

적외선분광법을 이용한 내화피복재 일치성 평가방법 연구 A Study of Identification Test Method for Fire Resistive Paint in Near-Infrared Spectroscopy

조남욱[†] · 전수민 · 강성훈 · 인기호 · 이동호*

Nam-Wook Cho[†] · Soo-Min Jeon · Sung Hun Kang · Ki-Ho In · Dong-Ho Rie*

한국건설기술연구원, *인천대학교
(2010. 2. 8. 접수/2010. 6. 11. 채택)

요 약

건축물의 화재발생 시 건축물 붕괴방지 및 인명의 피난시간 확보를 위하여 내화구조(내화피복재)를 시공하도록 하고 있으나 실제 규모와 가까운 내화시험의 특성으로 건축물 시공현장에서 내화구조(내화피복재)의 품질을 확인할 수 있는 현장품질방법이 부재하다. 따라서 근-적외선분광분석을 통하여 현장에서 적용할 수 있는 일치성 분석기법 연구를 통해 정확하고 간편한 과학적 내화구조현장관리 시험방법을 제시하고자 함.

ABSTRACT

When the fire occurred in building, the fire-resistance-structure has to be constructed to prevent collapse of building and to have a time for evacuation of peoples. because of the features of the fire resistance test is similar with real scale, there is no way to confirm quality of fire-resistive-structure in building construction site. Therefore the purpose of this study, a study by spectroscopic analysis using near-infrared spectroscopy (NIR), is to suggest of useful and scientific testing-methods in building construction site by identification-analysis-study for fire resistive paint.

Key words : Fire-resistance-structure, NIR, Identification method

1. 서 론

1.1 연구의 배경 및 목적

최근 건축물이 고층화되고 있고 건축물의 하중을 최소화하기 위해 기둥과 보의 시공에 철골구조를 많이 사용하고 있다. 그러나 철골은 불연성이지만 열에 노출되면 팽창하여 일반적으로 섭씨 38도(화씨 100도)가 오를 때마다 약 0.06~0.07%씩 열팽창이 일어난다. 30m의 철재는 섭씨 538도(화씨 1000도)로 가열되면 약 241mm 늘어난다. 많은 화재에서 철재가 열을 전달하여 인접한 가연성 물질을 발화시킨 경우들이 있다. 일부 실험에 의하면 철재는 화씨 900~1100도(섭씨 482~593도)의 온도에서 40~50%의 강도를 잃는 것으로 확인되었다. 구조물에서의 철골구조의 붕괴는 건물 일부

또는 전체의 붕괴로 이어질 수 있다.¹⁾ 이러한 이유로 건축물의 뼈대가 되는 철골에는 내화피복재를 코팅하여 화재에 견딜 수 있는 구조로 시공한다. 내화구조의 시공으로 화재발생 시 건물의 붕괴 및 구획간 연소 확대를 방지할 수 있으며 건축물 내 인명의 피난시간을 확보하고 소방 및 구조활동의 안전을 도모한다. 또한 주변 건축물로의 화재확산을 방지하기도 한다. 따라서 건축물의 내화구조 현장시공관리는 화재 상황에서 인명과 재산에 관계된다.

내화구조의 성능은 내화시험을 통하여 확인될 수 있으나, 실제 규모와 가까운 내화시험의 특성으로 내화 성능을 확인하는 데는 많은 시간과 비용이 필요하여 현장품질확인에 어려움이 있으며, 현재 내화시험을 제외한 현장시험방법은 부재하다.

따라서 본 연구에서는 내화시험이 아닌 기기분석법(근-적외선분광법)을 사용하여 현장에서 내화성을 확

[†]E-mail: nwcho@kict.re.kr

인할 수 있는 시험방법을 제시하고자 한다.

