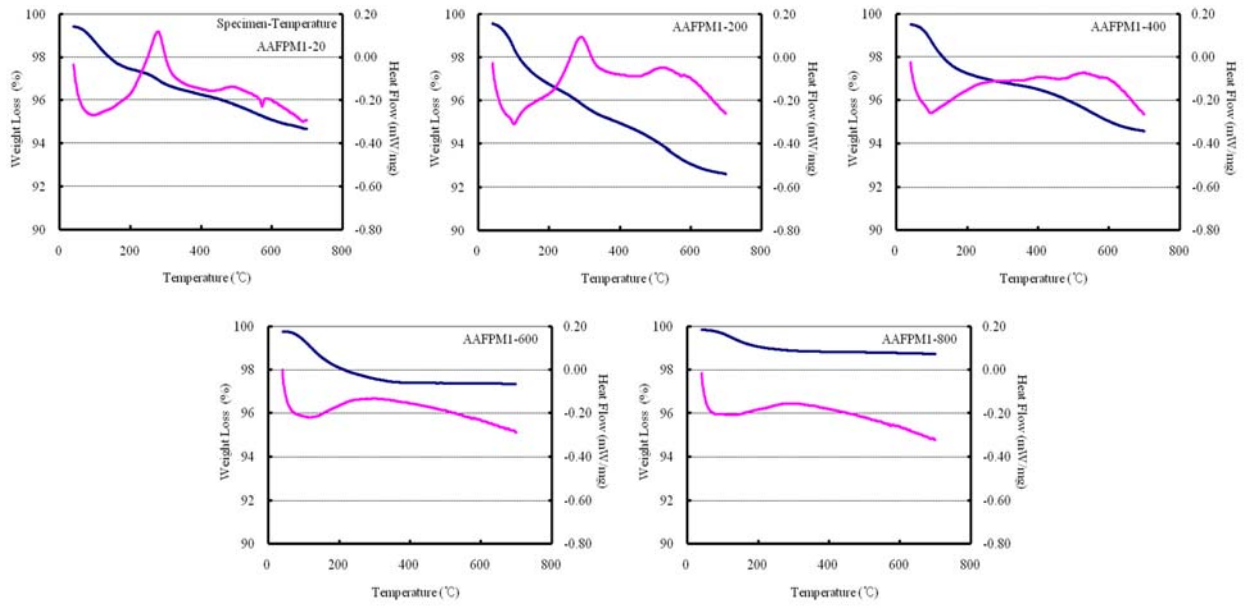


Fig. 2 TG-DSC of AAFPM1(2h)

