

# 탄산칼륨과 염화칼슘을 이용한 무기질 복합화 목재 중에 있어서 무기염의 생성과 방부효력\*1

윤 선 미\*2 · 이 종 신\*2

## Formation and Preservative Effectiveness of Inorganic Substances in Wood Treated with Potassium Carbonate and Calcium Chloride\*1

Sun-Mi Yoon\*2 · Jong-Shin Lee\*2

### 요 약

탄산칼륨 포화용액을 감압주입한 후, 염화칼슘 포화용액으로 확산처리하여 제조한 무기질 복합화 목재 중에 있어서 물 불용성의 무기염의 생성상태와 구성성분 및 이들 무기염이 생성된 목재의 방부성능에 대하여 조사하였다. 탄산칼륨 포화용액을 주입한 젖은 상태의 시험편을 염화칼슘 포화용액에 24, 72, 120시간 동안 침지시킨 후, 미반응 용액 및 부생성물을 제거하기 위하여 흐르는 수도수에 24시간 세척하는 방법으로 무기질 복합화 목재를 제조하였다.

무기염의 생성은 염화칼륨 포화용액 주입 후, 72시간의 염화칼슘 포화용액 침지처리에서 평균 108.1%의 증량 증가율을 보여 최대치에 이르렀다. 시험편의 가도관 내강에 다량의 무기염이 생성되어 있는 것이 관찰되었으며, 이들 무기염은 물에 의해 용탈되지 않고 X선 분석에 의하여 다량의 Ca 원소의 특성 X선이 검출된 점으로부터 물 난용성의 탄산칼슘인 것으로 추정되었다. 처리 시험편에서는 공시균에 의하여 거의 증량감소가 발생하지 않아 가도관 내강에 생성된 탄산칼슘으로 추정되는 무기염이 목재의 방부성능 향상에 기여하는 것으로 밝혀졌다.

### ABSTRACT

This research is carried out to investigate the formation and preservative effectiveness of inorganic substance, calcium carbonate( $\text{CaCO}_3$ ), in wood. The specimens were prepared by the impregnation with saturated solutions of potassium carbonate( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) into the wood followed by precipitation in saturated

\*1 접수 2001년 3월 9일, 채택 2001년 5월 23일.

\*2 충남대학교 임산공학과 College of Agriculture, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea.

solutions of calcium chloride( $\text{CaCl}_2$ ) for 24h, 72h and 120h, and then they were leached in instrument flowing with water for 24h.

The weight percent gains of  $\text{K}_2\text{CO}_3$  solution impregnated specimens reached approximately a maximum value (108.1%) by 72h precipitation in  $\text{CaCl}_2$  solutions. Inorganic substances were observed to be produced in the lumina of tracheids of specimens. From these inorganic substances filling in the tracheids, characteristic X-rays of calcium( $\text{Ca-K}_\alpha$ ) were detected by energy dispersive X-ray analyzer. Moreover, it was shown from a leaching treatment that these substances could not be leached easily from the specimens. Therefore, they were could be considered to be insoluble calcium carbonates. The weight losses of the prepared specimens were hardly occurred by test fungi attacks. Thus inorganic substances in specimens can be said to have preservative effectiveness.

**Keywords:** wood-inorganic composites, calcium carbonates, weight percent gains, energy dispersive X-ray analyzer, preservative effectiveness

## 1. 서 론

목재는 다수의 공극과 유기물인 세포벽으로 구성되어 있어 가볍고 강인하여 비강도가 높고, 가공이 용이하며 전기, 열, 수분 등에 대하여 절연적 또는 조절적인 성질을 나타내는 등 산업용 재료로서 매우 우수한 장점을 가지고 있다. 그러나 유기물이기 때문에 이들 목재는 치수불안정성, 연소성, 생물 열화성 등의 단점도 동시에 가지고 있다. 따라서 이와 같은 단점을 개선시키고 물리적, 기계적 성질을 향상시키기 위하여 오래 전부터 다양한 목재의 개질처리 방법이 연구되어 왔다. 이들 개질처리 방법 중에서 무기화 처리는 목재의 대표적인 결점인 연소, 부후, 틀어짐을 동시에 개량시킬 수 있는 처리법으로 목재 자체를 무기화하는 방법과 무기물과 복합화하는 방법 등이 있다. 후자의 처리법은 목재 중에 서로 다른 종류의 무기약제를 주입 또는 확산시켜 목재 중에서 이들 약제가 반응하여 물에 불용인 무기물이 생성되도록 하는 방법(鈴木, 徳田 1993)으로 무기질 복합화 목재(Wood-Inorganic Material Composite : WIC)라 불리우고 있다(西本 1987, 今村 1989).

