

TGA-IR을 사용한 내화 도료의 특성에 관한 연구

조남욱 · 신현준 · 조원보² · 이성훈² · 이동호¹ · 김효진² ★

한국건설기술연구원, ¹인천대학교 소방방재연구소, ²동덕여자대학교 약학과

(2011. 3. 25. 접수, 2011. 4. 12. 승인)

Characteristics study on fire-resistant paint used by TGA-IR

Nam Wook Cho, Hyun Jun Shin, Won Bo Cho², Seong Hun Lee²,
Dong-Ho Rie¹ and Hyo Jin Kim² ★

Korea Institute of Construction Technology, 211 Deawha-Dong Ilsan-Gu Gyeonggi-Do 411-712, Korea

¹Fire Disaster Prevention Research Center-University of Incheon, 12-1 Songdo-dong, Yeonsu-gu, Incheon, Korea

²College of Pharmacy, Dongduk Women's University 23-1Hawolgok-Dong, Seoul 136-714, Korea

(Received March 25, 2011; Accepted April 12, 2011)

요 약: 건축물의 철골구조는 500 °C에서 휘어지거나 붕괴의 위험이 있으므로 내화 도료를 시공하여 화재로부터 건축물의 구조적 안전을 확보하여야 한다. 본 연구에서는 이 내화 도료에 대한 특성 연구를 위하여 내화 도료 열 두 제품과 내화성이 없는 일반 도료 여섯 제품의 비교분석을 수행하였다. 비교 분석 장비로는 온도에 따른 중량 변화를 확인하기 위하여 TGA (Thermogravimetric Analyzer)를 사용하였으며, 열 중량 변화에 따른 가스 성분 변화를 분석하기 위하여 FT-IR를 사용하였다. 내화 도료 12제품에 대한 열 중량 변화는, 800 °C까지 중량이 40%이하로 감소하는 것을 확인하였으며, 일반 도료의 경우, 50%부터 40% 내외로 중량 감소는 거의 비슷하거나 일반 도료가 높은 것으로 확인되었다. 하지만 내화 도료 중에서 6번 시료는 800 °C에서도 중량이 20%만 감소되는 것을 확인할 수 있었다. 열분해 가스의 FT-IR 분석에 있어서 내화 도료의 경우에는 완전 연소로 인하여 CO₂ 피크가 높은 것으로 확인되었다. 하지만 일반 도료인 경우에는 상대적으로 CO₂ 피크가 낮고 가스 상태의 물 피크가 높은 것으로 확인되었다. 즉 내화 유기 도료의 경우에는 일반 유기 도료와 비교한 결과, 250 °C까지의 TGA 그래프가 차이나는 것을 확인하였으며, 연소시 스펙트럼의 차이를 확인할 수 있었다. 그리고 내화 무기 도료는 TGA 무게 감소량으로도 특징을 확인할 수 있었다.

Abstract: The iron frame of building could be collapsed or bent at 500 °C. Therefore the fire-resistant paint should be applied for safety. This study performed the comparative analysis to show the characteristics of fire-resistant paint. And then 12 products of fire resistant paint and 6 products of paints were used as samples. And the samples were analyzed by TGA (Thermogravimetric Analyzer) as analyzer for measuring the variation of weight on temper of weight by heating. When TGA analyzer could measure the variatiature, and FT-IR was measured for analyze gas components on variation on of weight by heating on 12 products of fire resistance, the samples showed to decrease 40% of weight to 800 °C, and because paints had 50% to 40% of loss weight,

★ Corresponding author

Phone : +82-(0)2-940-4525 Fax : +82-(0)2-943-9578

E-mail : hyojkim@dongduk.ac.kr

it showed to be equal with loss weight of fire resistance paint on high temperature or was lower loss weight than it of fire resistance paints. However number 6 sample of fire resistance paints could show to decrease 20% of total weight on 800 °C. And then in the case of FT-IR, fire resistance paints could show to have the high intensity of CO₂ spectrum as complete combustion. However paints could show to have the lower intensity of CO₂ spectrum, have the higher intensity of water spectrum. Therefore the TGA graph of result could be much different until 250 °C. When it was burned, FT-IR spectrum could show to confirm the characteristics of fire resistance paints, and the characteristic could be confirmed on inorganic paint of fire resistance by weight loss of TGA.

