

養生溫度와 方法이 CCA-Type B와
CCFZ 防腐處理材의 養生에 미치는 影響^{*1}

金 奎 赫 · 羅 鍾 範^{*2}

**Effects of Temperatures and Conditioning Methods
on Fixation of CCA-Type B and CCFZ Preservatives
in Treated Wood^{*1}**

Gyu-Hyeok Kim · Jong-Bum Ra^{*2}

ABSTRACT

The rates of fixation of CCA-Type B and CCFZ in blocks of radiata pine sapwood were compared at various temperatures and conditioning methods (drying and nondrying conditioning). Also the time required to proper fixation of preservative components in the treated wood was estimated. Fixation was monitored by the rates of depletion of free hexavalent chromium in the cell lumens in the treated blocks.

The rate of preservative fixation in wood was highly temperature dependent. The fixation rate was considerably accelerated by means of heating and complete fixation of hexavalent chromium was achieved within about 12 hours by heating at 60°C. The moisture content of treated wood during fixation apparently played an important role in the fixation process. The fixation rate of treated wood conditioned in nondrying conditions was much more faster than that of treated wood conditioned in drying conditions, particularly when the moisture content of treated wood was below fiber saturation point. Time required to full fixation could be predicted successfully using the fixation temperatures applied since the correlation between the fixation temperature and the fixation time was excellent, regardless of conditioning methods.

Keywords: Fixation, CCA-Type B, CCFZ, heating, moisture content, radiata pine

*1 접수 1995년 6월 3일 Received June 3, 1995

본 연구는 1994년 산학협동재단의 연구비 지원에 의하여 수행되었음.

*2 고려대학교 자연자원대학 College of Natural Resources, Korea University, Seoul 136-701, Korea

1. 緒論

크롬-구리 화합물계 水溶性防腐處理材는 처리後 적절한 양생을 거치면 방부제 유효성분들이 완전히 목재구조내에 정착되기 때문에 비록 방부제 自體는 毒性物質을 함유하고 있으나 처리재의 사용은 人畜 危害 및 환경오염 측면에서 문제가 되지 않는다. 그러나 양생이 완벽하게 되지 않은 처리재를 현장에 시설할 경우에는 크게 다음의 두 가지 문제점을 야기시킬 수 있다(Anderson, 1990). 처리재내로부터 미정착 방부제 성분들이 수분과의 접촉에 의해 용탈되어 처리재와 접촉하는 인축 및 처리재 주변의 환경을 오염시킬 수 있다. 2) 용탈에 따른 처리재내 방부제 유효성분들의 缺乏이 처리재의 耐久性을 크게 저하시키기 때문에 처리재의 早期腐朽(premature failure)를 초래하여 예상치 못한 안전사고의 유발 및 경제적 손실을 발생시킬 수 있다. 상기한 문제점들을 예방하기 위해서는 처리후 처리재를 현장에 시설하기 전에 완벽하게 양생시킴이 필수적이다. 방부제 성분들의 처리재내 정착반응은 방부제의 종류, 樹種, 양생장소의 외기온도, 그리고 양생중인 처리재의 함수율 등에 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다(Anderson, 1990). 따라서 사용되는 방부제와 수종별로 양생방법(건조 및 비건조조건 양생)과 양생온도가 처리재의 양생에 미치는 영향을 파악하고, 양생온도와 양생방법 별로 방부처리재의 適正養生期間을 결정하여 防腐處理業界에 제시하는 것은 매우 시급하고도 중요한 과제라 생각한다.

본 연구는 국내 사용량이 가장 많은 CCA-Type B와 최근 도입되어 사용되는 無砒素系 방부제인 CCFZ를 대상으로 양생온도와 양생방법이 이들 처리재의 양생에 미치는 영향을 구명한 후, 방부제 성분의 처리재내 완전 정착에 요구되는 기간, 즉 적정 양생기간을 양생방법과 양생온도 별로 결정하기 위하여 실시되었다.

