

암모늄염으로 처리된 리기다 소나무의 연소특성 Combustive Characteristics of *Pinus Rigida* Treated with Ammonium Salts

정영진[†] · 진의*

Yeong-Jin Chung[†] · Eui Jin*

강원대학교 소방방재공학과, *강원대학교 소방방재연구센터
(2010. 8. 16. 접수/2010. 10. 8. 채택)

요 약

이 연구에서는 암모늄염을 처리한 리기다 소나무의 연소성을 시험하였다. 실온에서 3종류의 암모늄염 즉, 황산암모늄, 제1인산암모늄, 그리고 제2인산암모늄의 20wt% 수용액에 각각 리기다 소나무를 함침시켜 건조시킨 후 콘칼로리미터(ISO 5660-1)를 이용하여 그의 연소성을 시험하였다. 암모늄염으로 처리한 시험편은 처리하지 않은 시험편에 비하여 그의 연소성을 감소 시켰다. 이것은 연소 억제성이 순수 리기다 소나무 시험편에 처리한 암모늄염 때문에 향상된 것으로 생각된다. 또한 암모늄염으로 처리한 시험편은 처리하지 않은 시험편에 비해 낮은 최대열방출률과 낮은 총방출열량을 나타내었다.

ABSTRACT

This study was performed to test the combustive properties of *Pinus rigida*-based materials by the treatment of ammonium salts. *Pinus rigida* plate was soaked in three 20 wt% ammonium salt solutions such as ammonium sulfate (AMSF), monoammonium phosphate (MAPP), and diammonium phosphate (DAPP), respectively, at the room temperature. After drying specimen treated with chemicals, combustive properties were examined by the cone calorimeter (ISO 5660-1). Comparing with virgin *pinus rigida* plate, specimens treated with the ammonium salts had lower combustive properties and it is supposed that the combustion-retardation properties improved due to the treated ammonium salts in the virgin *Pinus rigida*. Also, the specimens with treated ammonium salts showed both the lower peak heat release rate (PHRR) and lower total heat release (THR) than those of virgin plate.

Key words : Ammonium salts, Combustion properties, Heat release rate (HRR), Total heat released (THR)

1. 서 론

건축물에서 이용하고 있는 내장재로는 가연물질인 목질재료를 많이 사용하고 있고, 건축물 속에서 사용하고 있는 각종 사무용 집기와 가구류 등이 주로 목질재료를 광범위하게 사용되고 있다. 그러나 목재는 다른 건축자재들에 비해 화재 안전적인 측면에서 많은 단점들을 가지고 있는데, 가장 대표적인 것이 화재시 발생하는 대류열과 복사열에 의해 가열되면 연소되기 쉽다는 것이다.^{1,2)} 따라서 목재는 건축재료로 선택하는데 있어 충분한 검토가 필요하다.^{3,4)} 이들 목재의 연소

성에 대한 문제점을 보완하기 위해서는 목재의 화재 안전성을 개선하여야 하며 주로 사용되는 방법이 난연화 처리이다. 목재의 난연화에 대하여 Lee 등은 내화처리 파티클보오드의 내화도에 미치는 약제의 영향을 보고한 바 있으며,⁵⁾ McKnight는 여러 종류의 암모늄계 내화제로 처리한 목재의 흡습성에 관하여 연구하였다.⁶⁾ Draganow와 Winters Jr.는 목질 제품에 대한 내화제로서 붕소와 다른 무기염들의 특성에 관하여 발표하였고,⁷⁾ Goldstein과 Dreher에 의해서 인산 및 dicyandiamide를 혼합한 내화성 수용액이 제조되어 목재를 침적 처리한 후 내수성, 쫓수 안정성, 강도 및 함수율 등에 관하여 연구되었고,⁸⁾ 종래의 암모늄염계 약제에 비하여 흡수율이 30% 정도 감소한다고 보고하였다.

[†] E-mail: yjchung@kangwon.ac.kr

근래에는 난연성 향상을 위해 인화합물계, 질소화합물계, 붕소화합물계 등을 단독 또는 혼합하여 목재 및 목질재료에 주입, 도포, 침지 등의 방법을 이용한다.^{9,10)}

최근 난연제에 대한 관심은 단순히 난연 효과 뿐만 아니라 저유해성, 저발연성, 저부식성, 그리고 내열성을 모두 만족시키는 쪽으로 관심이 모아지고 있으며, 이 같은 이유로 인해 그 동안 주로 사용되어오던 할로겐 계통의 난연제 중 특히 브롬계통의 난연제가 유해성 문제로 인해 규제를 받고 있는 실정이다.^{11,12)}