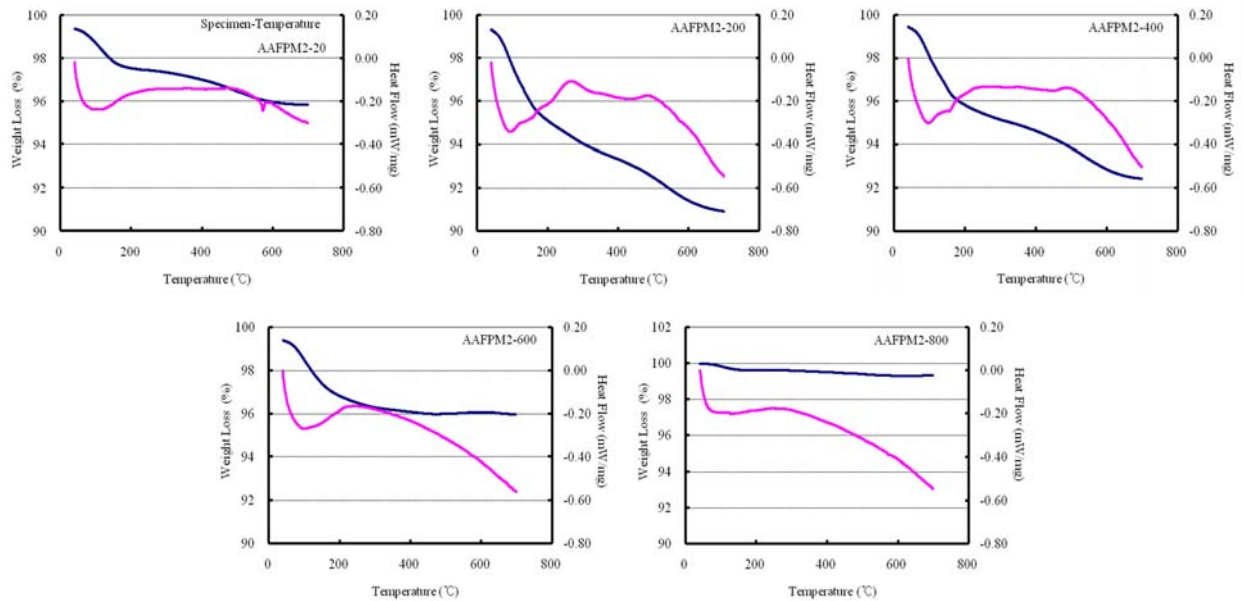


Fig. 3 TG-DSC of AAFPM2(2h)

미세균열에 의한 것이며 고온에 의해 영향을 받은 콘크리트 구조물에서 흔하게 볼 수 있는 현상이다. 또한, 1~10 μm 의 공극도 점진적으로 증가하는 경향을 보였지만 압축강도와 상관관계가 높은 0.05 μm 이하의 공극은 가열온도의 증가에 따라 점진적으로 감소하는 경향을 보였다.

Plain 시험체는 0.1 μm 부근에서 공극의 변동이 크게 나타났고 10 μm 부근에서도 공극의 변동이 현저하였다. 이와 같이 특정한 공극크기에서의 증감의 변화는 일반적으로

동일 크기의 공극에 대해서 유사한 경향을 보인다. 이러한 경향은 고온에 노출된 시간이 증가될수록 시험체의 종류와는 상관없이 동일하였다. AAFPM1 시험체는 Plain 시험체에 비해 0.05 μm 이하에 분포된 공극이 많았으며 0.5 μm 이하의 공극도 많았다. 이는 시험체의 압축강도와도 연관되는 결과이다. 또한 AAFPM2 시험체에서도 동일한 결과를 찾아볼 수 있어 고온에서 비교적 강도의 감소가 작다는 것을 반증할 수 있다. 하지만 AAFPM1 및 AAFPM2는

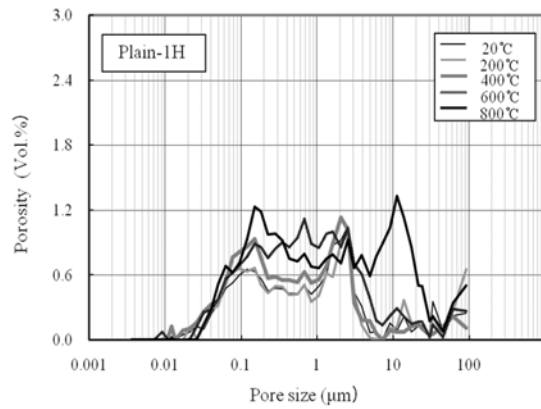


Fig. 4 Pore size distribution(1h)

