

난연처리 목재의 연소특성 분석(I)¹

손 동 원^{2,†} · 강 미 란²

Combustion Characteristics of Fire Retardants Treated Wood (I)¹

Dong Won Son^{2,†} · Mee Ran Kang²

요 약

본 연구는 목재에 난연성능을 부여하기 위한 난연제 조성물을 제조하고 그 난연제를 처리한 목재의 난연성능을 평가함에 있다. 난연제 조성물은 단독 혹은 혼합하여 소나무에 처리한 후 열분해 특성을 분석하였다. 처리된 시료의 연소특성 분석에는 TGA와 콘칼로리미터를 사용하였다.

시험결과, 단독약제에 의한 TGA의 열적 거동은 목재에 처리 시 Char의 형성 및 연소 지연 등으로 표현되어 나타났으며 이러한 연소특성은 이후 약제의 혼합에 의한 조성물의 난연성능의 발현에 영향을 미쳤다. 혼합약제의 목재 처리 후 콘칼로리미터에 의한 열특성 분석에서는 처리농도 및 처리량에 따라서 열방출률 및 총열방출량에 영향이 있었다. 난연제 조성물 중 FR1, FR2는 건축법 난연 3급을 만족하였다.

ABSTRACT

The aim of this paper is to analyze combustion characteristics of treated woods by fire retardants which are prepared by several borate and phosphate compound solutions. The combustion characteristics for flame retardant treated wood were carried out using thermogravimetric analysis (TGA) to measure their combustion heat and flame retardant test using cone-calorimeter. The result of TGA and flame retardant test showed that single chemical solution affected the char forming and flame delay. The mixed retardants solutions was believed to be related to the efficacy and property of single chemical. The retention value and concentration of the retardants also affected the performance of fire retardant treated woods. The fire retardants FR1 and FR2 satisfied the requirement of The 3 Grade of Korean building codes.

Keywords : combustion characteristics, fire retardant treated wood, cone-calorimeter

¹ Date Received August 21, 2014, Date Accepted October 10, 2014

² 국립산림과학원. Korea Forestry research Institute. 57 Hoegiro, Dongdaemun-gu, Seoul, 130-712, Korea

[†] 교신저자(Corresponding author) : 손동원(e-mail: dongwon@forest.go.kr)

1. 서 론

범국민적 웰빙 및 힐링의 열풍은 목재사용 증가로 나타나고 있다. 야외 사용 목재뿐만 아니라 실내에서도 인테리어 재료 및 건축마감재로서 목재의 사용이 증가하고 있다. 하지만 여전히 목재 사용자들에게 있어 가장 큰 우려는 화재에 대한 안전 부분이다. 목재를 화재로부터 안전하게 사용하는 방법은 목재의 연소적인 특성을 파악하여 화재위험성 평가 및 소방설계 자료로 활용하는 방법이 있을 수 있으며, 직접적인 방법은 소방법 및 건축법에서 명시한 기준 이상의 난연처리목재를 사용하는 것이다.

목재의 연소 특성 분석 연구로서는 Jeong 등(2010)은 대기 중의 산소농도 조건하에서 콘칼로리미터를 이용하여 자연건조된 굴참나무와 느티나무 목재의 열방출율 및 연기발생 관련 지수를 보고하였다. Choi 등(1987)은 목재의 열분해 반응을 TGA를 이용하여 분석하였으며 구조변화를 살펴보기 위하여 적외선 스펙트럼을 조사하였다.

난연처리 목재에 대한 연구로서는 Park 등(2005)이 난연성 수용액을 배합하고 이를 이용하여 난연처리한 목재의 연소특성을 검토하였다. 박형주(2007)는 난연성 수용액에 의해 처리된 Redwood, White oak, Douglas fir, Maple에 대한 외부복사열원의 변화에 따른 탄화분율, 연소속도, 탄화속도와 탄화깊이를 분석보고하였다. Temiz 등(2008)은 오리나무와 southern pine에 붕소화합물을 처리하여 연소특성을 보고하였으며, Liidakis 등(2013)은 구주소나무에 겔-미네랄 혼합약제를 처리하여 열분석하였다. 또한 Baysal 등(2007)은 붕산염과 추출물을 함께 처리한 미송의 난연성을 보고하였으며 Jiang 등(2010)은 질소-인 복합난연제로 처리한 목재의 난연성능을 평가하였다.