2. 材料 및 方法

2.1 試片의 準備 및 防腐處理

라디에타 소나무 (*Pinus radiata* D. Don)의 변재부로부터 $2.5 \times 2.5 \times 30\text{cm}$ 인 시편을 준비하여 함수율이 약 15퍼센트가 될 때까지 실내에서 보관 기간시켰다. 준비된 시편은 자연양생용 120개 [방부제(2) × 양생방법(2) × 양생온도(3) × 양생기간(10)]와 가속양생용 28개 [방부제(2) × 양생온도(2) × 양생기간(7)]로 총 148개였다.

시편의 양 목구면을 epoxy계 외장용 도료로 end-coating한 후에 148개 시편 중 절반인 74개는 시판 鹽

Table 1. Preservative formulations used for treatment.

Component	Preservative		
	CCA-Type B	CCFZ	
Copper	CuO	18.3%	$\text{CuSiF}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 17.3%
Chromium	CrO_3	32.9%	$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 63.0%
Arsenic	As_2O_5	48.8%	
Zinc			$\text{ZnSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 19.7%

化物型의 CCA-Type B, 나머지 절반은 시판 CCFZ를 이용하여 充細胞法으로 가압처리하였다. 처리시편내 방부제의 예정 보유량은 양 방부제 공히 6.0kg/m^3 로 이는 방부제의 농도를 조절함에 의해 달성하였다. 본 실험에 사용된 공시 방부제들의 조성은 Table 1과 같다.

2.2 處理試片의 養生

2.2.1 自然養生

처리된 시편들 중 방부제 별로 10개씩을 양생온도가 5, 15, 25°C인 건조조건 (건조와 함께 양생)과 비건조조건 (처리시편들을 완전히 밀봉하여 처리재로부터 수분손실을 예방한 상태에서 양생)에서 양생시키다가 다음과 같이 각 온도 별로 미리 결정된 기간이 경과될 때마다 양생을 중지시켰다.

5°C - 1, 2, 3, 6, 10, 15, 20, 30, 50, 60일

15°C - 0.5, 1, 2, 4, 6, 10, 15, 20, 25, 30일

25°C - 3, 6, 12시간 1, 2, 3, 5, 8, 12, 15일

2.2.2 加速養生

방부제 별로 7개씩의 시편을 비건조조건에서 60°C와 80°C의 온도에서 양생시키다가 아래와 같이 각 온도 별로 미리 결정된 양생기간이 경과될 때마다 양생을 중지시켰다.

60°C - 0.5, 1, 1.5, 2, 3, 6, 9시간

80°C - 0.5, 1, 1.5, 2, 3, 5, 7시간

2.3 試料의 分析 및 適定養生期間의 決定

Cooper 등(1993)이 지적한 것처럼 방부제 성분인 6가 크롬이 3가 크롬으로還元되기 전에 방부제의 다른 유효성분들은 미리 목재 구성성분들과의 정착이 완료되기 때문에, 처리재내 6가 크롬의 残存量에 의해서 약제성분들의 처리재내 定着率을 평가하였다.

2.3.1 試料의 準備 및 分析

미리 정해진 양생기간이 종료될 때마다 처리시편의 양생을 중지시키고 이들로부터 한 번의 길이가 2.5cm인 立

方體 5개를 횡절단에 의해 채취하여 정착을 평가용 시료의抽出에 사용하였다. 비건조조건에서 양생된 시편의 경우는 양생중에 시편으로부터의 수분분실이 없었기 때문에 McNamara(1989)가 제시한 압출법에 의해 6가 크롬의 추출이 가능하였으나, 건조조건에서 양생된 시편의 경우는 건조가 진행될수록 처리 시편내 수분이 감소하면서 압출량 자체가 줄어들기 때문에 Alexander 등(1993)이 제시한 방법을 사용하여 다음과 같이 시료를 준비하였다. 입방체 5개를 500cc의 중류수에 침지시키고 1분간 760mmHg의 진공을 걸어줌에 의해 입방체 내로 수분을 공급하여 처리재내에 존재하던 6가 크롬을 溶解·압출하였다. 그리고 真空處理 후 입방체의 침지처리에 사용되었던 일정량의 중류수를 모아서 그 속에 용탈된 6가 크롬을 定量하고, 이를 추후 정착을 계산을 위한 6가 크롬의 환원을 평가시 보정치로 사용하였다. 6가 크롬의 정량은 diphenylcarbazide법(ASTM, 1987)에 의하여 실시하였다.