무기질 복합화에 관한 몇 가지 연구를 살펴보면, 角田 등(1990)은 염화바륨, 붕산, 인산바륨, 인산수소바륨 등을 이용하여 무기질 복합화한 목재의 내후 및 내의성에 관하여 보고한 바 있으며, Furuno 등(1991,

1992, 1993)은 규산염을 이용하여 무기질 복합화목재를 제조하고, 재중에 생성된 반응 생성물 및 치수안정성, 난연성, 내후성 등 제조한 목재의 여러 특성을 조사하였다. 또한 Saka 등(1992, 1993), Ogiso · Saka (1993, 1994), Miyafuji · Saka(1996), Saka · Tanno (1996)는 Sol-Gel process에 의한 목재의 무기질 복합화에 관하여 보고하였으며, Yamaguchi(1994)는 규산화합물을 이용하여 무기질 복합화한 목재의 물리적 성질에 관하여 연구하였다.

본 연구에서는 물 불용성의 무기염을 목재 중에 생성시켜 목재의 결점을 개선시킬 수 있는 또 다른 무기질 복합화 처리방법을 검토하기 위하여 처리약제로서 탄산칼륨과 염화칼슘을 이용하여 무기질 복합화 목재를 제조한 후, 처리목재 중에 있어서 무기염의 생성량(처리 목재의 중량증가율)과 생성상태 및 구성성분, 방부효력 등에 관하여 조사하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 공시재료

#### 2.1.1 공시목재

삼나무(*Cryptomeria japonica*) 변재부로부터 KS

M 1701 「목재방부제」 부속서 2의 「목재방부제의 방부효력 시험방법」에 준하여 크기 20(T)×20(R)×10(L)mm의 시험편을 채취하여 사용하였다.

### 2.1.2 공시약제

순도 95% 이상의 시약급인 탄산칼륨( $K_2CO_3$ )과 염화칼슘( $CaCl_2$ )을 사용하였다.

### 2.1.3 공시균

갈색부후균인 부후개떡버섯 *Tyromyces palustris*와 백색부후균인 구름버섯 *Trametes versicolor*를 임업연구원으로부터 분양 받아 무처리 및 처리 시험편의 방부성능시험에 사용하였다.

## 2.2 실험방법

### 2.2.1 목재의 무기질 복합화 처리

시험편의 처리는 탄산칼륨 포화용액을 1차 처리용액으로 하여 감압 주입(전배기, 25mmHg, 30분-용액 도입-감압 25mmHg, 2시간-상압, 24시간)하고, 시험편 표면에 부착되어 있는 과잉의 용액을 제거하기 위하여 수도수를 이용하여 가볍게 표면을 세척한 후, 이어서 2차 처리용액인 염화칼슘 포화용액에 침지처리하였다. 침지시간은 각각 24, 72, 120시간으로 하였으며, 침지처리 후, 미반응의 처리용액 및 부생성물을 제거하기 위하여 흐르는 수도수에 24시간 침지·세척하고 전건시킨 후, 전건중량을 측정하여 침지시간별 중량증가율에 의해 시험편 내부에서의 무기염 생성량을 조사하였다.

### 2.2.2 주사전자현미경 관찰 및 X선 분석(SEM-EDX)

처리 시험편 중에서의 무기염의 생성상태 및 생성된 무기염의 구성성분을 조사하기 위하여 각 처리 시험편의 중심부로부터 크기 약 5(T)×5(R)×5(L)mm의 방사단면 시료를 채취한 후, 카본을 증착하여 가속 전압 15kV, Working distance 14mm, 시료 경사각

0°, Take off angle 25°의 조건 하에서 에너지분산형 X선 분석장치(EDX, Energy Dispersive X-ray Analyzer, Kevex Sigma Superdry)를 장착한 주사전자현미경(SEM, Scanning Electron Microscope, Hitachi 3200)으로 관찰 및 X선 분석을 실시하였다.

