

博士學位 請求論文

팽윤성 점토광물을 함유하는
석조문화재의 강화메커니즘 연구

慶州大學校 大學院

文化財學科

李 相 珍

2009年 6月

팽윤성 점토광물을 함유하는
석조문화재의 강화메커니즘 연구

指導教授 都 珍 英

이 論文을 博士學位 論文으로 提出함

2009年 6月

慶州大學校 大學院

文化財學科

李相珍

李相珍의 博士學位論文을 認准함

委 員 長_____인

審査委員_____인

審査委員_____인

審査委員_____인

審査委員_____인

慶州大學校 大學院

2009年 6月

- 목 차 -

목차	i
표 차례	iii
그림 차례	v
 I. 서론	 1
1. 연구 배경	1
2. 연구 목적	2
 II. 이론적 배경	 5
1. 점토와 점토광물	5
2. 석조문화재	20
3. 강화제	27
 III. 연구 대상과 방법	 34
1. 연구 대상	34
1) 풍화변질된 응회암질 암석	34
2) 풍화변질된 세일계 암석	36
3) 강화제	38
2. 연구 방법	42
1) 에틸실리케이트계 강화제의 졸-겔 반응 연구	42
2) 점토광물을 함유하는 암석의 강화메커니즘 연구	43
3) 점토광물의 강화메커니즘 연구	44
 IV. 연구 결과와 고찰	 49

1. 에틸실리케이트계 강화제의 졸-겔 반응 메커니즘	49
2. 점토광물을 함유하는 암석의 강화메커니즘 연구	54
1) 점토광물을 함유하는 응회암질 암석의 강화메커니즘 연구	54
2) 점토광물을 함유하는 셰일계 암석의 강화메커니즘 연구	81
3. 점토광물의 강화메커니즘 연구	97
1) 점토광물과 강화제 반응 연구	97
2) 점토광물과 팽윤저지제 반응 연구	101
 V. 결론	 108
 <참고문헌>	 112
 <Abstract>	 117

- 표 차례 -

표 1. 학문 분야에 따른 점토광물의 학술적 정의	6
표 2. 석재 강화제와 강화처리 연구	28
표 3. 에틸실리케이트계 강화제의 종류와 특성	39
표 4. 강화제와 팽윤저지제 반응의 실험 조건	48
표 5. Large Pore시료의 강화제 처리 전과 후의 공극율과 밀도 비교	56
표 6. Medium Pore시료의 강화제 처리 전과 후의 공극율과 밀도 비교 ..	57
표 7. Small Pore시료의 강화제 처리 전과 후의 공극율과 밀도 비교	57
표 8. Large Pore시료의 강화제별 총물흡수율 비교	61
표 9. Medium Pore시료의 강화제별 총물흡수율 비교	61
표 10. Small Pore시료의 강화제별 총물흡수율 비교	62
표 11. Large Pore시료의 강화제별 모세관물흡수계수 비교	64
표 12. Medium Pore시료의 강화제별 모세관물흡수계수 비교	64
표 13. Small Pore시료의 강화제별 모세관물흡수계수 비교	65
표 14. Large Pore 시료의 강화제 처리 전과 후의 마모시험 무게손실량	67
표 15. Large Pore 시료의 강화제 처리 전과 후의 색도 비교	69
표 16. Medium Pore 시료의 강화제 처리 전과 후의 색도 비교	70
표 17. Small Pore 시료의 강화제 처리 전과 후의 색도 비교	70
표 18. 강화제 처리 후 강화제별 겔 형성을	72
표 19. 강화제 처리 전·후 밀도와 공극율의 변화	83
표 20. 강화처리 전·후 총물흡수율의 변화	86
표 21. 강화처리 전 암석시료 측면의 모세관물흡수량	87
표 22. 강화처리 후 암석시료 측면의 모세관물흡수량	88
표 23. 강화제별 암석시료 표면의 모세관물흡수량	88
표 24. 강화제별 암석시료 표면의 모세관물흡수계수	89

표 25. 강화처리 전·후 색도 변화	92
표 26. 스멕타이트와 강화제 반응 후 층간 저면간격(d_{001})의 변화량	99
표 27. 강화제와 팽윤저지제 처리 후 적색 세일의 팽윤 정도 비교	102
표 28. 팽윤저지제와 강화제 처리 방법에 따른 팽윤 정도 비교	105

- 그림 차례 -

그림 1. 점토광물의 일반적인 구조	9
그림 2. Si-O 단위 사면체(a)와 사면체가 6각 환(環)형으로 결합되어 만든 사면체판(b)의 모식도	9
그림 3. Al-O 단위 팔면체 (a)와 팔면체가 능(稜)을 공유히면서 결합하여 만든 팔면체판 (b)의 모식도	10
그림 4. 점토광물의 형성과정	11
그림 5. 다양한 종류의 점토광물	11
그림 6. 카올리나이트 결정의 단위구조 모식도	12
그림 7. 카올리나이트의 층상결합구조 모식도	13
그림 8. 몬모릴로라이트 결정의 단위구조 모식도	14
그림 9. 몬모릴로라이트의 층상결합구조 모식도	14
그림 10. 팽윤성을 나타내는 점토광물의 모식도	15
그림 11. 응회암의 강화 처리 전과 후 강도 비교	18
그림 12. 수분의 건조과정에서 발생하는 암석 표면의 응력 모식도	19
그림 13. 석조문화재 암석의 풍화 상태	21
그림 14. 강화제 처리 전, 후의 이상적인 강도 변화	29
그림 15. 강화제의 강화막 형성 모식도	30
그림 16. 에틸실리케이트 강화제의 비정질 실리카 생성 반응	32
그림 17. 연구에 사용한 응회암질 노두 암석	35
그림 18. 공극율에 따라 분류한 암석 시료	35
그림 19. 층리가 발달한 세일계 암석의 사진	36
그림 20. 공룡발자국화석지 세일계 암석	37
그림 21. 세일계 암석시료와 표면 모습	37
그림 22. 복합아민계 di-aminobutane di-hydrochloride의 화학구조식	46
그림 23. 암석 내 팽윤저지제의 역할 모식도	47

그림 24. 강화제와 팽윤저지제의 사진	48
그림 25. 에틸실리케이트 강화제의 졸(a)-겔(b) 변형	50
그림 26. 에틸실리케이트계 강화제 겔의 결정상 분석 결과(XRD)	51
그림 27. 에틸실리케이트계 강화제 겔의 결정상 분석 결과(TEM)	51
그림 28. 2주간의 강화제 반응 후 생성된 겔의 표면 미세구조	53
그림 29. 에틸실리케이트계 강화제의 TGA/DTA 분석 결과	53
그림 30. 응회암질 암석의 XRD 분석 결과	54
그림 31. 강화제 처리 전과 후 암석의 밀도 변화	58
그림 32. 강화제 처리 전과 후 암석의 공극율 비교	59
그림 33. 강화제 처리 전과 후 암석시료의 총물흡수율 비교	62
그림 34. 강화제 처리 후 암석 시료의 공극율과 총물흡수율의 관계	63
그림 35. 강화제 처리 후 암석의 모세관물흡수도	65
그림 36. Large Pore 시료의 강화제 처리 전과 후의 마모시험 무게손실량	67
그림 37. Large Pore 시료의 강화제 처리 전과 후의 마모손실량	68
그림 38. 강화제 처리 전과 후 암석의 $L^*a^*b^*$ 색차 값 비교	71
그림 39. 강화제 처리 후 강화제별 겔 형성율	72
그림 40. Unil Sandsteinfestiger OH 1:1로 처리한 암석시료의 미세구조	74
그림 41. Unil Sandsteinfestiger OH로 처리한 암석시료의 미세구조	75
그림 42. Unil Sandsteinfestiger OH 100으로 처리한 암석시료의 미세구조	77
그림 43. Unil Sandsteinfestiger H로 처리한 암석시료의 미세구조	78
그림 44. 에틸실리케이트 강화제의 암석 강화메커니즘	80
그림 45. 에틸실리케이트 강화제의 암석 강화 모식도	80
그림 46. 적색 셰일 암석의 XRD 분석 결과	81
그림 47. 강화제별 처리 전과 후 암석의 밀도 변화	83

그림 48. 강화제별 처리 전과 후 암석의 공극율 변화	84
그림 49. 강화제별 암석의 공극율 감소율	84
그림 50. 강화 전과 후 암석의 총물흡수율 변화	86
그림 51. 강화처리 후 강화제별 모세관물흡수도	90
그림 52. 강화 처리 전과 후 암석의 색상 변화	91
그림 53. 강화제 처리 전과 후 L* a* b* 색차 값	92
그림 54. 강화 전과 후의 암석 사진	94
그림 55. 처리 전 암석 표면 사진	95
그림 56. 강화처리 전 암석의 미세구조	95
그림 57. 강화처리 후 암석의 미세구조	96
그림 58. 강화제 처리 후 XRD 분석 결과	98
그림 59. 스멕타이트와 강화제의 반응 후 저면간격(d_{001})의 변화	99
그림 60. 강화 후 세일계 암석의 미세구조	100
그림 61. 규조토질 암석의 강화처리 후 사진	101
그림 62. 적색 세일의 강화제와 팽윤저지제 처리 후 XRD peak 비교	102
그림 63. 적색 세일의 층간 간격 변화량(Δd_{001}) 비교	103
그림 64. 적색 세일의 팽윤저지제와 강화제 처리 방법에 따른 XRD peak 비교	104
그림 65. 팽윤저지제와 OH 100 처리 후 Δd_{001} 비교	105
그림 66. 팽윤저지제와 KSE 300E 처리 후 Δd_{001} 비교	106
그림 67. 암석 내 팽윤저지제의 작용 모식도	107

I. 서 론

1. 연구 배경

문화재는 그 재질과 유형, 그리고 종류에 있어서 매우 방대하며, 특히 야외에 있는 석조문화재는 풍화(weathering)에 의해 손상(損傷)이 극심한 채로 방치되고 있다. 이와 같이 손상되어 있는 문화재는 역사적·예술적·학술적 가치를 상실하게 되는 결과를 초래하게 되므로, 현대의 과학적 지식과 기술을 문화재에 응용하여 문화재의 제작연대와 고대의 제작기법을 밝혀냄과 동시에 원형을 복원(restoration)함으로써 문화재를 영구적으로 보존·관리하여야 한다.

국내의 보존과학(conservation science) 연구는 1968년 과학기술처의 『문화재의 과학적 보존에 관한 연구』부터 시작되었다.¹⁾ 내용은 유물의 부식(腐蝕) 안정화 및 표면 강화처리(consolidation)에 대한 외국의 예를 중심으로 소개가 되었으며, 이를 기초로 하여 백제의 무녕왕릉을 비롯하여 신라의 천마총, 황남대총, 그리고 신안 앞바다에서 발견된 침몰선 등에서 출토된 유물에 대해 실질적인 보존처리가 실시되었다. 1970년대 이후로 실시된 유적발굴조사와 함께 수많은 유물들이 출토되면서 문화재의 보존이 큰 문제로 대두되었다. 따라서 국립박물관과 국립문화재연구소 등에서 보존처리실을 설치하고 이곳을 중심으로 많은 보존처리가 진행되었다. 그러나 현재까지 국내의 보존처리 방법론 및 보존처리재료의 적용은 대부분 외국의 보존처리 사례 및 문헌을 통해 그대로 사용하고 있는 실정이다.

야외에 노출되어 있는 석조문화재의 경우 풍화와 부식에 의해 매우 약해져 있는 상태이므로 풍화와 부식 속도를 지연시키고 강도를 증진시키기 위해 강화처리제를 사용하고 있지만, 석조문화재를 구성하고 있는 암석의 재질과 종류에 관계없이 대부분 국외에서 개발되어 사용하고 있는 것을 국내

1) 과학기술처, *문화재의 과학적 보존에 관한 연구*, 1968.

에 그대로 적용하고 있다. 그로 인해 최근 보존처리 현장에서는 강화처리제의 적용 후 유물의 색상변화, 광택형성, 그리고 이질감 등 여러 가지 문제점이 대두되어 문화재로서의 가치를 유지하지 못하는 사례가 발생하여 강화처리제에 대한 검증과 문화재 재질에 따른 적용 효과에 대한 연구가 절실하게 요구되고 있다.²⁾

문화재 보존은 문화재에 대한 풍부한 이해를 바탕으로 자연과학적인 방법을 적용하여야 한다. 그러나 현재까지 국내의 문화재 보존과학분야는 고대의 제작기법과 제작연대를 밝히는데 중점을 두었으며, 자연과학적인 분석 장비와 분석 방법을 활용하여 문화재의 재질 분석에 집중하는 경향을 나타내었다. 또한 보존처리 현장에서 종사하는 보존처리 전문가들의 경우에는 대부분 경험적인 내용을 바탕으로 보존처리재료를 적용하고 있으므로 문화재 재질에 따른 보존처리재료의 적용 메커니즘(mechanism)과 그 효과에 대한 이해가 부족하다. 따라서 효과적인 문화재 보존처리를 위해서는 문화재 재질과 종류에 따른 보존처리재료에 대한 연구가 반드시 필요하다.

2. 연구 목적

현재까지 국내 문화재 보존과학 분야에 있어서 문화재의 강화처리에 대한 연구내용은 과학적 분석기기를 활용하여 고대 유물의 성분 분석과 더불어 제작기법 연구, 그리고 연대측정 등에 국한되어 진행되어 왔으며, 실제 보존처리에 있어서는 외국의 사례와 문헌에 기초한 강화처리제를 유물의 재질에 따른 실험적인 연구 결과 없이 단지 경험에 의하여 적용하고 있는 실정이다. 문화재 보존과학의 연구논문 발표 내용 또한 각각의 유물에 대한 재질 분석, 풍화상태 또는 부식상태와 같은 유물의 훼손 현황 조사, 그리고 기술적인 보존처리 과정에 대한 것이 대부분이다.

최근 보존처리 현장에서 종사하는 보존처리 전문가들의 강화처리제에 대

2) 국립문화재연구소, 복원기술 및 재료안정성평가 학술용역보고서, 2006.

한 재질별 유물 강화 메커니즘이나 강화처리 후 발현되는 강화 효과의 검증 결과에 대한 요구가 커지고 있지만, 이에 대한 보존과학자들의 자연과학적인 기초 연구가 활발하게 진행되지 못하고 있는 실정이다. 국외의 경우에는 자연과학적인 관점과 인문학적 관점의 융합에 의한 복합학문으로써 보존과학에 대한 연구가 진행되고 있다. 특히, 유럽이나 일본의 경우에는 첨단과학 기술의 바탕 하에 강화처리제를 개발하여 상용화 하고 있으며, 국내의 보존처리 현장에서도 이를 수입하여 사용하고 있다. 그러나 이와 같이 상업화되어 있거나, 사용하고 있는 강화처리제는 개발 국가의 문화재 또는 특정한 재질³⁾에 적합한 용도로 제작된 것이므로, 사계절이 뚜렷하고 온도와 습도 차이가 현저한 자연환경에 노출되어 있는 국내 문화재의 경우에는 국외에서 개발된 강화처리제를 검증 없이 적용하는 것은 한계가 있다.

문화재에 대한 강화처리는 부식 또는 풍화에 의해 약해지고 손상된 문화재 재료의 손상 속도를 지연시키고 강도 증진 효과와 같은 내구성(耐久性)을 부여하기 위한 보존처리의 한 과정으로서, 유물의 표면과 내부에 코팅막(coating film)을 형성하여 빗물이나 대기오염 물질과 같은 외부의 부식 또는 풍화 요인으로부터 유물을 보호하는 수단이다. 그러나 강화처리과정에서 검증이 없는 잘못된 보존처리는 유물의 손상 속도를 오히려 가속화하게 되는 결과를 초래하게 되는 매우 중요한 공정임에도 불구하고 현재까지는 국내의 보존과학분야에서 유물의 재질에 따른 강화처리제의 강화 메커니즘과 강화 효과에 대한 학문적 검증이 수행되지 못하였다.

따라서 문화재 보존과학의 한 분야로서 유물의 재질에 따른 강화처리제의 적용 연구는 보존처리 기술을 이론적으로 체계화할 수 있는 학문적 기반을 마련하는데 있어서 반드시 필요하다. 또한 이와 같은 연구는 유물과 강화처리제의 계면(interface)에서 일어나는 현상을 실험과 첨단과학기기를 이용하여 연구 분석함으로써 문화재 보존과학의 한 분야로써 뿐 아니라 자

3) 예: 대리석 석조문화재용 강화제(유럽), 철기유물용 강화제, 그리고 토기용 강화제 등

연과학과의 복합학문으로서의 매우 중요한 역할을 담당할 수 있다.

문화재 중에서 특히, 야외 환경에 노출되어 풍화에 의해 변질된 석조문화재는 암석의 종류와는 관계없이 공통적으로 팽윤성(膨潤性, swelling) 점토광물(粘土鑛物, clay mineral)을 함유하고 있다. 국외에서는 팽윤성 점토광물이 석유 또는 수맥 탐사를 위한 시추 공사(borehole), 토목건축에서의 터널 공사(tunneling)와 기초공사 과정에서 작업 시 사용되는 물의 영향으로 점토광물의 부피변화가 발생하는 등의 작업안전성에 영향을 미치는 문제점을 안고 있으며, 또한 석조 건축물의 경우에도 표면에서 풍화에 의하여 암석의 구성광물이 상전이(phase transition)되면서 생성되는 팽윤성 점토광물에 의하여 암석을 구성하고 있는 광물 입자 간에 내부 응력(internal stress)이 형성되어 석재에 손상을 입힌다는 것이 밝혀지고 있다.⁴⁾

이와 같이 점토광물을 함유하는 석조문화재는 자연환경에서 접촉하는 수분의 건조(drying)와 습윤(wetting) 과정에서 팽창(expansion)과 수축(shrinkage)을 반복함으로써 석재 내부에 응력이 형성되어 2차적인 풍화를 겪게 된다.⁵⁾ 따라서 점토광물을 함유하는 문화재의 강화처리 시에는 강화제의 적용으로 인해 점토광물이 결정구조(crystalline structure)에 변형을 일으켜 오히려 암석에 손상을 야기할 수 있기 때문에 점토광물의 팽윤성과 결정구조의 특징 파악이 필수적으로 선행되어야 한다.⁶⁾

본 연구에서는 보존처리 현장에서 석조문화재의 강화처리 시에 활용할 수 있는 기초 데이터를 제공하기 위하여 풍화변질된 응회암(凝灰巖, tuff)과 셰일계(shale) 암석과 같이 풍화작용의 산물(産物)인 점토광물을 함유하는 석조문화재를 대상으로 강화처리제의 적용 메커니즘과 강화 효과를 구명하고자 하였다.

4) Oort, Eric V., "On the Physical and Chemical Stability of Shales", *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Vol. 38, pp. 213-235, 2003.

5) Inmaculada, Gonzalez J. and Scherer, George W., "Effect of Swelling Inhibitors on the Swelling and Stress Relaxation of Clay Bearing Stones", *Environmental Geology*, Vol. 46, pp. 364-377, 2004.

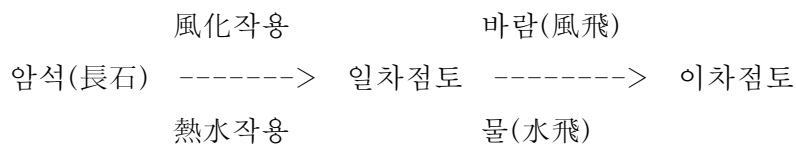
6) 국립문화재연구소, 감은사지삼층석탑(서탑) 강화처리제 선정 및 신석제작용 석재연구, pp. 143-178, 2006.

II. 이론적 배경

1. 점토와 점토광물

점토(粘土, clay)는 수분을 함유하면 가소성(可塑性, plasticity)을 나타내고, 건조하면 강성(強性)을 나타내며 적당한 온도로 소성(燒成, firing)하면 소결(燒結, sintering)하는 천연상의 미립자(微粒子, fine particles)의 집합체이다.⁷⁾

암석의 분해로 생성된 점토광물은 바람과 물의 작용에 의하여 자연적인 수비(水飛) 또는 풍비(風飛)의 분리과정을 거치게 되므로 비중(比重, specific gravity)과 입자크기가 다른 물질들이 따로 퇴적하게 된다. 점토광물이 퇴적될 때, 풍화작용을 받은 곳이나 그 근처에 남아 있는 것을 일차점토(一次粘土, primary clay) 또는 잔류점토(殘留粘土, residual clay)라고 하고, 자연적인 수비와 풍비 과정을 거쳐서 분리되어 입자가 작은 점토가 퇴적하여 생성된 점토를 이차점토(二次粘土, secondary clay) 또는 퇴적점토(堆積粘土, sedimentary clay)라고 부른다.



점토는 일상용어로 흔히 사용되고 있을 뿐만 아니라 지질학, 토양학 및 토목공학분야에서도 흔히 사용되는 학술용어 가운데 하나이다. 그러나 각 분야에서 사용되는 점토의 개념 정의는 서로 조금씩 다르다<표 1>.

이와 같이 학문분야 간에 적용하는 입자의 크기는 서로 조금씩 차이가 있지만, 그 기준은 구성 물질이 아닌 입자의 크기이다. 점토는 흔히 층상

7) 이종근, 무기재료원료공학, pp. 58-62, 반도출판사, 1996.

(層狀) 규산염광물(silicate mineral)을 함유하지만, 가소성 또는 건조나 소성 시에 굳어지는 성질과 관계가 있는 다른 물질을 함유한다.

표 1. 학문 분야에 따른 점토의 학술적 정의

분 야	학술적 정의 ⁸⁾
지질학 (퇴적학)	<ul style="list-style-type: none"> - 4μm 이하의 입도를 갖는 암석과 광물의 파편 또는 쇄설성(碎屑性) 입자 - 물을 적당량 함유할 때, 가소성을 갖는 주로 세립의 광물로 구성된 자연산 물질로서 건조 또는 소성 시 단단하게 굳어지는 물질
토양학	- 2 μ m 이하의 입도를 갖는 암석이나 광물의 입자
토목공학	<ul style="list-style-type: none"> - 75μm 이하의 크기를 갖는 입자로 구성된 가소성을 갖는 물질 - 5μm 이하의 크기를 갖는 입자로 구성된 가소성을 갖는 물질

일반적으로 점토는 흙(토양)과 혼용되기도 하는데, 토양은 암석의 풍화산물인 크기가 서로 다른 입자들의 집합체이며, 유기물이 섞이게 되고 식물을 지지할 뿐만 아니라 양분을 공급하는 자연체로서 환경요인의 변화에 의하여 그 성질과 상태가 변할 수 있는 것으로 정의된다. 이와 같은 토양의 정의에서 알 수 있듯이 점토는 토양의 주요한 구성 물질일 뿐만 아니라 수분 등의 흡착모체(吸着母體)로서 중요한 역할을 하지만, 토양은 반드시 점토로만 구성되는 것이 아니고 역(礫), 모래, 실트(silt) 또는 점토의 집합체로 이루어진다는 점에서 확실하게 구분되어야 한다.