2.3.2 適定 養生期間의 決定

정착이 완료되는 시점인 적정 양생기간은 Cooper와 Ung(1992)이 제시한 방법에 의해서, 정착과정중에 3가 크롬으로 환원되지 못하고 처리재내에 잔존하는 6가 크롬의 양이 15ppm 미만으로 떨어지는 시점을 적정 양생기간으로 결정하였다.

3. 結果 및 考察

CCA와 CCFZ 처리 시편내에서 3가 크롬으로 환원되지 못하고 압출된 6가 크롬의 양을 Fig. 1에서 볼 수 있는데, 양생방법에 상관없이 거의 모든 양생기간에서 양생온도가 높을수록 압출액중에 6가 크롬의 양이 감소하고 있음을 알 수 있다.

이는 양생온도가 높을수록 CCA와 CCFZ 성분들의 정착율이 증가함을 의미한다. 이렇게 양생온도가 높을수록 정착율이 증가하는 원인은 정착반응에 필요한 熱量의 공

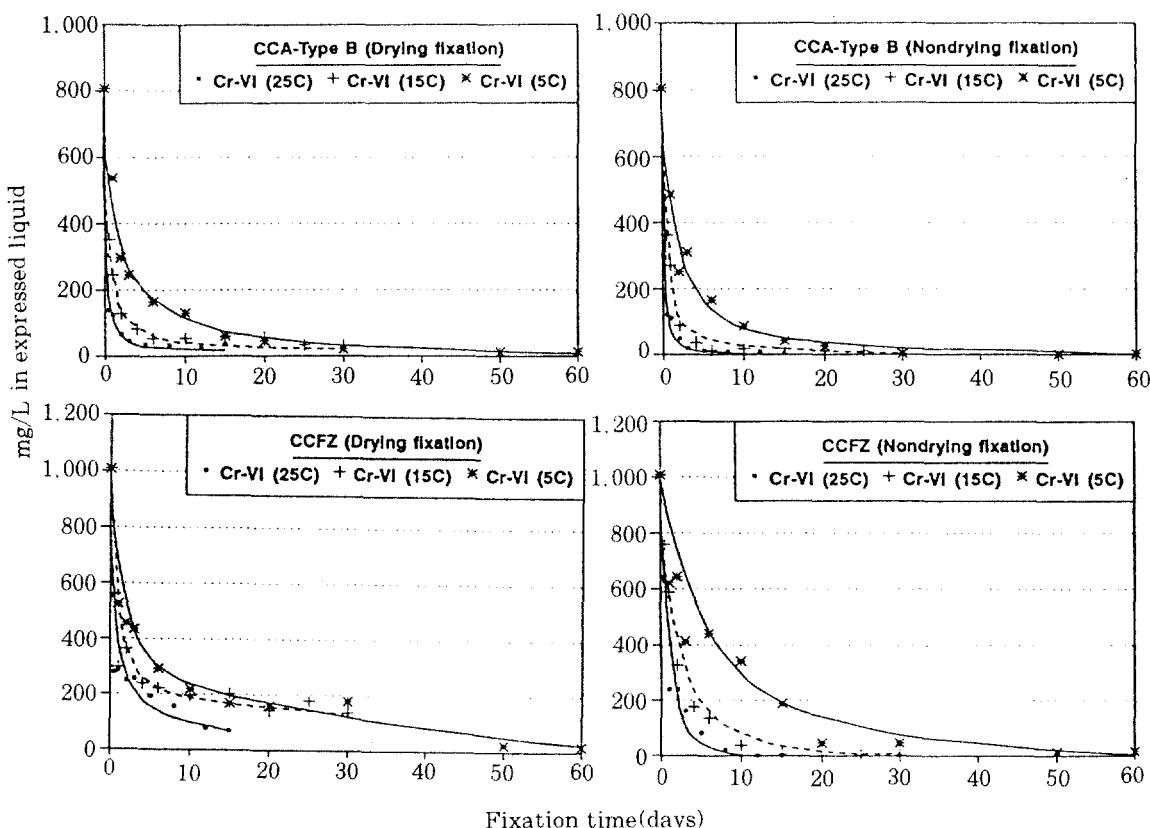


Fig. 1. Change in Cr-VI concentration of expressate from wood samples treated with CCA-Type B and CCFZ at various temperatures under both drying and nondrying fixing conditions.