### 2.2.3 방부효력 시험

KS M 1701 「목재방부제」 부속서 2의 「목재방부제의 방부효력 시험방법」에 준하여 무처리 및 각 처리 시험편을 3개월간 공시균에 폭로시켜 방부효력시험을 실시한 후, 무기염의 생성에 따른 양 공시균에 대한 방부효력을 조사하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 침지시간의 차이에 따른 무기염 생성량의 변화

1차 처리용액인 탄산칼륨 포화용액을 감압 주입한 후, 시험편 내부에서의 무기염 생성반응을 유도하기 위하여 2차 처리용액인 염화칼슘 포화용액에 침지처리하는데 있어서 침지시간과 무기염 생성량과의 관계를 조사하여 그림 1에 나타내었다. 각 침지시간별 중량증가율을 살펴보면, 각각 24시간 49.6~73.3%(평균 63.5%), 72시간 74.0~128.4%(평균 108.1%), 120시간 78.4~141.9%(평균 100.4%)의 중량증가율을 보여 비록 침지처리 시간이 같음에도 시험편 별로 중량증가율에 차이가 폭 넓게 나타났으나, 비교적 침지처리 24시간에 비하여 72시간 및 120시간에서 매우 높은 중량증가율을 보였다. 이것은 침지시간이 길어짐에 따라 시험편 내부로의 2차 처리용액인 염화칼슘 용액의 확산이 충분히 이루어져 1차 처리용액인 탄산칼륨과의 무기염 생성반응이 완전히 진행되어 무기염의 생성이 많아졌기 때문으로 판단된다. 한편, 침지처리 72시간과 120시간간의 중량증가율의 차이를 조사하기 위하여 유의성 검정(Duncan 다중검정)을 실시한 결과, 동일한 그룹에 속하는 것으로 나타났다. 따

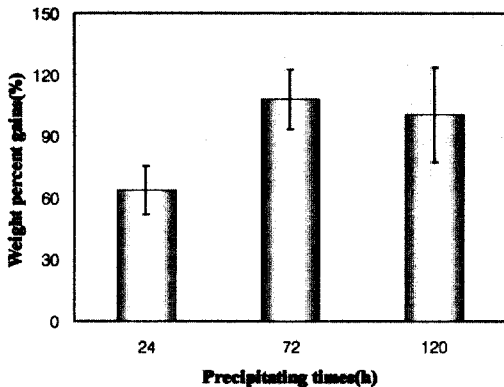


Fig. 1. Relationships between weight percent gains and precipitating times in saturated solutions of calcium chloride of specimens impregnated with saturated solutions of potassium carbonate.

라서 이들 처리시간 간에는 뚜렷한 증량증가율의 차이가 인정되지 않아 침지처리 72시간만으로도 무기염 생성에 필요한 반응시간이 충족됨을 추정할 수 있었다.

### 3.2 SEM-EDX 분석

각 처리 시험편 내부에 생성된 무기염의 생성상태 및 구성성분을 조사하기 위하여 SEM-EDX 분석을 행한 결과의 일부를 Fig. 2~5에 나타내었다. Fig. 2 및 3은 1차 처리용액 주입 후, 2차 처리용액에 72시간 침지시켜 탄산화 반응을 진행시킨 다음 흐르는 수도수에 세척하지 않고 바로 건조를 실시한 시험편에 대하여 분석한 결과를 나타낸 것으로 SEM관찰 결과, Fig. 2-A에 나타낸 바와 같이 시험편의 가도관 내강에 무기염으로 추정되는 고체상의 물질이 다량 생성되어 있는 것이 확인되었다. 따라서 생성되어 있는 물질의 구성성분을 밝히기 위해 동일한 관찰부위에 대하여 EDX에 의한 정성분석을 실시한 결과, Ca, K 및 Cl의 특성 X선이 나타내는 고유 에너지 영역(Ca : 3.69 keV, K : 3.31keV, Cl : 2.62keV)에서 피크가 얻어짐 (Fig. 2-B)으로써 생성되어 있는 물질은 1차 처리용

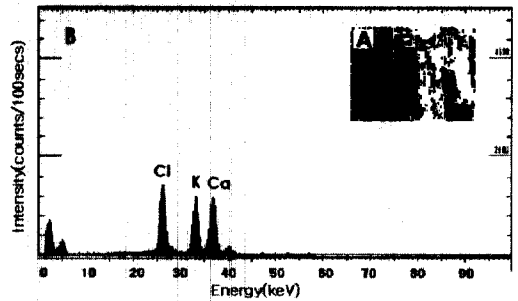


Fig. 2. Scanning electron micrograph(A) and characteristic X-ray spectra(B) on a radial section of a unleached specimen after impregnation with saturated solutions of potassium carbonate and precipitation in saturated solutions of calcium chloride for 72h. The bar is 50  $\mu$ m.