Key words: fire-resistant paint, TGA, FT-IR, thermogram

1. 서 론

최근 건축물이 고층화되고 있고 건축물의 하중을 최소화하기 위해 기둥과 보의 시공에 철골구조를 많이 사용하고 있다. 그러나 철골은 열에 노출되면 팽창하며 열을 전달하여 인접한 가연성 물질을 발화시킨 경우들이 있으며, 일부 실험에 의하면 철재는 화씨 900~1100도(섭씨 482~593도)의 온도에서 40~50%의 강도를 잃는 것으로 확인되어 화재시 건물 일부 또는 전체의 붕괴를 유발할 수 있다.^{1,2} 이러한 이유로 건축물의 뼈대가 되는 철골에는 내화피복재를 코팅하여 화재에 견딜 수 있는 구조로 시공한다. 내화구조의 시공으로 화재발생시 건물의 붕괴 및 구획간 연소 확대를 방지할 수 있으며 건축물 내 인명의 피난시간을 확보하고 소방 및 구조활동의 안전을 도모할 수 있다. 또한 주변 건축물로의 화재확산을 방지할 수도 있다. 내화구조의 성능은 내화시험을 통하여 확인될 수 있으나, 실제 규모와 가까운 내화시험의 특성으로 내화성능을 확인하는 데는 많은 시간과 비용이 필요하여 현장품질확인에 어려움이 있으며, 현재 내화시험을 제외한 현장시험방법은 부재하다.

본 연구에서는 국내 판매중인 내화 도료 12제품과 일반 도료 6제품에 대한 열적 특성을 파악하기 위하여 온도에 따른 중량 변화를 분석하여 내화 도료의 열적 특성을 파악하였다. 또한 열분석기와 적외선 분광 분석기 (FT-IR spectrometer)을 연결하여 열분해가스에 대한 실시간 분석을 시도하여 내화도료와 일반도료의 특성을 비교하였다.^{3,5} 열분해가스의 흡착 등의 소모를 최소화하기 위하여 약 180 °C로 보온된 이동라인(Heated Transfer line)을 통해 FT-IR로 실시간 전송되었다. 두 가지 분석 장비를 통해서 내화도료와 일반 도료를 비교 분석함으로써 내화 도료에 대

한 특성을 확인할 수 있었다. 내화 도료와 일반 도료의 열분해 특성파악을 통해 수 개월이 소요되는 대규모 화재시험이 아닌 열분석으로 내화성능을 간접적으로 확인할 수 있는 방법을 제시하고자 한다.

2. 실 험

2.1. 공시 재료

일반적으로 시판되는 내화 도료는 유기 도료와 무기 도료로 구분되고 있고, 유기 도료는 주로 수지로 이루어져 있으며, 무기 도료는 무기물로 이루어져 있다. 본 연구에서는 국내 시판중인 내화도료 12종(내화 유기 도료 및 내화 무기 도료)과 일반 도료 6종을 대상으로 하였다. 내화 도료 12종을 1번부터 12번 제품으로 명기하였으며 내화 무기 도료인 6번을 제외한 11종의 제품은 내화 유기 도료이다. 일반 도료인 경우, 1번부터 6번 제품으로 명기한 유기 도료를 대상으로 하였다. 시료를 전처리하기 위하여 현장 시공 방법과 동일하게 도료를 2.0 mm 철판에 시공한 후 고형화될 때까지 항온습실에서 일주일 이상 건조시키고 건조된 도료를 철판에서 분리하였다. 이 분리된 도료의 입자가 일정하지 않기 때문에 Disc mill (6870 Freezer/Mill, UK)을 사용하여 40 µm이내의 미세분말로 전처리하였다.

2.2. 측정 방법

본 연구에서는 열중량분석기인 TGA (STA409PC, Netzsch GmbH, Germany)와 열중량분석기와 적외선 분광분석기를 연결하는 Coupling System 그리고 FT-IR (Vextex70, Bruker optics GmbH, Germany)을 사용하였다. TGA의 경우에는 온도를 -160 °C부터 2,000 °C까지 변화시킬 수 있는데 본 연구에서는 Air 조건

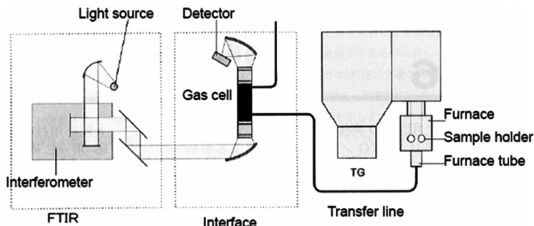


Fig. 1. Schematic diagram of TGA, Coupling system and FT-IR spectrometer.