화재 발생시 목질재료의 안전성은 화재조건에 노출되었을 때의 착화성, 열방출율, 화재의 전파 및 연소가스의 유해성 등으로 평가할 수 있다.¹³⁾ 이들 중 목재의 중요한 성질은 연소하는 동안에 발생하는 열방출률(heat release rate)이다. 열방출률은 화재시에 대상 물질의 잠재 위험성을 나타내기 때문에 중요하다. 그들의 잠재적인 에너지를 비교적 빨리 방출하는 재료들은 에너지 방출속도가 느린 것들보다 더 위험하다. 열방출률을 측정하기 위하여 많은 기술들이 발전되어 왔는데 그 중의 하나가 콘칼로리미터(cone calorimeter)이다.¹⁴⁾ 콘칼로리미터에 의한 열방출률 측정은 대부분의 유기 재료가 연소중에 산소 1kg이 소비되면 약 13.1MJ의 열이 방출되는 산소소비 원리를 바탕으로 하고 있다.¹⁵⁾

본 연구에서는 목재의 효과적인 활용에 대한 화재 위험성을 개선하기 위하여 전술한 방법 중 목질재료의 특성상 난연제를 첨가하는 방법을 택하였고, cone calorimeter(ISO 5660-1)를 이용하여 열방출률 관련 값을 측정하여 비교 하였으며,¹⁶⁾ 또 플래시오버(flash over) 가능성을 예측하였다.

사용된 난연제는 인(P)형태의 제1인산암모늄[monoammonium phosphate, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$], 제2인산암모늄[diammonium phosphate, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$]과 황산암모늄[ammonium sulfate, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$]을 택하여 그들의 효과를 비교하였다. 이들 중 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 는 87°C에서 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 로 분해되며, 145~167°C에서 H_3PO_4 와 NH_3 로 분해된다. 그리고 216°C에서 H_3PO_4 은 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 과 H_2O 로 분해되며, 지속적으로 온도가 높아감에 따라 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 은 HPO_3 과 H_2O 로 분해되며, HPO_3 은 마지막 생성물 P_2O_5 와 H_2O 로 된다.¹⁷⁾ 또 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 는 250°C에서 분해하기 시작하여 NH_3 를 방출하면서 NH_4HSO_4 로 되며, 이어서 NH_4HSO_4 은 320°C 이상에서 NH_3 , SO_2 , H_2O 로 분해된다.¹⁸⁾

2. 실 험

2.1 재료

본 연구에 사용된 시험편은 리기다 소나무로서 경기

도 용인소재 지역 농가에서 직접 얻었다. 이들 시험편은 베어 놓은 후 3.5yr 동안 자연건조 시켰다. 화학적 첨가제로서 ammonium sulfate, monoammonium phosphate, diammonium phosphate는 Samchun Pure Chemical Co., LTD에서 특급시약을 구입하여 정제 없이 그대로 사용하였다.

2.2 암모늄염 처리 방법

20wt% 암모늄염 수용액에 시험편을 상온에서 24h 동안 한 면을 함침 시키고 난 뒤 뒤집어서 다른 면을 24h 동안 함침 시켰다. 이를 꺼내어 24h 동안 상온에서 자연건조 시킨 후, 오븐에서 55°C, 23h 동안 건조시켜 측정 시험편으로 하였다. 난연제의 농도는 모든 시험편에 대하여 20wt%로 일정하게 조정하였다. 공시험편은 같은 목재를 증류수에 침지시킨 후 위와 같은 방법으로 건조시켜 비교 데이터로 이용하였다.

2.3 콘칼로리미터 시험

연소특성 시험은 ISO 5660-1의 방법에 의해 dual cone calorimeter(Fire Testing Technology)를 이용하여 열유속(heat flux) 50kW/m² 조건에서 수행 하였다.¹⁶⁾ 사용한 시험편의 크기는 100mm × 100mm × 10mm(± 2mm)의 규격으로 제작하였으며, 시험조건은 습도 50%, 온도 23°C 조건을 유지하였다. 시험편은 단열재인 저밀도 유리섬유를 이용하여 높이를 조절하였으며, 시편 홀더의 열손실을 감소시키기 위하여 전도도가 낮은 고밀도 세라믹판 재료로 절연시켰다. 시편홀더는 수평방향으로 위치시켰다. 시편의 체적밀도는 시험하기 전에 부피와 무게를 측정하여 계산하였다.