점토광물 또한 점토와는 뚜렷하게 구분되어야 하는 것으로서, 점토는 구성 물질의 종류에 관계없이 입자의 크기만을 고려하는데 반하여, 점토광물

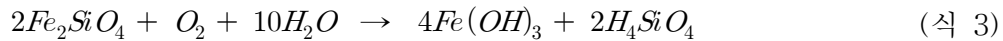
8) 문희수, 점토광물학, (주)민음사, pp. 1-4, 1996.

은 광물의 결정구조(結晶構造, crystalline structure)에 바탕을 둔 분류로서 일반적으로 세립질(細粒質)이고 경도가 낮으며 층상구조를 갖는 규산염광물들을 지칭하는 용어이다. 그러나 현재는 점토광물을 반드시 층상규산염광물로 제한하지 않을 뿐만 아니라, 입자 크기로도 제한하지 않고 점토가 갖는 물리적 성질, 즉 가소성을 갖고 건조와 소성 시에 굳어지는 층상규산염광물 이외의 다른 광물도 점토광물에 포함되도록 그 정의가 확대되었다.

점토광물은 지질학적 작용(geological process)의 순환과정(cycle)을 통하여 생성과 소멸을 반복한다. 지질학적 순환과정 중 점토광물의 형성에 직접적인 영향을 미치는 것은 풍화작용으로서, 지표면에서는 풍화작용에 의해 암석으로부터 분리된 물질은 대부분 규산염광물이며 풍화작용의 과정에서 광물학적인 상전이(相轉移, phase transition)를 통하여 점토광물이 형성된다.

자연계에서는 물리적, 화학적, 그리고 생물학적 풍화작용에 의하여 점토광물이 생성될 수 있다. 물리적 풍화작용은 암석을 구성하는 조암광물의 화학적인 변화 없이 물리적인 파쇄(破碎)에 의해 입자크기가 작아져서 입자의 표면적(surface area)이 증가되는 현상으로서 압력 변화, 온도 변화, 염류의 작용, 그리고 생물의 작용 등이 원인으로 작용한다. 화학적 풍화작용은 공기 중의 수분, 빗물, 그리고 지하수에 포함된 용존 물질(산소, 질소, 이산화탄소, 유기산 등)과 암석 간의 화학반응에 기인하는 것으로서, 이 과정에서 나타나는 화학반응은 아래의 화학반응식과 같이 용해(dissolution, 식 1), 가수분해(hydrolysis, 식 2), 산화(oxidation, 식 3), 수화(hydration), 이온교환(ion exchange), 그리고 킬레이션(chelation) 등을 들 수 있다. 그리고 생물학적 풍화작용은 식물 또는 미생물에 의한 유기적 작용으로서 물리적/화학적 풍화를 가속화시키는 역할을 한다.⁹⁾

9) 국립문화재연구소, 감은사지삼층석탑(서탑) 강화처리제 선정 및 신석제작용 석재연구, pp. 143-178, 2006.



이상과 같은 자연계의 풍화작용에 의해 암석으로부터 생성되는 점토광물의 양과 종류는 여러 가지 요인, 즉 모암(母巖)의 종류와 암석학적 특성, 퇴적물을 운반하는 메커니즘과 매체, 운반에 소요되는 시간과 경로, 그리고 퇴적분지의 환경과 그 지역의 기후 조건 등에 의하여 각기 달라진다. 또한 점토광물은 원암의 종류와 그것의 분해(分解, decomposition)와 변성(變性, metamorphism) 과정에 따라서 조성광물이 달라지기 때문에 광물조성 상으로나 화학조성 상으로나 매우 다양하다.

일반적으로 점토광물의 결정구조는 아래 <그림 1>의 카올리나이트(kaolinite)의 주사전자현미경(SEM) 사진과 같이 판상(sheet)의 격자(lattice) 구조를 가지고 있으며, 두 개의 기본 단위구조(unit structure) 즉 Si-O로 결합된 사면체(tetrahedral) 판상<그림 2>과 Al-O의 결합으로 된 팔면체(octahedral) 판상<그림 3>이 층상으로 결합하여 층상형 규산염광물을 형성하게 된다.¹⁰⁾

10) 문희수, 점토광물학, (주)민음사, pp. 52-82, 1996.

Mitchell, James K. and Kenichi Soga, *Fundamentals of Soil Behavior*, 3rd Ed., John Wiley & Sons, Inc., pp. 35-81, 2005.

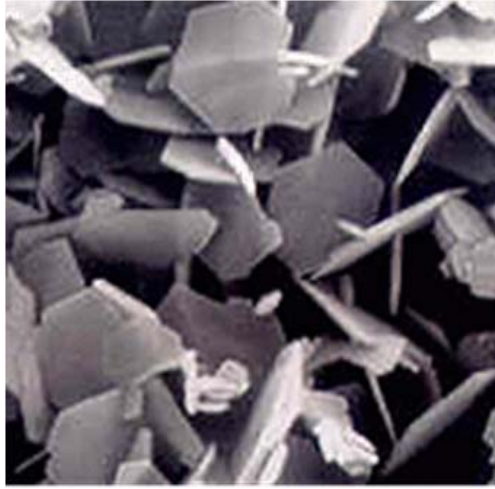


그림 1. 점토광물의 일반적인 구조.
(카올리나이트의 SEM 사진)

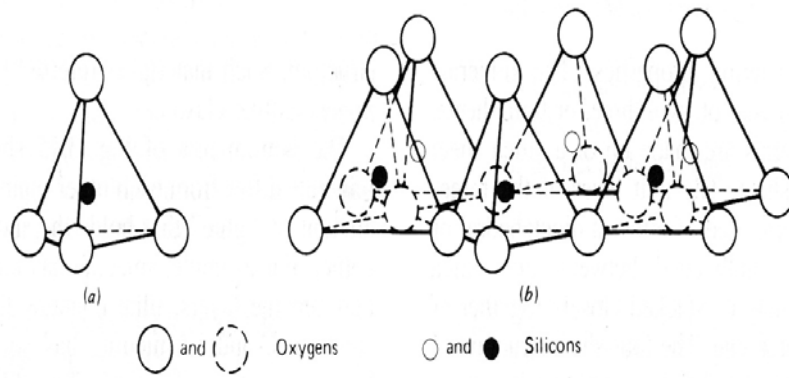


그림 2. Si-O 단위 사면체(a)와 사면체가 6각 환형(環形)으로 결합되어 만든 사면체판(b)의 모식도.
(James and Soga, 2005 : p. 53)

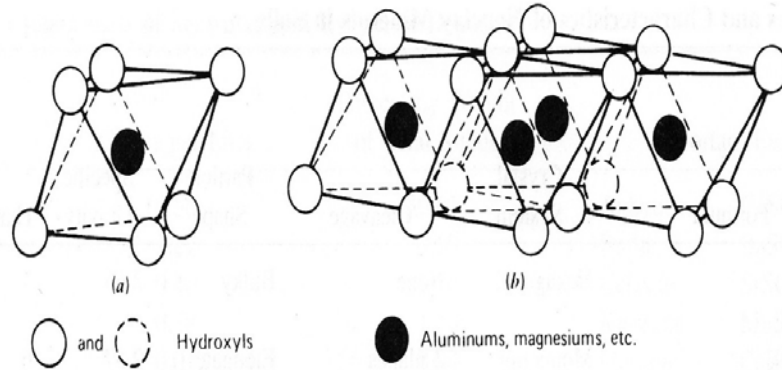


그림 3. Al-O 단위 팔면체(a)와 팔면체가 능(稜)을 공유하면서 결합하여 만든 팔면체판(b)의 모식도.

(James and Soga, 2005 : p. 54)

토양에서 일반적으로 발견되는 점토광물들은 단사정계(monoclinic) 또는 삼사정계(triclinic)에 속하는 층상형 규산염광물로서 실리카(silica, SiO_2)와 알루미나(alumina, Al_2O_3)가 주성분이지만, 풍화과정에서 부성분으로서 층과 층 사이에 Fe_2O_3 , FeO , MgO , CaO , Na_2O , 및 K_2O 등이 들어가 층간물질의 종류와 함량에 따라 여러 가지 서로 다른 점토광물을 형성하고 함수광물(含水鑛物)로서 결정 구조 내에 수분을 함유하고 있다.¹¹⁾<그림 4> 이와 같이 형성된 점토광물은 층상구조의 형태에 따라 2층(1:1형) 구조 또는 3층(2:1형) 구조인 것도 있다. 2층 구조를 가지는 점토광물은 카올리나이트이고, 3층 구조를 가지는 점토광물은 스멕타이트(smectite), 몬모릴로나이트(montmorillonite), 그리고 일라이트(illite) 등이다.<그림 5>

11) Sparks, Donald L., *Environmental Soil Chemistry, 2nd Ed.*, Elsevier Science, p. 53, 2003.

Grimshaw, R. W., *The Chemistry and Physics of Clays and Other Ceramic Materials, 4th Ed.*, Wiley-Interscience, pp. 97-175, 1971.

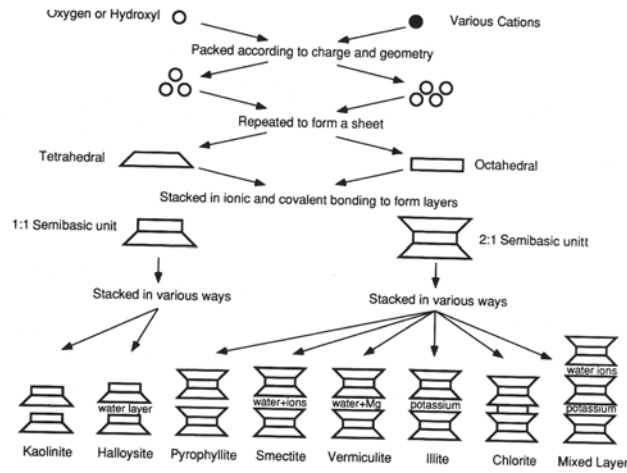


그림 4. 점토광물의 형성과정.
(James and Soga, 2005 : p. 55)

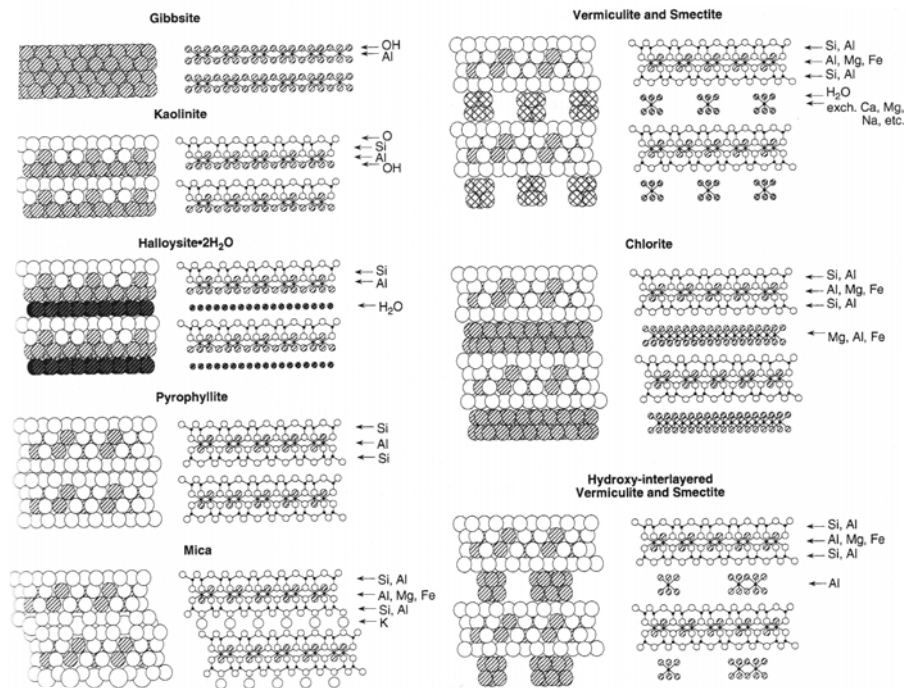


그림 5. 다양한 종류의 점토광물.
(Sparks, 2003 : p. 53)

카올리나이트는 실리카 사면체 판의 정점산소(頂点酸素) 위에 알루미늄 팔면체 판의 수산기(OH⁻)를 치밀하게 겹친 형태이고, 팔면체 판의 양이온(cation)은 2개의 산소와 4개의 (OH) 이온으로 둘러싸이게 된다. 이 사면체 판과 팔면체 판이 한 쌍(雙)으로 이루어진 층상체(層狀體)가 1:1 층으로서 이 구조를 1:1 형이라 하고, 이때에 이웃하는 1:1 층 사이에 층간역(層間域)이 있어서 이것을 포함하는 층상체가 카올리나이트의 단위구조이다.¹²⁾
<그림 6>

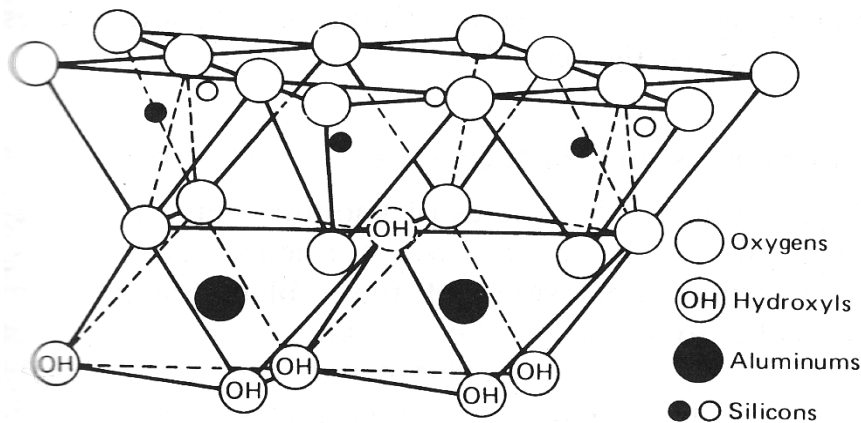


그림 6. 카올리나이트 결정의 단위구조 모식도.
(James and Soga, 2005 : p. 57)

층간(inter-layer)에는 물질을 함유하는 경우도 있고 함유하지 않는 경우도 있는데, 카올리나이트는 층간의 공간 내에서 수소가 가교(架橋)역할을 하여 반 델 발스 인력(van der waals attraction forces)으로 단위구조 층이 겹쳐져 있다.¹³⁾<그림 7>

12) 문희수, 점토광물학, (주)민음사, pp. 52-82, 1996.

13) Sparks, Donald L., *Environmental Soil Chemistry, 2nd Ed.*, Elsevier Science, p. 143, 2003.

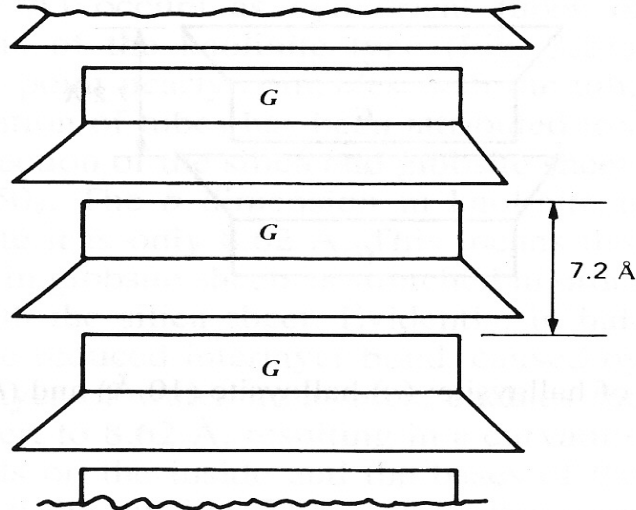


그림 7. 카올리나이트의 층상결합구조 모식도.
(James and Soga, 2005 : p. 57)

스멕타이트 그룹의 점토광물인 몬모릴로나이트의 경우에는 실리카 사면체 판은 산소의 육각형 배치부분이 두 층위가 된다.<그림 8>¹⁴⁾ 하나는 연결에 관여하지 않는 정점산소의 배열면(配列面) 내에 있고, 다른 것은 Si-사면체 판을 연결하는 저변(底邊)산소로 이루어지는 산소 면에 있다. 전자의 중심에 (OH) 이온이 위치한다. 그림과 같이 사면체 판 두 개를 서로 정점끼리 맞대게 하여 치밀하게 겹치면 4개의 정점산소와 정점산소 면에 있는 2개의 (OH) 즉 6개의 음이온(anion)으로 둘러싸인 위치에 Al^{3+} 이온이 자리한다. Al^{3+} 이온을 중심으로 하여 보면 6개의 음이온으로 정팔면체의 배위체로 둘러싸여 있기 때문에 팔면체 판이 이루어진다. 이와 같이 2개의 사면체 판 사이에 팔면체 판으로 이루어진 층상체가 2:1 층이다. 이것이 반복하여 겹칠 때 이웃하는 2:1 층 사이에 층간 공간이 생기고 이 위치에 물과 양이온이 공존(共存)하고 있다.<그림 9>

14) Mitchell, James K. and Kenichi Soga, *Fundamentals of Soil Behavior*, 3rd Ed., John Wiley & Sons, Inc., pp. 58-61, 2005.

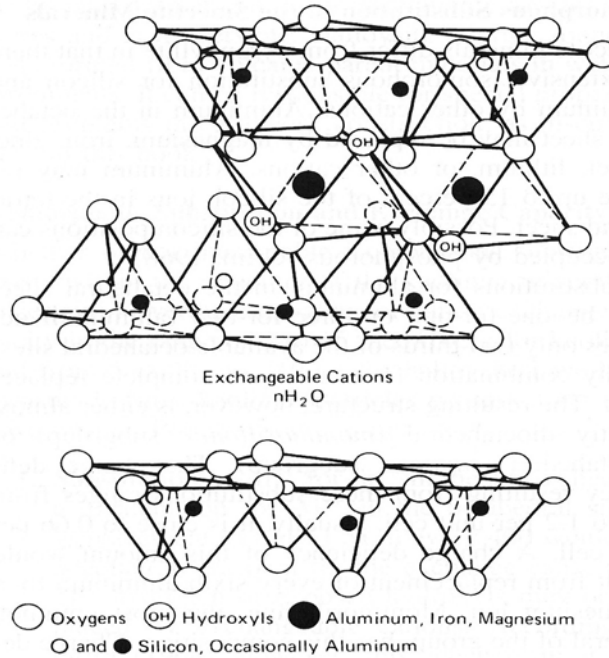


그림 8. 몬모릴로라이트 결정의 단위구조 모식도.
(James and Soga, 2005 : p. 60)

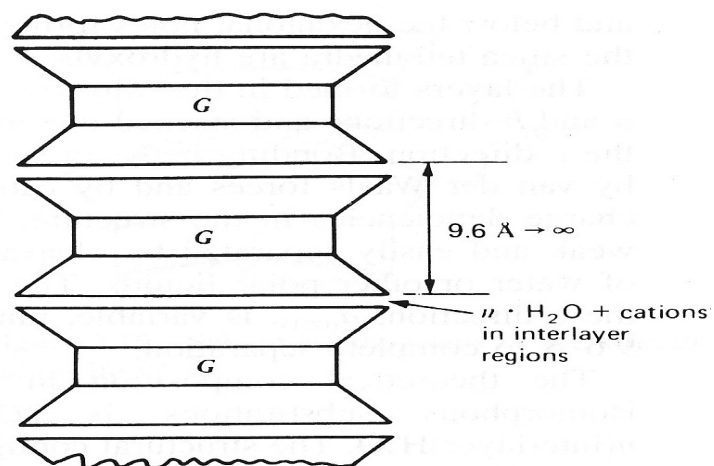


그림 9. 몬모릴로라이트의 층상결합구조 모식도.
(James and Soga, 2005 : p. 60)

점토광물의 층간에 흡착되는 물 분자의 함량은 엑스선회절분석(X-ray diffraction analysis)을 통해 층간 간격(d_{001})의 측정으로 가능하며, 층간 양이온의 수화작용과 관계가 있다. 물 분자의 수화과정에서 점토광물의 결정 격자가 팽창되고, 그로 인해 층간의 결합력이 약한 스멕타이트(smectite)형 점토광물의 부피 팽창이 유발되는데 이와 같은 성질을 팽윤성(膨潤性, swelling property)이라고 한다.<그림 10>¹⁵⁾

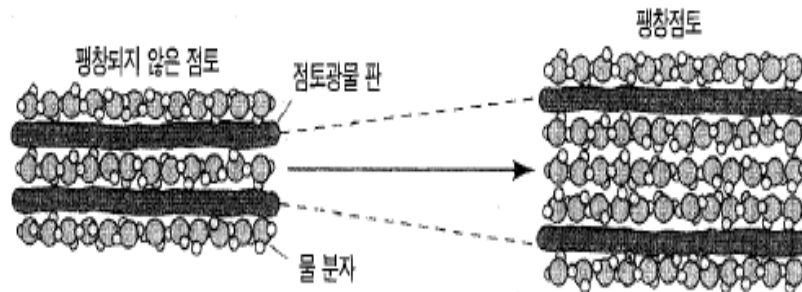


그림 10. 팽윤성을 나타내는 점토광물의 모식도.

스멕타이트를 비롯한 점토광물의 팽윤성은 층 전하(電荷, electric charge)가 비교적 작은 데서 기인한다. 이들이 팽창한다는 것은 층간의 결합력이 약하다는 것을 나타내는데, 이러한 이유는 스멕타이트의 층간에 존재하는 양이온의 결합력이 2 : 1층 형을 단단히 결합시킬 정도로 결합력이 크지 못할뿐더러 물과의 친수성(親水性, hydrophilicity) 때문에 쉽게 팽창하는 것이다. 이는 층 전하가 이보다 적은 납석이나 활석은 전혀 팽창하지 않는다는 것으로서 층간 양이온 팽창의 역할을 설명하는 증거가 된다. 스멕타이트 광물의 팽창성은 물이 존재할 때 층간 양이온의 전하와 이온 크기의 함수가 된다. 1930년대에 이미 여러 학자들(Nagelschmidt, 1936¹⁶⁾ ;

15) 문희수, 점토광물학, (주)민음사, pp. 166-178, 1996.

Mitchell, James K. and Kenichi Soga, *Fundamentals of Soil Behavior*, 3rd Ed., John Wiley & Sons, Inc., pp. 102-104, 2005.

Bradley 등, 1937¹⁷⁾ ; Schultz, 1969¹⁸⁾)은 물의 양과 상대습도에 따라 d(001)이 연속적으로 변화되는 사실을 밝혔다. 이들은 H-몬모릴로나이트는 물분자를 층상으로 한 층, 두 층, 그리고 세 층의 층간에 흡착시킬 수 있으나 다른 층간 양이온으로 포화시켰을 때는 연속적으로 변화되지 않는다는 것을 지적하였다. 그 결과 층간 양이온의 종류에 따라 변화양상이 서로 다른 것이 확인되었다. Moore와 Hower(1986)¹⁹⁾는 Na-스멕타이트의 함수량 증가에 따른 저면간격의 변화가 연속적이지만 직선적 변화는 아님을 증명했다. 즉 상대습도가 0에서 100%까지 증가할 때 Na-스멕타이트의 두께는 9.6, ~12.4, ~15.2, ~18Å으로 불연속적 변화를 보인다. 물 한 층의 두께는 2.8Å에 해당된다. 연속되는 두 수화물은 물의 질서 있는 배열을 통해 평형을 이루기 때문에 규칙적인 d(001)의 값을 갖게 된다.