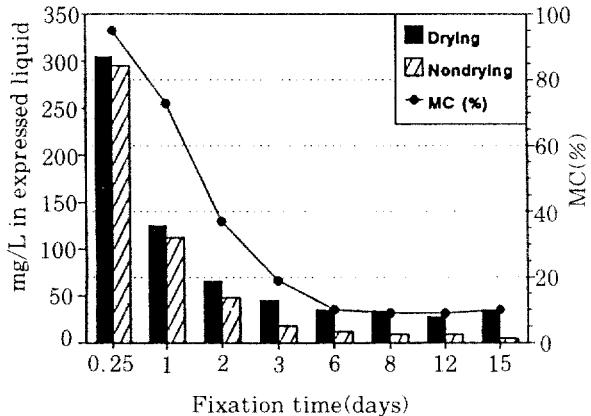


Fig. 2. Effect of moisture content of samples treated with CCA-Type B during drying fixation at 25°C on the reduction of hexavalent chromium.

급량이 많아지기 때문인데, Anderson(1990)은 양생온도 매 10°C 상승시마다 정착속도가 약 1~3배 증가한다고 보고한 바 있다. 이상과 같이 방부제 성분의 정착율이 양생온도에 의해 크게 영향을 받으므로, 온대지방에 위치하고 있는 관계로 외기의 온도가 계절에 따라 큰 변이를 보이는 우리나라(京仁地城의 월 평균온도의 변이: -1°C~23°C)의 경우는 계절에 따른 적정 양생기간에 대한 새로운 기준의 설정이 필요하다고 사료된다. 참고로 CCA 처리재의 양생을 의무화하고 있는 덴마크에서는 여름기간인 4월에서 10월 동안에는 최소 6일의 양생기간을, 그리고 겨울기간인 11월에서 3월 동안에는 최소 14일(5°C 이하인 경우는 제외)의 양생기간을 의무화하고 있음을 밝혀둔다(Sheard, 1991).

Fig. 2는 25°C의 건조 및 비건조 조건에서 양생된 CCA 처리 시편내에서 3가 크롬으로 환원되지 못하고 처리재내에 잔존하는 6가 크롬량과 건조조건에서 양생된 처리시편의 함수율을 감소를 보여준다. 양생 초기에는 건조 조건 양생과 비건조조건 양생 공히 정착속도가 비슷하였으나 양생기간이 경과함에 따라 양자간의 정착속도의 차가 커진다는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 양생장소의 상대습도 또는 처리재의 함수율이 낮을수록 CCA 처리재에서 방부제 성분들의 정착이 늦어진다는 Alexander 등(1993)과 Avramidis와 Ruddick(1989)의 보고와 일치한다. 이렇게 건조조건에서 양생된 처리시편이 비건조 조건에서 양생된 시편에 비해서 정착속도가 느린 이유는 방부제 성분과 세포벽 성분간 정착반응의 反應媒體인 수