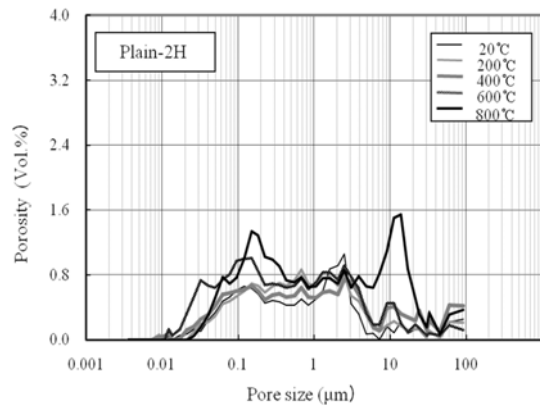
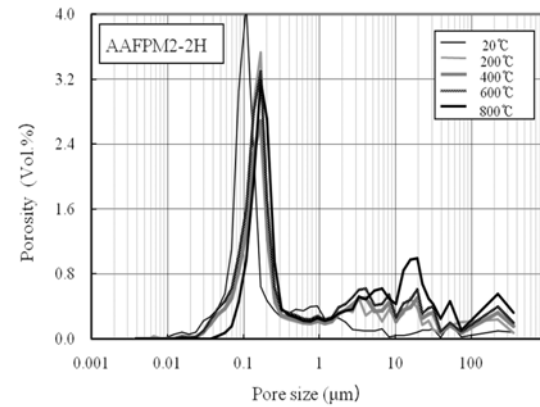
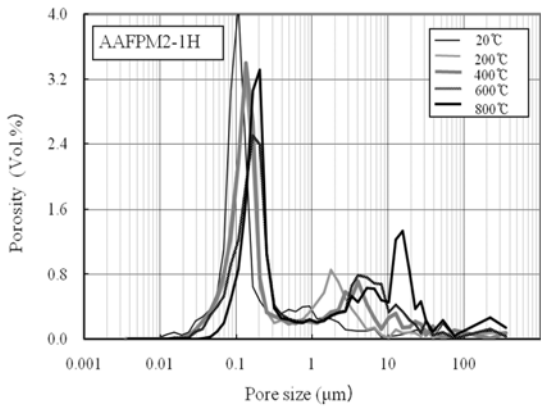
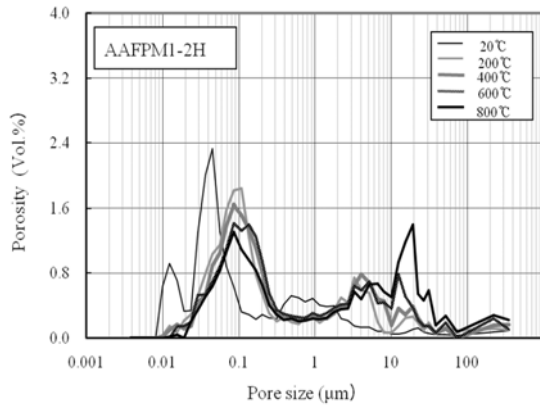
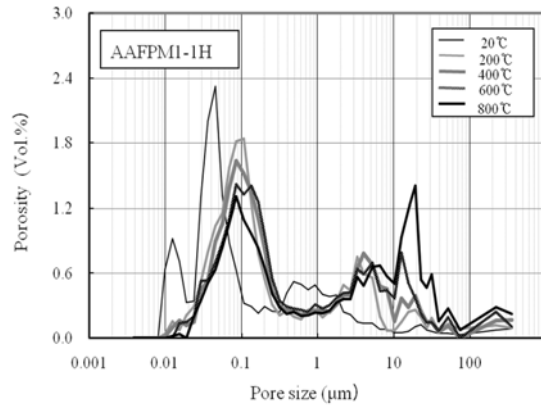


Fig. 5 Pore size distribution(2h)



시멘트 결합재에서 보이는 공극분포와는 다른 경향을 보였다.

AAFPM1 및 AAFPM2는 공극률과 압축강도도 유사하고 고온에서의 강도변화도 동일한 경향을 보였지만 공극분포는 다르게 나타났다. 특히, AAFPM2은 0.1 μ m의 공극이 많이 측정되어 AAFPM1과는 다른 양상을 보였다.