팽윤성 점토광물은 수분의 건조와 습윤의 사이클(cycle)을 거치는 과정에서 암석을 손상시키는 응력이 형성되어 슬레이킹(slaking)²⁰⁾과 같은 석재의 풍화를 야기할 수 있다. 점토광물의 팽윤성은 결정 내부의 팽윤(intracrystalline swelling)과 삼투현상에 의한 팽윤(osmotic swelling)의 두 가지 형태로 구분된다.²¹⁾

두 가지 형태의 팽윤 현상은 모두 점토광물이 함유하는 물과의 반응성에서 기인하게 된다. 점토광물에 함유되어지는 물은 흡착수(吸着水), 층간수

16) Nagelschmidt, G., "The Structure of Montmorillonite", *Zeitschrift für Kristallographie*, **Vol. 93**, pp. 481-487, 1936.

17) Bradley, W. F., Grim, R. E. and Clark, G. F. "A Study of the Behavior of Montmorillonite on Wetting", *Zeitschrift für Kristallographie*, **Vol. 97**, pp. 260-270, 1937.

18) Schultz, L. G. "Lithium and Potassium Absorption Dehydroxylation Temperature and Structural Water Content of Aluminous Smectites", *Clays and clay minerals*, **Vol. 17**, pp. 115-149, 1969.

19) Moore, D. M. and Hower, J., "Ordered Interstratification of Dehydrated and Hydrated Na-smectite", *Clays and Clay Minerals*, **Vol. 34**, pp. 243, 1986.

20) Mitchell, James K. and Kenichi Soga, *Fundamentals of Soil Behavior*, 3rd Ed., John Wiley & Sons, Inc., pp. 243, 2005.(슬레이킹(slaking)은 암석이 건조한 상태에서는 일정한 강도와 결합력을 유지하고 있다가 물과 접촉하게 되면 고결력을 잃고 조직이 파괴되어 급격히 풍화되고 입자가 분해되는 현상을 말한다.)

21) 문희수, *점토광물학*, (주)민음사, pp. 555-558, 1996.

(層間水), 그리고 구조수(構造水)로 구분된다.²²⁾ 흡착수에서도 점토광물 결정의 제 1층에 흡착된 물과 표면에서 떨어져 나온 물은 성질이 다르다. 표면에서 떨어져 나온 물은 보통의 물과 같은 성질을 나타내며, 부착수(附着水)라고 알려져 있다. 점토 표면 또는 표면과 근접한 영역에 존재하는 물은 강한 결합력을 갖고, 반드시 액체로서의 성질을 가지지는 않는다. 결정 층간의 층간수도 이와 같이 생각할 수 있다. 구조수는 결정 내에 하이드록실기(OH)로서 함유되고, 점토광물의 종류에 따라 탈수 온도가 변한다. 구조수의 탈수 온도는 카올리나이트는 550℃~600℃, 그리고 몬모릴로나이트는 550℃~750℃이다.

결정내부의 팽윤성은 점토광물의 층간에 존재하는 물의 수화현상에서 나타나는 저면간격의 팽창 현상에 의한 것으로서 층 전하가 낮은 스멕타이트계 점토광물에서 나타난다. 그러나 삼투현상에 의한 팽윤성은 스멕타이트계 점토광물 뿐 아니라 카올리나이트, 일라이트, 질석, 그리고 몬모릴로나이트와 같은 비교적 층 전하가 큰 점토광물에서도 발견되는데, 점토광물 입자와 입자 사이의 공극(pore)에서 삼투현상에 의해 흡착되는 물에 의하여 점토광물의 층간에 형성되는 층간수에 의한 두께보다 훨씬 큰 저면간격의 변화를 나타낸다.²³⁾

이와 같이 점토광물을 함유하는 석조문화재는 자연환경에서 접촉하는 수분의 건조작용에 의하여 풍화속도가 촉진되고, 건조 과정에서 건조되는 표면의 수축 작용은 암석의 인장 강도에 접근하는 응력을 형성하게 된다. 점토광물을 함유하는 암석의 변형은 점토광물의 팽창과 수축 사이클에서 발생하는 응력에 기인한다. 이와 같은 암석의 변형 메커니즘은 1996년 Wendler 등²⁴⁾이 Easter Island의 암석의 풍화에 대한 연구를 통해 재료의 손상 과정

22) 김윤주, *Intercalation에 의한 점토의 개질에 관하여*, 전남대학교 대학원 박사학위논문, p. 16, 1994.

23) 문희수, *점토광물학*, (주)민음사, pp. 555-558, 1996.

24) Wendler, E., Charola, A. E., and Fitzner, B., "Easter Island Tuff: Laboratory Studies for Its Consolidation", *Proceedings of the 8th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, Germany, Vol. 2, pp. 1159 - 1170, 1996.

을 밝혀내었다. 이 연구에서 Wendler 등은 지표면에 노출된 암석의 드릴 저항 강도(drilling resistance) 결과가 암석 내부 보다는 외부에서 현저하게 약한 값을 나타낸다는 것을 관찰하였다.

점토광물을 함유하는 암석의 변형은 암석의 표면에서부터 단지 수 mm 범위 내에서 제한적으로 발견되므로 석조문화재 전체로는 큰 영향을 미치지 않으나<그림 11>²⁵⁾, 석조문화재 표면에 새겨진 명문 또는 조각에 있어서 1mm가 변형된다는 것은 문화재의 가치적인 면에서 심각한 훼손을 입게 된다.

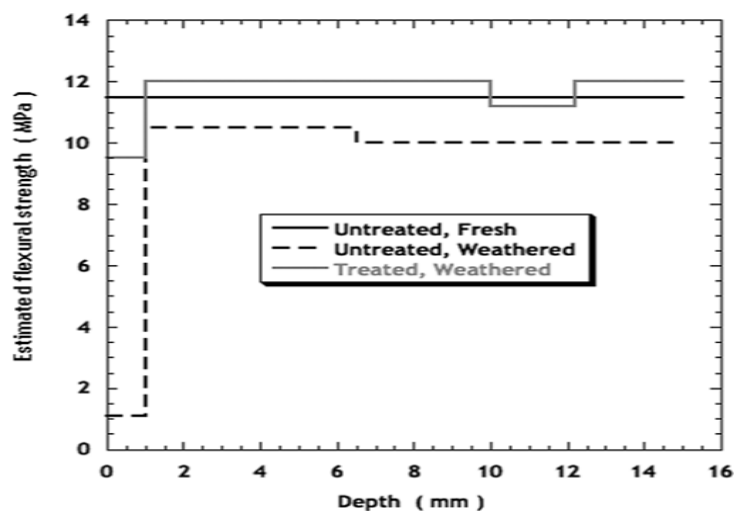


그림 11. 응회암의 강화 처리 전과 후 강도 비교.

(Gonzalez and Scherer, 2004 : p. 365)

점토광물의 팽윤성에 기인하는 암석의 변형은 암석의 입자간 공극 내에 존재하는 수분이나 염(鹽, salt)성분이 결정화될 때 발생하는 결정압력(crystallization pressure)에 의한 변형과는 구분되지만, 수분의 흡착에서 기

25) Inmaculada, Gonzalez J. and Scherer, George W., "Effect of Swelling Inhibitors on the Swelling and Stress Relaxation of Clay Bearing Stones", *Environmental Geology*, Vol. 46, pp. 364-377, 2004.

인하는 이러한 암석의 변형 요인들이 복합적으로 작용하여 암석의 파괴 변화를 유도하는 응력으로 작용하게 된다.²⁶⁾<그림 12>

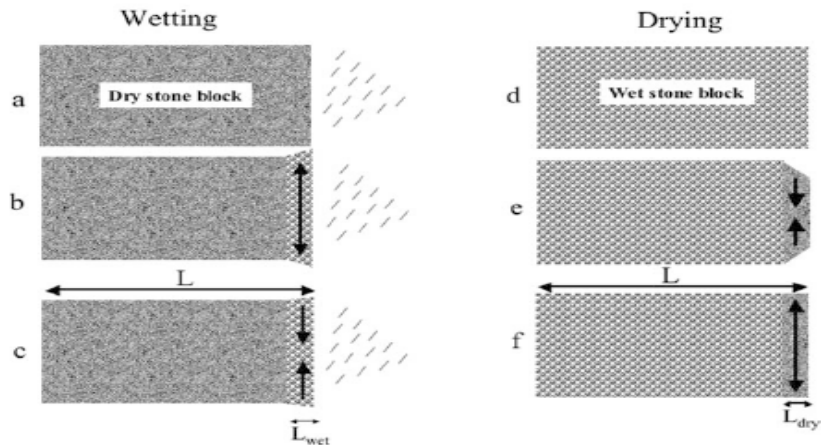


그림 12. 수분의 건조과정에서 발생하는 암석 표면의 응력 모식도.
(Gonzalez and Scherer, 2004 : p. 375)

건조과정<그림 12 d, e, f>에서 암석의 표면에 응력이 발생되는데, 이때 인장응력(tensile stress)이 압축응력(compressive stress)보다 더 낮게 형성되므로 그로 인해 표면에 균열(crack)이 발생될 수 있으며, 에틸실리케이트(ethylsilicates)로 강화된 암석이 건조작용 과정에서 강화제에 의한 효과가 급격하게 상실되어 그로 인해 점토광물의 팽윤성을 감당하지 못하고 균열이 형성된다는 연구결과도 보고되고 있다.²⁷⁾

토양학과 지질학 분야에서는 Na-몬모릴로나이트와 같은 팽윤성 스멕타이

26) Scherer, George W., "Crystallization in Pores" , *Cement and Concrete Research*, Vol. 29, pp. 1347 - 1358, 1999.

Flatt, R. J., "Salt Damage in Porous Materials: How High Supersaturations are Generated" , *Journal of the Crystal Growth*, Vol. 242, pp. 435 - 454, 2002.

27) Fe'lix, C. and Furlan, V., "Dimensional Changes of Sandstones and Limestones Related to Their Consolidation with an Ethyl Silicate" , *3rd. International Symposium on the Conservation of Monuments in the MediBasin*, pp. 855 - 859, 1994.

트 점토광물의 팽윤 현상을 제어하기 위하여 팽윤성 점토광물의 결정 격자 내에 존재하는 친수성 양이온(예, Na^+)을 소수성의 양이온(K^+)으로 치환하여 수분의 흡착을 감소시키는 intercalation 반응법과 계면활성제의 적용으로 점토광물 입자의 표면 개질(surface modification)을 유도하는 방법을 사용하고 있다.²⁸⁾

2. 석조문화재

석조문화재는 석재로 구성된 문화유산을 말하며 우리나라에서는 석탑, 석불, 부도, 비석, 당간지주 및 석성(石城) 등의 인공적인 석조문화재 뿐만 아니라, 공룡발자국화석과 같은 자연문화재가 전국에 산재하고 있으며 우리나라 문화재들 중에서 약 30%를 차지하고 있다. 이와 같은 석조문화재는 제작 또는 형성 시기가 2~3백년에서부터 수천 년에 이르기까지 다양하며 위치하고 있는 환경도 제각기 다르다. 일반적으로 석조문화재는 단단한 암석으로 형성되어 있고, 그 크기와 면적이 넓기 때문에 대부분 특별한 보호시설 없이 야외에 노출되어 있으며, 그 특성상 급격한 변화 없이 장기간 동안 안전하다고 생각하여 방치된 채로 유지되고 있는 실정이다.

그러나 석조문화재는 거의 대부분이 야외에 위치해 있기 때문에 빗물, 바람, 습도, 온도차이, 대기오염, 및 생물 등과 같은 자연적인 풍화 작용과 인위적인 영향 등으로 훼손이 진행되고 있다. 특히 최근에는 산업발전과 더불어 환경오염이 증가되면서 석조문화재의 훼손 현상이 가속화되고 비석 또는 조각의 윤곽이 희미해지는 등의 문제점이 나타나고 있다.²⁹⁾ 그러므로 현실적으로 야외에 위치하고 있는 석조문화재들은 외부 환경에 의한 암석 자체의 풍화 현상<그림 13(a)>³⁰⁾이 나타나고 있으며, 공룡발자국화석지의

28) Liu, Xian-Dong and Lu, Xian-Cai, "A Thermodynamic Understanding of Clay-Swelling Inhibition by Potassium Ions", *Angewandte Chemie*, Vol. 118, pp. 6448-6451, 2006.

29) 국립문화재연구소, *석조문화재 손상원인 규명 및 저지기술개발 연구*, pp. 3-116, 2006.

셰일(shale)계 암석의 경우<그림13(b)>³¹⁾에는 발굴로 인한 압력의 변화와 온도 그리고 습도 변화의 영향으로 암석의 표면과 구성 광물의 결합력이 많이 약해져 있다.

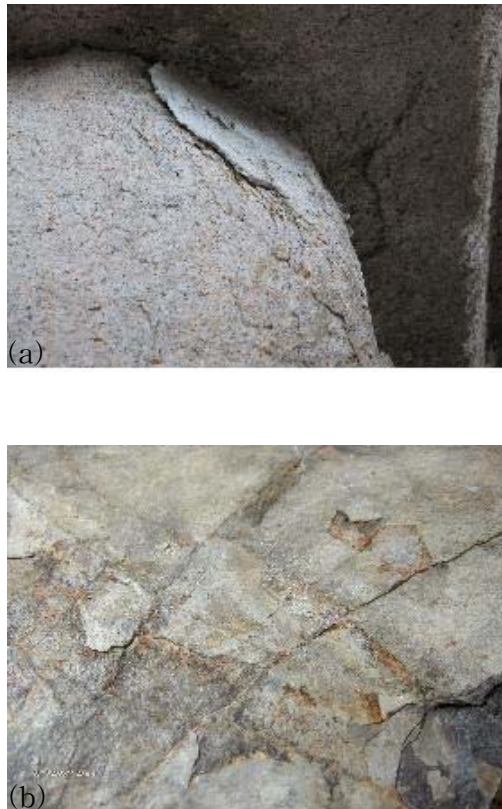


그림 13. 석조문화재 암석의 풍화 상태.

(a) 감은사지서삼층석탑 부재

(b)고성IC 발굴 공룡발자국화석지
암석표면 상태(보존처리 전)

30) 국립문화재연구소, *값은사지삼층석탑(서탑) 강화처리제 선정 및 신석제작용 석재연구*, pp. 143-178, 2006.

31) 고성군, *고성 IC 공룡발자국 화석의 조립복원전시 및 보존처리 용역 보고서*, pp. 43-57, 2006.

석조문화재의 훼손을 야기하는 암석의 풍화 속도(weathering rates)를 지연시키기 위하여 여러 가지 방법이 연구되고 있는데, 최근에는 국내에서도 석조물의 손상 속도를 지연시키고 약해진 암석의 강도를 보완하기 위하여 강화처리제를 적용하고 있다. 현재 국내에서 사용하고 있는 강화처리제는 실리카(SiO_2)를 기본 성분으로 하는 무기산화물계(inorganic oxides)의 에틸실리케이트 고분자 합성수지로서, 대부분 유럽에서 개발된 것을 수입하여 석조문화재의 암질과는 상관없이 일률적으로 적용하고 있다.

1) 암석의 종류

암석은 성인(成因)에 따라 크게 퇴적암(sedimentary rock), 화성암(igneous rock) 및 변성암(metamorphic rock)으로 구분된다.³²⁾

퇴적암이란 지표에서 풍화되어 침식된 암석의 부스러기들이 유수(流水) 등에 의하여 운반되어, 호수나 바다의 분지 등에 쌓이고 지하에 파묻혀 압력과 열을 받아 생성된 암석을 말한다. 또한 물속에 녹아 있는 성분들이 침전되거나 생물의 유해가 쌓여 암석이 될 때에도 퇴적암이라고 하며, 퇴적암의 형성과정에서 가장 중요한 것이 퇴적작용이다. 화성암은 지하에 있는 마그마가 냉각되어 만들어진 암석을 말하며, 마그마는 고온·고압의 규산염용융체로 지하 깊은 곳, 지표 가까운 곳, 또는 지표로 나와 냉각되어 암석이 형성된다.

이와 같이 냉각되는 장소에 따라 냉각 속도의 차이가 나기 때문에 화학 조성 또는 구성광물이 비슷하여도 암석의 내부 조직이 다르므로 다른 종류의 암석이 된다. 변성암이란 암석이 그 종류와는 상관없이 새로운 온도와 압력의 조건 하에 놓이게 되면 원래의 암석이 가지고 있는 조직이나 광물 조성이 변하여 새로운 암석으로 변화된 것을 말하며, 이와 같이 암석을 변화시키는 온도와 압력을 변성작용이라고 한다.

32) Sparks, Donald L., *Environmental Soil Chemistry, 2nd Ed.*, Elsevier Science, pp. 43-73, 2003.

국내의 석조문화재 건조에 사용된 암석 중에서 가장 많이 사용된 암석은 화강암을 포함하는 화성암 계 암석으로서 지정문화재의 약 80% 이상을 차지하고 있으며, 이외에 세일이 포함된 퇴적암 계가 약 9%, 그리고 혼펠스를 포함하는 변성암 계의 암석이 약 9% 이다.³³⁾

2) 암석의 풍화

석조문화재의 훼손을 야기하는 요인은 인위적으로 파손된 경우를 제외하고 풍화작용에 의한 것으로서, 암석의 풍화현상은 오랜 시간 동안 지표의 환경과 반응하여 일어난다. 특히 자연환경에 노출된 석조문화재나 공룡발자국화석과 같은 자연문화재 암석의 경우 원래의 모습이 변형되거나, 강도 등의 내구성이 떨어져 풍화작용에 의한 훼손이 가속화 된다.³⁴⁾

풍화에 의한 훼손요인으로는 주로 자연환경적 요인에 의한 훼손이 심각한데 빗물과 대기오염물 등에 의한 풍화작용, 수분의 동결작용(freezing), 생물서식과 염분 석출(salt extraction) 등에 의한 풍화작용들이 다양한 형태로 암석을 풍화시킨다. 이와 같은 석조문화재의 풍화요인들은 물리적 작용에 의한 것, 화학적인 변화에 의한 것, 그리고 생물학적인 것이 있는데 생물학적인 요인에 의한 풍화 작용은 물리적 또는 화학적 풍화를 촉진시키는 원인이 된다.³⁵⁾

(1) 물리적 풍화

광물입자(mineral particle)들은 물리적 풍화에 의하여 분리되어 나오거나 또는 절리 등이 발달하기도 한다. 이것은 암석이 생성될 당시의 압력과 대

33) 국립문화재연구소, 석조문화재 손상원인 규명 및 저지기술개발 연구, p. 135, 2006.

(전체 지정 석조문화재중 나머지 약 2%는 벽돌 또는 조사가 불가능한 경우임.)

34) 이상진, 김진형, 도진영, “세일에 대한 SILRES BS OH 100 강화제 적용 연구”, 보존과학회지, Vol. 21, pp. 33-40, 2007.

35) 국립문화재연구소, 석조문화재 손상원인 규명 및 저지기술개발 연구, pp. 3-116, 2006.

기의 압력이 차이가 매우 크기 때문에 암석의 부피가 늘어나게 되어 전체적으로 팽창하거나, 암석의 공극에 함유되어 있는 물 등이 기온의 변화에 따라 얼거나 녹는 작용이 되풀이 되어 광물입자들에게 압력을 가하기 때문에 일어나게 된다. 즉 물리적 풍화를 일으키는 중요한 요인은 압력의 변화와 기온의 변화에 의한 물의 동결(凍結, freezing) 등이다. 이러한 물리적 풍화과정은 오랜 지질기간동안 지표에 노출되어 있는 노두(露頭, outcrop)에서 잘 관찰되는 현상이며 석조문화재에 사용된 암석에서는 쉽게 관찰되는 것은 아니다. 그러나 이렇게 생성된 틈 등을 따라 화학적 풍화가 더 심하게 잘 일어날 수 있기 때문에 중요하다. 또한 석조문화재를 축조할 때 조각을 하거나 표면을 고르기 위하여 많은 충격을 주게 되는데, 이러한 물리적 힘의 영향도 암석의 물리적 성질에 영향을 줄 수 있으며 따라서 화학적 풍화 작용이 더욱 촉진되어 질 수 있다.

(2) 화학적 풍화

광물이 화학적으로 분해되는 과정인 화학적 풍화는 광물과 대기 또는 물이 화학적으로 반응하여 일어난다. 이 과정에 의하여 광물의 구조와 화학조성이 변하게 되어 새로운 광물이 생성되기도 한다. 고온 고압에서 형성된 광물은 지표면의 저온 저압의 상태에서는 불안정하다. 따라서 이러한 광물은 화학적으로 더 안정한 광물로 변화한다. 2차적으로 형성되는 광물의 종류와 이와 관련된 화학반응의 속도는 여러 가지 요소에 의존한다. 2차적으로 형성되는 광물의 종류와 풍화과정을 결정하는 중요한 요인 중의 하나는 계(system)로부터 풍화산물이 제거되는 것이다. 예를 들면 카올린(kaolin) 광물과 깁사이트(gibbsite)는 포화조건하에서 양이온이 지속적으로 제거되는 경우에 장석(長石, feldspar)으로부터 형성될 수 있으며, 양이온이 풍부한 몬모릴로나이트와 일라이트는 방출된 양이온이 풍화대 내에 보유될 때 형성될 수 있다.³⁶⁾

이러한 반응에 있어서 특히 물이 중요한 역할을 하는데, 직접 화학반응을 일으킬 뿐만 아니라 풍화산물을 다른 곳으로 운반하여 반응을 더욱 촉진시키는 촉매(catalysis) 역할을 하며, 이 과정에서 용해된 물질은 다른 장소에 다른 물질로 다시 재결정화(recrystallization)되기도 한다. 더욱이 물이 산성(酸性)을 띄게 되면 이러한 반응이 더욱 잘 일어나기 때문에, 화학적 풍화의 정도는 물의 양과 산성도의 정도에 따라 크게 영향을 받는다. 이러한 화학적 풍화의 과정은 여러 반응 양식에 따라 일어나는데, 그 중에서 가장 대표적인 것은 가수분해, 용해-여과(filtration) 작용 그리고 산화 작용 등이다.

자연계에 있어서 이러한 요인들은 복합적으로 작용해 암석의 조직을 이완시키거나 파열시켜 내부 공극이 커지면서 암석의 강도가 약해진다. 특히 점토광물이 함유된 암석에서는 수분이 광물 틈 사이로 스며들어가 암석을 구성하는 광물입자들을 팽윤시켜 부피 변화가 유도되고, 구성광물의 화학성분을 부분적으로 용해시켜 결과적으로 암석 내부와 표면에서 사질입상 분해가 가속화되고 박리 및 피각을 형성하게 되는 요인으로 작용하게 된다.