분량이 양생기간이 경과되면서 건조에 의해 감소되기 때문이다. 따라서 건조조건에서 양생된 처리시편의 함수율이 纖維飽和点 미만으로 떨어지면서 양자간의 정착속도의 차가 심하게 나타난다는 것은 당연하다고 할 수 있다. Table 2는 양생중인 시편으로부터 압출된 방부제 용액 중의 6가 크롬량이 15ppm 미만으로 되는 양생기간을 양생방법과 양생온도 별로 보여주는데, 두 방부제 공히 비건조조건 양생이 건조조건 양생보다 정착속도가 빠르며, 또한 양생온도가 높을수록 양생기간이 단축됨을 알 수 있다. 현재 국내 방부처리업체는 처리재 양생의 중요성을 인식하면서도 양생용 敷地 확보의 어려움과 처리재 納期日의 촉박 등과 같은 현실적인 어려움 때문에 양생을 기피하거나 완벽한 양생이 되지 않은 처리재를 반출하는 경향이 있는데, 이를 해결하기 위한 방법이 바로 양생기간을 단축시키는 것이다. 양생기간을 단축시키기 위해서는 본 연구의 결과에서 입증되었듯이 현재 업계에서慣行의 사용하는 건조양생 방식을 탈피하여 비건조양생 방식을 택하여야 할 것이다. 본 연구의 결과에 의하면 60°C의 양생온도에서 방부제 유효성분들이 12시간 이내에 처리재내 정착이 완료되기 때문에 加熱에 의한 가속양생 방식을 채택하면 양생기간을 크게 단축시킬 수 있을 뿐 아니라 현재 방부처리업체가 당면한 여러 문제(부지 확보 및 납기일 촉박 등)를 해결할 수 있을 것이다. 그리고 거울철의 온도가 氷點 이하로 내려가면서 자연양생이 거의 불가능한 경우에 처리재의 적절한 양생을 위해서는 가열에 의한 가속양생법의 채택은 필수적이라 하겠다. 여기서 본 연구에서 사용된 처리시편의 치수(2.5×2.5cm 횡단면)가 작기 때문에 본 연구의 결과들을 實大 처리재에도 적용이 가능지에 대한 의구심이 생긴다. 자연양생의 경우는 시편의 치수가 문제가 안되나 가열에 의한 가속양생시는 처리재의 가열속도, 즉 처리재 내부로의 열전달에 소요되는 시간이 시편의 치수가 커지면 느려지기 때문에, 소형시편을 사용하여 평가된 적정 양생기간을 實大 처리재에 적용하는데는 다소 무리가 따를 것이다. 그렇지만 가속양생(비건조조건) 시설을 갖춘 캐나다의 보존처리 공장에서 CCA 처리電柱로부터 生長錐를 사용하여 뽑아낸 길이 12.5mm 木片으로부터 압출된 6가 크롬량을 정량함에 의해 처리전주의 양생 종료시간을 결정한다는 보고(ASTM, 1987)를 참조하면 본 연구에 사용된 소형 시편으로부터 얻어진 가속양생의 결과를 실대 처리재에 적용하는데 있어서 큰 문제는 없으리라 사료된다. 그래도 앞으로 실대 처리재의 양생에 관한 연구가 반드시 실시되어, 본 연구에서 얻어진 결과와의 비교가 필요하다고 본다.

Table 2. Time required for complete fixation of CCA-Type B and CCFZ¹.

Preservative	Drying fixation(°C)			Nondrying fixation(°C)			
	25	15	5	80	60	25	15
CCA	16 ¹	34	47	(6)	(7)	7	20
CCFZ	24	64	77	(7)	(12)	9	27

¹ Units of time is days (hours).

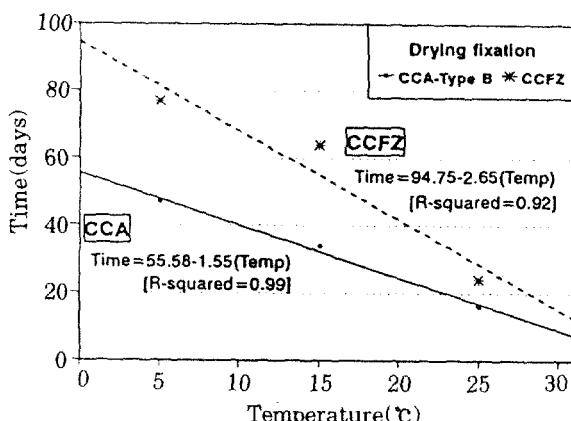


Fig. 3. Relation between temperature and time required to full fixation under drying fixing conditions.