1.2 연구의 방법 및 절차

내화구조 중 철골에 시공되는 내화도료(페인트)는 화재에 노출되면 팽창하여 화염으로부터 철골의 온도상승을 막아 건축물의 구조적 안전을 확보하는 역할을 한다. 한국건설기술연구원은 법으로 정하는 내화구조 인정절차에 따라 공장심사, 내화구조인정시험 등을 통해 성능이 확인된 제품에 대하여 제품을 인정하고 있다. 본 연구에서의 분석시료는 성능이 인정된 내화도료5종 및 내화도료와 외형은 동일하지만 내화성능이 없는 일반도료 3종을 대상으로 근-적외선분광분석기로 분석하였다. 시공현장에서 내화도료의 진위여부를 판정하기위하여 결과 스펙트럼의 통계적 분석을 시도하였다.

2. 도료의 적외선분광분석

2.1 적외선흡수 이론

Table 1과 같이 적외선 영역의 스펙트럼은 약 $12,800\text{cm}^{-1}$ 내지 10cm^{-1} 범위의 파수 또는 $0.78\mu\text{m}$ 내지 $1000\mu\text{m}$ 파장을 갖는 복사선을 망라한다.

적외선 분광법은 정성 및 정량분석에 널리 응용되고 있으며 광학이성질체를 제외하고는 대부분의 경우 다른 화합물로부터 쉽게 구별할 수 있는 독특한 지문을 제공한다.⁴⁾

적외선과 마이크로파 복사선은 가시광선에서처럼 전자전이를 일으킬 정도로 충분히 큰 에너지를 갖지 못하지만 분자의 진동이나 회전운동으로 에너지의 변화를 일으킨다.

모든 분자화학종은 적외선으로 인한 여러 가지 진동과 회전상태 사이에 작은 에너지 차를 존재하게 한다. 이러한 에너지차이는 독특한 적외선 흡수스펙트럼의 특징을 제공하여 특정화합물의 정성 및 정량에 효과적으로 활용된다.⁴⁾

분자에서 원자의 상대적 위치는 정확히 고정되어 있지 않고 여러 가지 종류의 진동크기에 따라 연속적으

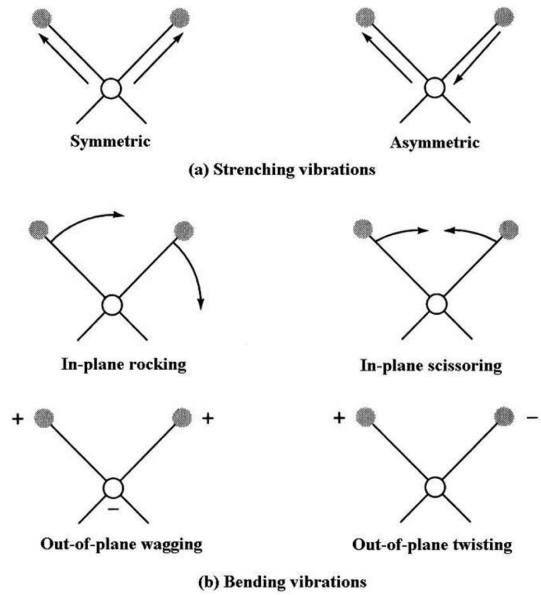


Figure 1. Types of molecular vibrations.⁴⁾

로 요동하고 있다. Figure 1과 같이 진동은 신축(stretching)과 굽힘(bending)의 기본 범주로 구분된다. 신축진동은 두 원자 사이의 결합축을 따라 원자간 거리가 연속적으로 변화함을 말한다. 굽힘진동은 두 결합 사이의 각도 변화를 말하며, 네 가지 종류가 있다. 즉, 가위질진동(scissoring), 좌우흔들진동(rocking), 앞뒤흔들진동(wagging) 및 꼬임진동(twisting)이다.⁴⁾

액체와 고체에서는 분자의 회전이 크게 제한되어 불연속적인 진동선 및 회전선들은 안 보이고, 분자간의 충돌과 상호작용 때문에 넓게 퍼진 봉우리들이 나타난다. 이러한 적외선 고유 흡수는 분석하고자 하는 유기물의 고유한 지문영역으로 작용하여 특정 제품의 일치성 분석에 활용할 수 있다.