하에서 0부터 1,400 °C까지 1 °C/min로 승온하였다. TGA 무게 분해능은 2 microgram이며, 각 시료의 무게는 15,000 mg로 하였다. 시료컵은 백금을 사용하였고 Coupling System은 TGA의 Furnace에서 나온 가스를 180 °C로 보온된 이송관(Heated Transfer Line)을 통해서 이동시킨 후 FT-IR로 측정하였다. FT-IR는 4,000 cm^{-1} 부터 400 cm^{-1} 파수 대역으로써 증적외선 전체 범위를 모두 측정하고, 기존의 푸리에 변환 방식인 마이켈슨 간섭계(Michelson interferometer)에 비해서 재현성 및 정밀도가 높은 Rock-solid 형태의 간섭계(Interferometer)를 사용하였다.^{6,7} Fig. 1은 열중량 장비와 coupling 부분 그리고 FT-IR에 대한 그림으로서, 도료 시료를 열중량 측정 장비에서 측정하고, 이 도료 시료에서 나온 가스를 FT-IR에 가스 셀에 주입한 후에 FT-IR로 측정하는 것을 나타낸 것이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 내화 도료와 일반 도료에 대한 TGA 분석결과

Fig. 2는 내화 도료 열 두 제품에 대한 TGA 그래프를 나타낸 것이다. 1번부터 12번 내화 도료 제품에 대한 각각의 그래프이다. 총 12 내화 제품의 TGA 그래프로서 6번 제품은 내화 무기도료이며, 다른 11개 제품인 내화 유기 도료의 TGA 그래프에 대해서는 800 °C부근에서는 약 35%~40%의 중량을 확인하였다. 즉 전체 중량의 약 60%~65%가 감소되는 것을 측정할 수 있었다. 하지만 내화 무기 도료의 특성으로 6번 제품은 800 °C 고온까지 중량 손실량이 20%에 불과한 것으로 측정되었다. 즉 무기 내화 도료의 경우 유기 내화 도료에 비해 중량 손실이 매우 적었다. 유기 내화 도료는 250 °C까지는 일반 유기 도료에 비해서 중량 감소가 적은 것이 특징이다. 하지만 무기 내화 도료인 6번 제품은 250 °C까

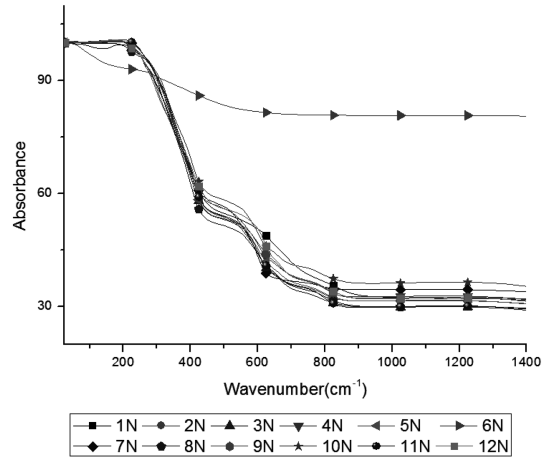


Fig. 2. TGA Graph of 12 products in fire-resistant paints.

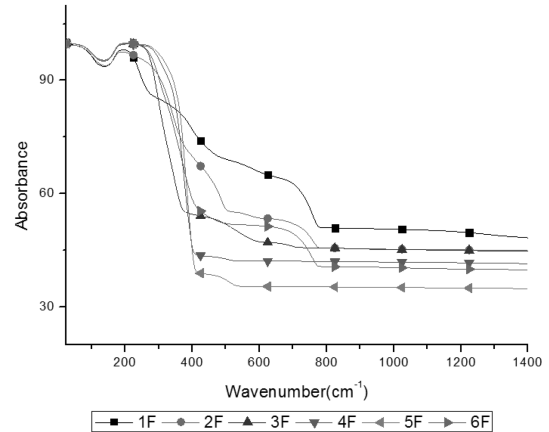


Fig. 3. TGA Graph of 6 products in combustible paints.