설정된 외부 열유속에 노출된 시편이 착화되어 연소될 때의 열방출율은 연소 생성물 흐름속의 산소 농도와 유속으로부터 유도된 산소 소비량을 측정하여 평가하였다. 연소시험은 지속적인 불꽃 연소가 시작된 때부터 30min 경과 후에 종료하였으며, 추가로 2min간의 데이터 수집시간을 부여하였다.

본 연구에서 선정된 시험편은 콘칼로리미터에 수평으로 설치하고 외부 점화장치를 부착한 상태로 50kW/m² 외부 열유속에 수십분 동안 노출시켜 착화되는 시간과 착화된 시료로부터 열방출률 및 연기 관련 값을 구하였다.

2.4 함수율 측정

함수율은 일정량의 시료를 105°C의 건조기에서 장시간 건조시키면서 시료의 중량을 4h 간격으로 더 이상 중량변화가 없을 때까지 측정하고 다음 식을 이용

Table 1. Chemical Contents of *Pinus rigida* Plates Treated with 20 wt% Ammonium Salt Solutions

Samples (<i>Pinus rigida</i>)	Chemical Content (g)
Untreated	-
Ammonium Sulfate [(NH ₄) ₂ SO ₄]	1.21
Monoammonium Phosphate [NH ₄ H ₂ PO ₄]	1.21
Diammonium Phosphate [(NH ₄) ₂ HPO ₄]	3.74

하여 계산하였다.¹⁹⁾

$$MC(\%) = \frac{W_m - W_d}{W_d} \times 100 \quad (1)$$

W_m: 함수율을 구하고자하는 시험편의 중량

W_d: 건조시킨 후의 절대건조 중량

자연 건조된 리기다 소나무의 함수율은 10.2wt%였으며, 암모늄염 처리후의 리기다 소나무 시험편의 암모늄염 함침량은 Table 1에 나타난 바와 같이 (NH₄)₂SO₄, NH₄H₂PO₄, (NH₄)₂HPO₄에 대하여 각각 1.21g, 1.21g, 3.74g으로 나타났다.

3. 결과 및 고찰

3.1 콘칼로리미터 시험

3.1.1 열방출율 및 착화 특성

목재가 연소될 때의 에너지 방출 속도, 연기생성, 가스 독성은 목재의 종류, 밀도, 수분함량, 열침투성 및 열적특성 등에 따라 결정된다.²⁰⁻²²⁾ 시험하는 동안에 측정되는 주 연소특성은 열방출률이다. 그것은 시료 표 면적당 발생한 순간적인 열량의 크기이며, 재료의 연소 위험성을 가장 잘 나타낼 수가 있는 요소이다. 열방출률이 낮은 건축재료를 사용할 경우 화재발생시 연소억제 효과를 기대할 수 있다. 따라서 연소모델링을 위한 중요한 측정값이다.^{23,24)} 가연물과 관련하여 연소특성의 이해를 돕는 다른 중요한 성질은 착화시간(time to ignition, TTI) 과 질량감소율(mass loss rate, MLR)이다. Table 2, 3은 측정된 시험편들의 연소성질을 나타내었다.

Figure 1에서 보여주는 바와 같이 암모늄염을 처리하지 않은 리기다 소나무 시험편의 HRR 커브는 1차 봉우리가 비교적 높게 나타났고, 또한 2차 봉우리가 가장 높게 나타났다. 암모늄염 처리 시험편의 HRR 커브는 암모늄염의 종류에 따라 값의 차이는 있지만 처리하지 않은 리기다 소나무 시험편에서 나타난 1차 HRR 커브가 사라졌으며, HRR 커브에서 보이는 봉우리의

Table 2. Combustive Properties of *Pinus rigida* Plates Treated with Ammonium Salt Solutions (Part 1)

Samples (<i>Pinus rigida</i>)	TTI (s)	MLR _{mean} (g/s)	HRR _{mean} (kW/m ²)	PHRR (kW/m ²)
Untreated	15	0.038	66.83	217.18
t-AMSF	13	0.035	61.95	189.59
t-MAPP	11	0.033	58.97	188.43
t-DAPP	28	0.032	47.22	144.34

t, treated; AMSF, ammonium sulfate; MAPP, monoammonium phosphate; DAPP, diammonium phosphate; TTI, time to ignition; MLR, mass loss rate; HRR, heat release rate; PHRR, peak heat release rate

Table 3. Combustive Properties of *Pinus rigida* Plates Treated with Ammonium Salt Solutions (Part 2)

Samples (<i>Pinus rigida</i>)	PHRR Time (s)	THR (MJ/m ²)	EHC _{mean} (MJ/kg)	TOC (g)
Untreated	290	70.8	15.3	47.2
t-AMSF	297	72.8	15.5	48.1
t-MAPP	262	69.4	15.6	46.5
t-DAPP	320	54.9	12.9	37.2