목재표면에 대한 처리 방법으로서 Harada 등(2007)이 세라믹을 코팅한 목재의 연소성과 수분저항성을 보고하였다. 아울러 목재의 연소속도를 예측하기 위한 연구도 보고되고 있다.

목재의 난연화에는 여러 가지 방법이 있을 수 있으며 처리방법 및 성능유지면에서 선택적으로 사용

될 수 있다. 본 연구에서는 공장시스템을 가정하여 일정한 성능을 유지할 수 있도록 Monoammonium phosphate, Sodium borate, Zinc borate를 배합하여 가압처리하고 건조하는 방법을 사용하였다.

수용성 난연제의 장점은 난연제의 성분이 무기질로 물에 용제로 사용함으로써 인체에 무해하고 유독가스가 거의 발생하지 않는다. 또한 적정량을 물과 혼합하기 때문에 침지, 도포, 페인트 등의 다양한 방법으로 사용할 수 있으며 물에 용해시켜 난연효과를 시도하기 때문에 환경친화적인 면과 가격적인 면에서 다른 난연제에 비해 우수성을 가지고 있다.

본 연구에서는 난연제 조성을 위한 단독약제의 연소성능을 분석하고 배합비율에 따른 난연약제를 처리한 목재에 대한 난연성능을 콘칼로리미터를 이용하여 분석하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 공시목재

TGA 분석과 콘칼로리미터 분석에 사용된 목재는 소나무(*Pinus densiflora*)를 사용하였다. 소나무는 변재를 사용하고 판목면으로 100 mm × 100 mm × 10 mm의 크기로 제작하였다.

2.2. 난연제

난연제 성능시험에 사용된 난연제는 Boric acid, Ammonium phosphate dibasic, Ammonium borate octahydrate, Sodium borate, Potassium carbonate Potassium Bromide, Phosphoric acid를 사용하였다. 모든 약제는 수용성 약제를 사용하였다. 수용성난연제의 배합비는 Table 1과 같다.

2.3. 실험방법

2.3.1. 열중량(TGA) 분석

열중량 분석(TGA: Thermogravimetry Analysis)은 TA Instruments Inc.의 2960 SDT를 이용하여 측정하

Table 1. Compositions of flame retardants

	Composition (wt%)		
	FR1	FR2	FR3
Water	80.84	86.56	93.28
Boric acid	0.43	0.43	0.43
Ammonium phosphate dibasic	4.29	2.86	1.43
Ammonium borate octahydrate	1.14	1.14	1.14
Sodium borate	0.43	0.43	0.43
Potassium carbonate	4.29	2.86	1.43
Potassium Bromide	4.29	2.86	1.43
Phosphoric acid	4.29	2.86	1.43

였다. 시료는 공시재료를 100 mesh 이하로 불밀을 사용하여 분쇄한 후 건조하여 사용하였다. 시료는 10 mmg을 분석용으로 사용하였으며 온도조건은 실온에서 800℃까지 20 ℃/min의 속도로 승온시켰으며, 공기(Air)분위기에서 유속은 100 ml/min으로 시험을 실시하였다.

2.3.2. 한계산소지수(Limited Oxygen index)

LOI측정은 산소-질소 혼합가스 분위기로 ASTM D 2863의 방법으로 Limited Oxygen index 2005 시험기를 이용하여 측정하였다(ASTM D 2863). 시료 크기는 100 mm × 5 mm × 3 mm로 배합된 수용성 난연제에 침지 처리한 후 건조하여 측정하였다. 산소-질소 혼합가스의 관내 유량은 10.6 l/min로 설정하였으며 시료의 상부에 10초 동안 점화시킨 후 불꽃이나 연기의 발생이 30초 동안 지속되는지 관찰하였다. LOI는 동일한 시료를 사용하여 10회 반복시험을 실시하였다.

2.3.3. 난연제 처리

제조한 난연제의 성능을 평가하기 위하여 자체 제작한 가압처리장치를 이용하여 흡수량 150% 이상으로 주입될 수 있도록 20 kg/cm² 조건으로 60분간 처리하였다.

2.3.4. 콘칼로리미터 분석

연소시험은 KS F 5600-1의 방법에 의하여 열유속 50 kW/m² 조건에서 수행하였다. 시험조건은 습도 50%, 온도 23℃조건을 유지하였다. 콘칼로리미터 분석에서는 열방출률(HRR), 총열방출량(THR), CO, CO₂ 발생량을 측정하였다.