(2) 공극크기의 분포변화

Fig. 6, 7은 공극크기의 분포 변화를 확인하기 위한 것

으로 각 가열온도에서의 공극크기 분포로부터 상온에서의 공극크기 분포를 빼낸 결과로부터 도출한 것이다. Plain 시험체는 0.1 μ m와 10 μ m 부근에서 공극의 변화가 가장 크게 나타났으며, 고온에 노출된 시간이 길어질수록 그 경향이 뚜렷하게 나타나는 것을 알 수 있다. 또한, 1~10 μ m의 영역에 걸쳐 공극이 증가하는 것을 알 수 있다. 각 가열온도에서의 공극크기 증감의 폭은 가열온도와 밀접한 관계를 보여 가열온도의 상승에 의해 증감의 폭도 더욱 커졌다. 시험체에 따라 공극의 증감의 차는 다르게 나타났으며

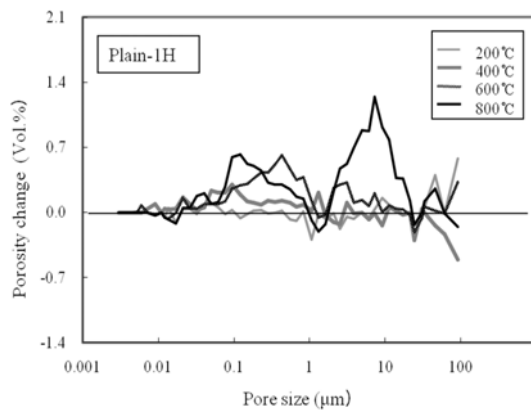


Fig. 6 Porosity change of pore size(1h)

800°C에서 2시간 가열한 Plain 시험체의 경우 약 12.5 Vol.% 증가한 반면 AAFPM1 및 AAFPM2는 약 5.0~6.6 Vol.%의 증가를 보였다. 이와 같은 결과는 전술한 강도특성으로부터 유추해 볼 수 있는 결과이며 시멘트계 재료에 비해 고온에서 유리하게 작용할 수 있을 것으로 판단된다.

(3) 누적공극률의 변화

Fig. 8과 9는 알칼리 활성화 결합재의 1시간 및 2시간 누적공극률을 나타낸 것으로 가열온도가 증가할수록 공극

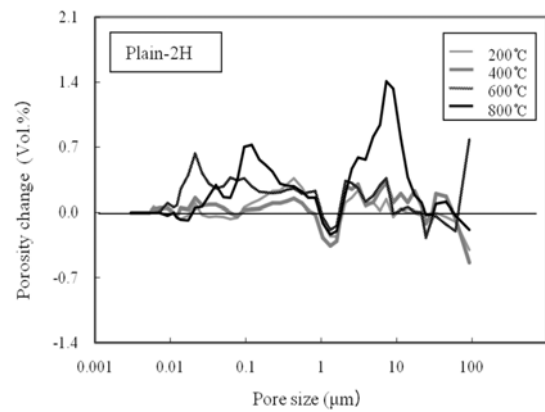


Fig. 7 Porosity change of pore size(2h)

률은 증가하고 있으며 고온에 노출된 시간이 길수록 공극률도 증가하는 것을 알 수 있다. 특히, Plain 시험체의 경우 공극 증가의 폭이 크게 나타났는데 이는 시멘트를 결합재로 하는 시험체의 경우 경화하여 수화물을 형성하고 고온에 의해 모세관공극과 겔공극의 수분이 증발하고 탈수되어 겔의 붕괴와 수산화칼슘이 분해된 결과로부터 기인된 것이다. 가열에 의해 시멘트 경화체를 구성하는 재료에서 발생하는 열팽창과 고온에서 상온으로 온도가 낮아지면서 발생하는 수축에 의한 미세 균열의 발생도 공극의