지는 일부 중량이 감소되는 것을 확인할 수 있었다. 즉 11종의 유기 내화 도료와 다른 무기 내화 도료의 6번 제품에 대해서는 같은 내화 도료이지만 재료에 따라서 열 중량 경향이 다른 것을 확인할 수 있었다. Fig. 3은 일반 도료 여섯 제품에 대한 TGA 그래프를 나타낸 것이다. 각 그래프를 보면 140 °C 부근에서 내화 도료에 비해서 무게 감소가 발생하며 140 °C 이후에 다시 무게 증가가 관찰되었다. 250 °C 부근에서 내화 도료처럼 질량 손실이 일어나지만 내화도료의 질량감소 경향과는 달리 일반 도료는 제품별로 다양한 경향으로 질량감소가 관찰되었다. 특히 250 °C 부근에서 이러한 두 가지 시료 그룹간에 특성 차이를 명확히 구분할 수 있었으며 800 °C 이후에서는 일반 도료는 내화 도료에 비해 질량감소가 10%~20% 적은 것으로 확인되었다.

3.2. 내화 도료와 일반 도료에 대한 FT-IR 분석 결과

Fig. 4는 내화 도료 중 1번 제품에 대한 FT-IR의 전체 스펙트럼이다. 전체 스펙트럼을 보면 시간에 따른 전체 스펙트럼의 변화를 확인할 수 있었다. 시간에 따른 스펙트럼의 변화를 보기 위하여 5초, 1387초, 1694초, 2410초, 4970초, 8246초로 총 6단계 시간 동안 측정하였다. 처음 5초에서의 적외선흡수스펙트럼은 초기에 도료에 열을 가하게 되면서 발생하는 내화 도료에 관련한 미분된 흡수 스펙트럼이다. 1387초부터는 완전 연소로써 2356 cm^{-1} 대역과 964 cm^{-1} 와 929 cm^{-1} 대역에서 CO_2 밴드를 확인하였다. 또한 3253 cm^{-1} 에서 OH 밴드가 지속적으로 확인되었다. 이 OH 밴드는 도료내의 여러 가지 수지 성분이 가스

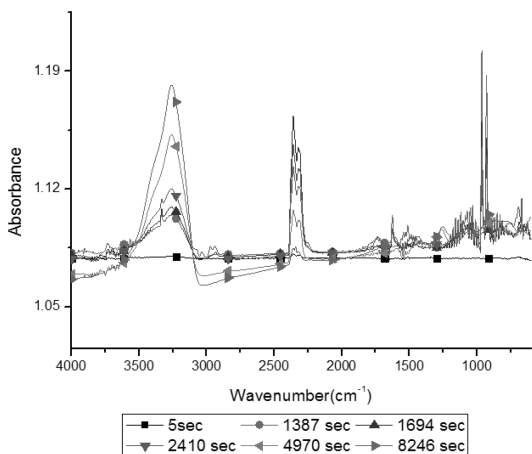


Fig. 4. FT-IR full spectrum of sample 1 in fire-resistant paints.

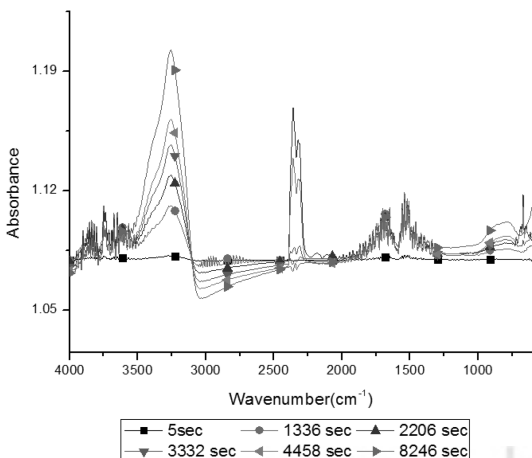


Fig. 5. FT-IR full spectrum of sample 1 in combustible paints.