설정된 외부 열유속에 노출된 시편이 착화되어 연소될 때의 열방출률은 연소 생성물 흐름속의 산소농도와 유속으로부터 유도된 산소소비량을 측정하여 평가하였다. 연소시험은 지속적인 불꽃연소가 시작된 때부터 5분경과 후에 종료하였다.

조습처리가 완료된 시험편은 콘칼로리미터에 수평으로 설치하고 외부점화장치가 부착된 상태로 50 kW/m² 외부 열유속에 5분 동안 노출시켜 착화되는 시간과 착화된 시료로부터 열방출률 및 연기관련지수를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 단독 약제의 TGA분석

난연제조성물을 완성하기 위하여 먼저 단독약제의 연소거동을 파악하였다. 단독약제의 성능 분석은 TGA분석으로 실시하였다. 단독 약제에 대한 열중량 분석을 20 ℃/min의 승온속도로 실온에서 800℃까지 측정된 결과는 Figs. 1~7과 같다. 소나무 목분의

난연처리 목재의 연소특성 분석(I)

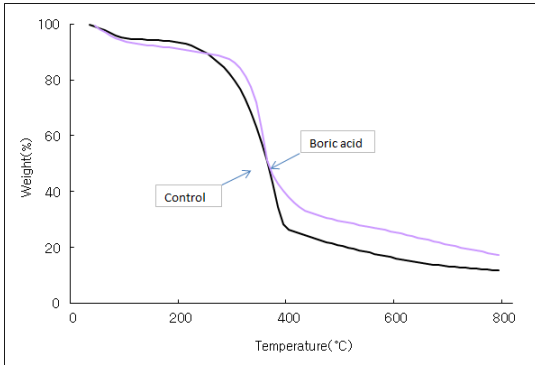


Fig. 1. TGA curves of boric acid treated wood.

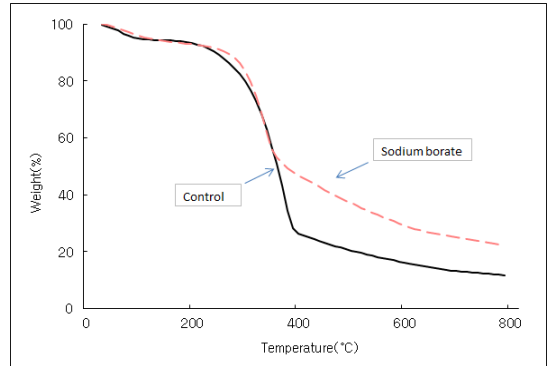


Fig. 4. TGA curves of sodium borate treated wood.

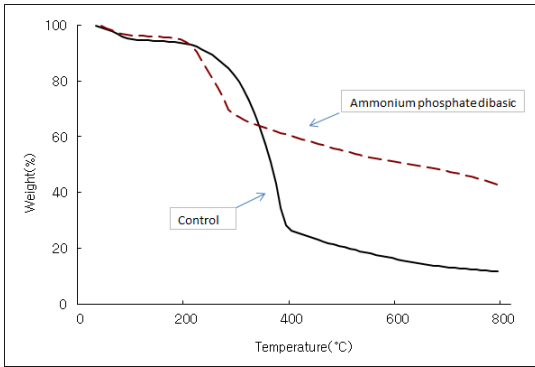


Fig. 2. TGA curves of ammonium phosphate dibasic treated wood.

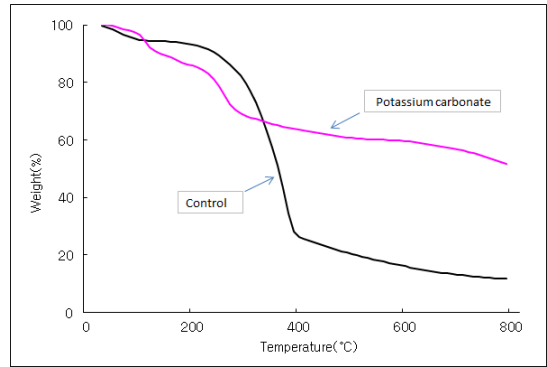


Fig. 5. TGA curves of potassium carbonate treated wood.