액인 탄산칼륨과 2차 처리용액인 염화칼슘 또는 양 처리용액 간에 무기염 생성반응이 진행되어 생성된 탄산칼슘과 염화칼륨 등으로 구성되어 있는 것으로 추정되었다. Fig. 3은 동일 관찰 부위에 대하여 면분석을 실시한 결과 얻어진 각 원소의 분포상으로서 Ca의 경우에는 생성된 물질의 전체에 걸쳐 비교적 균일하게 분포(Fig. 3-B)되어 있으나, K 및 Cl는 생성된 물질에 부분적으로 공존하여 분포(Fig. 3-C, D)되어 있는 것으로 확인되었다.

처리 시험편의 가도관 내강에 생성되어 있는 물질을 보다 명확하게 밝히기 위하여 처리 후, 흐르는 수도수에 24시간 세척하여 건조시킨 시험편에 대하여 동일한 분석을 실시하였다. 그 결과, 세척을 하였음에도 불구하고 가도관 내강에는 세척하지 않은 시험편 (Fig. 2-A)에서와 마찬가지로 다량의 고체상 물질이 생성되어 있는 것이 관찰되어 이 생성물은 수분에 대하여 매우 높은 난용성을 나타낸다는 것을 알 수 있다. 이 물질의 구성성분을 조사하기 위하여 정성분석을 실시한 결과, 미세척 시험편 (Fig. 2-B)에서와는 달리 K 및 Cl의 특성 X선은 검출되지 않고, Ca의 특성 X선만 검출되어 고유 에너지 영역에서 높은 피크가 얻어짐 (Fig. 4-B)으로써 이 생성물은 Ca 원소를

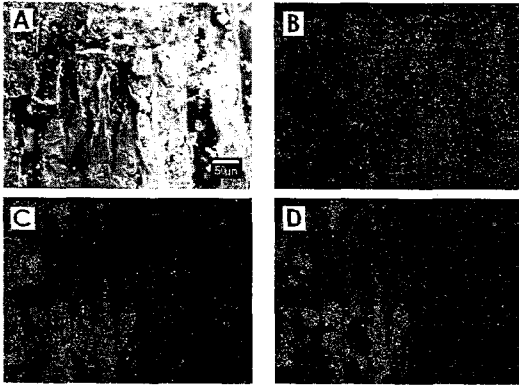


Fig. 3. Scanning electron micrograph(A), Ca-K $\alpha$  X-ray map(B), K-K $\alpha$  X-ray map(C) and Cl-K $\alpha$  X-ray map(D) on a radial section of the same specimen of Fig. 2. The bar is 50 $\mu$ m.

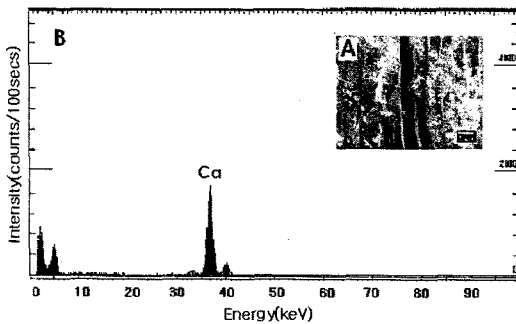


Fig. 4. Scanning electron micrograph(A) and characteristic X-ray spectra(B) on a radial section of a leached specimen after impregnation with saturated solutions of potassium carbonate and precipitation in saturated solutions of calcium chloride for 72h. The bar is 50 $\mu$ m.

함유하고 있음이 밝혀졌다. 또한 면분석을 실시한 결과, 가도관 내강에 생성된 고체상의 물질(Fig. 5-A)로부터 다량의 Ca 특성 X선이 검출되어 백색의 점으로 뚜렷하게 나타나 있는 것을 알 수 있다(Fig. 5-B).

이상의 결과로부터 처리 시험편의 가도관 내강에 생성되어 있는 물질은 1차 처리용액인 탄산칼슘과 2

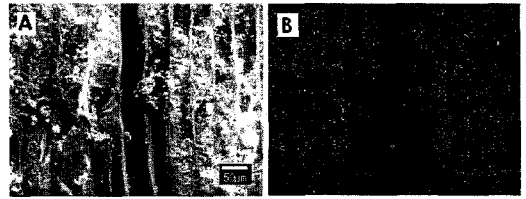


Fig. 5. Scanning electron micrograph(A), Ca-K $\alpha$  X-ray map(B) on a radial section of the same specimen of Fig. 4. The bar is 50 $\mu$ m.