EHC, effective heat of combustion; THR, Total heat release; TOC, total oxygen consumption

모양은 비슷한 경향성을 가지는 것으로 나타났다. 이것은 암모늄염 처리 시험편의 숯생성에 의한 연소억제 효과에 의해 질량감소율이 낮아지는 것으로 설명될 수 있다.^{25,26)} 즉, 50kW/m²의 외부 열원에서 시험한 수종의 단위 면적당 평균열방출률(mean heat release rate per unit area, HRR_{mean})은 처리하지 않은 시험편에 대하여 66.83kW/m²로 나타났으며, ammonium sulfate, monoammonium phosphate로 처리된 시험편에 대하여 HRR 값들은 근소한 차이를 나타냈으며 뚜렷한 효과를 설명하기 어려우나, diammonium phosphate로 처리한 시험편은 47.22kW/m²으로서 처리하지 않은 시험편보다 낮게 나타났다. 그리고 단위면적당 최대열방출률(peak heat release rate per unit area, HRR_{peak})은 ammonium sulfate, monoammonium phosphate, diammonium phosphate로 처리한 시험편에 대하여 각각 189.59kW/m²(297s), 188.43kW/m²(262s), 144.34kW/m²(320s)으로 나타났다. 이것은 처리하지 않은 시험편의 HRR_{peak}, 217.18kW/m²(290s)와 비교하여 HRR_{peak}가 낮게 측정되었다.

시험편의 표면에 대한 외부 열유속과 화염으로부터의 열유속은 시험편의 열방출률이 최대가 되도록 빨리

다다르게 한 다음, 열분해 전단이 시편의 안쪽으로 이동함에 따라 숯층이 점진적으로 생성된다. 이 숯층은 외부 열속에 노출된 표면과 열분해 전단 사이에 증가되는 열적 저항을 형성한다. 결과적으로 열방출률이 지속적으로 감소되는 것으로 본 시험결과와 일치한다.²⁵⁾ 또한 HRR_{peak} 값에 도달되는 시간은 예측하기 어려우나 diammonium phosphate로 처리된 시험편은 처리하지 않은 시험편(290s)에 비하여 가장 지연된 320s로 나타났다. 이것은 특히 diammonium phosphate의 열분해 시에 HPO_3 의 생성에 의한 숯불표면에 유리(glass)상의 피막을 이루어 공기중의 산소(O_2) 차단효과로 설명되어 질 수 있다.¹⁷⁾ 또한 monoammonium phosphate로 처리한 시험편도 전술한 바와 같이 유사한 효과를 기대하였으나 효과적이지 못하였다. 그 것은 Table 1에 나타낸 바와 같이 그 자체의 친수성이 비교적 낮으므로 인하여 목재 시험편속으로 약제의 흡수율이 낮은 것으로 설명될 수 있다.²⁷⁾ 그리고 ammonium sulfate로 처리한 경우에는 열분해 시 생성되는 NH_3 , SO_2 , H_2O 가 인형태의 약제에 비하여 난연성질의 향상에 크게 기여하지 못하는 것으로 판단된다.¹⁸⁾ HRR은 질량감소율(mass loss rate, MLR)과 유효연소열(effective heat of combustion, EHC)의 함수이며, 다음과 같은 식으로 설명되어진다.²⁵⁾

$$\dot{Q}(HRR) = m \cdot \Delta h_c \quad (2)$$

여기에서 \dot{Q} (kW) = 열방출율; m (kg/s) = 질량감소율; Δh_c (kJ/kg) = 유효연소열로 표시된다. 질량감소율은 화재거동에 대하여 추가적인 정보를 준다.²⁸⁾ Table 2에 나타낸 바와 같이 리기다 소나무에 ammonium sulfate, monoammonium phosphate, diammonium phosphate가 처리된 시험편에서 평균 MLR_{mean} 은 각각 0.035g/s, 0.033g/s, 0.032g/s로서 처리하지 않은 시험편(0.038g/s)에 비하여 낮았다. 이것은 전술한 HRR의 경우와 같이 암모늄염 처리 시험편의 숯생성에 의한 연소억제 효과에 의해 질량감소율이 낮아지는 것으로 설명될 수 있다.^{25,26)}