화 되어서 측정되는 것으로 추측되며, 가연물에 대한 열분해가 감소하면서 4970초부터 마지막 측정 시간인 8246초까지 스펙트럼의 흡수가 줄어드는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 5는 일반 도료 중 1번 제품에 대한 FT-IR의 전체 스펙트럼이다. 일반도료의 열분해가스 측정 스펙트럼은 최초 5초부터 1336초 그리고 2206초, 3302초, 4458초, 8246초로 총 6단계의 시간 동안 측정하였다. 5초 동안 측정된 데이터로써 초기 연소 단계에서부터 3253 cm^{-1} 의 OH 밴드가 확인되었고, 내화 도료와 달리 초기부터 3998 cm^{-1} 부터 3612 cm^{-1} 와 1866 cm^{-1} 부터 1381 cm^{-1} 의 파수 대역에서 가스 상태의 물 피크가 높은 흡광도를 가지는 것으로 확인되었으며, 2206초부터 4458초 사이에서 2356 cm^{-1} 의 CO_2 밴드가 내화 도료와 마찬가지로 확인되었지만 매우 불안정하게 세기가 변화하는 것으로 확인되어서 내화 도료와는 다른 경향임을 확인할 수 있었다. 특히 OH band가 3253 cm^{-1} 에서 지속적으로 측정되고, 상대적으로 964 cm^{-1} 와 929 cm^{-1} 대역에서 CO_2 band의 흡광도가 낮아서 내화 도료에 비해 연소 효과가 감소하는 것으로 확인되었다.

3.3. 내화 도료 중 6번 제품에 대한 FT-IR 분석 결과

본 연구에서 1번 12번 제품 중에서 중량 감소 경향에서 확연히 차이가 확인되는 내화 무기 도료(6번 제품)에 대한 스펙트럼을 확인해 본 결과는 Fig. 6과 같다. 6번 시료는 11개의 다른 내화 유기 도료 제품과 달리 964 cm^{-1} 와 929 cm^{-1} 대역에서 CO_2 밴드의

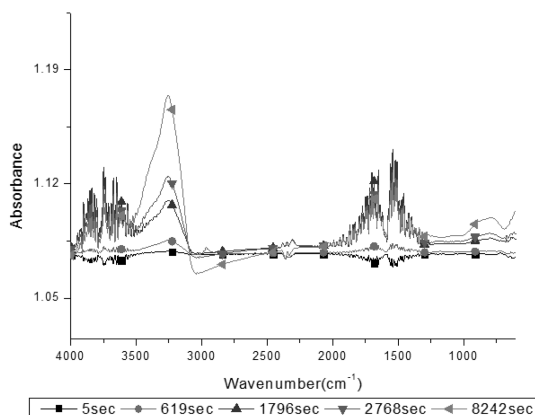


Fig. 6. FT-IR full spectrum of sample 6 in fire-resistant paints.