차 처리용액인 염화칼슘이 반응하여 생성된 탄산칼슘으로 이 화합물은 수분에 대하여 높은 난용성(長倉 등, 1998)을 나타내기 때문에 2차 처리용액 처리 후, 젖은 상태에서 즉시 세척하였음에도 가도관 내강에 생성된 상태로 용탈되지 않고 잔존해 있는 것으로 판단된다. 한편, 반응 부산물인 염화칼륨의 경우에는 수분에 쉽게 용해되기 때문에 세척과정에서 모두 용탈되어 X선 분석에 의해서도 K 및 Cl의 특성 X선이 전혀 검출되지 않은 것으로 생각된다.

### 3.3 무기염 생성목재의 방부성능

처리에 의하여 생성된 무기염이 목재부후균류의 생육에 미치는 영향을 밝히기 위하여 처리 시험편의 양공시균류에 대한 방부성능을 조사하였다. Fig. 6은 2차 처리용액의 침지시간에 관계없이 처리 시험편 중에 생성된 무기염의 양, 즉 각 시험편의 중량증가율과 양공시균에 의하여 발생된 중량감소율과의 관계를 나타낸 것이다. 무처리 시험편에서는 양공시균에 의하여 매우 높은 중량감소가 발생하였으나, 처리 시험편에서는 일부 시험편을 제외하고 중량감소가 전혀 발생하지 않았다. 특히, 전체 처리 시험편 중에서 무기염의 생성량이 비교적 적어 60% 전후의 가장 낮은 중량증가율을 보인 시험편 그룹(2차 처리용액 24시간 침지)에서도 양공시균에 의하여 거의 중량감소가 발생되지 않아 탄산칼슘으로 추정되는 무기염이 방부성능 향상에 기여함을 알 수 있으며, 이와 같은 효과가 처리 시험편의 가도관 내강에 생성된 무기염의 화학

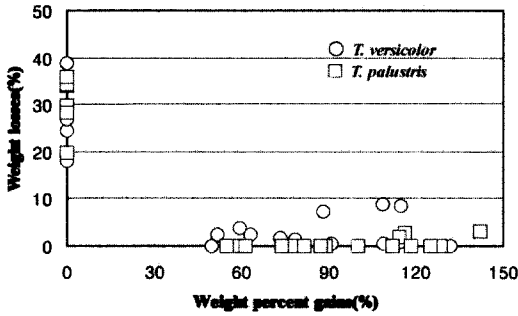


Fig. 6. Relationships between weight losses and weight percent gains of specimens after 3 months exposure to test fungi.

적 독성에 의한 것인지 또는 목재 세포벽 중으로의 균사의 침입을 방지하는 물리적 차단효과에 의한 것인지에 관해서는 보다 깊은 연구를 해야 할 것으로 판단된다. 구름버섯에 폭로시킨 일부의 시험편에서 7.2~8.7%의 중량감소가 발생하였으나, 이것은 2차 용액 침지처리 후 세척과정 중에 완전히 용탈되지 못하고 잔존해 있던 반응 부산물인 염화칼륨이 방부효력 시험기간 중에 수분에 의해 용탈되어 발생된 것으로 생각된다. 한편, Furuno 등(1991)이 제조한 무기질복합체의 경우, 목재 중에 생성된 무기물이 방부효력 시험기간 중에 수분에 의하여 용탈되어 방부성능의 저하를 초래한 것과 비교하면, 본 연구의 결과는 이와 같은 단점을 극복할 수 있는 무기질복합화 처리방법이라고 판단된다.

#### 4. 결 론

탄산칼륨 포화용액을 감압주입한 후, 염화칼슘 포화용액으로 확산처리한 목재 중에 있어서 무기염의 생성상태와 구성성분 및 이들 무기염이 생성된 목재의 미생물 열화저항성을 검토하기 위하여 SEM-EDX 분석 및 방부효력 시험을 실시한 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 염화칼륨 포화용액 주입 후, 염화칼슘 포화용액에

장시간 침지처리 할수록 충분한 확산이 이루어져 다량의 무기염이 생성됨으로써 처리 시험편의 중량증가율이 현저하게 증가하였으며, 본 실험에서는 약 72시간 침지처리에서 평균 108.1%의 중량증가율을 보여 무기염의 생성이 최대치에 이르렀다. 그러나 같은 침지처리 시간에서도 시험편간의 중량증가율에 큰 차이를 보였다.