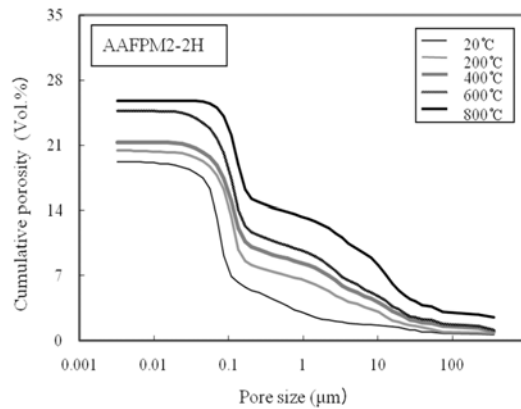
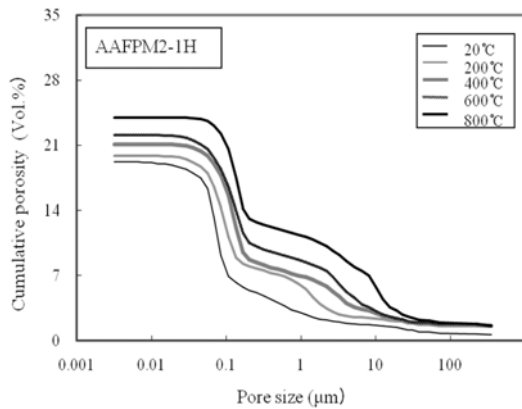
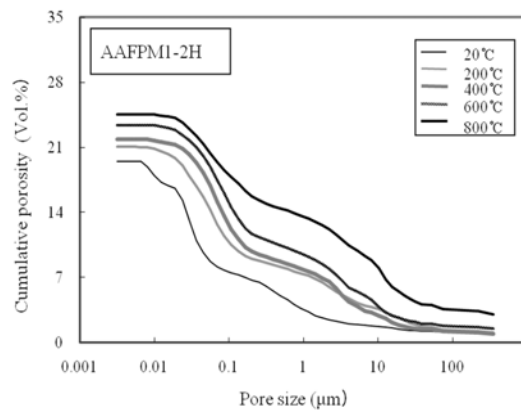
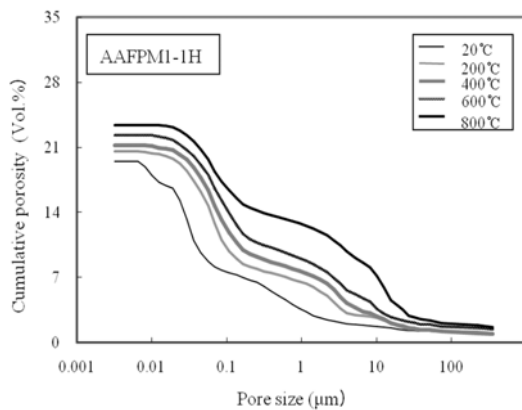
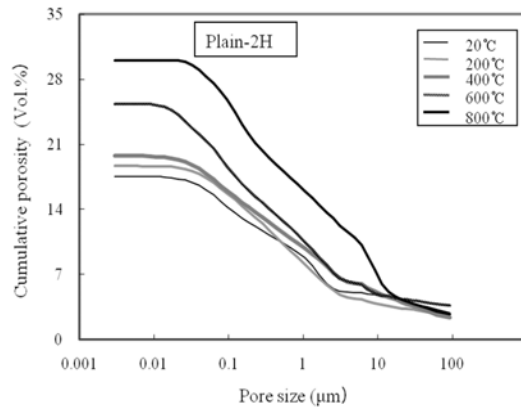
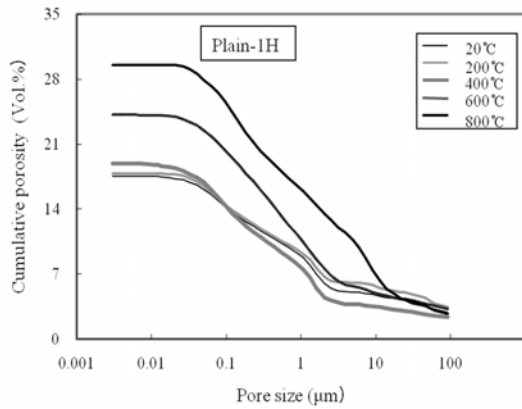


Fig. 8 Cumulative porosity(1h)

Fig. 9 Cumulative porosity(2h)

증가를 유발하는 요인이다.