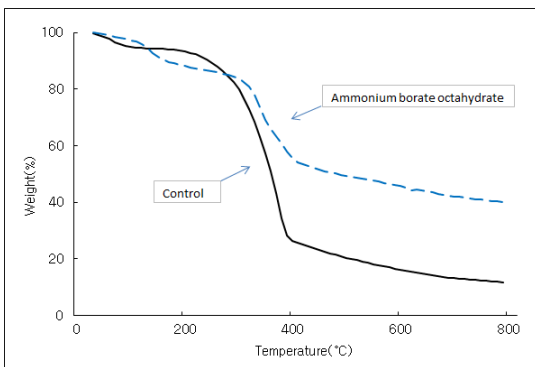


Fig. 3. TGA curves of ammonium borate octahydrate treated wood.

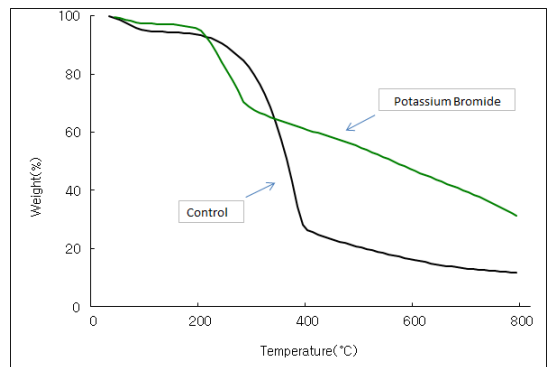


Fig. 6. TGA curves of potassium bromide treated wood.

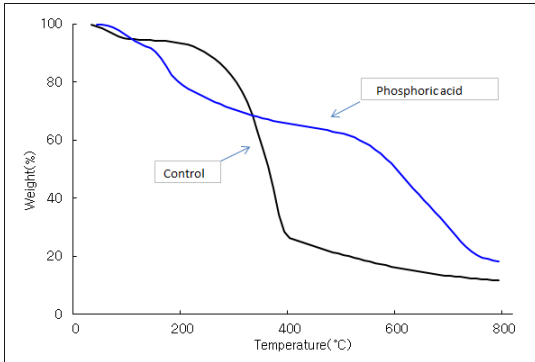


Fig. 7. TGA curves of phosphoric acid treated wood.

대조 시료와 비교하여 난연제처리구에서는 분해개시 온도와 중량감소율에서 많은 차이점을 보여 주었다. 시료의 최대 온도 피크는 Boric acid 342°C, Ammonium phosphate dibasic 262°C, Ammonium borate octahydrate 365°C, Sodium borate 324°C, Potassium carbonate 249°C, Potassium Bromide 262°C, Phosphoric acid 159°C이었다. 이때 잔사율은 Boric acid 72%, Ammonium phosphate dibasic 78%, Ammonium borate octahydrate 66%, Sodium borate 75%, Potassium carbonate 79%, Potassium Bromide 78%, Phosphoric acid 88%이었다. 최대온도에서 난연처리된 시료의 잔사율이 무처리 시료에 비하여 높게 나타났다. 또한 무처리와 대조하여 나타낸 그래프 Figs. 1~7에서 볼 수 있듯이 난연처리한 목재는 무처리 목재에 비하여 낮은 온도에서의 열분해 촉진으로 인하여 숯(Char)를 형성하여 2차적 산화과정을 억제한다는 것이 확인되었다.

Fig. 8에 배합비율을 달리하여 조성한 난연제 3종에 대한 TGA분석 결과를 나타내었다. 최대온도 피크는 FR1 260°C, FR2 233°C, FR3 301°C로 나타났다. 이때의 잔사율은 FR1 78%, FR2 87%, FR3 70%였다. 난연처리목재의 열분해는 무처리 목재에 비하여 낮은 온도대에서 시작되었으며 Char를 형성한 이후 안정적인 난연성능의 발현됨이 확인되었다(Fig 8). 약제간 성능의 비교에서는 FR1과 FR2의 차이는 미미하였으며 FR3는 성능에서 큰차이를 보였다.

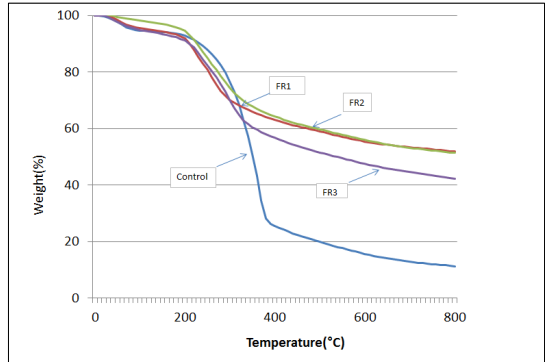


Fig. 8. TGA curves of fire retardants treated wood.