(3) 생물학적 풍화

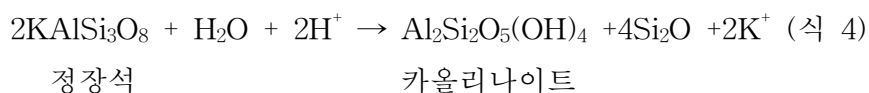
생물학적 풍화는 석조문화재를 구성하는 돌과 돌 사이에 흙이나 먼지 등이 바람에 실려와 집적되고 여기에 잡초나 녕쿨식물들이 생육함으로써 자생식물의 뿌리의 압력에 의하여 돌의 틈이 벌어지고, 또한 이러한 식물들은 주위에 습기를 보지(保持)함으로써 다른 지의류(lichen)나 이끼류(moss)의 생육을 도와주게 된다. 지의류에 의하여 암석이 부식되는 상태를 살펴보면 지의류에는 고착(固着)지의류, 엽상(葉狀)지의류, 그리고 수상(樹上)지의류가 있는데 지의류의 암석에 대한 풍화 작용은 근압과 유기산(有機酸)

36) 국립문화재연구소, 석조문화재 손상원인 규명 및 저지기술개발 연구, pp. 3-116, 2006.

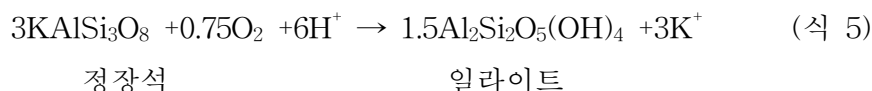
에 의한 것이며, 또한 수분 보지(保持)에 의한 간접적인 작용도 있으나 그로 인한 풍화는 대단히 미약하다. 고착지의류는 토양이 없는 바위표면에서 부착생육이 가능하며 이들의 생육은 수분의 보지(保持)와 먼지의 집적을 촉진함으로서 차후에 엽상지의류나 수상지의류 및 이끼의 생육을 가능케 한다. 또한 선태류(蘚苔類, bryophyte)의 작용을 살펴보면 선태류는 일반적으로 건조한 바위 표면에는 생육이 곤란하고 습기가 많고 먼지의 집적이 많은 돌 틈이나 오래된 지의류가 집적된 곳에 생육한다. 이들은 석재면의 직접 풍화보다는 화학적 그리고 물리적 풍화를 촉진하게 하는 간접적인 영향이 더 크다. 또한 동물류에 의한 침식을 살펴보면 조류에 의한 직접적인 침식은 해변가에서 많이 발생되며 조류들의 분비물에 의하여 세균이나 기타 식물류의 생육을 촉진시키는 역할을 한다.

이러한 풍화작용은 통상 점진적으로 진행되며, 이들의 상대적 중요성은 환경에 따라 변하게 된다. 극도의 건조한 사막이나 산악지역, 북극해 등에서는 물리적인 분리작용이 암석분해의 중요한 메커니즘(mechanism)이 되며, 또 다른 기후조건 하에서는 화학적인 풍화작용이 우세한 경우도 있다. 이와는 대조적으로 생물학적 풍화작용은 일반적으로 토양이 형성되는 지표 가까이에서 나타난다.

풍화작용으로 인하여 석조문화재에서 점토 광물이 생성되며, 주로 석조문화재를 구성하는 조암광물인 알칼리 장석류(예, 정장석 KAlSi_3O_8)와 백운모($\text{KAl}_2\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2$) 등이 빗물 또는 공기 중의 수분과 반응하여 형성되는 것으로 알려지고 있으며, 그 반응식은



또는





백운모

카올리나이트

와 같다.

이와 같이 생성된 점토광물은 물이 흡착될 경우 팽윤성을 나타내게 되므로 석조문화재를 구성하는 암석의 슬레이킹 또는 박리와 같은 2차적인 풍화 현상이 야기된다.

3. 강화제

문화재의 보존처리를 위하여 적용되고 있는 보존처리재료는 유물의 부식과 풍화를 촉진시키는 염 성분의 제거를 위한 탈염처리재료, 약해져 있는 유물의 내구성을 향상시키기 위한 강화처리재료, 그리고 손상된 부위와 탈락되어 없어진 부분을 복원하기 위한 접착복원재료로 크게 분류할 수 있다. 이 중에서 특히 강화처리재료는 야외에 노출되어 자연환경과 대기오염물의 접촉으로 인해 풍화가 진행되고 있는 석조물의 손상 속도를 지연시키고 강도 증진을 위해 일반적으로 사용되고 있다.³⁷⁾

강화처리재료는 약해져 있는 유물의 표면에 코팅막을 형성하여 물과 같은 외부의 부식인자로부터 문화재를 보호하는 수단이지만, 보존처리 현장에서는 단순히 유물의 표면 관찰에 의해 강화처리제의 적용 전과 적용 후의 변화를 살펴보는데 그치고 있는 실정이므로 강화처리제의 적용 양과 적용 방법이 보존처리자의 주관적인 판단에 의해서 달라지게 된다. 그러므로 실제로 보존처리를 수행하는 전문가들조차도 강화처리제에 대한 적용 메커니즘과 적용 효과에 대한 연구결과를 요구하고 있는 실정이다.

현재까지 국내의 석조문화재 보존과학 연구에 있어서 보존처리 현장에서 사용되고 있는 석조문화재의 강화처리제는 처리제 별로 그 화학적 성분이나 구조와 특성에 대한 연구가 진행되어 있으며, 또한 강화처리 후의 물리

37) 국립문화재연구소, 복원기술 및 재료안정성평가 학술용역보고서, 2006.

적인 특성의 변화에 대한 연구에 국한되어 있는 실정으로써 강화처리 대상인 석조문화재의 재질에 따른 강화처리제의 적용에 의한 강화 메커니즘 구명에 대한 연구가 필요한 시점이다.<표 2>³⁸⁾

따라서 본 연구에서는 석조문화재 중에서 점토광물을 포함하는 암석 재질에 대하여 강화제를 적용할 경우의 강화 메커니즘을 구명하여 현장에서 활용할 수 있는 방안을 제시하고자 한다.

표 2. 석재 강화제와 강화처리 연구(국내)

저 자	제 목	학 술 지	연도	비 고
엄두성	석조문화재 발수경화제 시험 연구 I	보존과학연구 20	1999	발수경화제 적용 방법과 효과 연구
엄두성	석조문화재 발수경화제 시험 연구 II	보존과학연구 22	2001	발수경화제 적용 방법과 효과 연구
한국 문화재 보존 과학회	석조문화재 보존을 위한 발수강화제 연구-석조문화재보존관리연구-	문화재청 학술용역연구보고서	2001	발수경화제 적용 방법과 효과 연구
조연태	풍화된 석재문화재의 강화제 처리 후 물성 변화에 관한 연구	용인대 석사학위논문	2003	강화제 처리 효과 조사
신기혜 외	스핑크스에서의 Wacker OH 100을 이용한 경화처리 효과의 정량적 평가	한국시스템공학회지, vol. 41.	2004	강화처리 효과 연구
이상진 외	고성 IC 발굴 공룡발자국 화석지 암석의 보존처리 연구	한국문화재보존과학회 제 22회 학술대회 발표 논문집	2005	강화처리제 적용 연구
이상진 외	에틸실케이트계 강화제의 석재강화 메커니즘 연구	한국문화재보존과학회 제 23회 학술대회 발표 논문집	2006	강화처리제 적용 메커니즘 연구
이상진 외	에틸실케이트계 강화제의 세일계 석재 강화특성 비교 연구	한국문화재보존과학회 제 24회 학술대회 발표 논문집	2006	강화처리제 적용 메커니즘 연구
국립 문화재연구소	감은사지 삼층석탑(서탑) 강화처리제 선정 및 신식 제작용 석재 연구	학술용역결과보고서	2006	석재 강화처리제 종류와 적용 연구
국립 문화재연구소	석조문화재 손상원인 규명 및 저지 기술개발 연구	학술용역결과보고서	2006	석재 강화처리제와 적용 방법 개발 연구
도진영	네브라 사암의 강화처리에 미치는 염의 영향	보존과학회지, vol. 18.	2006	강화처리제와 염의 상관관계 연구
이상진 외	세일에 대한 SILRES BS OH 100 강화제 적용 연구	보존과학회지, vol. 21.	2007	석재 강화처리제 적용 연구
김은경 외	알콕시 실란계 석재 보존 및 강화제 개발	보존과학회지, vol. 21.	2007	석재 강화처리제 개발 연구
도진영 외	석조문화재 살생물제와 에틸실리케이트 강화제의 상호작용에 관한 연구	보존과학회지, vol. 21.	2007	강화처리제 연구
안동시	안동석빙고 학술조사 및 보존처리 보고서	학술용역결과보고서	2007	강화처리제 적용
김은경 외	알콕시 실란계 석재 강화제의 화강암 접착 특성연구	보존과학회지, vol. 23.	2008	석재 강화처리제 적용 연구

38) 참고문헌 통계자료임.

석조문화재에 적용되는 강화제의 가장 기본적인 강화 요건은 풍화 등으로 인하여 손상된 표면 뿐 아니라 내부까지 스며들어가 건조되는 동안에 대상물의 내부와 외부에 걸쳐 균일하게 강도를 생성시켜야 하는 것이다 .
<그림 14>³⁹⁾

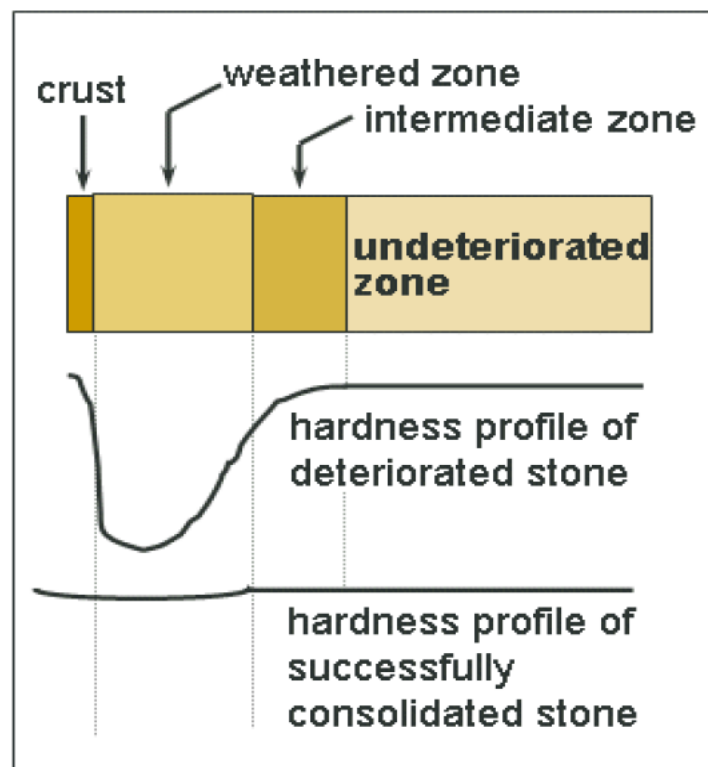


그림 14. 강화제 처리 전, 후의 이상적인 강도 변화.
(국립문화재연구소, 2006 : p. 143)

아래의 <그림 15>는 강화제가 대상물에 적용되었을 때 형성될 수 있는 표면 강화막의 여러 가지 형태를 나타낸 것이다. 가장 이상적인 강화막의

39) 국립문화재연구소, 감은사지삼층석탑(서탑) 강화처리제 선정 및 신석제작용 석재연구, pp. 143-178, 2006.

형태는 대상물 내부의 광물 입자 표면에만 막을 형성시키면서 입자들을 결합시키는 형태이지만, 실험적으로는 (B)와 같은 형태의 강화막이 형성되는 것을 목표로 하고 있다. (D)와 같이 표면만을 막게 되면 강화 대상물의 내부의 습기가 빠져나오지 못하고 내부에서 구성성분들과 반응하여 강화제막 자체가 분리될 수 있고, 공극을 완전히 막는 (E)와 같은 형태는 공극율이 거의 없어지는 형태로서 강화하고자 하는 대상물의 성질과 달라지므로 원하는 형태가 아니다. 따라서 풍화변질된 석조문화재 암석의 표면을 강화시키기 위해서는 (B)와 같은 형태의 강화막이 형성되어야 한다.⁴⁰⁾

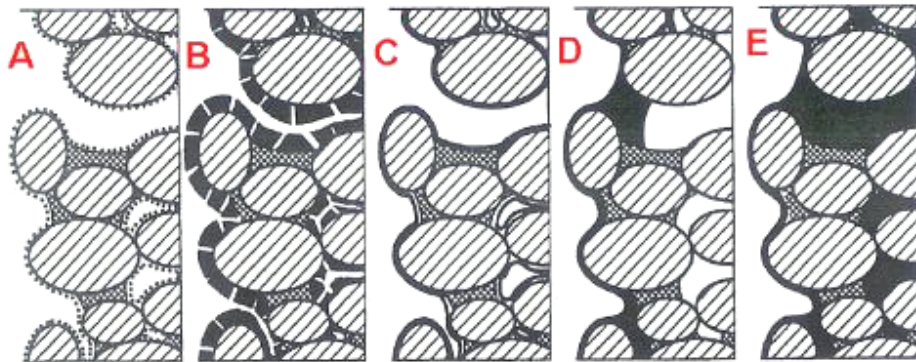


그림 15. 강화제의 강화막 형성 모식도.
 (A)발수, (B)실험적인 강화, (C)이론적인 강화
 (D)표면 공극을 덮은 강화
 (E)표면과 내부의 공극을 채운 강화
 (국립문화재연구소, 2006 : p. 144)

석조문화재 보존처리 분야에서는 풍화변질되어 약해진 석질의 강화와 풍화진행속도를 가속화시키는 가장 큰 요인이 되는 외부 수분을 차단하기 위하여 여러 가지 보존처리제를 도포하거나 함침하는 방법을 적용하고 있다. 풍화작용에 의해 암석을 구성하는 내부 구성광물이 변질되고 이완되는 경

40) 국립문화재연구소, 감은사지삼층석탑(서탑) 강화처리제 선정 및 신석제작용 석재연구, pp. 143-178, 2006.

우 강도를 유지시키고 약해진 암석 조직의 응집력을 회복시켜주는 것과 같이 더 이상의 풍화가 진전되는 것을 방지하기 위해 강화제의 사용은 필수적이다.

암석 조직을 강화시키기 위하여 사용되는 강화처리제가 갖추어야 할 조건은 1) 점도가 낮은 수지로서 도포 또는 함침 시 용액이 석재 내부로 잘 침투하여야 하며, 2) 용제의 증발이 상온에서 쉽게 이루어짐으로써 경화가 진행되어야 하며, 3) 처리 후에 석재 내부의 수분이 외부로 증발할 수 있어야 하고, 4) 발수 효과와 함께 내구성이 지속되어야 하며, 5) 처리 후에 색상의 변화가 없어야 한다.⁴¹⁾

1970년대 이후부터 국내외적으로 석조문화재의 암석을 강화시키기 위하여 에폭시계 합성수지, 아크릴계 합성수지, 에틸실리케이트계 합성수지, 그리고 알킬알콕시실란(Alkyl Alkoxy Silane)계의 합성수지를 주로 사용하고 있다.⁴²⁾

그러나 대부분의 보존처리 현장에서는 석재의 풍화훼손상태에 대한 정확한 정보와 강화제가 암석에 미치는 영향 등을 고려하지 않고 처리하는 경우가 많아 강화처리 후 문제점도 상당수 발생하게 된다. 예를 들어 에폭시계의 강화제를 적용한 경우에는 암석자체의 강도보다 오히려 강화제의 강도가 매우 높기 때문에 석재와 강화제 표면에서 2차적인 박리 현상이 발생할 수 있으며, 아크릴계 강화제의 경우에는 암석 표면에 적용시 표면에 불투과성의 피막을 형성시키게 된다. 특히 에폭시계와 아크릴계를 적용할 경우에는 황변 현상과 표면 광택 현상이 발생되어 문화재의 가치를 손상시킬 수 있다. 알킬알콕시 실란계인 발수 강화제의 경우에는 암석 내부에 존재하는 수분의 이동을 차단시켜 암석을 구성하는 조성광물의 결합물질을 용

41) 김병호, 이용희, “석조문화재의 보존”, *보존과학연구*, 제12집, 1991.

42) 김사덕, 강대일, “문화재 수리복원 재료의 동향 -특히 합성수지 중심으로-”, *문화재*, 32호, pp. 185-201, 1999.

김은경, 박성용, 조현동, 원종옥, 도진영, 김사덕, “알콕시 실란계 석재 보존 및 강화제 개발”, *보존과학회지*, Vol. 21, pp. 21-32, 2007.

해시키거나 온도의 변화에 따른 결정압의 생성으로 내부에서 암석의 균열을 야기시킬 수 있다. 또한 수용성 염 성분이 함유되어 있는 암석의 경우에는 강화제 적용으로 인해 암석 내에 갇히게 되어 암석 입자의 공극 사이에서 용해와 재결정화가 반복되는 과정에서 압력이 형성되어 조암광물 입자와 입자사이를 벌어지게 하는 2차적인 풍화를 초래할 수도 있다.

따라서 최근의 석조문화재 보존처리 분야에서는 풍화로 인해 약해진 암석을 강화시키기 위하여 점도가 낮고 화학적으로 안정하며 색상의 변화가 없는 에틸실리케이트계 강화제를 일반적으로 적용하고 있다. 에틸실리케이트는 silicic acid와 알코올의 반응에 의해 제조되는데, 알코올은 silicic acid가 암석내부로 스며들어갈 수 있게 하며 암석내부로 들어간 후에는 silicic acid가 다시 무정형의 실리카 겔(silica gel)로 변환된다.<그림 16>⁴³⁾ 이 때 알코올은 공기 중의 수분과 반응하여 에탄올의 형태로 증발한다. 이러한 일련의 과정은 졸 겔(sol-gel)⁴⁴⁾ 반응으로서 강화처리 후 시간의 경과에 따라 지속적으로 진행이 되며 최종적으로는 실리카 겔이 3차원적인 망목상(network) 구조를⁴⁵⁾ 형성하여 암석입자를 코팅하는 것으로 알려져 있다.



그림 16. 에틸실리케이트 강화제의 비정질 실리카 생성 반응.

(국립문화재연구소, 2006 : p. 146)

43) 국립문화재연구소, 감은사지삼층석탑(서탑) 강화처리제 선정 및 신석제작용 석재연구, pp. 143-178, 2006.

44) 作花濟夫 편저/문종수 옮김, 졸-겔법의 과학, 경남대학교출판부, 1998.(sol-gel 반응은 가수분해 또는 탈수축합에 의해서 얻어진 수십~수백 nm의 colloid 입자가 액체 중에 분산된 sol의 가수분해로 얻어진 실리카미립자 등을 액체에 분산시킨 sol에서 colloid 입자의 응집·응결에 의해서 sol의 유동성이 손실되어 다공체의 gel로 되는 반응을 말한다.)

45) $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 의 OC_2H_5 기가 전부 가수분해를 받아 생성된 OH 기가 전부 다른 분자의 OH 기와 반응하여 중합이 진행되어 3차원적으로 실록산 결합이 발달하여 등근 입자가 생성된다.

에틸실리케이트계 강화제는 실리케이트 함량과 특성에 따라 여러 종류가 있으며, 그로 인해 암석에 적용했을 때의 강화효과에도 차이를 나타낼 수 있다. 그러나 보존처리 현장에서는 풍화된 암석의 재질과 구조, 풍화정도에 따른 비교 연구가 없이 석재 강화에 사용되고 있으며, 특히 에틸실리케이트의 종류에 따른 암석의 적용효과에 대한 연구가 없으므로 이에 대한 연구가 필요한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 강화처리제의 적용 사례가 많은 풍화변질된 석조문화재, 특히 팽윤성 점토광물을 함유하는 석조문화재를 대상으로 강화처리제의 적용 메커니즘을 구명하고자 한다.

III. 연구 대상과 방법

1. 연구 대상

1) 풍화변질된 응회암질 암석

본 연구에서는 점토광물을 함유하는 암석에 강화처리제를 적용했을 경우에 따른 강화메커니즘과 강화효과를 연구하기 위하여 빗물 등 환경적 요인에 의하여 석질이 심하게 변질되고 원형이 변형된 감은사지삼층석탑(국보 제112호)의 구성암석과 유사한 응회암질 암석을 연구대상으로 하였다. 김수진 등(2006)⁴⁶⁾의 연구 결과에 의하면 감은사지삼층석탑(서탑)에 사용된 석재는 응회암질 암석으로서 회백색 내지 담홍색으로 육각형의 흑운모가 반정으로 잘 나타나며, 녹회색의 염기성 미립 포유암의 암편들을 가진다. 이러한 특징은 주변암석들과 감은사지삼층석탑에 사용된 암석을 구분하는데 중요한 지시자가 된다. 감은사지 주변에 분포하는 화성암은 안산암질 화산암류(왕산층), 화강암류, 현무암질 화산암류(장기층군), 석영안산암질 화산암류(범곡리층군)로 구성되는데, 이 연구 결과에서는 범곡리층군의 석영안산암질 화산암류는 회백색으로 육각형의 흑운모 반정을 가지며, 녹회색의 암편들을 가지므로 감은사지삼층석탑의 석재와 가장 유사한 암석으로 나타났다. 범곡리층군의 석영안산암질 화산암류는 와읍분지 내에 분포하는 화산암류로 행정구역상 경상북도 경주시 양북면 와읍리, 안동리, 범곡리, 그리고 장항리 일대에서 산출된다.

이와 같은 연구결과를 토대로 본 연구에서는 경상북도 경주시 양북면 장항리 노루목 부근에서 감은사지삼층석탑(서탑)의 구성광물과 화학성분이 유사한 응회암질 암석 노두에 대하여 코아기로 시추⁴⁷⁾를 실시하여 시료를

46) 국립문화재연구소, 감은사지삼층석탑(서탑) 강화처리제 선정 및 신석제작용 석재연구, pp. 143-178, 2006.

47) 코아기로 시추한 시료는 깊이로 따른 양상을 알 수 있기 때문에 결과의 해석이 쉬움.

얻었다.<그림 17> 석탑 암석과 유사한 암석노두에 대한 시추는 독일제 시추기(HILTI DD-100)를 사용하여 실시하였으며, 직경 5cm의 비트를 사용하여 15개의 코아를 회수하였다. 시추 암석은 공극율이 큰 암석(Large Pore : 12% 이상), 중간 암석 (Medium Pore : 10% 정도) 및 작은 암석 (Small Pore : 8% 이하)로 구분하였다.<그림 18>



그림 17. 연구에 사용한 응회암질 노두 암석.
(경상북도 경주시 양북면 장항리 노루목 부근에서 채취)



그림 18. 공극율에 따라 분류한 암석 시료.
(L : Large, M : Medium, S : Small)

2) 풍화변질된 셰일계 암석

셰일계 암석은 퇴적암 중에서 입자 크기가 $63\mu\text{m}$ 보다 작고, 팽윤성 점토광물을 함유한 암석이다.⁴⁸⁾⁴⁹⁾ 층리면과 평행하게 떨어져 나오는 것이 특징인데 이는 퇴적암의 구조와 특징에서 비롯된 것이다.<그림 19> 외부에서 유입되는 수분이 점토광물 층간에 팽창을 유발하여 암석전체가 팽창되기도 하며, 수분이 이탈하는 경우 층간에 수축이 발생하여 암석 전체적으로는 물리적인 압박이 가해지게 된다.