본 연구에서는 적외선 스펙트럼 중 특히 근-적외선 스펙트럼인 $12,800$ 에서 $4,000\text{cm}^{-1}$ 영역에서 분석하였다. 중-적외선 영역에서 O-H, N-H, C-H 등의 관능기

Table 1. The Classification Infrared Spectral Regions⁴⁾

Region	Wavelength (λ) μm	Wavenumber ($\bar{\nu}$) range cm^{-1}	Frequency (ν) range Hz
Near	0.78 to 2.5	12,800 to 4,000	3.8×10^{14} to 1.2×10^{14}
Middle	2.5 to 50	4,000 to 200	1.2×10^{14} to 6.0×10^{12}
Far	50 to 1,000	200 to 10	6.0×10^{12} to 3.0×10^{11}
Most Used	2.5 to 15	4,000 to 670	1.2×10^{14} to 3.0×10^{13}

에 의한 기준 신축진동 및 변각진동의 배음(over tone), 결합(combination band)흡수가 근-적외선영역에서도 동시에 일어나며 일반적으로 증적외선보다 흡광도가 적지만 서로 다른 관능기의 중요한 적외선 흡수차이를 일치성분석으로 활용할 수 있다.^{2,3)}

2.2 실험체 계획 및 근-적외선분광분석 실험

실험체 계획은 Table 2와 같다. 내화시험을 통하여 성능이 확인된 5개 인정내화도료 제품과 철구조물(콘크리트구조물)의 마감도장페인트로 흔히 쓰이는 일반유기도료 3개 제품을 대상으로 하였다. 이 두 종류의 도료는 시공 후 외형은 동일하지만 내화성능은 매우 다르다.

도료(페인트)는 보통 철재 용기에 액상으로 판매되지만, 현장에서 시공된 제품은 이미 양생되어 페인트고형분이 철골에 부착되어 있는 형태를 보인다. 따라서 각각의 도료는 철판에 시공하고 건조기(80°C)로 2주 이상 양생시킨 후 고형화된 제품을 떼어내 링밀(Ring Mill)로 1분씩 3회 분쇄(진처리)하여 각각 250mL의 시료를 준비하였다. 같은 제품에 대하여 3회의 랜덤샘플링으로 예비 실험하였으며 스펙트럼의 동일 흡수영역비교를 통해 재현성을 미리 확인하였다.

시료는 퓨리에 변환 근-적외선 분광분석기인 MPA (Germany, Bruker Optics GmbH)를 사용하여 측정하였다. 이번 실험에 적용한 근-적외선 분광분석기(MPA)는 중-적외선에 비하여 시료용기가 대용량이며 적외선 스캔면적이 커서 불균질한 건축재료(피복재)의 분석에 적당하다. 광원으로는 텅스텐 할로겐 램프를 사용하고, PbS 검출기를 사용하였다. 근-적외선 영역 12,800cm⁻¹~3,600cm⁻¹의 영역에서 측정이 되고, 8cm⁻¹ 간격으로 스펙트럼을 측정할 수 있도록 설정을 하였고, 128회 반복 측정하여 평균한 것을 하나의 스펙트럼으로 나타내도록 설정하여 측정을 하였다(5scans/sec). 시료는 금 코팅(diffuse reflection) 적분구 및 투과반사용 금 반사체(Reflection Standard, 직경 22mm)를 이용하여 시료에 직접 빛을 주사하는 방식으로 측정하였다. 적분구는 금

으로 전체면이 코팅이 되어 있는 막힌 시스템으로 불균일한 시료 측정 시 높은 재현성을 보인다. 내화도료의 불균질성에 대한 측정 재현성을 확보하기 위하여 분말상태의 시료를 적외선에 노출되는 면적을 극대화하기 위하여 대용량 시료 용기를 사용하였다. 시료가 담긴 용기는 회전하여 1.1cm² 프루브 면적을 회전시킨 도넛 모양의 면적만큼 커지게 하여 19.6cm²의 면적으로 스캔하게 하여 시료의 불균질성에서 오는 오차를 최소화하였다. 스펙트럼의 수집은 OPUS Ver. 5.0(Bruker Optics GmbH)로 실시하였다.