이렇듯 고온하의 공극의 증감은 각 가열온도에서 현저한 차를 보이므로 공극구조 특성으로부터 콘크리트의 수열온도나 내화성을 파악할 수 있다.

AAFPM1과 AAFPM2 시험체의 경우 알칼리 활성화에 의해 동일하게 경화하였음에도 불구하고 두 시험체가 약간은 다른 공극구조 및 분포를 보였는데 이는 플라이애시와 화학적 결합을 유도하는 알칼리 활성화제의 차에서 오는 결과로 사료되며 활성화제의 종류나 몰농도에 따라 압축

강도 및 공극구조의 차이를 보이므로 보다 체계적인 연구가 필요하다.

4. 결론

1) 가열온도의 상승에 의해 압축강도는 감소하며 특히 200°C 이상의 고온에서는 감소경향이 현저하다. 플라이애시

와 알칼리 활성화제를 활용한 내화성 마감재의 경우 시멘트를 적용한 경우 보다 강도감소의 폭이 작아 내화성능에 유리하다.

2) 가열온도의 증가에 따라 공극률도 점진적으로 증가하는 경향을 보인다. 하지만 플라이애시를 활용한 마감재의 경우 증가의 폭이 작아 고온에서 비교적 안정적인 것으로 판단된다.

3) 플라이애시를 활용한 알칼리 활성화 마감재의 경우 시멘트를 결합재로 사용하는 경우 보다 비교적 고온에서 안정하므로 내화성 마감재료의 적용이 가능하다.

4) 알칼리 활성화 마감재는 활성화제에 의해 경화가 진행되므로 마감재의 적용에 있어 적절한 배합의 조절이 필요하며 추후 내화성능에 대한 면밀한 검토가 필요하다.

4. 한국콘크리트학회, 철근콘크리트 구조물의 내화특성, 2004
5. 한국건설기술연구원, 고강도콘크리트 적용 내화보강공법 개발, 2008
6. 일본건축학회, Design and Practice of Fire performance materials, pp. 136~148, 1993.
7. A. Fernandez-Jimenez, A. Palomo, M. Criado, "Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model", Cement and Concrete Research 35 pp.1204 ~ 1209, 2005
8. J. Davidovits, "Geopolymer chemistry and sustainable Development", Proceedings of the Geopolymer, pp.9 ~15, 2005

감사의 글

본 논문은 국토해양부 첨단도시개발사업 고층빌딩 커튼월용 내화성 적용기술 개발(10첨단도시C04)의 연구결과와 일부임.

참고문헌

1. 송 훈외 3인, "Fly ash 및 Meta-Kaolin을 활용한 내화성 마감재의 고온특성, 한국세라믹학회논문집, 제47권 3호, 2010, pp.223~231
2. 송 훈외 1인, "고온에 노출된 실리카폼 혼입 고강도콘크리트의 공극구조 변화", 한국콘크리트학회논문집, pp.597~604, 2004. 10
3. 정석조, 알칼리 활성화에 의한 플라이애시 무기결합재의 물리적 특성에 관한 연구, 한양대학교 석사학위논문, 2007. 02

플라이애시를 활용한 알칼리 활성화 내화성 마감재의 내부구조 분석

플라이애시의 주요 성분은 SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 로서 이들 세 성분이 전체의 80~90%를 차지한다. 최근 알칼리 자극제를 활용하여 플라이애시를 활성화하여 제조한 결합재에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 알칼리 활성화 반응에 의한 결합재는 시멘트 수화생성물인 C-S-H와 수산화칼슘을 형성하지 않으므로 500°C 이상에서도 현저한 강도저하 현상이 발생하지 않기 때문에 효율적인 내화성 마감재를 제조할 수 있다. 본 연구는 플라이애시를 활용하여 알칼리 활성화 결합재를 제조하고 고온에서의 내부구조 분석을 통하여 고온에서 안정한 재료임을 확인하고 내화성 마감재료의 적용에 대한 효용성을 확인할 수 있었다.