그림 19. 층리가 발달한 셰일계 암석의 사진.

자연문화재로 지정된 공룡 관련 화석은 흔히 셰일계 암석에서 발견된다. 셰일계 암석은 쉽게 부스러지거나 쪼개짐 등이 심하므로 보존처리의 전체 공정에서 표면과 내부의 강화처리가 필요하지만, 현재까지는 이러한 화석이 야외에 노출되어 긴급하게 운반할 필요가 있거나 전시를 해야 할 목적이 있을 때에만 보존처리가 실시되고 있는 실정이다. 그러나 이러한 셰일계의 암석은 카올리나이트나 일라이트와 같은 팽윤성 점토광물을 함유하고

48) Eric, Oort V., “On the Physical and Chemical Stability of Shales” , *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Vol. 38, pp. 213-235, 2003.

49) 문희수, 점토광물학, (주)민음사, 1996.

(점토광물은 그 층상구조적 특징과 연관되어 독특한 광물특성을 보이는데 그 중 팽윤성은 층간수로의 수화과정에서 격자 팽창을 유발하는 성질을 말한다.)

있기 때문에 수분이나 보존처리를 위한 강화처리제에 의하여 팽창과 수축으로 인한 슬레이킹 현상이 일어날 수 있기 때문에, 기존의 상용화되고 있는 강화제를 검증 없이 현장에서 적용하는 것은 신중히 고려하여야 한다. 따라서 세일계 암석에 강화제를 적용할 경우에는 사전에 엑스선회절분석을 이용하여 암석을 구성하는 조성광물의 결정상, 점토광물의 팽윤성, 그리고 층간구조의 특징을 파악하고 강화제와 암석의 반응성을 검토한 후, 이 암석에 적합한 강화제를 적용해야 한다.

본 연구에서는 경남 함안군 칠서면 칠서공단에서 발견된 적색 세일계 공룡발자국화석지 암석을 대상으로 강화메커니즘을 연구하였다.<그림 20> 강화메커니즘 연구를 위하여 대형 암석 cutting기와 소형 cutting기를 사용해 각각 50mm×50mm 크기로 12개의 암석 시료를 제작하였다.<그림 21>

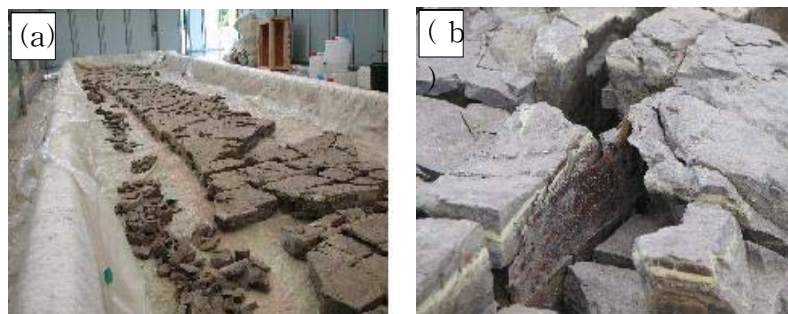


그림 20. 공룡발자국화석지 세일계 암석.
(a)함안박물관 수장고내 보관상태, (b)암석의 표면 상태



그림 21. 세일계 암석시료와 표면 모습.

3) 강화제

본 연구에서는 점토광물을 함유하는 암석의 강화메커니즘 연구를 위하여 일반적으로 사용되고 있는 에틸실리케이트계 강화제를 선택하였다.

에틸실리케이트계 강화제는 규소(Si)와 산소(O)의 결합으로 이루어진 유기규소 화합물로서 규산염과 유기폴리머의 중간물질이다.⁵⁰⁾ 유기규소 화합물은 규소를 주성분으로 하는 금속 알콕사이드(metal alkoxide)로, 상온에서 공기 중의 수분과 반응하여 액체 상태의 졸(sol)에서 고체 상태의 겔(gel)로 변화한다. 일반적으로 에틸실리케이트의 졸-겔 반응은 단분자(monomer) 에틸실리케이트가 수분과 반응하여 실라놀 $n\text{Si}(\text{OH})_4$ 입자와 에탄올이 생성되는 가수분해 반응과 실라놀(SiOH) 기의 수분이 증발하는 축합반응(polymerization)함에 따라 올리고머(oligomer)인 실록산(Si-O-Si) 입자가 생성되며 실록산 입자의 결합에 의해 점도가 증진되는 중축합반응(copolymerization)이 연속적으로 일어난다고 알려져 있다.⁵¹⁾ 따라서 반응시간이 지속되면 실록산 중합체가 3차원적으로 연결되어 반응이 완료되면 유리와 같이 점도가 무한대인 비결정질의 고체 상태로 변화하게 된다.

본 연구에서는 국내·외적으로 석조문화재 보존처리분야에서 강화처리시에 사용도가 높은 Remmers 사(독일), Kulba 사(독일), 그리고 Wacker 사(독일)의 에틸실리케이트계 강화제를 연구 대상으로 선택하였으며, 사용한 강화제의 종류별 특성을 <표 3>⁵²⁾에 나타내었다.⁵³⁾

50) Wheeler, George, *Alkoxysilanes and the Consolidation of Stone*, The Getty Conservation Institute, pp. 13-29, 2005.

51) 이상진, 김진형, 도진영, “세일에 대한 SILRES BS OH 100 강화제 적용 연구”, *보존과학회지*, Vol. 21, pp. 33~40, 2007.

52) 국립문화재연구소, *감은사지삼층석탑(서탑) 강화처리제 선정 및 신석제작용 석재연구*, pp. 143-178, 2006.

53) 일반적으로 국내의 석조문화재보존처리분야에서는 강화처리제로서 현재까지 암석의 강화처리와 관련한 연구에서 효과가 우수한 것으로 평가받은 독일 Wacker 사의 Silres OH 100을 사용하고 있다.

표 3. 에틸실리케이트계 강화제의 종류와 특성

강화제 종류	실리케이트 함량 (%)	겔형성율 (%)	밀도 (g/cm ³)	점도 (mPas)	색상	제조회사
Unil Sandsteinfestiger H	75	30-34	0.88	1.6	무색	독일, Kulba 사
Funcosil Steinfestiger 300	99	30	1.0	1.2	무색	독일, Remmer 사
Unil Sandsteinfestiger OH 100	100	40-46	0.99	1.6	무색	독일, Kulba 사
Unil Sandsteinfestiger OH	75	-	0.95	1.6	무색	독일, Kulba 사
Funcosil Steinfestiger 100	20	10	0.79	1.1	노란색	독일, Remmer 사
Unil Sandsteinfestiger OH 1:1	37	15-17	0.87	1.6	무색	독일, Kulba 사
Funcosil Stone Strengthener OH	75	30	0.94	1.2	노란색	독일, Remmer 사
Funcosil KSE 300 E	40	30	0.9	1.1	노란색	독일, Remmer 사
Silres BS OH 100	100	-	0.99	1.6	노란색	독일, Wacker 사

각각의 에틸실리케이트계 강화제의 특성을 요약하면 다음과 같다.

(1) Unil Sandsteinfestiger H

발수작용을 가진 암석강화제로 75%의 에틸실리케이트 함량을 지니고 있으며, 겔 형성률은 30%~34%에 이른다. 25℃에서 밀도가 약 0.876 g/cm³이며, 물에는 용해되거나 섞이지 않는 무색의 액체이다. Unil Sandsteinfestiger H는 흡수성을 가진, 다공성 광물성석재의 강화와 발수에 사용되는 용매 함유 강화제이다. 처리시점의 주변온도는 5℃~25℃ 사이이며, 이 온도범위와 40%~70%의 상대습도에서 효율적인 겔 형성 반응이 일어난다. 5℃ 이하에서는 충분한 반응성을 얻을 수 없어 적절치 않으며, 25℃ 이상에서는 용매의 증발이 급격하여 겔이 형성되기 어렵기 때문이다. 점도가 25℃에서 1.6mPas로 액체의 점성이 낮아 암석내부의 공극으로 깊게 스며들 수 있다.

(2) Funcosil Steinfestiger 300

사용된 유기용매에 첨가물이 없으며 중성축매를 이용한 강화제이다. 에틸실리케이트 함량은 약 99%로 20℃에서 밀도가 약 1.0 g/cm³의 액체형 강화제이다. 무색에서 약한 노란색을 나타내며, 반응에 따른 부산물은 에탄올(ethanol, C₂H₅OH)로 모든 크기의 공극에 적용할 수 있다. 작업할 때와 대상물의 온도는 5℃에서 25℃ 사이가 적당하며 이때 효율적으로 겔이 형성된다. 물에 용해되거나 섞이지 않으며 23℃에서 점도가 1.2 mPas로 액체의 점성이 낮아 암석 내부의 공극으로 깊게 스며들 수 있다.

(3) Unil Sandsteinfestiger OH 100

겔 형성률이 40%~46%로 매우 높은 편이다. 에틸실리케이트 함량은 약 100%로 25℃에서 밀도가 약 0.99 g/cm³이며, 무색의 액체이다. 반응에 따른 부산물은 에탄올로 물에 용해되거나 섞이지는 않으나, 가수분해되기도 한다. 미세한 공극에서 중간 크기의 공극을 지닌 암석에 적당하며, 처리 시점의 주변온도는 5℃~25℃ 사이이며, 이 온도 범위와 40%~70%의 상대습도에서 효율적인 겔 형성 반응이 일어난다. 점도가 25℃에서 1.6 mPas로 점성이 낮아 암석내부의 공극으로 깊게 스며들 수 있다.

(4) Unil Sandsteinfestiger OH

이 강화제는 습기와 반응하여 새로운 바인딩 물질로서 실리카 겔을 형성시켜 원래 암석의 강도와 공극율에 유사하게 만든다. 에틸실리케이트 함량은 약 75%로 25℃에서 밀도가 약 0.946 g/cm³이며, 무색의 액체형 강화제이다. 반응에 따른 부산물은 에탄올로 물에 용해되거나 섞이지 않는다. 미세한 공극을 지닌 암석에 적당하며, 처리 시점의 주변온도는 10℃에서 20℃ 사이이며, 이 온도 범위와 40% 이상의 상대습도에서 효율적인 겔 형성 반응이 일어난다. 점도가 25℃에서 1.6 mPas로 액체의 점성이 낮아 암석 내부의 공극으로 깊게 스며들 수 있다.

(5) Funcosil Steinfestiger 100

Funcosil Strengtheners 100은 1 리터당 약 100g의 실리카 겔이 바인딩 물질로 형성 된다. 즉 겔 형성률이 10%로 낮다. 에틸실리케이트 함량은 약 20%로 20℃에서 밀도가 약 0.79 g/cm³이며, 맑고, 흐린 노란색을 띠는 액체형의 강화제이다. 반응에 따른 부산물은 에탄올로 물에 용해되거나 섞이지 않는다. 미세한 공극을 지닌 암석에 적당하며, 처리 시점의 주변온도는 8℃에서 25℃ 사이로, 이 온도 범위에서 효율적인 겔 형성 반응이 일어난다. 점도가 20℃에서 1.1 mPas로 액체의 점성이 낮아 암석 내부의 공극으로 깊게 스며들 수 있다.

(6) Unil Sandsteinfestiger OH 1:1

겔 형성률이 15%~17%로 낮은 편이다. 에틸실리케이트 함량은 약 37%로 63%에 이르는 용매에 용해되어 있는 형태이다. 25℃에서 밀도가 약 0.867 g/cm³이며, 무색의 액체이다. 반응에 따른 부산물은 에탄올로 물에 부분적으로 용해된다. 미세한 공극에서 중간 크기의 공극을 지닌 암석에 적당하며, 처리 시점의 주변 온도는 5℃에서 25℃ 사이이며, 이 온도 범위와 40%~70%의 상대습도에서 효율적인 겔 형성 반응이 일어난다. 점도가 25℃에서 1.6 mPas로 액체의 점성이 낮아 암석 내부의 공극으로 깊게 스며들 수 있다.

(7) Funcosil Stone Strengtheners OH

Funcosil Stone Strengtheners OH는 1 리터당 약 300g의 실리카 겔이 바인딩 물질로 형성된다. 즉 겔 형성률이 30%이다. 에틸실리케이트 함량은 약 75%로 25℃에서 밀도가 약 0.94 g/cm³이며, 맑고, 흐린 노란색을 띠는 액체형의 강화제이다. 반응에 따른 부산물은 에탄올로 물에 부분적으로 용해된다. 미세한 공극에서 중간크기의 공극을 지닌 암석에 적당하며, 처리시점의 주변온도는 8℃에서 25℃ 사이이며, 이 온도 범위에서 효율적인 겔

형성 반응이 일어난다. 점도가 20℃에서 1.2 mPas로 액체의 점성이 낮아 암석내부의 공극으로 깊게 스며들 수 있다.

(8) Funcosil KSE 300 E

에틸실리케이트 함량이 약 40%로 20℃에서 밀도가 약 0.92 g/cm³의 액체형 강화제이다. 무색에서 약한 노란색을 나타내며, 반응에 따른 부산물은 에탄올로 모든 크기의 공극에 적용할 수 있다. 작업할 때와 대상물의 온도는 10℃에서 20℃ 사이가 적당하며, 이때 효율적으로 겔이 형성된다. 물에 용해되거나 섞이지 않으며 23℃에서 점도가 1.1 mPas로 액체의 점성이 낮아 암석 내부의 공극으로 깊게 스며들 수 있다.

(9) Wacker Silres BS OH 100

에틸실리케이트 함량이 약 100%이며, 25℃에서 밀도가 약 0.99 g/cm³인 무색 또는 흐린 yellow 색상의 액체이다. 미세한 공극에서 큰 크기의 공극에 이르기까지 모든 대상물에 적용이 가능하며, 일반적으로 풍화된 암석의 강화제로 사용되고 있다. 반응에 따른 부산물은 에탄올로서 기화되며, 점도가 25℃에서 1.6 mPas로써 내부 공극까지 스며들 수 있다.

2. 연구 방법

1) 에틸실리케이트계 강화제의 졸-겔 반응 연구

암석에 대한 적용 실험 전에 대기 중에서 에틸실리케이트계 강화제의 졸-겔 반응과정에서 일어나는 변화를 살펴보기 위하여 9종의 강화제 중에서 실리케이트의 함량이 높고 국내에서의 사용빈도가 높은 SILRES BS OH 100을 선정하여 액상의 강화제를 대기 분위기에서 30℃ 항온으로 유지되는 시차열중량분석기(DTA/TGA, SDT 2960, TA instruments, USA)에서 36

시간 동안 유지하면서 강화제의 무게 변화와 상전이에 따른 반응열을 측정하였다. 그리고 강화제가 암석 내부의 흡착수와 공기 중 수분과 반응하여 고체화되는 졸-겔 반응을 확인하기 위하여 SILRES BS OH 100 강화제를 상온의 대기 중에서 28일 동안 반응시킨 후 주사전자현미경(SEM, ABT-32, Topcon, Japan)을 이용하여 미세구조를 관찰하였다. 반응이 완료된 후에 투과전자현미경(TEM, Philips. Tecnai 20, Holland)과 엑스선회절분석기(XRD, Philips, PW3710, Holland, Cu K-alpha)를 이용하여 생성된 겔의 결정상을 확인하였으며, 엑스선회절분석 조건은 step size 0.04, 40kV, 30mA, 그리고 2θ 는 $10^{\circ} \sim 80^{\circ}$ 이었다.

2) 점토광물을 함유하는 암석의 강화메커니즘 연구

석조문화재의 훼손을 야기하는 요인은 인위적으로 파손된 경우를 제외하고 풍화작용에 의한 것으로서 암석의 풍화현상은 오랜 시간 동안 지표의 환경과 반응하여 일어난다. 특히 자연환경에 노출된 석조문화재나 공룡발자국 화석과 같은 자연문화재 암석의 경우 원래의 모습이 변형되거나, 강도 등의 내구성이 떨어져 풍화작용에 의한 훼손이 가속화 된다. 풍화의 훼손요인으로서는 주로 자연환경적 요인에 의한 훼손이 심각한데 빗물과 대기오염물 등에 의한 풍화작용, 수분의 동결작용, 그리고 생물서식과 염분석출 등에 의한 풍화작용들이 다양한 형태로 암석을 풍화시킨다.⁵⁴⁾

이와 같은 풍화는 근본적으로 물의 영향을 받으며, 물-암석 반응에 따라 풍화잔류물을 남기고 이 잔류물이 결정화되면서 부피가 팽창하여 물리적 또는 화학적 풍화를 진전시키는 것이다. 따라서 풍화에 의해 약해진 화강암의 표면 강화와 풍화 속도 지연을 위하여 강화처리가 필요하다.

최근 약해진 암석의 강화를 위하여 유기규소 화합물인 에틸실리케이트 수지를 석재용 강화제로 사용하고 있으며, 문화재 보존의 측면에서 에틸실

54) 국립문화재연구소, 석조문화재 손상원인 규명 및 저지기술개발 연구, pp. 3-116, 2006.

리케이트계 강화제를 암석에 직접 적용하였을 때 암석의 공극 특성 변화와 표면 색상 변화 같은 물리적 변화에 대한 연구가 진행되어 왔지만, 약해진 암석과 강화제의 반응 메커니즘을 설명하기에는 현재로서 부족한 점이 있으므로 그에 대한 실험적 연구가 필요한 실정이다.

본 연구에서는 석조문화재에 대한 강화메커니즘 연구에 앞서 종류가 서로 다른 각각의 암석 시료에 대하여 엑스선회절분석(XRD, PW 3710, Philips, Holland)을 이용하여 결정상을 분석함으로써 암석 시료에 존재하는 점토광물의 존재를 확인하였으며, 이 때 분석 조건은 step size 0.04, 40kV, 그리고 30mA에서 2θ 는 $5^{\circ}\sim 80^{\circ}$ 이었다. 분석이 완료된 점토광물을 함유하는 암석 시료에 대하여 강화제 적용 실험을 진행하였으며, 강화 효과 비교를 위해 암석시료의 강화제 처리 전과 후의 공극율, 수분흡수율, 그리고 부피밀도, 색상 변화 등의 물리적 특성을 비교하였다. 그리고 점토광물이 함유된 암석시료에 대한 강화메커니즘을 살펴보기 위하여 암석 시료에 강화제를 적용한 후 강화제의 겔 형성율을 계산하였으며, 주사전자현미경(SEM, ABT-32, Topcon, Japan)을 이용하여 강화처리 전과 후의 암석의 미세구조 변화를 조사하였다.

3) 점토광물의 강화메커니즘 연구

(1) 점토광물과 강화제 반응 연구

보편적으로 풍화 훼손된 암석을 강화시키고자 할 때는 강화처리 전에 암석의 훼손상태와 물성을 연구하고 여러 강화제로 시험 처리시켜 그 결과를 분석한 후 그 중에서 가장 효과가 좋은 소재와 방법으로 강화처리를 한다. 그러나 풍화 훼손된 암석부위가 팽윤성 점토광물을 함유하고 있지 않은 경우에는 암석에 문제가 발생하지 않는다.⁵⁵⁾

55) 국립문화재연구소, 감은사지삼층석탑(서탑) 강화처리제 선정 및 신석제작용 석재연구, pp. 143-178, 2006.

대부분의 암석을 구성하는 광물들은 강화제 처리 시에 큰 문제가 발생되지 않지만, 팽윤성 점토광물이 함유된 경우에는 강화제에 의한 층간 간격의 변화로 인하여 오히려 암석의 상태를 훼손시킬 수 있다. 그러므로 암석 자체 및 풍화부위의 암석이 팽윤성 점토광물을 함유하고 있는 경우에는 암석과 강화제와의 반응에 대한 연구가 절대적으로 필요하다.

강화제와의 반응에 의하여 야기되는 스�멕타이트의 층간간격(d_{001})의 변화량을 측정하기 위하여, 경상북도 경주시 양북면 장항리 노루목 부근에서 산출되는 감은사지삼층석탑에 사용된 암석과 유사하며 점토광물을 함유하는 응회암질 암석 시료 중에서 풍화가 많이 진행된 시료를 200mesh 체를 이용하여 분리한 후 반응실험을 실시하였다. 분말 시료 약 5g 과 강화제 50ml를 플라스틱 튜브에서 48시간 반응시킨 후 15,000 rpm으로 원심분리하였으며, 정방향 시료를 제작하여 엑스선회절분석(XRD, PW 3710, Philips, Holland)을 실시하였다. 엑스선회절분석은 step size 0.04, 40kV, 30mA, 그리고 2θ 는 $5^\circ \sim 15^\circ$ 의 분석 조건에서 점토광물의 층간 저면간격의 변화를 비교하였다.

(2) 점토광물을 함유하는 세일계 암석과 팽윤저지제 반응 연구

토양학과 지질학 분야에서는 Na-몬모릴로나이트와 같은 팽윤성 스�멕타이트 점토광물의 팽윤 현상을 제어하기 위하여 팽윤성 점토광물의 결정 격자 내에 존재하는 친수성 양이온(예, Na^+)을 소수성의 이온(K^+)으로 치환하여 수분의 흡착을 감소시키는 intercalation 반응법과 계면활성제의 적용으로 점토광물 입자의 표면 개질을 유도하는 방법을 사용하고 있다.⁵⁶⁾

문화재 보존과학 분야에서도 Wendler 등(1996)⁵⁷⁾ 과 Scherer 등(2004)⁵⁸⁾

56) Liu, Xian-Dong and Lu, Xian-Cai, "A Thermodynamic Understanding of Clay-Swelling Inhibition by Potassium Ions", *Angewandte Chemie*, Vol. 118, pp. 6448-6451, 2006.

57) Wendler, E., Charola, A. E., and Fitzner, B., "Easter Island Tuff: Laboratory Studies for Its Consolidation", *Proceedings of the 8th International Congress on*

은 석조문화재의 보존처리에 사용되는 강화제를 연구하는 과정에서 점토광 물을 함유하는 암석의 팽윤을 감소시키기 위한 팽윤저지제로서 계면활성제 인 di-aminobutane di-hydrochloride($C_4H_{14}N_2^+ \cdot Cl_2^-$)<그림 22>⁵⁹⁾⁶⁰⁾을 적용 하여 암석의 공극율과 수분의 흡착 반응을 변형시키지 않고도 팽윤성을 현 저하게 감소시킬 수 있다는 것을 알아내었다.