Park 등(2005)은 Monoammonium phosphate, Sodium borate, Zinc borate, Sodium hydroxide를 사용하여 수용성 난연제를 배합하여 침지처리 한 시료에 대한 TGA분석에서 처리비율에 따라 달리한 모든 처리구에서의 DTA 값은 비슷한 경향을 보였으며 최대 피크값은 330°C, 잔사율은 무처리에 비하여 높게 나타났다고 보고하였다. Jiang 등(2010)은 인산계 약제를 주제로한 난연제를 처리한 목재의 열중량 분석에서 220~300°C로 열분해가 이루어졌으며 휘발성 연소가스의 발생을 억제하여 이차적인 분해가 지연된다고 보고하였다. 이러한 연구결과는 단독약제 및 혼합약제 처리 목재의 연소거동은 약제의 열분해에 의한 숯의 형성과 숯형성에 의한 연소억제가 발생하는 본 연구 결과와 부합되었다.

3.2. 난연제 처리목재의 LOI분석

ASTM D 2863 방법으로 측정된 LOI 분석결과를 Fig. 9에 나타내었다. 무처리 목재는 17.8%, FR1 51.1%, FR2 49.8%, FR3 37.3%로 분석되었다. 난연처리 목재의 LOI 값은 무처리에 비하여 큰 차이를 보여주었으며 난연제 농도에 따라서 차이가 있음을 보여주었다. 약제간 LOI 값은 TGA분석결과와 같은 경향을 보여주었다. Park 등(2005)은 Monoammonium phosphate, Sodium borate, Zinc borate로 배합한 난연제로 처리한 목재의 LOI 결과는 24~29로 보고하였다. Jiang 등(2010)은 인계 약제를 주제로 배합한 난

Table 2. Results of Cone Colorimeter test

	FR1	FR2	FR3
PHRR (kW/m ²)	35.4	62.1	107.3
THR (MJ/m ²)	5.3	7.7	20.8
CO _{mean}	0.07	0.05	0.09
CO _{2mean}	0.6	0.7	0.9
CO/CO ₂	0.12	0.07	0.03
Totaloxygen consumed (g)	4.1	5.7	14.2
Ignition time (s)	270	100	56
Mass loss (%)	35	37	51

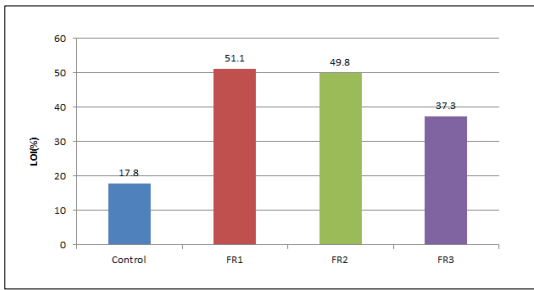


Fig. 9. LOI values of fire retardants treated wood.

연제로 처리한 목재의 LOI를 측정하여 무처리기 18%일 때 난연처리목재는 36~50.5%의 LOI 값으로 분석되었다. 봉산, 인계 약제로 구성된 본 연구의 결과와 같은 추이로 분석됨을 알 수 있었다.

3.3. 난연제 처리목재의 콘칼로리미터 분석

조성된 난연제로 처리한 난연목재에 대한 연소특성 분석을 실시하였다. 연소특성 분석은 KS-ISO기준에 부합되도록 콘칼로리미터 분석방법을 택하여 분석하였다. 콘칼로리미터에 의한 주요시험결과를 Table 2에 나타내었다. 외부열원 50 kW/m²에서 난연처리 목재 3종의 단위면적당 최대열방출률(peak heat release rate, PHRR)은 약제의 농도적 차이에 따라 큰 차이를 보여 FR1 35.4 kW/m², FR2 62.1 kW/m², FR3 107.3 kW/m²으로 나타났다. 총방출열량(Total heat release)도 FR1 5.3 MJ/m², FR2 7.7 MJ/m², FR3