유효연소열은 질량감소율과 함께 물질의 화재거동에 추가적인 정보를 제공해 주기 위하여 사용될 수 있다. 유효연소열은 한 가지의 분해형태를 갖는 균일한 시편의 연소시간 동안의 상수로서 이론적인 순연소열의 값보다 적다.²⁹⁾ 한 가지 이상의 분해형태를 갖는 재료나 복합재료 또는 비균일한 재료의 유효연소열은 반드시 일정하지는 않다. Table 3에 나타낸 바와 같이 암모늄염 수용액에 함침 처리한 시험편이나 처리하지 않은 시험편($EHC_{mean} = 15.3MJ/kg$)이나 특별한 차별성이 없으나, diammonium phosphate를 처리한 시험편은 12.9MJ/

kg으로서 전술한 바와 같이 HPO_3 의 생성에 의한 숯불 표면에 유리(glass)상의 피막을 이루어 공기중의 산소(O_2) 차단효과로 그의 연소억제 효과가 우수함을 나타내었다.¹⁷⁾

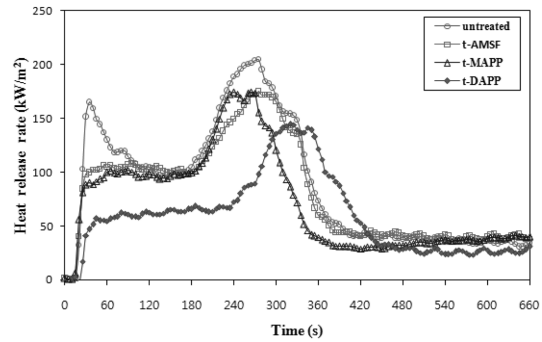


Figure 1. Heat release rate curves of *Pinus rigida* Plates treated with ammonium salt solutions at 50 kW/m² external heat flux.

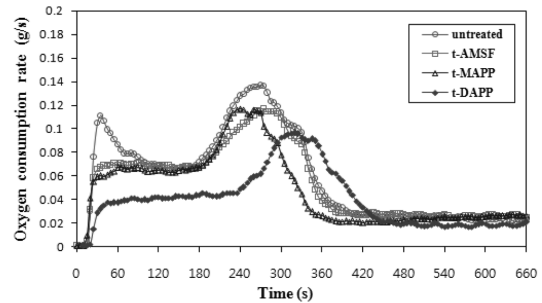


Figure 2. Oxygen consumption rate curves of *Pinus rigida* Plates treated with ammonium salt solutions at 50 kW/m² external heat flux.

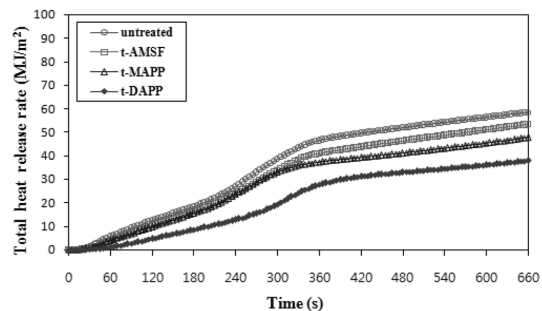


Figure 3. Total heat released curves of *Pinus rigida* Plates treated with ammonium salt solutions at 50 kW/m² external heat flux.

총산소소비량(total oxygen consumption: TOC)은 가연성 물질의 연소반응 속도를 예측할 수 있는데, 시험편에 ammonium sulfate, monoammonium phosphate를 처리한 경우, TOC 값이 각각 48.1g, 46.5g으로서 처리하지 않은 시험편의 TOC의 값(47.2g)과 구별하기 어려우나, diammonium phosphate를 처리한 시험편은 37.2g의 낮은 값으로서 나타났다. 이것은 식(2)에 의하여 설명되어질 수 있다. HRR은 질량감소율에 비례한다. 즉, 질량감소율이 낮아지는 것은 연소반응이 지연되는 것으로서 전술한 HRR의 경우와 마찬가지로 시험편의 표면에 생성된 숯위에 유리상의 피막이 형성되어 연소조건이 불리하기 때문으로 판단된다.¹⁷⁾

총방출열량(total heat released, THR)은 각 실험에서 실험재료의 연소로 인해 방출된 열량으로서 시료 표면 적당 시간에 대한 함수로 표현되는 열방출을 주어진 시간을 적분하여 계산하였다. Table 3 및 Figure 3에 나타난 바와 같이 ammonium sulfate, monoammonium phosphate를 처리한 경우, THR 값이 각각 72.8MJ/m², 69.4MJ/m²으로서 처리하지 않은 시험편의 THR의 값(70.8MJ/m²)과 차별화가 되지 않으나, diammonium phosphate를 처리한 시험편은 54.9MJ/kg의 낮은 값으로서 전술한 HRR의 경우와 유사한 경향성을 가진다.