5종 인정 내화도료피복재 및 내화도료와 혼동하여

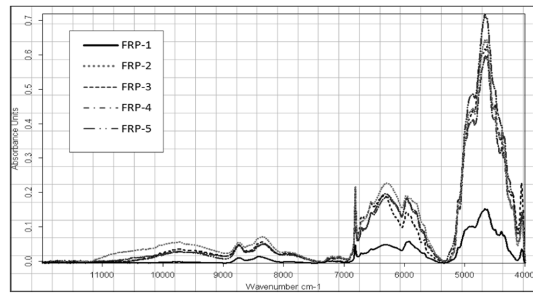


Figure 2. Spectrum of fire resistive paint. (5 species).

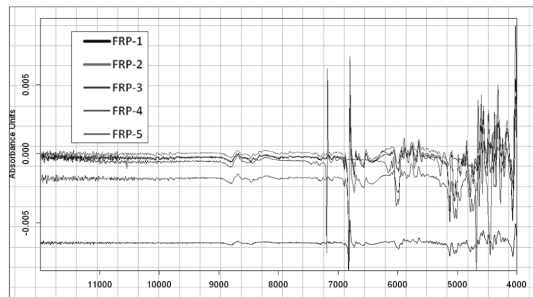


Figure 3. Differentiation of fire resistive paint.

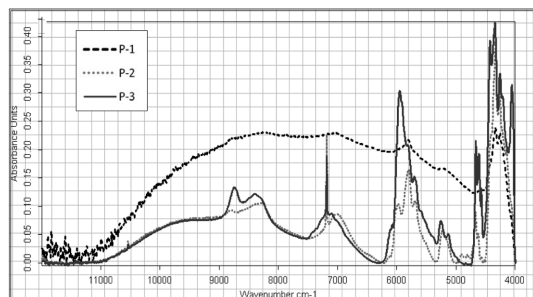


Figure 4. Spectrum of non-fire resistive paint (3 species).

Table 2. Test Specimen for IR Analysis

Certified Fire-resistive Paint	Oil-based Paint
FRP-1	P-1(염화고무수지)
FRP-2	P-2(알키드수지)
FRP-3	P-3(아크릭수지)
FRP-4	-
FRP-5	-

사용될 수 있는 3종 유기도료에 대하여 근-적외선분광 분석을 통해 제품고유의 흡수영역을 확인하였으며 스펙트럼은 Figure 2 및 Figure 4와 같다.

2.3 결과 스펙트럼의 통계처리

분광분석을 통하여 얻어진 스펙트럼(Figure 2 및 Figure 4)은 상이한 흡수형태의 비교를 통하여 다른 성분으로 구성된 도료임을 확인할 수 있다. 각각의 스펙트럼 곡선을 별개의 함수로 하여 1차 미분을 실시하고, 미분을 통하여 얻어진 1차 도함수(Figure 3 및 Figure 4)의 통계적처리로 인정내화피복재와 일반유기도료의 스펙트럼차이를 정량화하였다.

일반유기도료(샘플)과 인정내화도료(표준물질)의 스펙트럼 차이는 상관계수(r)를 통하여 계산하였다. 두개의 함수 $y_1(k)$ 와 $y_2(k)$ 의 상관계수(r)는 두 표준편차(σ_1 , σ_2)의 곱과 함수 $y_1(k)$ 와 $y_2(k)$ 의 공분산[Cov($y_1(k)$, $y_2(k)$)]과의 비로 계산된다. r 값은 -1(정반대 스펙트럼)과 +1(일치하는 스펙트럼) 사이에게 결정된다. r 값이 $-1 < r < 0$ 인 경우 일치성은 0%이며, $0 < r < 1$ 일 경우 0%~100%의 일치성으로 표시된다.⁵⁾

3. 시험결과 및 고찰

Figure 2에서와 같이 5가지 내화도료의 경우 4000~5000에서 결합(combination band)흡수가 일어났으며, 6000~7000과 8000~9000에서 배음(over tone)흡수가 측정되었다. Figure 3은 내화도료 스펙트럼에 대한 1차 미분 곡선으로, 미분을 통해 스펙트럼 변화의 추이를 효과적으로 비교할 수 있으며 상관계수를 구할 때 1차 미분값을 적용하였다. 서로 다른 내화도료이지만 거의 비슷한 파수에서 흡수가 일어나 내화도료의 구성이 서로 비슷하다는 것을 알 수 있었다.