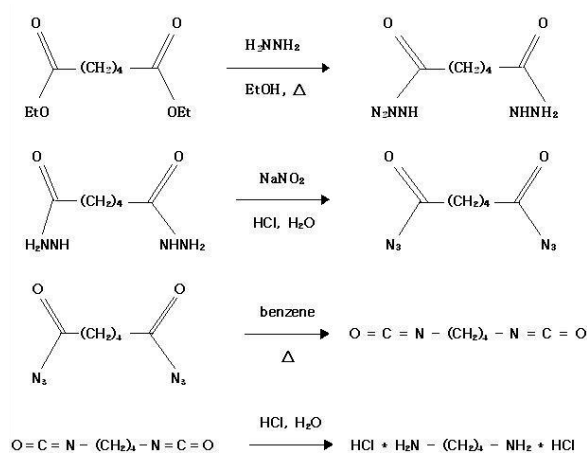


그림 22. 복합아민계 di-aminobutane di-hydrochloride의 화학구조식.
(Smith, 1963 : p. 819)

팽윤저지제인 di-aminobutane di-hydrochloride는 복합아민(polyamine)계의 대표적인 화합물인 putresine($C_4H_{12}N_2$)의 양 끝단에 존재하는 질소(N)이온에 염화수소(HCl)가 첨가되어 N-H 수소 결합을 하는 계면활성제로서

-
- Deterioration and Conservation of Stone*, Germany, **Vol. 2**, pp. 1159 - 1170, 1996.
- 58) Inmaculada, Gonzalez J. and Scherer, George W., "Effect of Swelling Inhibitors on the Swelling and Stress Relaxation of Clay Bearing Stones", *Environmental Geology*, **Vol. 46**, pp. 364-377, 2004.
- 59) Smith, Peter A. S., "Putrescine Dihydrochloride", *Organic Syntheses*, **Vol. 4**, p. 819, 1963.
- 60) Chandrasekhat K. and Vasantha Pattabhi, "Redetermination of the Structure of Putrescine Dihydrochloride", *Acta Crystallography*, **B36**, pp. 2486-2488, 1980.

점토광물 입자 표면에 흡착되어 점토광물의 표면 성질을 변형시키게 된다.<그림 23>⁶¹⁾

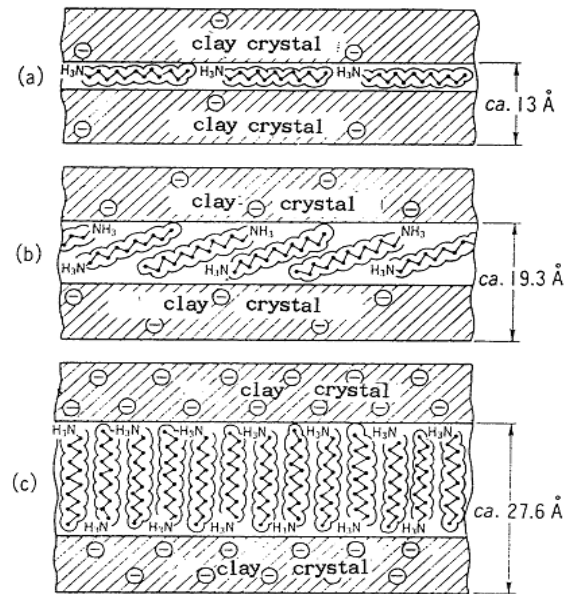


그림 23. 암석 내 팽윤저지제의 역할 모식도.
(加藤忠藏, 1994 : p. 284)

본 연구에서는 점토광물을 함유하는 암석 시료로서 경남 함안군 함안박물관 내에서 보존처리를 위해 박물관내 수장고에 보관 중인 공룡발자국 화석지의 세일계 암석 중에서 풍화가 많이 진행된 암석 시료를 선택하여 팽윤저지제의 작용 효과를 살펴보았다. 점토광물의 층간구조에서의 반응 메커니즘을 살펴보기 위해 사용한 강화제는 앞 절의 팽윤성 점토광물인 스멕타이트에 대한 강화제의 효과를 비교한 결과를 바탕으로 점토광물의 층간구조에 영향을 미치지 않는 강화제인 Unil sandsteinfestiger OH 100과 층간거리(d_{001}) 변화를 보인 강화제인 Funcosil KSE 300 E를 선택하였다. 팽

61) 加藤忠藏, “新しい無機材料として粘土礦物”, セラミクス, **26(1)**, pp. 282-287, 1991.

윤저지제로는 Antihygro(Remmer사, 독일)를 적용하였다.<그림 24>



그림 24. 강화제와 팽윤저지제의 사진.

세일계 암석 시료 중에서 풍화가 많이 진행된 시료를 선택하여 <표 4>의 실험 조건에서와 같이 강화처리 전 팽윤저지제를 처리하고 두 강화제를 각각 적용하여, 상대적으로 안정적인 OH 100과 팽윤저지제의 반응여부를 확인하였고, 탄성적(elastic)이면서 층간거리 변화를 보인 KSE 300 E에 대해 팽윤저지제가 팽윤저지 효과를 발현하는지를 살펴보았다. 이를 위하여 step size 0.04, 40kV, 30mA, 그리고 2θ 는 $5^{\circ} \sim 20^{\circ}$ 의 분석 조건에서 엑스 선회절분석(XRD, PW 3710, Philips, Holland)을 실시하여 팽윤저지제에 의한 점토광물의 층간 저면간격의 변화를 확인하였다.

표 4. 강화제와 팽윤저지제 반응의 실험 조건

시료	처리 조건
R	적색 세일
R-1	적색 세일 + OH 100
R-2	적색 세일 + KSE 300E
R-3	적색 세일 + 팽윤저지제
R-1'	적색 세일 + 팽윤저지제 + OH 100
R-2'	적색 세일 + 팽윤저지제 + KSE 300E

IV. 연구 결과와 고찰

1. 에틸실리케이트계 강화제의 졸-겔 반응 메커니즘

에틸실리케이트 강화제는 암석 중의 흡착수나 공기 중의 수분과 반응하여 가수분해가 진행되어 수산화규소($\text{Si}(\text{OH})_4$)와 에탄올($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)이 생성되고, 궁극적으로는 비결정질의 실리카(SiO_2)와 물(H_2O)이 생성된다고 알려져 있다.⁶²⁾ 이와 같은 에틸실리케이트 단일계의 졸-겔 반응에 대한 메커니즘은 자연과학 분야에서 이미 규명되어 균일한 입도분포를 가지는 초미분 입자, 공극의 크기가 제어된 실리카 겔, 박막 유리, 또는 벌크형의 유리 등의 제조에 응용되고 있다.

그러나 문화재 보존의 측면에서는 에틸실리케이트계 강화제를 암석에 직접 적용하였을 때 암석의 공극 특성 변화와 표면 색상 변화 같은 물리적 변화에 대한 연구가 진행되어 왔지만, 약해진 암석과 강화제의 반응 메커니즘을 설명하기에는 현재로서 부족한 점이 있으므로 그에 대한 실험적 연구가 필요한 실정이다.

SILRES BS OH 100 강화제는 상온에서 공기 중의 수분과 반응하여 액체 상태의 졸(sol)에서 고체 상태의 겔로 변화한다. 일반적으로 에틸실리케이트의 졸-겔 반응은 단분자 에틸실리케이트가 수분과 반응하여 실라놀 $n\text{Si}(\text{OH})_4$ 입자와 에탄올이 생성되는 가수분해 반응과 실라놀(SiOH) 기의 수분이 증발함에 따라 올리고머(oligomer)인 실록산(Si-O-Si) 입자가 생성되며 실록산 입자의 결합에 의해 점도가 증진되는 중축합반응이 연속적으로 일어난다. 따라서 반응 시간이 지속되면 실록산 중합체가 3차원적으로 연결되어 반응이 완료되면 유리와 같이 점도가 무한대인 비결정질의 고체 상태로 변화하게 된다.

<그림 25>는 SILRES BS OH 100를 상온에서 28일 동안 반응시키기 전

62) Brinker, C. and Scherer, G. W., *Sol-Gel Science*, Academic Press, 1990.

<그림. 25(a)>과 후<그림. 25(b)>의 사진이다. SILRES BS OH 100는 밀폐된 용기 안에서 액상<그림 25(a)>와 같이 액상으로 존재하였으나, 공기 중에서 28일 동안 노출한 경우 <그림 25(b)>와 같이 투명한 고체 상태의 겔로 변화하였다.

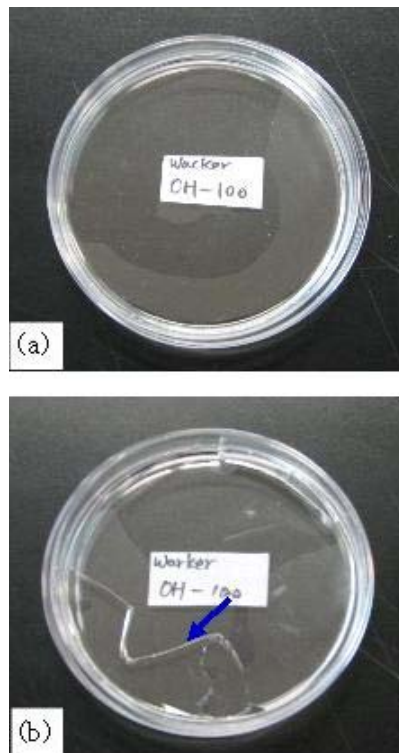


그림 25. 에틸실리케이트 강화제의 졸(a)-겔(b) 변형.

이와 같은 고체 상태는 액상의 SILRES BS OH 100가 수분과 반응하여 겔화가 진행되었다는 것을 알 수 있으며, 반응 후에 생성된 실리카 겔의 결정구조는 엑스선회절분석 결과<그림 26>와 투과전자현미경을 이용한 결정상 분석 결과<그림 27>에서와 같이 비결정질의 고체 상태임을 알 수 있었다.

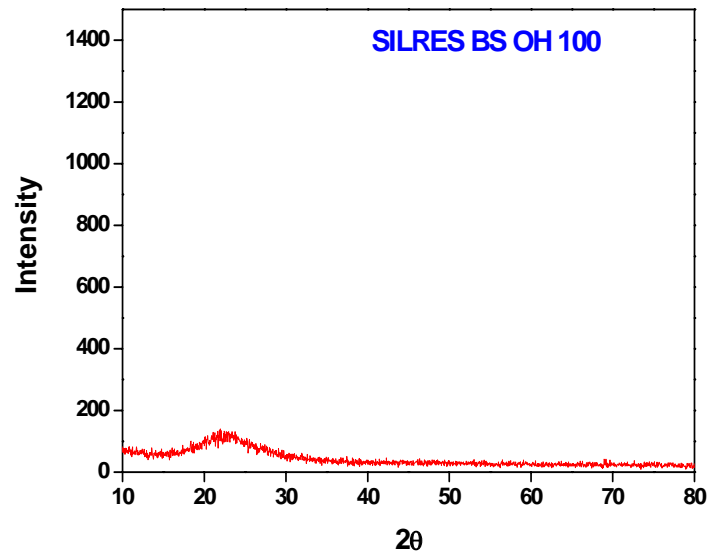


그림 26. 에틸실리케이트 강화제 겔의 결정상 분석 결과.
(XRD)

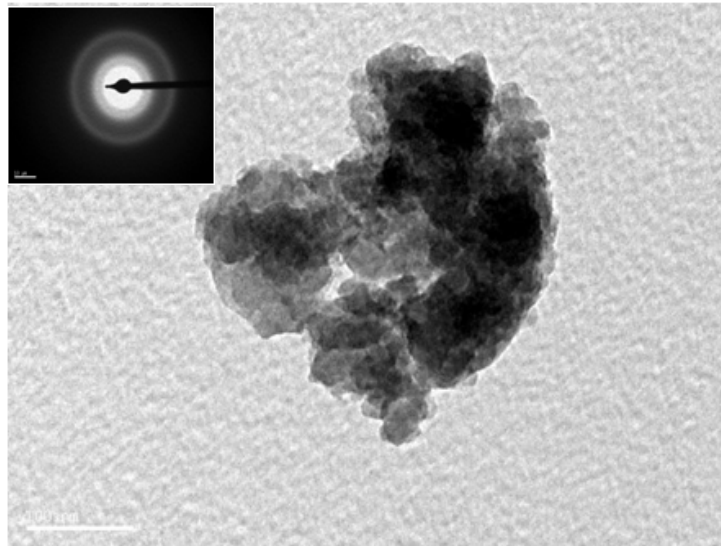


그림 27. 에틸실리케이트 강화제 겔의 결정상 분석 결과.
(TEM)

<그림 25(b)>에서 나타나는 균열은 SILRES BS OH 100가 졸-겔 반응 과정에서 가수분해 반응과 중축합 반응에 의하여 에탄올과 수분이 증발함에 따라 부피 변화를 동반하였기 때문인 것으로 해석된다.

<그림 25(b)>를 주사전자현미경으로 관찰한 결과를 <그림 28>에 나타내었다. SILRES BS OH 100가 공기 중의 수분과 결합하여 반응하는 가수분해와 중축합 반응은 순차적으로 일어나지 않고 거의 동시에 일어나는 과정이므로 에탄올 분자와 물 분자의 분해 속도 차이로 균일한 부피 수축이 일어나기가 매우 어렵다. 따라서 고체 상태의 겔로 변화하는 과정에서 불균일한 부피 수축으로 인해 균열이 발생한 것으로 설명된다.

SILRES BS OH 100의 졸-겔 반응에서 나타나는 변화를 살펴보기 위하여 시차열중량(DTA/TGA) 분석을 하였으며 그 결과는 아래의 <그림. 29>에 나타내었다. 이때의 온도는 30도를 계속 유지하였으며 시간의 경과에 따른 에틸 실리케이트의 중량 변화를 조사하였다.

액상의 SILRES BS OH 100을 공기 중에 노출하였을 때 곧바로 중량감소 반응이 시작되었으며, 305분까지 급속하게 약 40%의 중량감소가 일어나는 것을 알 수 있었다. 이와 같은 급격한 중량감소 현상은 졸-겔 반응 초기에 에틸 실리케이트의 알킬기가 공기 중의 수분과 반응하여 올리고머인 실라놀($\text{Si}(\text{OH})_4$) 입자를 생성하는 과정에서 에탄올이 증발하기 때문인 것으로 설명될 수 있다. 이 반응과정에서 실라놀 입자들 간의 거리가 가까워지게 되며, 그 이후에도 지속적으로 나타나는 중량감소 반응은 에틸 실리케이트 중에 남아 있던 알킬기의 에탄올 생성 반응과 더불어 서로 접촉하고 있는 실라놀 입자들 사이에서 수분(H_2O)이 이탈하기 때문인 것으로 해석된다. 이 과정에서 3차원 망목구조를 형성하는 실록산(Si-O-Si) 결합이 생성되어 <그림. 25(b)> 와 같은 고체 상태로 변화하는 것으로 생각된다. 또한 중량감소 반응 과정에서 겔 상의 고체로부터 지속적으로 에탄올과 수분이 이탈되는 반응이 일어나면서 부피변화를 동반하기 때문에 <그림. 28>에서 관찰되었던 균열이 일어나는 이유가 설명될 수 있다.

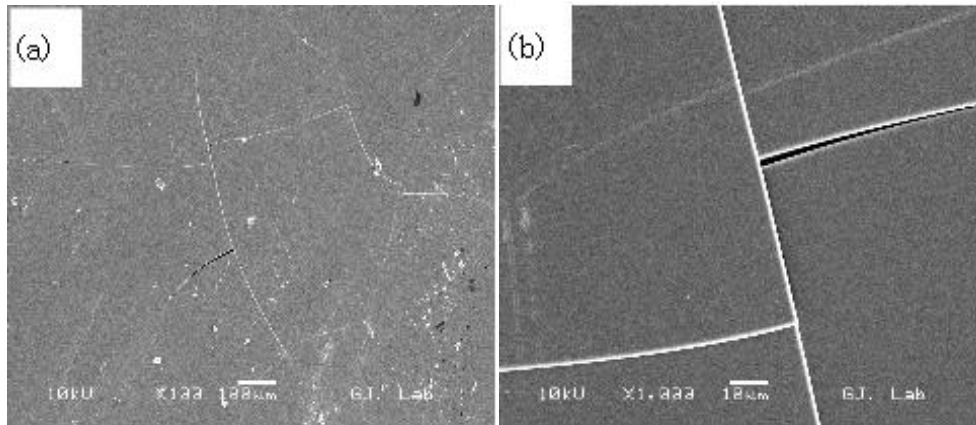


그림 28. 2주간의 강화제 반응 후 생성된 겔의 표면 미세구조.(SEM)
(a) 100배, (b) 1,000배

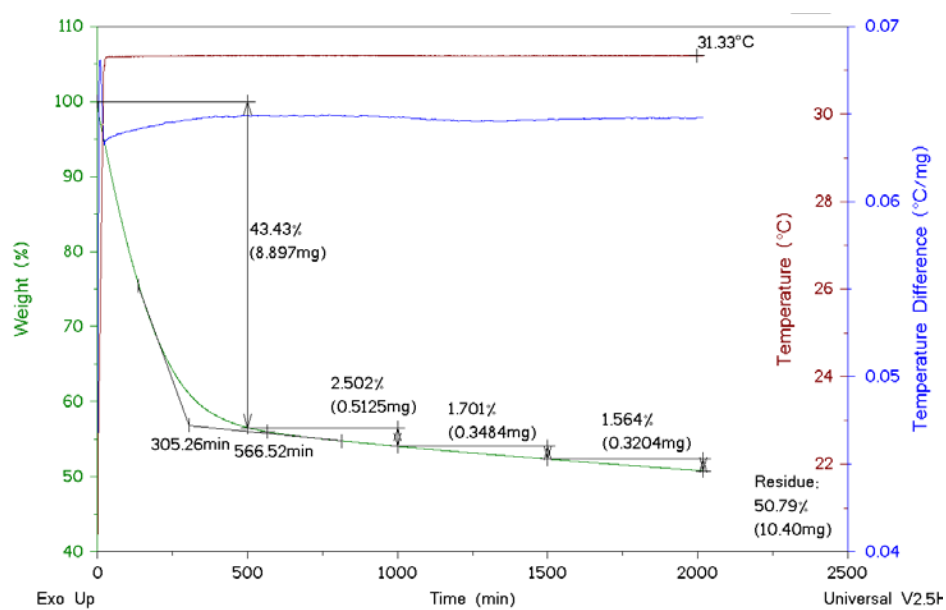


그림 29. 에틸실리케이트 강화제의 TGA/DTA 분석 결과.

2. 점토광물을 함유하는 암석의 강화메커니즘 연구

1) 점토광물을 함유하는 응회암질 암석의 강화메커니즘 연구

(1) 엑스선회절분석 결과

본 연구에서는 감은사지삼층석탑과 암질이 유사한 범곡리층군의 석영안산암질 화산암류의 암석시료는 경상북도 경주시 양북면 장항면 노루목의 노두에서 채취하였으며, 엑스선회절분석법을 사용하여 풍화에 의한 광물의 결정상 변화를 조사하였다. 응회암질 암석의 엑스선회절분석 결과에서는 신선한 암석에 함유되어 있던 스틸바이트가 없어지고 풍화부위에서 신선한 암석에 없던 점토광물인 스멕타이트가 상당량 함유되고 있으며 일라이트도 소량 함유되어 있다.<그림 30> 이와 같은 스멕타이트와 일라이트는 팽윤성을 나타내는 점토광물이다.

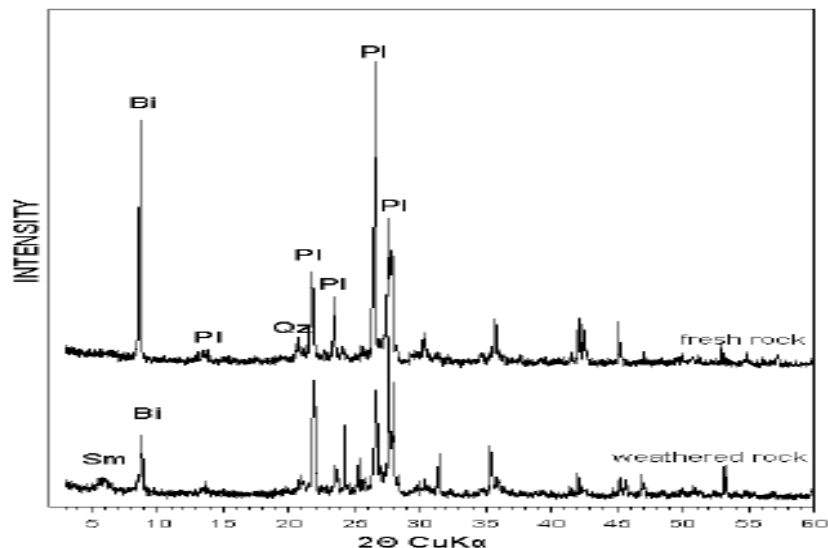


그림 30. 응회암질 암석의 XRD 분석 결과.

(Sm: 스멕타이트, Bt: 흑운모, Pl: 사장석, Qz: 석영).

(2) 강화제 처리 후 암석 강화 효과 비교

엑스선회절분석이 완료된 점토광물을 함유하는 응회암질 암석 시료에 대하여 강화제를 적용한 후 3 주간 반응시킨 다음 강화 효과를 살펴보기 위하여 암석시료의 강화제 처리 전과 후의 공극율, 수분흡수율, 그리고 부피 밀도 등의 물리적 특성 변화를 비교하였다. 또한 강화제 처리 후 암석의 색상 변화를 측정하여 이질감이 나타나는 지를 확인하였다.

① 밀도와 공극율

강화제 처리 전의 암석 시료와 강화제로 처리한 이후의 변화된 암석 시료의 밀도와 공극률은 아래의 식을 이용하여 측정하였다.

㉞ 겉보기 밀도 (bulk density) :

$\rho_R = m_{tr} / v_R$: 암석시료의 질량과 부피로부터 산출

v_R : 고립된 공극의 부피 ($v_R = m_1 - m_2$)

m_{tr} : 시료의 건조 무게 (110℃ 에서 무게가 일정할 때 까지 건조시킴)

m_1 : 진공 하에서 시료가 물에 포화되었을 때의 무게

m_2 : 물속에서의 시료 무게

㉟ 공극율 (porosity) : $P = (1 - \rho_R / \rho_o) * 100$

$\rho_o = m_{tr} / v_o$,

v_o : 열린 공극의 부피

($v_o = m_{tr} - m_2$; 시험용액의 밀도가 1 일 때)

암석시료의 처리 전과 강화제로 처리한 후의 공극율과 밀도는 각각 <표 5>, <표 6> 및 <표 7>에 나타내었다. L. Pore 시료를 강화제로 처리한

후의 밀도는 2.17 g/cm³에서 2.19 g/cm³~2.22 g/cm³로 약간 커진 값으로 측정되었다. M. Pore 시료는 2.19 g/cm³에서 2.19 g/cm³~2.27 g/cm³에 이르는 값으로 변화되었으며, S. Pore 시료에서는 2.21 g/cm³에서 2.22 g/cm³~2.27 g/cm³ 값으로 밀도가 증가되었다.