2. 처리 시험편의 가도관 내강에 다량의 무기염이 생성되어 있는 것이 관찰되었으며, 이들 무기염은 탄산화 처리 후, 시험편을 흐르는 수도수에 24시간 세척하였음에도 용탈되지 않고 가도관 내강에 다량 잔존해 있는 점, X선 분석에 의하여 다량의 Ca 원소의 특성 X선이 검출된 점 등으로부터 수분에 대하여 난용성을 나타내는 탄산칼슘인 것으로 추정되었다.
3. 탄산칼슘으로 추정되는 무기염이 생성된 시험편에서는 양 공시균에 의하여 거의 중량감소가 발생하지 않아 가도관 내강에 생성된 무기염이 목재의 방부성능 향상에 기여하는 것으로 밝혀졌으며, 이것은 무기염이 목재 세포벽 중으로의 균사의 침입을 물리적으로 차단함으로써 나타난 효과라고 추정되었다. 일부 몇 개의 처리 시험편에서는 중량감소가 발생하였으나, 이것은 공시균에 의한 목재 세포벽의 분해에 기인한 것이 아니고, 처리 후, 세척과정에서 완전히 제거되지 않았던 반응 부산물인 염화칼륨이 방부효력 시험기간 중에 배양기의 수분에 의해 용탈됨으로써 나타난 현상으로 판단되었다.

#### 참 고 문 헌

1. Furuno T., K. Shimada, T. Uehara and S. Jodai. 1992. Combinations of wood and silicate II. Wood-mineral composites using water glass and reactants of barium chloride, boric acid, and borax, and their properties. Mokuza Gakkaishi 38(5): 448-457.
2. Furuno T., T. Uehara and S. Jodai. 1991. Combinations of wood and silicate I. Impregnation by water glass and applications of

- aluminum sulfate and calcium chloride as reactants. *Mokuzai Gakkaishi* 37(5): 462-472.
3. Furuno T., T. Uehara and S. Jodai. 1993. Combinations of wood and silicate III. Some properties of wood-mineral composites using the water glass-boron compound system. *Mokuzai Gakkaishi* 39(5): 561-570.
  4. Miyafuji H. and S. Saka. 1996. Wood-inorganic composites prepared by sol-gel process V. Fire-resisting properties of the  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-B}_2\text{O}_3$  wood-inorganic composites. *Mokuzai Gakkaishi* 42(1): 74-80.
  5. Ogiso K. and S. Saka. 1993. Wood-inorganic composites prepared by sol-gel process II. Effects of ultrasonic treatments on preparation of wood-inorganic composites. *Mokuzai Gakkaishi* 39(3): 301-307.
  6. Ogiso K. and S. Saka. 1994. Wood-inorganic composites prepared by sol-gel process IV. Effects of chemical bonds between wood and inorganic substances on property enhancement. *Mokuzai Gakkaishi* 40(10): 1100-1106.
  7. Saka S. and F. Tanno. 1996. Wood-inorganic composites prepared by sol-gel process VI. Effects of a property-enhancer on fire-resistance in  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  and  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  wood-inorganic composites. *Mokuzai Gakkaishi* 42(1): 81-86.
  8. Saka S., M. Sasaki and M. Tanahashi. 1992. Wood-inorganic composites prepared by sol-gel processing I. Wood-inorganic composites with porous structure. *Mokuzai Gakkaishi* 38(11): 1043-1049.
  9. Saka S. and Y. Yakake. 1993. Wood-inorganic composites prepared by sol-gel process III. Chemically-modified wood-inorganic composites. *Mokuzai Gakkaishi* 39(3): 308-314.
  10. Yamaguchi H. 1994. Preparation and physical properties of wood fixed with silicic acid compounds. *Mokuzai Gakkaishi* 40(8): 838-845.
  11. 今村祐嗣. 1989. *材料* 38(433): 1224-1225.
  12. 西本孝一. 1987. *科學朝日* 10月号: 38-43.
  13. 長倉三郎, 井口洋夫, 江澤洋, 岩村秀, 佐藤文隆, 久保亮五. 1998. *岩波理化學辭典* 第5版. 岩波書店. 東京. p. 814.
  14. 鈴木政治, 徳田迪夫. 1993. *木質資源材料*. 海青社. 大津. p. 62.
  15. 角田邦夫, 今村祐嗣, 高橋旨象. 1990. 無機質複合化による新機能性木材の開発(5): 處理條件と生物劣化抵抗性, 第40回日本木材學會大會研究發表要旨集: 357.