일반도료의 경우 Figure 4와 Figure 5에서와 같이

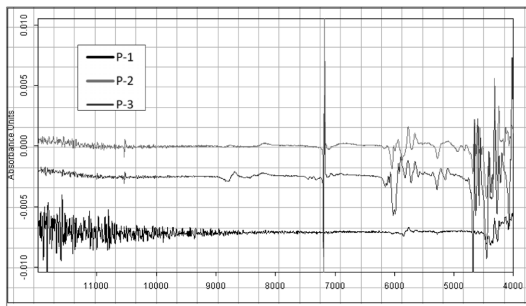


Figure 5. Differentiation of on-fire resistive paint.

Table 3. Correlation of Two Species of Paint

Reference Material	Correlation (%)		
	P-1	P-2	P-3
FRP-1	26.01	12.81	5.6
FRP-2	14.31	4.05	0.00
FRP-3	12.31	0.60	0.00
FRP-4	19.67	7.29	0.00
FRP-5	16.55	5.43	0.25

4000~5000에서 결합(combination band)흡수가 일어났으며, 6000부근과 8000~9000에서 배음(over tone)흡수가 관찰 되었다.

3가지 일반도료는 도료의 구성재료(염화고무, 알키드, 아크릭)에 따라 상이한 형태의 흡수를 일으켰다. 일반도료와 내화도료의 스펙트럼은 매우 다른 형태의 흡수가 일어났으며 일반도료와 내화도료가 다른 성분으로 구성되어 있음을 확인할 수 있었다.

Table 3와 같이 인정내화도료(FRP-1~5)를 표준물질(Reference Material)로 간주하고 일반도료(P-1~3)를 현장에서 사용된 도료로 간주하여 상관계수(r)를 백분율로 표시하였다.

두 종의 도료에 대한 개별적인 상관관계는 0%~26.01%로 나타나 상관성이 거의 없는 것으로 나타났다.

4. 결 론

내화도료의 성능은 내화시험을 통하여 확인할 수 있으며, 성능이 인정된 제품에 대하여 현장에 시공하도록 하고 있다. 그러나 현장에서 시공되는 제품에 대한 내화성능을 대규모 내화시험을 수행하는 것이 현실적으로 매우 어려우며, 따라서 현장에서 성능을 확인할 수 있는 현장품질시험은 부재(不在)하다.

근-적외선분광분석을 통하여 내화도료에 대하여 고유 흡수(결합흡수, 배음흡수)영역을 특정 제품의 지문 영역으로 하여 DATA-BASE를 구축하고, 현장에서 시공되는 제품을 미지시료로 하여 적외선 분광분석을 실시한 후, 두 스펙트럼에 대한 통계적 기법의 상관계수를 구하면 정량적인 일치성 여부가 가능하다.

근-적외선분광분석법은 내화시험에 비하여 분석시간이 매우 빠르며, 장비의 이동이 자유롭고 비용효율(Cost-effective)이 높아 내화도료의 효과적인 현장품질확인 시험방법으로 적용할 수 있을 것으로 사료된다.

향후 내화도료뿐만 아니라 내화 뽀뽀재에 대한 현장 품질확인을 위하여 X선 분광분석 및 열분석 등의 교

차분석연구가 필요할 것으로 판단된다.

참고문헌

1. Arthur E. Cote. P.E., Fundamentals of Fire Protection, Jones & Bartlett Pub(2004).
2. Donald A. Burns, Emil W. Ciurczak, Handbook of Near-Infrared Analysis, CRC(1992).
3. Barbara Stuart, Infrared Spectroscopy, pp.47-48, John Wiley & Sons, Ltd(2004).
4. D.A. Skong, F.J. Holler, and T.A. Nieman, Principle of Instrumental Analysis, Saunders College Publishing(1998).
5. OPUS Manual version 5(2006).