20.8 MJ/m²으로 분석되어 최대열방출률과 같은 경향을 보였다. 착화시간은 FR1 270 s, FR2 100 s, FR3 56 s순으로 나타나 배합된 난연제의 농도조건에 따라 큰 차이가 있음이 확인되었다. 그러나 Fig. 10에서와 같이 시간의 경과에 따른 HRR의 추이는 농도적 조건을 달리한 3종의 난연처리목재에서 현저한 차이를 보여 주고 있다. 즉 FR1과 FR2는 거의 유사한 분해 거동을 보이거나 260초를 지나면서 FR2의 HRR 수치는 증가한다. FR3는 65초 경과 후부터 FR1, FR2와는 큰 차이를 보이면서 HRR의 값에서 큰 차이를 보이며 연소하는 거동을 나타내었다. 건축법 난연 3급 기준은 200 kW/m²이므로 3종의 약제 모두 HRR에서는 난연 3급을 만족하고 있다. 총열방출량은 중량감소율에 영향을 미쳐 FR1 35, FR2가 37인 반면 총방출열량이 높았던 FR3의 중량감소율은 51%로 나타났다. Fig. 11의 THR의 그래프는 시간의 경과에 따른 총열방출열량의 거동을 보여 준다. FR3의 경우 70초 경과 후 시험 종료 시간까지 급격히 증가하는 양상을 보여주고 있다. FR1과 FR2의 경우는 서서히 증가하여 300초에서 FR2는 상승추세를 보였으며 FR3는 안정적으로 유지됨을 볼 수 있었다. 건축법상의 난연 3급의 총방출열량의 기준은 8 MJ/m²로서 FR1과 FR2는 기준을 만족하고 있으며 FR3는 기준을 만족시키지는 못하였다. Choi (2011)는 소나무와 잣나무에 Ammophos, Alkylphosphinic acids, Carbide, Phosphoric acids을 처리하여 콘칼로리미터로 난연성을 평가하여 난연처리에 의해 최대

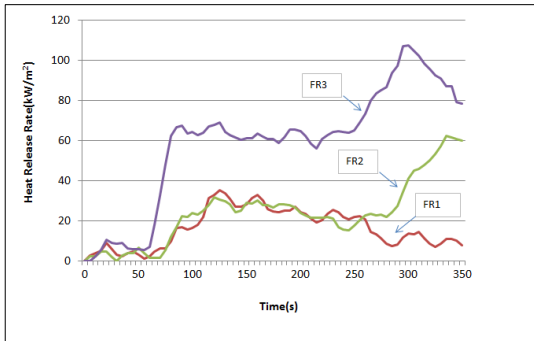


Fig. 10. HRR curves of fire retardants treated wood.

열방출률이 감소하였고 최대열방출률에 도달하는 시간은 증가하였다고 보고하였다. 또한 난연목재의 밀도는 동일 처리조건에서 연소성능에 영향을 미칠 수 있음을 고찰하였다. 난연 처리목재의 최대열방출량은 소나무처리목재가 429 MJ/m², 잣나무처리목재가 358 MJ/m²로써 건축법에서 제시하는 난연성능에는 미치지 못하였다.

Park (2007)은 Monoammonium phosphate, Sodium borate, Zinc borate로 목재를 함침하여 난연처리한 후 시료의 탄화속도를 측정하여 난연처리로 인하여 탄화속도가 최소 41.29%에서 최대 60.82%가 저감한다고 보고하였다. 즉, 난연처리는 탄화속도에 영향을 주었으며 이것은 곧 중량감소와 상관관계가 높다고 고찰하였다.

Ondrej Grexa 등(2001)은 Magnesium hydroxide, Monoammonium phosphate, boric acid의 배합을 달리하여 처리한 파티클보드의 난연성능을 콘칼로리미터로 분석하여 MAP와 boric acid 구성약제의 효과가 가장 우수하였다고 보고하였다. 또한 난연성능 CO, CO₂ 발생과도 관계함을 고찰하였다.

Hagen (2009) 등은 6종의 상용난연제를 처리한 목재를 대상으로 콘칼로리미터 분석을 실시하여 총방출열량은 무처리목재에 비하여 56% 감소하였으며 난연처리는 중량감소와 착화시간의 지연으로 나타난다고 고찰하였다.