Fig. 3은 건조조건에서 자연양생된 처리시편에서 양생온도와 6가 크롬의 양이 15ppm 이하가 되는 양생기간과의 관계를 보여주는데, 양자간의 상관이 CCA-Type B와 CCFZ의 경우 모두 매우 양호하게 나타나서 현재 우리 방부처리업계에서 행하여지는 건조양생법을 사용하는 경우에 양생시 외기의 평균온도에 따라 적정 양생에 필요한 기간을 Fig. 3에 보여주는 직선회귀식에 의해 예측할 수가 있을 것이다. 그리고 Fig. 4는 비건조조건에서 자연 및 가속양생된 처리시편에서 양생온도와 6가 크롬의 양이 15ppm 이하가 되는 $\ln(\text{양생기간})$ 간의 직선관계를 보여주는데, 원래 양생온도와 양생기간의 관계가 직선관계가 아니라서 양생기간을 $\ln(\text{양생기간})$ 으로 변환하여 (transformation)을 시도한 결과 양자간의 상관이 매우 양호한 직선관계가 되었다. 양자간의 상관이 이 경우에도 CCA-Type B와 CCFZ 공히 매우 양호하게 나타나서, Fig. 4에 보여주는 직선회귀식에 의해 비건조 양생시도 적용된 양생온도에 따른 적정 양생기간을 예측할 수가 있었다.

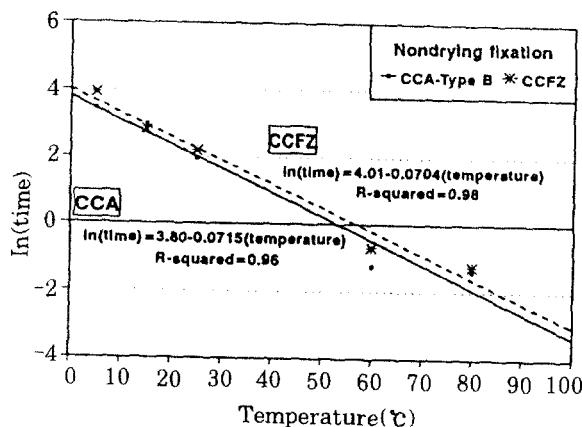


Fig. 4. Relation between temperature and time required full fixation under nondrying fixing conditions.

4. 結論

제반 양생조건에 CCA-Type B와 CCFZ 처리재의 양생에 미치는 영향에 대한 본 연구의 결과로부터 다음과 같은 결론들을 내릴 수 있다.

1. 양생방법에 상관없이 양생온도가 높을수록 방부제 성분들의 정착속도가 증가되었고, 또한 비건조 양생이 건조양생에 비하여 방부제 성분들의 정착속도가 빨랐다.

2. 가열에 의한 가속양생은 자연양생에 비하여 양생 소요기간을 크게 단축할 수가 있었는데, 60°C 온도의 비건조 양생시 CCA-Type B와 CCFZ 처리재 공히 12시간 내에 양생이 완료되었다.

3. 양생방법에 관계없이 양생온도와 양생 소요기간 간의 상관이 매우 우수하여 처리재 양생장소의 대기온도에 의해 적정 양생기간을 예측할 수가 있었다.

参考文献

- Alexander, D.L., T. Ung, and P.A. Cooper. 1993. Effects of temperature and humidity on CCA-C fixation in pine sapwood. In : Chromium-containing waterborne wood preservatives : Fixation and environmental issues. Forest Products Society. Madison. WI.
- Anderson, D.G. 1990. The accelerated fixation of chromated copper preservative treat-

- ed wood. Proceedings of AWPA 86: 129~151
3. ASTM. 1987. Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia, PA. U.S.A.
 4. Avramidis, S. and J. N. R. Ruddick. 1989. Effect of temperature and moisture on CCA fixation. *Holz als Roh-und Werkstoff* 47(8) : 328
 5. Cooper, P. A., D. L. Alexander and Y. T. Ung. 1993. What is chemical fixation?. In : Chromium-containing waterborne wood preservatives: Fixation and environmental issues. Forest Products Society. Madison, WI.
 6. Cooper, P. A. and Y. T. Ung. 1992. Accelerated fixation of CCA-treated poles. *Forest Prod. J.* 42(9) : 27~32
 7. McNamara, W. S. 1989. CCA fixation experiments-Part 1. The International Research Group on Wood Preservation. Document No : IRG/WP/3504
 8. Sheard, L. 1991. A study of the rate of fixation of various chromium-containing preservatives. The International Research Group on Wood Preservation. Document No : IRG/WP/3653