표 5. Large Pore 시료의 강화제 처리 전과 후의 공극율과 밀도 비교

시료	강화제	공극율 (vol.%)	밀도 (g/cm ³)
L	처리 전	12.06	2.17
L-1	Unil Sandsteinfestiger H	3.08	2.20
L-2	Funcosil Steinfestiger 300	2.79	2.21
L-3	Unil Sandsteinfestiger OH 100	2.08	2.22
L-4	Unil Sandsteinfestiger OH	2.18	2.20
L-5	Funcosil Steinfestiger 100	2.76	2.19
L-6	Unil Sandsteinfestiger OH 1:1	2.54	2.18
L-7	Funcosil Stone Strengtheners OH	2.37	2.21
L-8	Funcosil KSE 300 E	5.26	2.18
L-9	Silres BS OH 100	2.06	2.21

표 6. Medium Pore 시료의 강화제 처리 전과 후의 공극율과 밀도 비교

시료	강화제	공극율 (vol.%)	밀도 (g/cm ³)
M	처리 전	9.72	2.18
M-1	Unil Sandsteinfestiger H	1.71	2.24
M-2	Funcosil Steinfestiger 300	1.33	2.26
M-3	Unil Sandsteinfestiger OH 100	1.08	2.27
M-4	Unil Sandsteinfestiger OH	0.99	2.26
M-5	Funcosil Steinfestiger 100	2.28	2.19
M-6	Unil Sandsteinfestiger OH 1:1	0.86	2.22
M-7	Funcosil Stone Strengthener OH	1.90	2.22
M-8	Funcosil KSE 300 E	6.70	2.22
M-9	Silres BS OH 100	1.83	2.25

표 7. Small Pore 시료의 강화제 처리 전과 후의 공극율과 밀도 비교

시료	강화제	공극율 (vol.%)	밀도 (g/cm ³)
S	처리 전	7.72	2.21
S-1	Unil Sandsteinfestiger H	2.13	2.22
S-2	Funcosil Steinfestiger 300	1.83	2.26
S-3	Unil Sandsteinfestiger OH 100	1.08	2.27
S-4	Unil Sandsteinfestiger OH	1.39	2.26
S-5	Funcosil Steinfestiger 100	2.28	2.18
S-6	Unil Sandsteinfestiger OH 1:1	2.76	2.22
S-7	Funcosil Stone Strengthener OH	1.90	2.25
S-8	Funcosil KSE 300 E	2.70	2.25
S-9	Silres BS OH 100	1.43	2.27

<그림 31>을 보면 응회암질 암석 시료를 에틸실리케이트 강화제로 처리하였을 때 나타나는 밀도변화를 확인할 수 있는데, 암석 시료에 적용한 모든 강화제에서 밀도가 증진되었으며, 특히 공극의 크기와는 관계없이 강화제 3 과 7로 처리한 암석 시료의 밀도가 가장 많이 증진된 것으로 나타났다.

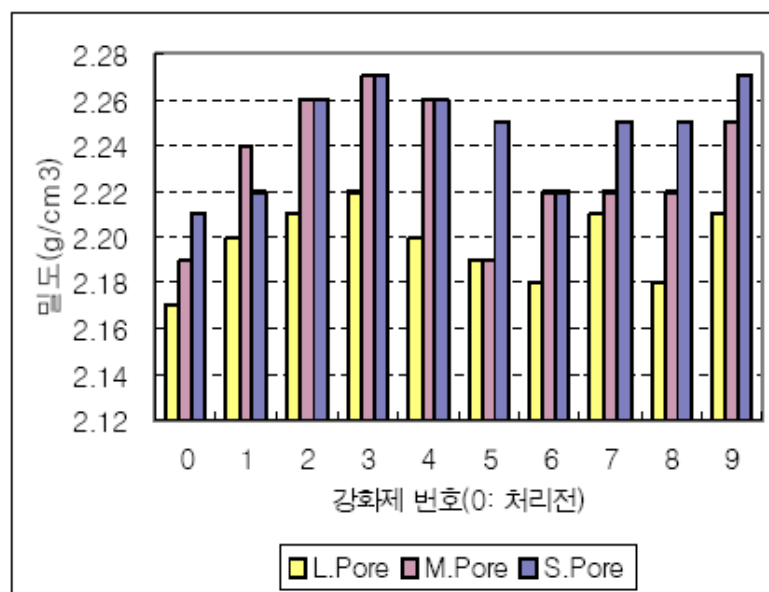


그림 31. 강화제 처리 전과 후 암석의 밀도 변화.

공극율도 밀도와 비슷한 경향을 보이는데, L. Pore 시료를 에틸실리케이트 강화제로 처리한 후의 공극율은 처리 전 12.06%에서 처리 후에는 2.08%~5.26%로 감소한 값으로 측정되었다. M. Pore 시료는 처리 전 9.72%에서 처리 후에는 0.86%~6.70%에 이르는, 매우 적은 값으로 변화되었으며, S. Pore 시료에서는 처리 전 7.72%에서 처리 후 1.08%~2.86% 값으로 감소되었다. L. Pore 시료를 에틸실리케이트 강화제로 처리하였을 때 나타나는 공극율 변화를 <그림 32>에 나타내었는데, 강화제 3과 9로 처리

한 시료에서 가장 줄어든 공극율 값을 보였다. M. Pore 시료에서는 강화제 3, 4, 5로 처리했을 때, S. Pore 시료에서는 강화제 3, 4, 9로 처리한 후 높아진 값을 보였다. 강화제의 종류에 따라 차이는 있지만, 강화제를 처리한 모든 암석의 공극율은 원 암석의 공극율에 비해 약 90% 정도까지 감소하는 결과를 나타내었다.

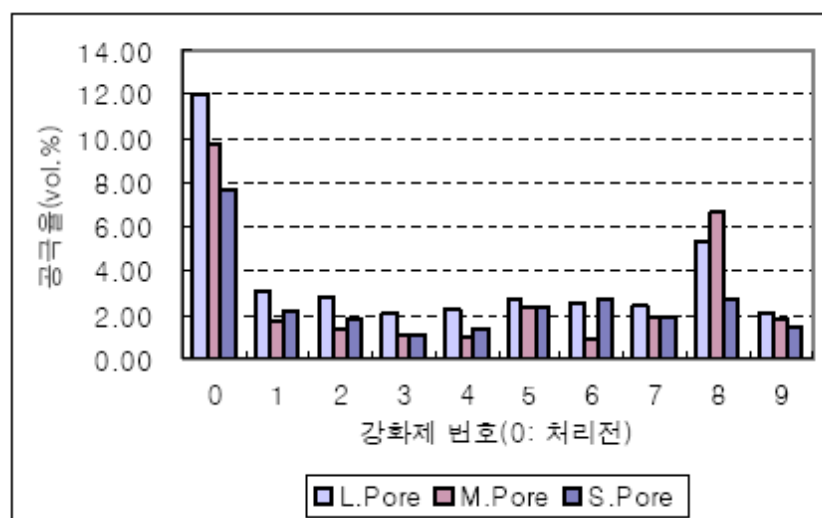


그림 32. 강화제 처리 전과 후 암석의 공극율 비교.

② 총물흡수량과 모세관물흡수계수

암석시료를 에틸실리케이트 강화제로 처리한 후 물흡수율을 측정하였다. 물흡수율 값이 강화효과와 직접적으로 상관관계를 가지는 것은 아니지만, 암석을 구성하는 광물 입자 사이의 모세관을 어느 정도 강화제가 채우기 때문에 줄어든 모세관 공간으로 인해, 물흡수율 값이 감소되어야 한다고 가정할 수 있다. 여기에서 강화처리 전, 후 시료들의 총물흡수율과 모세관 물흡수율을 측정하여 나타난 값을 비교하여 살펴보았다.

㉔ 총물흡수량

총물흡수량은 암석이 총체적으로 물을 함유할 수 있는 양으로, DIN 52103법⁶³⁾에 따라 측정하였다. 대기압 하에서 시료의 무게를 잰 후 24시간 동안 증류수 속에 시료가 완전히 잠기게 하고, 무게가 일정해지면 증가된 무게를 측정하여 아래의 식에 따라 계산한다.

㉕ 총물흡수량 W_a

$$W_a = m_{m,a} - m_{tr} \text{ (g)}$$

$m_{m,a}$: 대기압 하에서 물속에 담근 시료의 무게

m_{tr} : 시료의 건조 무게⁶⁴⁾

㉖ 총물흡수율(또는 최대물흡수도 $W_{g,a}$)

$$W_{g,a} = (W_a / m_{tr}) * 100, \text{ (in wt.\%)}$$

암석의 총물흡수율은 공극율의 크기에 따라 3.44%~5.56%로 측정되었으나, 강화제 처리 후에는 0.96~3.37%의 수치를 나타내었다.<표 8-표 10>, <그림 33> L. Pore 시료에서는 강화제 9가 총물흡수율을 가장 낮추었으며, M. Pore 시료에서는 강화제 3과 강화제 7, S. Pore에서는 강화제 7과 강화제 9로 처리한 시료의 총물흡수율이 많이 감소되었다. 강화제 처리 후 줄어드는 총물흡수율은 감소한 공극율과 관계가 밀접한데, <그림 34>에 측정된 암석의 공극율과 총물흡수율과의 관계를 도시하여 공극율이 줄어드는 수록 총물흡수율이 줄어드는 것을 확인하였다.

63) 국립문화재연구소, 감은사지삼층석탑(서탑) 강화처리제 선정 및 신석제작용 석재연구, pp. 143-178, 2006.

64) 김복희, 신현택, 한상목, 무기재료실험, 반도출판사, pp. 139-148, 1995.
(110 °C에서 무게가 일정할 때 까지 건조시킴.)

표 8. Large Pore 시료의 강화제별 총물흡수율 비교

시료	강화제	총물흡수율 (wt.%)
L	처리 전	5.56
L-1	Unil Sandsteinfestiger H	3.37
L-2	Funcosil Steinfestiger 300	2.80
L-3	Unil Sandsteinfestiger OH 100	1.65
L-4	Unil Sandsteinfestiger OH	1.50
L-5	Funcosil Steinfestiger 100	2.37
L-6	Unil Sandsteinfestiger OH 1:1	2.58
L-7	Funcosil Stone Strengtheners OH	1.55
L-8	Funcosil KSE 300 E	2.42
L-9	Silres BS OH 100	0.99

표 9. Medium Pore 시료의 강화제별 총물흡수율 비교

시료	강화제	총물흡수율 (wt.%)
M	처리 전	4.46
M-1	Unil Sandsteinfestiger H	2.52
M-2	Funcosil Steinfestiger 300	1.91
M-3	Unil Sandsteinfestiger OH 100	1.52
M-4	Unil Sandsteinfestiger OH	1.78
M-5	Funcosil Steinfestiger 100	1.95
M-6	Unil Sandsteinfestiger OH 1:1	2.25
M-7	Funcosil Stone Strengtheners OH	1.70
M-8	Funcosil KSE 300 E	4.66
M-9	Silres BS OH 100	2.47

표 10. Small Pore 시료의 강화제별 총물흡수율 비교

시료	강화제	총물흡수율 (wt.%)
S	처리 전	3.44
S-1	Unil Sandsteinfestiger H	1.76
S-2	Funcosil Steinfestiger 300	1.53
S-3	Unil Sandsteinfestiger OH 100	1.12
S-4	Unil Sandsteinfestiger OH	1.44
S-5	Funcosil Steinfestiger 100	1.14
S-6	Unil Sandsteinfestiger OH 1:1	1.39
S-7	Funcosil Stone Strengtheners OH	0.96
S-8	Funcosil KSE 300 E	3.02
S-9	Silres BS OH 100	1.08

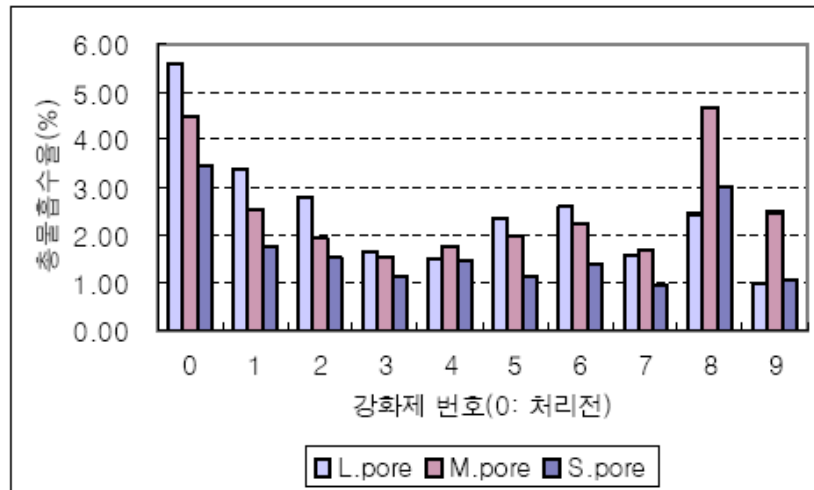


그림 33. 강화제 처리 전과 후 암석시료의 총물흡수율 비교.

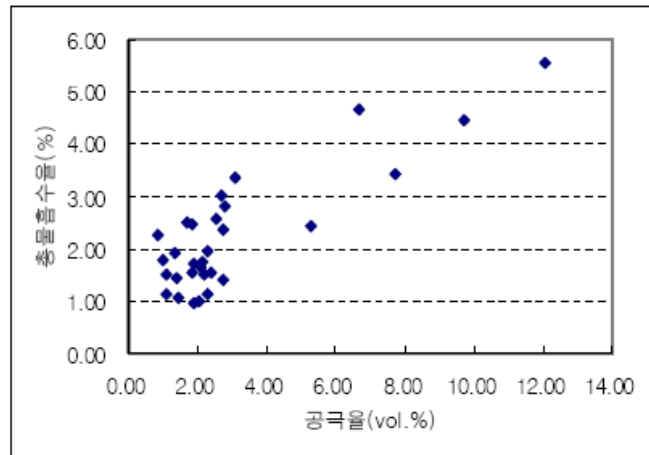


그림 34. 강화제 처리 후 암석 시료의 공극율과 총물흡수율의 관계.

㉔ 모세관 물흡수량과 계수

건습작용의 반복에 의한 모세관 내 수분의 이동은 오염물질의 흡수에도 중요 한 역할을 하기 때문에 모세관 현상에 의한 암석 내 수분의 이동을 관찰하는 것이 중요하다. 모세관 물흡수율을 측정하기 위하여 무게를 잰 시료를 증류수에 담구어 특정 시간 간격 동안에 증가된 무게를 측정하였다. 이때 시료의 한 표면을 젖은 스폰지 위에 올려놓음으로서 표면적으로 흡수되는 물의 양을 측정하였다. 곡선의 초 기 부분을 제외하고는 모세관 물흡수량은 시간의 제곱근($t^{1/2}$)에 대해서 보통은 직선으로 나타나는데, 아래와 같은 식에서 모세관물흡수계수(ω , $\text{kg}/(\text{m}^2\text{t}^{1/2})$)는 그 기울기로부터 계산된다.

$$\omega = W / t^{1/2}, W = \omega \cdot t^{1/2}$$

(W : 표면적으로 흡수된 모세관 물흡수량 kg/m^2 , t : 시간-hour)

<표 11>, <표 12>, 그리고 <표 13>는 강화제를 암석시료에 처리하기

전과 후의 모세관물흡수도를 측정한 결과이며, <그림 35>에 모세관물흡수율을 측정그래프를 나타내었다.

표 11. Large Pore 시료의 강화제별 모세관물흡수계수 비교

시료	강화제	모세관물흡수계수 ($\text{kg/m}^2 \cdot \text{t}^{1/2}$)
L	처리 전	5.80
L-1	Unil Sandsteinfestiger H	0.28
L-2	Funcosil Steinfestiger 300	0.47
L-3	Unil Sandsteinfestiger OH 100	0.15
L-4	Unil Sandsteinfestiger OH	0.11
L-5	Funcosil Steinfestiger 100	0.28
L-6	Unil Sandsteinfestiger OH 1:1	0.13
L-7	Funcosil Stone Strengthener OH	0.45
L-8	Funcosil KSE 300 E	0.50
L-9	Silres BS OH 100	0.30

표 12. Medium Pore 시료의 강화제별 모세관물흡수계수 비교

시료	강화제	모세관물흡수계수 ($\text{kg/m}^2 \cdot \text{t}^{1/2}$)
M	처리 전	3.85
M-1	Unil Sandsteinfestiger H	0.23
M-2	Funcosil Steinfestiger 300	0.55
M-3	Unil Sandsteinfestiger OH 100	0.14
M-4	Unil Sandsteinfestiger OH	0.68
M-5	Funcosil Steinfestiger 100	0.50
M-6	Unil Sandsteinfestiger OH 1:1	0.62
M-7	Funcosil Stone Strengthener OH	0.21
M-8	Funcosil KSE 300 E	0.49
M-9	Silres BS OH 100	0.25

표 13. Small Pore 시료의 강화제별 모세관물흡수계수 비교

시료	강화제	모세관물흡수계수 ($\text{kg/m}^2 \cdot \text{t}^{1/2}$)
S	처리 전	1.15
S-1	Unil Sandsteinfestiger H	0.07
S-2	Funcosil Steinfestiger 300	0.30
S-3	Unil Sandsteinfestiger OH 100	0.04
S-4	Unil Sandsteinfestiger OH	0.10
S-5	Funcosil Steinfestiger 100	0.05
S-6	Unil Sandsteinfestiger OH 1:1	0.14
S-7	Funcosil Stone Strengthener OH	0.09
S-8	Funcosil KSE 300 E	0.10
S-9	Silres BS OH 100	0.14

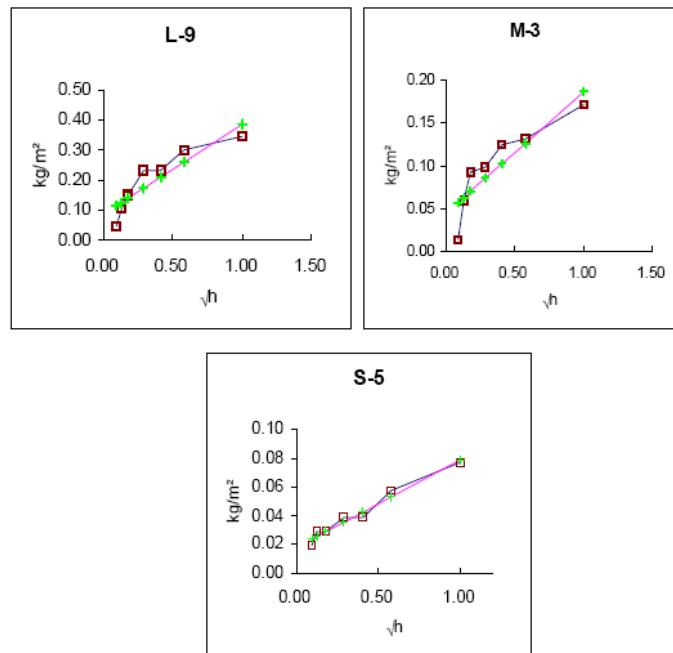


그림 35. 강화제 처리 후 암석의 모세관물흡수도.
(\sqrt{h} 는 시간)

L. Pore 암석에서는 모세관물흡수계수가 처리 전에는 $5.80 \text{ kg}/(\text{m}^2\text{t}^{1/2})$, 즉 평방제곱 미터의 면적을 통해 1시간 동안에 5.8kg의 물이 암석내부로 스며들어갈 수 있다는 뜻이다. 1시간이 지나서도 계속해서 이 정도의 물이 들어간다는 뜻은 아니며, 흡수성이 매우 큰 암석의 경우 예외가 있기는 하나 일반적으로 1시간 정도면 모세관을 따라 스며들어가는 물의 양이 늘어나지 않는다. 이러한 암석에 강화제를 처리한 후 처리한 면을 따라 모세관물흡수계수를 측정한 결과 $0.11 \sim 0.50 \text{ kg}/(\text{m}^2\text{t}^{1/2})$ 의 값으로 감소되었다. 일반적으로 문제가 없는 암석의 모세관물흡수계수를 $0.1\text{kg}/(\text{m}^2\text{t}^{1/2})$ 로 보는 기준으로 볼 때, 강화제 4의 경우 L. Pore 시료에서는 거의 완벽한 강화효과를 보인다고 해도 과언이 아닐 것이다. 중간 공극크기의 암석시료인 M. Pore에서는 처리 전 모세관물흡수계수가 $3.85 \text{ kg}/(\text{m}^2\text{t}^{1/2})$ 에서 강화제 3으로 처리한 시료에서 최대 $0.14 \text{ kg}/(\text{m}^2\text{t}^{1/2})$ 까지 줄어든 것으로 나타났다. S. Pore 시료에서는 $1.15 \text{ kg}/(\text{m}^2\text{t}^{1/2})$ 에서 강화제들을 처리한 후 $0.04 \text{ kg}/(\text{m}^2\text{t}^{1/2})$ 까지 감소된 것을 볼 수 있는데, 여러 강화제 중 강화제 3에서 가장 좋은 값을 보였다. 모세관물흡수율의 변화만을 고려한다면 강화제 3이 모든 공극 크기의 시료들에 적용될 수 있는 가장 적절한 강화제로 판단할 수 있다.

③ 강화제 처리 전 과 후의 암석의 마모강도변화

암석시료의 원상태와 강화제로 처리한 후의 강화 효과를 알아보기 위하여 마모기기⁶⁵⁾를 이용하여 시료의 강도를 측정하였다. 마모 시험에서 시편으로부터 떨어져 나간 물질의 양으로부터, 또 사포의 표면에 묻어난 정도에 따라서 암석에 강화처리된 깊이와 얼마나 단단하게 강화처리 되었는지를 알 수 있다.

65) 60Mesh 연마지를 1m 길이로 track을 만들고 그 위에 암석시료를 놓고 일정한 힘을 주어 통과시키는 시험.(시료는 2kg의 무게를 주어 제작된 트랙 위를 30번을 통과시키는데 매 5회 통과 시 마다 무게를 측정하여 마모에 의해 손실된 량을 측정하였다.)

강화처리 전과 후의 암석 시료의 마모시험에 의한 무게손실량을 <표 14>와 <그림 36>에 나타내었다.