연소 착화시간은 시험편의 열원에 의한 노출로부터 지속적인 불꽃연소의 시작전 까지를 나타내며, 각각 암모늄염 처리에 대하여 Table 2에 나타내었다. ammonium sulfate, monoammonium phosphate를 처리한 경우, TTI 값이 각각 13s, 11s로서 처리하지 않은 공시험편의 TTI의 값(15S)보다 짧은 시간으로 측정되었다. 이것은 시험편의 연소 시 리기다 소나무의 휘발성 성분인 다량의 테르핀류 방출이 일부 암모늄염류와의 상승 작용으로 인하여 착화시간이 짧아지는 것으로 판단된다.³⁰⁾ 이와 유사한 예는 내화처리 파티클보오드의 내화도에 미치는 약제의 영향에 대하여 보고된 바 있다.⁵⁾ 그러나 diammonium phosphate를 처리한 시험편은 TTI 값이 28s로서 연소억제 효과가 양호한 것으로 보인다.

Figure 4에 시험편의 연소 종료 후 탄화된 형태로서 4종류 시험편의 잔여물 사진을 나타내었다. 처리하지 않은 공시험편은(a)의 연소 후 겉보기 잔여물은 누런 색깔의 잔여물로서 심하게 연소되었다. ammonium sulfate로 처리된 시험편(b)은 상당한 양의 열은 회색으로 나타났다. monoammonium phosphate로 처리된 시험편(c)은 열은 회색 및 검은색으로 혼재되었다. 그러나 diammonium phosphate로 처리된 시험편(d)은 곱게 정리된 검은색의 표면을 나타내었으며 표면적의 훼손이 가장 적었다. 이것은 diammonium phosphate로 처

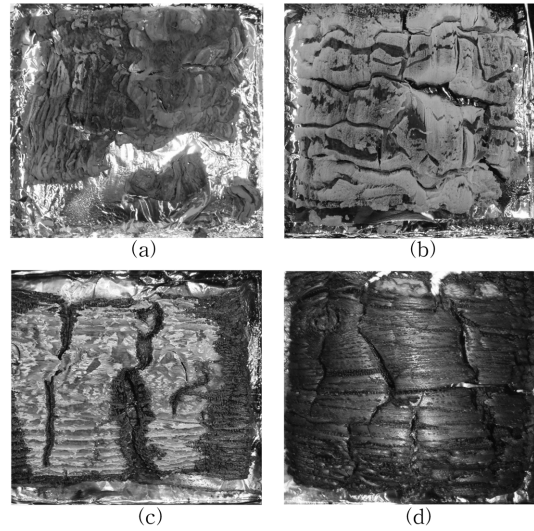


Figure 4. Residues after combustion of *Pinus rigida* Plates treated with ammonium salt solutions. (a) untreated; (b) t-ammonium sulfate; (c) t-monoammonium phosphate; (d) t-diammonium phosphate.

리할 경우 양호한 연소억제 효과로 많은 양의 숯이 발생한 것으로 판단된다.¹⁷⁾

3.2 플래시오버 가능성 예측

플래시오버는 시료의 전표면이 갑작스럽게 연소된 상태를 말하며, 플래시오버의 가능성 예측은 재료의 화재위험 특성 평가의 중요한 지표이다. Petrella는 콘칼로리미터 실험에 의해 측정된 TTI와 PHRR 및 THR 데이터를 이용하여 재료의 플래시오버 가능성을 예측하기 위해 다음 식을 제안하였다.³¹⁾

$$x = PHRR/TTI[kW/m^2 \cdot sec] \tag{3}$$

$$y = THR[MJ/m^2] \tag{4}$$

여기서, PHRR[kW/m²], TTI[sec], THR[MJ/m²]

계산된 분류 기준은 아래와 같다.

- x = 0.11.0: low(L)
- = 1.010: intermediate(I)
- = 10100: high(H)
- y = 0.11.0: very low(VL)
- = 1.010: low(L)
- = 10100: intermediate(I)
- = 1001000: high(H)

Table 4. Flashover Possibility of *Pinus rigida* Plates Treated with Ammonium Salt Solutions

Samples (<i>Pinus rigida</i>)	TTI (sec)	PHRR (kW/m ²)	FOP (x)	THR (MJ/m ²) (y)	Classification	
					x	y
Untreated	15	217.18	14.4	70.8	H	I
t-AMSF	13	189.59	14.5	72.8	H	I
t-MAPP	11	188.43	17.1	69.4	H	I
t-DAPP	28	144.34	5.1	54.9	I	I

TTI, Time to ignition; PHRR, peak heat release rate; FOP, Flashover propensity; THR, total heat release.