본 연구의 결과에서도 난연처리로 인하여 PHRR의 값은 85% (소나무 무처리재 PHRR 243.3 kW/m²,

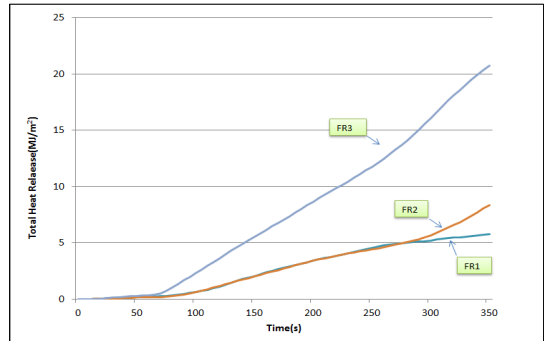


Fig. 11. THR curves of fire retardants treated wood.

Park 2005) 감소하였으며 착화시간은 최대 242초 지연되었다. 이상의 선행연구와 같이 목재의 난연성능은 처리약제의 배합비율, 처리방법, 약제농도 등에 따라 성능적 변화가 많을 수 있으며 목적하는 성능을 얻기 위해서는 최적의 성능을 구현할 수 있는 조성방법에 대한 연구가 선행되어야 한다고 사료된다.

4. 결 론

난연제 7종을 대상으로 단독 약제 및 혼합약제를 목재에 처리 한 후 열중량분석(TGA)과 콘칼로리미터(KS F 5660-1)분석 실시하였다.

- 1) TGA분석에서 최고 온도 피크에서 Phosphoric acid가 가장 낮아 159℃이었다 난연처리한 목재는 무처리 목재에 비하여 낮은 온도에서의 열분해 촉진으로 인하여 숯(Char)를 형성하여 2차적 산화과정을 억제한다는 것이 확인되었다.
- 2) LOI 분석결과, 무처리 목재는 17.8%, FR1 51.1%, FR2 49.8%, FR3 37.3%로 나타났으며 TGA분석과 유사한 경향을 보였다.
- 3) 총열방출열량 분석에서는 약제의 농도적 차이에 따라 큰 차이를 보여 FR1 35.4 kW/m², FR2 62.1 kW/m², FR3 107.3 kW/m²로 나타났다. 총방출열량(Total heat release)도 FR1 5.3 MJ/m², FR2 7.7 MJ/m², FR3 20.8 MJ/m²로 분석되어 최대열방출률과 같은 경향을 보였다.

- 4) 착화시간은 FR1 270 s, FR2 100 s, FR3 56 s순으로 나타나 배합된 난연제의 농도조건에 따라 큰 차이가 있음이 확인되었다.
- 5) 배합비를 다르게 조성한 3종의 난연제 중 FR1, FR2는 건축법 난연 3급을 만족하였다.

REFERENCES

- Choi, K.S., Woo, S.I., Chung, I.J. 1987. A Study on the Pyrolysis of Wood by Infrared Spectroscopy and Thermogravimetric Analysis. HWAHAK KONGHAK 25(6) : 563-569.
- Choi, J.M. 2011. A study on Combustion Characteristics of Fire Retardant Treated Pinus Densiflora and Pinus Koraiensis. Journal of The Korean Wood Science and Technology 39(3) : 244-252.
- Grexa, O., Lübke, H. 2001. Flammability parameters of wood tested on a cone calorimeter. Polymer Degradation and Stability 74(3): 427-432.
- Jeong, Y.J., Jin, E. 2010. Combustion Properties of the *Quercus variabilis* and *Zelkova serrata* Dried at Room Temperature(II). Applied Chemistry for Engineering 21(4): 469-474.
- Jiang, J., Li, J., Hu, J., Fan, D. 2010. Effect of nitrogen phosphorus flame retardants on thermal degradation of wood. Construction and Building Materials 24: 2633-2637.
- KS F ISO 5660-1. Reaction to fire test - Heat release, smoke production and mass loss rate - Part 1 : Heat release rate(Cone calorimeter method).
- Levan, S.h. 1984. "Chemistry of fire retardancy", in Rowell, R(ed.). The chemistry of solid wood, Washington D. C., American Chemical Society, pp. 531-574.
- Park, H.J. 2007. A Study on the Building Rate of Fire Retardant Treated Wood. Journal of the Korean Society of Safety 22(6): 46-54.
- Park, H.J., Kang, Y.G., Kim, H. 2005. Study on Combustion Characteristics of Fire Retardant Treated Wood. Journal of The Korean Wood Science and Technology 33(4): 38-44.
- Son, D.W., Kang, S.G. 2014. Combustion Properties of Woods for Indoor Use(I). Journal of Korean Wood Science and Technology 42(6): 675-681.