흡광도가 상대적으로 낮아 연소 효과가 감소되는 것으로 일반 가연성 도료와 동일하게 확인되었지만, 이 내화 무기 도료의 주성분이 무기물질이기 때문에 다른 내화 유기 도료와 달리 중량 감소량이 800 °C까지 20%만 감소되었으며, 상대적으로 내화 유기 도료에 비해서 내화 무기 도료의 무게가 덜 감소되는 것으로 확인되었다. 그리고 온도는 619초, 1796초, 2768초, 8242초 동안에 측정하였으며, 초기 619초 동안에는 3998부터 3612 cm^{-1} 와 1866부터 1381 cm^{-1} 의 파수 대역에서 OH 밴드의 흡광도가 매우 높은 것으로 확인되었으며, 이러한 특징은 8242초 동안에 계속 나타났다. 그리고 온도에 따라서 964 $^{-1}$ 와 929 cm^{-1} 대역에서 CO₂ 밴드의 흡수 스펙트럼이 거의 측정되지 아니한 것으로 확인되었다. 이는 무기 도료가 상대적으로 일반 도료와 내화 유기 도료에 비해서 연소 효과가 매우 낮은 것으로 확인되었으며, 결과적으로 내화 무기 도료에 있어 일반 내화 유기 도료에 비해서는 연소에 따른 최소량의 무게 손실량과 CO₂ 밴드 흡수 스펙트럼이 측정되지 않기 때문에 다른 내화 도료와는 다른 연소 경향을 가지는 것으로 보였다. 내화 도료 열 두 제품 중에서 내화 무기 도료인 6번 제품은 열분해가 상대적으로 적게 나타난 것으로 확인되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 내화 도료 중 내화 유기 도료 11제품과 무기 도료 1제품 그리고 일반 도료 6제품의 열중량 및 열분해가스의 적외선흡수스펙트럼을 측정하고, 열 중량분석의 경우 800 °C 이후 일반 유기 도료와 내화 유기 도료의 중량에 대한 잔존량이 10~20%의 차이가 발생하였으며, 내화 무기 도료(6번 시료)의 경우 잔존중량이 가장 높게 나와 일반 도료와의 차이점을 확인할 수 있었다. 일반 유기 도료가 250 °C전에 중량 변화가 큰 것을 확인하였으며, 이 변화는 불완전 연소를 하면서 불순물이 재 침전되면서 무게가 감소되다가 다시 증가하는 경향으로 해석할 수 있는데 상대적으로 완전 연소가 되면서 250 °C 이전에서 무게 변화량이 없는 내화 유기 도료의 경우와 큰 차이를 보여주었다. 열분해 가스의 적외선흡수스펙트럼의 경우, 내화유기도료는 964 cm^{-1} 와 929 cm^{-1} 대역에서 CO₂ 밴드의 일정한 증가 및 감소가 측정되어 8246초까지 지속적인 열분해가 관찰되었으며 일반 유기 도료는 유기물의 급격한 무게 손실과 함께

3332초까지 CO₂가 관찰되었으며 이후 소멸되어 두 도료의 차이를 확인할 수 있었다. 이러한 두 가지 도료의 열분해 특성으로 열분석을 통해 일치성분석에 활용할 수 있을 것으로 사료되며 내화 도료 중 내화 무기 도료(6번 제품)는 무게 감소량이 가장 작아 다른 시료와 매우 다른 열분해특성으로 확인하였다. 내화 유기·무기, 도료 및 일반 도료의 열분해특성을 파악함으로써 현장에서 사용되는 내화 도료의 품질확인 시험방법으로 TGA-IR의 적용이 가능할 것으로 기대된다.

참고문헌

1. 황인성, 김기훈, 김경민, 이진우, 지석원, 한천구, 마감재 변화에 따른 고성능 RC 기둥의 내화특성에 관한 연구, 대한건축학회 추계 학술발표논문집, 10 (2004).
2. 배정렬, 황인성, 한민철, 한천구, 반호용, 메탈라스로 황구속된 고성능 콘크리트의 화재시 폭열방지성능에 관한 기초적 연구, 대한건축학회 추계 학술발표논문집, 22(1), 357-360 (2002).
3. M. A. Serio, R. Bassilakis and P. R. Solomon, Use of TG-FTIR Analysis for the Characterization of Fuels and Resources, *ACS Div. of Fuel Chem. Prepr.*, 41-43 (1996).
4. V. S. Ramachandran, Applications of Differential Thermal Analysis in Cement Chemistry, Chemical Publishing Company, Inc., New York, 307 (1969).
5. T. L. Webb, J. E. Krüger, in: R. C. Mackenzie (Ed.): Differential Thermal Analysis, Vol. 2, Academic Press, London, 181-205 (1972).
6. A. A. Michelson, *Phil. Mag.*, 256-270 (1891).
7. P. A. Felgett, *Journal de Physique*, 287-292 (1958).
8. C. S. Miser, R. Davis, K. L. McNesby, S. H. Hoke and M. K. Leonnig, Measurement of Carbonyl Fluoride, Hydrogen Fluoride, and Other Combustion Byproducts During Fire Suppression Testing by Fourier Transform Infrared Spectroscopy, Proceedings of the Halon Options Technical Working Conference-98, Albuquerque, New Mexico, 190-203 (1998).
9. S. H. Modiano, K. L. McNesby, P. E. Marsh, W. Bolt and C. Herud, Quantitative Measurements by Fourier Transform Infrared Spectroscopy of Toxic Gas Production During Inhibition of JP-8 Fires by CF3Br and C3F7H, *Applied Optics*, 4004 (1996).