본 연구에서는 각 재료별 착화시간, 최대열방출률 및 총방출열량 값들을 이용하여 플래시오버 가능성을 예측하여 Table 4에 나타내었다. Petrella의 제안식에 따라 각 실험재료의 플래시오버 가능성을 분석해 보면 50kW/m²의 복사열 조건에서 암모늄염을 처리하지 않은 공시험편의 경우 x가 높은 등급을(H), y가 중간 정도(I)의 플래시오버 가능성을 나타냈다. diammonium phosphate를 처리한 시험편은 x, y가 각각 중간정도 등급(I)을 나타내었다. 따라서 diammonium phosphate로 처리한 시험편이 비교적 양호한 연소억제 기능으로 플래시오버 가능성이 비교적 낮은 것으로 예측되었다.¹⁷⁾ 그러나 ammonium sulfate, monoammonium phosphate로 처리한 시험편의 경우 전술한 처리하지 않은 시험편과 같은 등급 수준을 나타내었으나, 실제 Figure 4(a)의 무처리한 시험편은 심하게 연소된 표면을 보여 주므로, 플래시오버 가능성 예측을 현재와 같이 단순히 등급으로 예측하기에는 부족한 점이 있다고 판단된다.

4. 결 론

3종의 암모늄염으로 함침 처리한 리기다 소나무 시험편의 연소특성에 관한 실험을 ISO 5660-1 표준에 따른 콘칼로리미터를 이용하여 수행하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 최대열방출률은 ammonium sulfate, monoammonium phosphate, diammonium phosphate로 처리한 시험편에 대하여 각각 189.59kW/m², 188.43kW/m², 144.34kW/m²으로 나타났다. 이것은 처리하지 않은 시험편의 HRR_{peak}, 217.18kW/m²와 비교하여 HRR_{peak}가 작은 값으로서 암모늄염의 숯 생성으로 인한 연소억제 효과가 우수하게 나타남을 알 수 있다.

2) Diammonium phosphate로 리기다 소나무에 처리한 경우 총방출열량이 54.9MJ/m²으로서 암모늄염을 처리하지 않은 공시험편(70.8MJ/m²)보다 낮게 나타났다. 이것은 전술한 바와 같이 diammonium phosphate의 열

분해 시에 HPO₃의 생성에 의한 숯표면에 유리상의 피막을 이루어 공기중의 산소 차단으로 연소억제 효과가 우수한 것으로 판된다.

3) Diammonium phosphate로 리기다 소나무에 처리한 경우 착화시간이 28s로서 암모늄염을 처리하지 않은 공시험편(15s)보다 길게 나타났다. 이것은 전술한 연소억제 효과와 같은 이유로 설명된다.

4) 본 연구를 통하여 HRR 값은 MLR과 EHC와의 곱에 대하여 비례관계가 있음을 확인하였다.

5) Petrella의 화재위험성평가 예측에 따라 dimonoammonium phosphate로 처리한 시험편이 다른 화학약제로 처리한 시험편보다 화재위험성 억제효과가 양호한 것으로 나타났다.

참고문헌

1. E. Baysal, M. Altinok, M. Colak, S.K. Ozaki and H. Toker, "Fire Resistance of Douglas fir (*Pseudotsuga menziesii*) Treated with Borates and Natural Extractives", Bioresour. Technol., Vol.98, pp.1101-1105(2007).
2. O. Grexa, "Falme Retardant Treated Plyood", Polym. Degrad. Stab., Vol.64, pp.529-533(1999).
3. 건축법 제43조 시행령 제61조, "건축물의 내부마감재료"(2004).
4. 소방기본법 제12조 시행령 제20조, "방염대상물품 및 방염성능기준"(2005).
5. P.W. Lee and J.H. Kwon, "Effects of the Treated Chemicals on Fire Retardancy of Fire Retardant Treated Particleboards", Mogjae-Gonghak, Vol.11, No.5, pp.16-22(1983).
6. T.S. Mcknight, "The Hygroscopicity of Wood Treated with Fire-retarding Compounds", Fore. Prod. Res. Branch, Dep. of Forestry, Canada. Report No.190 (1962).
7. S.M. Draganov and F.T. Winters, Jr. "An Evaluation of Borates and other Inorganic Salts as Fire Retardants for Wood Products", Fore. Prod. J., Vol.15, No.12,

- pp.463-467(1965).
8. I.S. Goldstein and W.A. Dreher, "A. Non-hygroscopic Fire Retardant Treatment for Wood", *Fro. Prod. J.*, Vol.11, No.5, pp.235-237(1961).
 9. R. Kozlowski and M. Hewig, "1st Int Conf. Progress in Flame Retardancy and Flammability Testing", Poznan, Poland, Institute of Natural Fibres(1995).
 10. R. Stevens, S.E. Daan, R. Bezemer and A. Kranenbarg, "The Structure-activity Relationship of Retardant Phosphorus Compounds in Wood", *Polym. Degrad. Stab.*, Vol.91, pp.832-841(2006).
 11. M.L. Hardy, "Regulatory Status and Environmental Properties of Brominated Flame Retardants Undergoing Risk Assessment in the EU: DBDPO, OBDPO, PeBDPO and HBCD", *Polym. Degrad. Stab.*, Vol.64, pp.545-555(1999).
 12. Y. Tanaka, "Epoxy Resin Chemistry and Technology", Marcel Dekker, New York(1988).
 13. M.M. Hirschler, "Fire Hazard and Toxic Potency of the Smoke from Burning Materias", *Advances in Combustion Toxicology*, Vol.2, pp.229-247(1990).
 14. V. Babrauskas, "New Technology to Reduce Fire Losses and Costs", eds. S.J. Grayson, D.A. Smith, Elsevier Applied Science Publisher, London, UK (1986).
 15. M.M. Hirschler, "Thermal Decomposition and Chemical Composition", 239, *American Chemical Society Symposium Series 797*(2001).
 16. ISO 5660-1, "Reaction-to-Fire Tests - Heat Release, Smoke Production and Mass Loss Rate - Part 1: Heat Release Rate (Cone Calorimeter Method)", Geneva(2002).
 17. O. Grexa, E. Horvathova, O. Besinova and P. Lehocky, "Flame Retardant Treated Plywood", *Polym. Degrad. Stab.*, 64, pp.529-533(1999).
 18. K. Tonsuaadu, M. Borissova, V. Bender and J. Pelt, "Thermal Reactions in Synthetic Apattie-ammonium Sulfate Mixture", *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 179, pp.2395-2407 (2004).
 19. W.T. Simpso, "Drying and Control of Moisture Content and Dimensional Changes", Chap. 12, pp.1-21, *Wood Handbook-Wood as an Engineering Material*, Forest Product Laboratory U.S.D.A., Forest Service Madison, Wisconsin, U.S.A.(1987).
 20. M.J. Spearpoint, "Predicting the Ignition and Burning Rate of Wood in the Cone Calorimeter using an Intergral Model", pp.30-46. NIST GCR 99-775, U.S.A.(1999).
 21. F.M. Pearce, Y.P. Khanna and D. Raucher, "Thermal Analysis in Polymer Flammability", Chap. 8, *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Academic Press, New York, U.S.A.(1981).
 22. J.D. DeHaan, "Kirks's Fire Investigation", pp.84-112. fifth edition, Prentice Hall.(2002).
 23. V. Babrauskas, "Development of Cone Calorimeter-A Bench-scale Heat Release Rate Apparatus Based on Oxygen Consumption", *Fire and Materials*, Vol.8, No.2, pp.81-95(1984). doi: 1002/fam.810080206.
 24. V. Babrauskas and S.J. Grayson, "Heat Release in Fires", pp. 644, E & FN Spon (Chapman and Hall), London, UK(1992).
 25. V. Babrauskas, "Heat Release Rate", Section 3, *The SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*, Fourth ed., National Fire Protection Association, Massachusetts, U.S.A.(2008).
 26. M. Windholz, "The Merck Index of Chemicals, Drugs, and Biologicals", Tenth edition, Merck & CO., Inc. N.J., U.S.A.(1983).
 27. M. Delichatsios, B. Paroz and A. Bhargava, "Flammability Properties for Charring Materials", *Fire Safety Journal*, Vol.38, pp.219-228(2003).
 28. M.J. Spearpoint and G.J. Quintiere, "Predicting the Burning of Wood Using an Integral Model", *Combustion and Flame*, Vol.123, pp.308-324(2000).
 29. J.G. Quintire, "Principles of Fire Behavior", Chap. 5, Cengage Learning, Delmar, U.S.A.(1998).
 30. M. Risholm-Sundman, M. Lundgren, E. Vestin and P. Herder, "Emissions of Acetic Acid and other Volatile Organic Compounds from Different Species of Solid Wood", *Holz als Rohund Werkstoff*, Vol.56, No.2, pp.125-129(1998).
 31. R.V. Petrella, "The Assesment of Full-scale Fire Hazards from Cone Calorimeter Data", *J. of Fire Sciences*, Vol.12, pp.14-43(1994).