표 14. Large Pore 시료의 강화제 처리 전과 후의 마모시험 무게손실량(g)

시료	강화제	마모횟수					
		5	10	15	20	25	30
L	처리 전	0.13	0.75	0.83	0.93	0.95	1.03
L-1	Unil Sandsteinfestiger H	0.31	0.40	0.42	0.56	0.58	0.61
L-2	Funcosil Steinfestiger 300	0.11	0.15	0.18	0.22	0.25	0.32
L-3	Unil Sandsteinfestiger OH 100	0.13	0.16	0.21	0.33	0.36	0.38
L-4	Unil Sandsteinfestiger OH	0.11	0.18	0.21	0.28	0.31	0.36
L-5	Funcosil Steinfestiger 100	0.18	0.19	0.20	0.32	0.45	0.53
L-6	Unil Sandsteinfestiger OH 1:1	0.18	0.23	0.24	0.26	0.28	0.31
L-7	Funcosil Stone Strengthener OH	0.19	0.21	0.28	0.35	0.38	0.44
L-8	Funcosil KSE 300 E	0.19	0.23	0.24	0.30	0.36	0.42
L-9	Silres BS OH 100	0.11	0.17	0.20	0.22	0.27	0.32

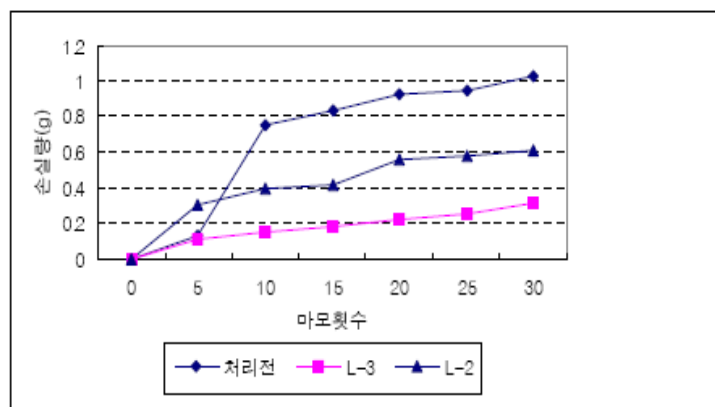


그림 36. Large Pore 시료의 강화제 처리 전과 후의 마모시험 무게손실량(g)

처리 전 시료를 마모시험 하였을 때 보다 강화제를 처리한 시료에서 마모되는 정도가 감소되는 것을 확인할 수 있었다. <그림 37>에서 알 수 있듯이 처리 전 시료는 마모초기에 급격하게 손실이 되다가 횡수가 증가할수록 손실되는 정도가 감소한다. 이는 표면의 풍화된 부분이 내부의 신선한 부분에 비해 약해져 있기 때문이며, 강화제를 처리한 시료를 마모시켰을 때, 초기에는 그 손실정도가 원암보다 크게 나타나는 경향을 보였는데 이는 강화제가 먼저 제거되어 나타난 결과로 추정된다. 30번 마모시험을 시행한 결과 강화제 2 와 6을 처리한 시료의 무게 손실이 가장 적었다. 응회암질 암석시료에 강화제를 처리한 경우, 모든 강화제에서 3배 정도 강도가 증가했음을 마모로 인해 손실된 암석 무게로부터 계산할 수 있었다.

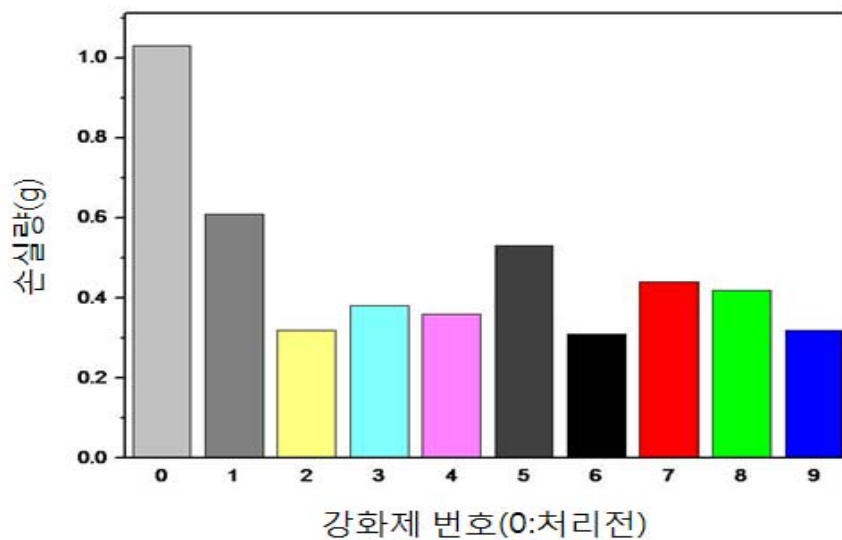


그림 37. Large Pore 시료의 강화제 처리 전과 후의 마모손실량(g).

④ 강화제 처리 후의 색 변화

암석시료를 에틸리실리케이트 강화제로 처리하기 전과 후에 나타나는 색

도를 미놀타 CR 300으로 측정하여 $L^*a^*b^*$ 표색계로 나타내었다. $L^*a^*b^*$ 색좌표에서 L^* 는 명도를, a^* 와 b^* 는 색의 방향을 나타낸다($+a^*$ 는 적색방향을 $-a^*$ 는 녹색방향을 표시하고, $+b^*$ 는 노란색방향을 $-b^*$ 는 청색방향을 표시한다). 각 방향으로 수치가 크게 됨에 따라서 색도가 높게 되고, 중앙으로 됨에 따라 무채색으로 된다.

각 암석시료를 원암 상태와 에틸리실리케이트 강화제를 처리한 후의 색도를 측정하고 그 결과를 <표 15>, <표 16>, 그리고 <표 17>에 나타내었다. 이 결과에서 살펴볼 수 있는 것처럼 강화제를 처리 한 후 3주 동안의 건조와 반응시간을 거친 암석에서는 원암의 색상과 육안으로는 구별하지 못할 정도의 색변화가 색도계에서 측정되었다. 차이가 난 $L^*a^*b^*$ 값에서도 강화제 적용에 따른 일률적인 경향을 살펴볼 수 없다는 점에서, 이는 강화제 처리에 의해 나타난 값이기 보다는 암석자체가 균일치 못한 색상을 지니고 있어 나타나는 결과로 생각된다.<그림 38> 즉, 실험에 사용된 강화제는 암석의 색상을 거의 변화시키지 않는다고 할 수 있다.

표 15. Large Pore 시료의 강화제 처리 전과 후의 색도 비교($L^*a^*b^*$)

시료	강화제	L^*	a^*	b^*
L	처리 전	76.71	0.03	3.97
L-1	Unil Sandsteinfestiger H	51.43	0.62	7.88
L-2	Funcosil Steinfestiger 300	52.65	0.31	6.39
L-3	Unil Sandsteinfestiger OH 100	40.78	0.61	8.72
L-4	Unil Sandsteinfestiger OH	42.33	1.00	9.20
L-5	Funcosil Steinfestiger 100	54.83	-0.08	8.10
L-6	Unil Sandsteinfestiger OH 1:1	49.95	0.94	11.33
L-7	Funcosil Stone Strengtheners OH	54.99	0.29	7.35
L-8	Funcosil KSE 300 E	53.35	0.30	8.12
L-9	Silres BS OH 100	51.92	0.22	9.96

표 16. Medium Pore 시료의 강화제 처리 전과 후의 색도 비교(L*a*b*)

시료	강화제	L*	a*	b*
M	처리 전	73.12	0.01	8.52
M-1	Unil Sandsteinfestiger H	66.47	1.63	11.64
M-2	Funcosil Steinfestiger 300	55.20	1.97	6.26
M-3	Unil Sandsteinfestiger OH 100	67.17	1.35	7.06
M-4	Unil Sandsteinfestiger OH	64.99	1.45	8.93
M-5	Funcosil Steinfestiger 100	69.81	1.17	6.64
M-6	Unil Sandsteinfestiger OH 1:1	71.64	0.24	10.63
M-7	Funcosil Stone Strengthenener OH	65.57	2.02	11.86
M-8	Funcosil KSE 300 E	66.02	0.99	9.07
M-9	Silres BS OH 100	59.64	1.77	12.08

표 17. Small Pore 시료의 강화제 처리 전과 후의 색도 비교(L*a*b*)

시료	강화제	L*	a*	b*
S	처리 전	66.52	-1.25	4.27
S-1	Unil Sandsteinfestiger H	56.32	-0.74	7.26
S-2	Funcosil Steinfestiger 300	54.27	-0.62	5.64
S-3	Unil Sandsteinfestiger OH 100	54.06	-0.42	7.68
S-4	Unil Sandsteinfestiger OH	53.68	-0.07	5.06
S-5	Funcosil Steinfestiger 100	61.27	-0.34	5.21
S-6	Unil Sandsteinfestiger OH 1:1	55.69	-0.39	6.16
S-7	Funcosil Stone Strengthenener OH	54.15	-0.79	6.90
S-8	Funcosil KSE 300 E	54.59	-0.91	2.84
S-9	Silres BS OH 100	48.26	-0.75	3.37

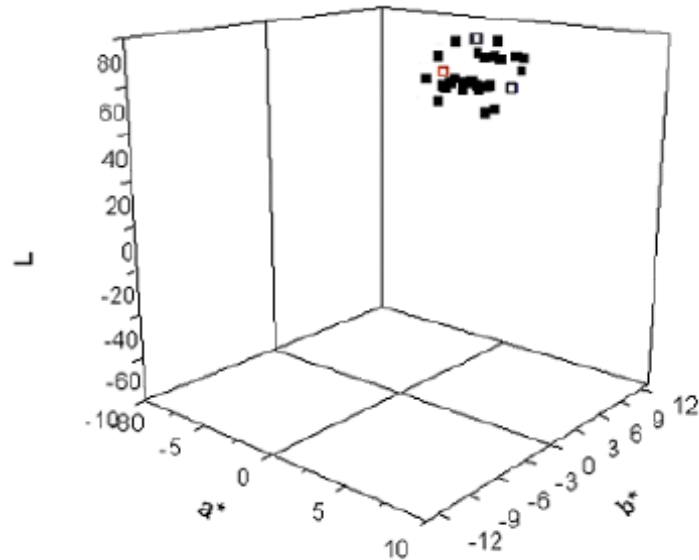


그림 38. 강화제 처리 전과 후 암석의 L*a*b* 색차 값 비교.
(빈 사각형은 원암)

(3) 에틸실리케이트 강화제의 암석 강화 메커니즘

점토광물이 함유된 암석시료에 대한 강화메커니즘을 살펴보기 위하여 암석 시료에 강화제를 적용한 후 3주간의 반응기간을 거친 후, 암석의 무게변화를 측정하여 강화제의 겔 형성율을 계산하였다. 주사전자현미경(SEM, ABT-32, Topcon, Japan)을 이용하여 강화처리 전과 후의 암석 내부와 표면의 미세구조를 관찰하여 에틸실리케이트 강화제가 암석의 조직을 강화시키는 메커니즘을 연구하였다.

① 에틸실리케이트 강화제 종류별 겔 형성율

강화제를 석재에 적용 시 작업할 표면은 깨끗해야 하며, 먼지가 없고 흡수성이 있으며 또한 건조해야 한다. 오염된 석재의 표면은 적합한 방법으

로 세척해야 한다. 물이나 증기, 용매로 세척하는 경우엔 세척제가 완전히 제거되었는지가 검사된 다음에 처리해야 한다. 심하게 풍화된 암석의 경우엔 세척에 앞서 강화제로 사전강화 처리를 한 후 오염물을 제거한다. 필요한 사후강화처리는 1차 처리 후 적어도 2~3 주 뒤에 해야 하는데, 효능물질의 반응이 완전히 끝나기 전에 사후처리를 하게 되면 암석이 강화제를 흡수하지 못하기 때문이다.

표면의 오염물을 제거하고 건조가 완료된 암석을 대기압과 진공 하에서 강화제로 1차 함침시켜 3주 동안 건조와 반응시간을 거친 후, 동일한 방법으로 총 2차에 걸쳐 강화처리를 하였다. <표 18>에 2차에 걸쳐 처리된 강화제별 겔 형성율을 표시하였으며, <그림 39>에 이를 비교 하였다.

표 18. 강화제 처리 후 강화제별 겔 형성율(%)

암석 종류	강화제 번호								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
L. Pore	1.39	0.70	3.56	1.87	1.16	1.54	2.36	0.21	1.95
M. Pore	1.46	0.74	2.85	1.85	0.72	1.23	2.32	0.81	2.10
S. Pore	1.53	1.99	2.83	2.15	1.40	0.71	2.41	2.22	3.43

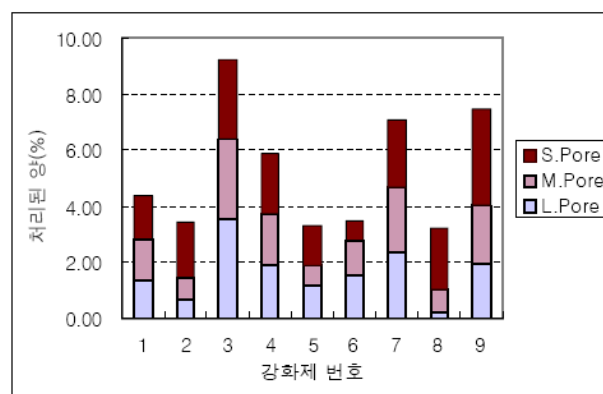


그림 39. 강화제 처리 후 강화제별 겔 형성율(%).

이 결과에서 강화제의 겔 형성율(%)은 암석의 공극 크기와는 상관없이 강화제 3(Unil Sandsteinfestiger OH 100)과 강화제 7(Funcosil stone strengthener OH)이 2% 이상으로 다른 강화제들에 비해 높음을 알 수 있다. 발수효과가 있는 강화제 1(Unil Sandsteinfestiger H)의 처리량은 공극 크기에 상관없이 1.4~1.5%를 나타내고 있다. 공극의 크기가 큰 암석(L. Pore)에는 강화제 3이 3.56%로 가장 높은 값을 보였으며, 강화제 7이 2.36%, 이어 강화제 9(Silres BS OH 100)가 2% 가까운 값으로 측정되었다. 공극의 크기가 중간(M. Pore)인 암석에는 강화제 3과 7이 2% 이상 처리량을 보였으며, 강화제 4(Sandsteinfestiger OH)와 강화제 9(Silres BS OH 100)도 2% 가까운 수치를 나타내었다. S. Pore 암석에는 강화제 9가 3.4%로서 겔 형성률이 가장 높았으며, 강화제 3, 강화제 4, 강화제 7 및 강화제 8(Funcosil KSE 300E)의 값도 2% 대로 측정되었다. 희석 용매를 사용하지 않은 에틸실리케이트 100% 시약인 강화제 3과 강화제 9가 모든 암석에서 적절한 값을 보였는데, 이는 암석 공극의 크기가 커서 어떤 종류의 강화제이든 암석 내부로 들어가는 것은 어렵지 않으나, 암석 내에 머물면서 겔을 형성하는 데는 에틸실리케이트의 함량이 높은 것이 적합한 것으로 설명될 수 있다.

② 강화제 처리 전과 후 암석의 미세구조 변화

암석시료를 강화제로 처리한 후 암석내부에 나타난 조직을 살펴보기 위해 주사전자현미경으로 관찰하였다. 에틸실리케이트의 가수분해에 따라 암석의 내부에 형성된 실리카 겔은 주사전자현미경하에서 비교적 쉽게 관찰되었다. 에틸실리케이트의 함량이 37%이고, 겔 형성율이 15%~17%인 강화제 6, Unil Sandsteinfestiger OH 1:1로 처리한 암석의 미세구조를 주사전자현미경으로 관찰한 사진을 <그림 40>에 나타내었다.

다른 강화제들에 비해 겔형성율이 상대적으로 낮은 강화제이나 암석내부

의 광물입자사이에서 잘 형성되어 있는 실리카겔을 쉽게 관찰할 수 있다. 생성된 실리카겔은 입자와 입자를 연결하는 물질로 작용하고 있으며, 실리카 겔 면에는 건조 시 수축으로 인하여 발생된 균열들도 관찰된다. 그러나 <그림 40(d)>에서 관찰되듯이 입자와 입자사이에 채워지지 않는 빈 공간들도 많이 있다.

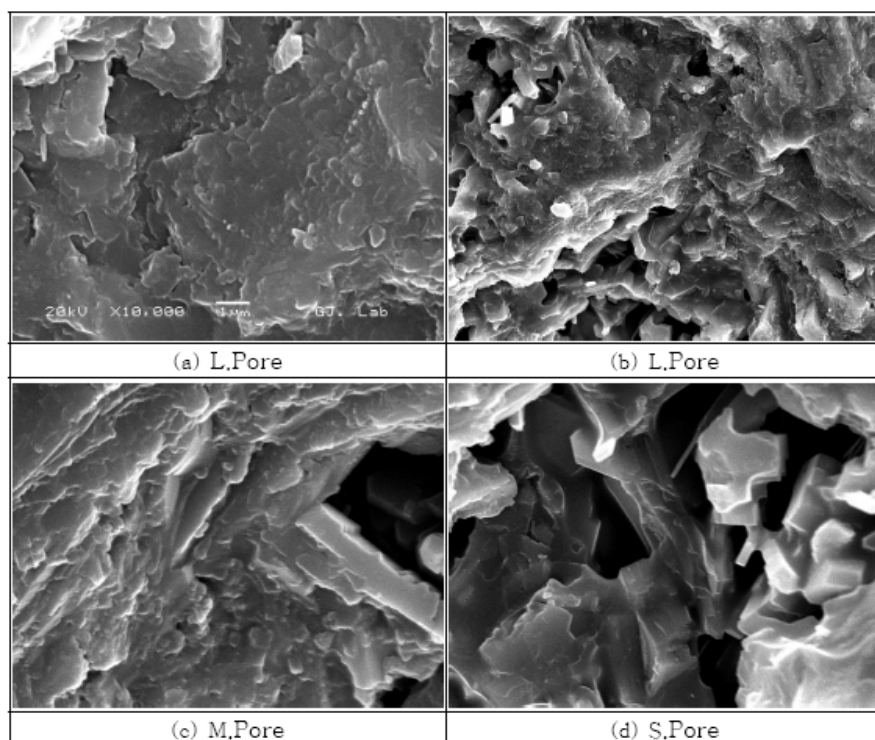


그림 40. Unil Sandsteinfestiger OH 1:1로 처리한 암석시료의 미세구조. (SEM)

에틸실리케이트 함량이 75%인 Unil Sandsteinfestiger OH 강화제를 암석시료에 적용한 결과를 아래의 <그림 41>에 나타내었다. 강화제만을 반응 시킨 후 나타난 모습은 <그림 41(a)>와 같이 실리카 겔이 조개껍질 형태의 판상으로 형성되었고, 용매가 증발되면서 포획된 기포의 흔적이 다수

관찰되었다. <그림 41(b)>에서 <그림 41(f)>는 암석에 형성된 실리카 겔의 미세구조 사진으로써, 형성된 겔의 모습은 <그림 41(a)>의 실리카 겔 자체만의 형태와 유사하다. <그림 41(b)>, <그림 41(c)>그리고 <그림 41(f)>는 광물입자 표면에 형성된 겔의 모습으로써 광물 입자들이 실리카 겔에 의해 단단히 결속되어 있는 것으로 관찰된다.

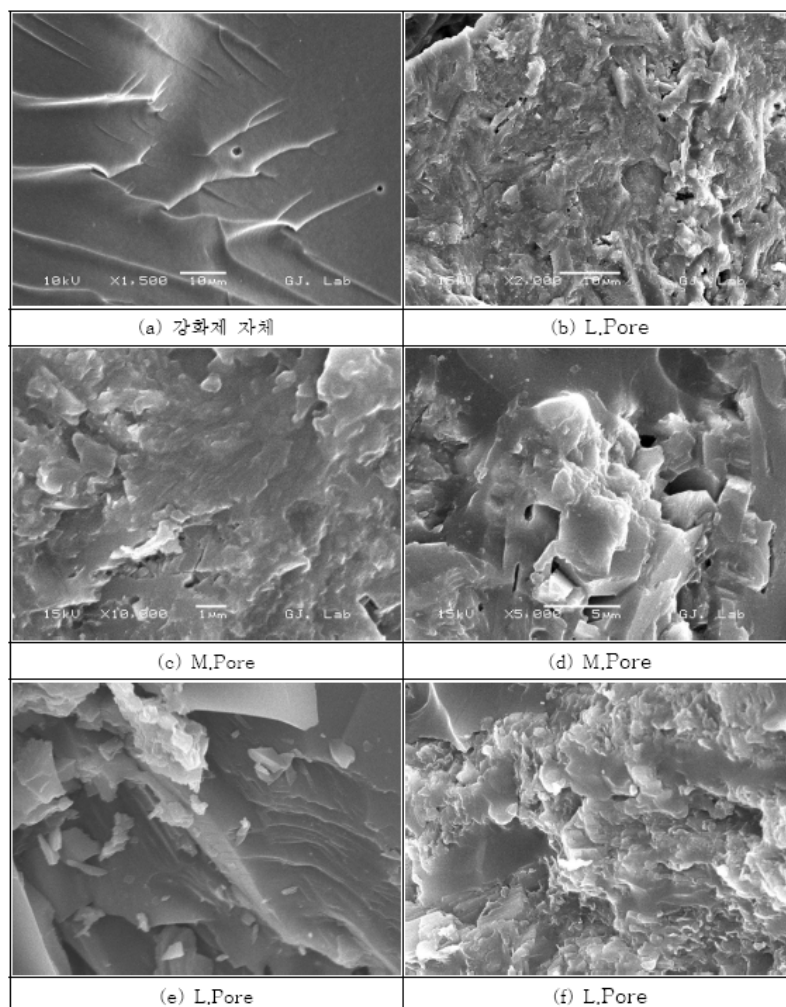


그림 41. Unil Sandsteinfestiger OH로 처리한 암석시료의 미세구조.(SEM)

강화제 3, Unil Sandsteinfestiger OH 100, 자체만을 반응시킨 후 관찰하면 판상 형태의 겔이 <그림 42>와 같이 형성되어 있음을 알 수 있다. 이 결과에서 강화제로 처리한 암석시료 표면에 실리카겔이 두텁게 형성되어 있으나 면이 매끄럽지 못하고 균열이 발생되어 있는데, 이는 겔 형성 시 졸-겔 반응의 가수분해와 중축합반응 과정에서 수분과 에탄올 용매의 불균일한 증발속도 차이에 의해 수축이 일어나기 때문에 생성된 것으로 생각된다. 에틸실리케이트가 암석내부에서 가수분해하여 형성된 겔이 불규칙적으로 입자의 표면을 둘러싸고 있으며, 좁은 입자 간에 형성되어 있기도 하다. <그림 42(b)>의 L. Pore 시료에서는 실리카겔이 공극을 채움에 있어 약간의 공간을 남겨두고 있으며, <그림 42(c)>와 <그림 42(d)>의 M. Pore 시료에서는 실리카겔이 공극 내에 잘 채워져 있으나 남겨져 있는 공극 공간도 보인다. S. Pore 시료에서도 입자와 입자가 실리카겔에 의해 연결되어 있음이 뚜렷이 관찰되며, 실리카겔이 매우 치밀하게 형성되어 있다.<그림 42(e)>,<그림 42(f)> 겔 형성률이 46%에 이르는 성질을 갖고 있는 이 강화제로 처리한 암석에서는 다른 강화제들로 처리한 암석들에 비해 입자들 사이에 겔이 두텁게 형성되어 있는 것이 특징적으로 관찰된다. 입자 간에 형성된 실리카 겔은 입자와 입자 사이를 연결시키는 새로운 물질로서 작용하고 있으며, 느슨해진 입자들을 결속시켜 결과적으로 암석을 강화시키는 역할을 하는 것으로 판단된다.

<그림 43(a)>는 발수효과를 지닌 강화제, Unil Sandsteinfestiger H, 로서 강화제 자체만을 반응시켰을 때 형성된 모습이다. 판상으로 형성된 겔의 표면에는 작은 기포 흔적들이 형성되어 있는데, 이는 에틸실리케이트 외에 사용된 용매 또는 기타 소량의 촉매들이 반응하는 속도가 에틸실리케이트의 건조속도와 차이가 나기 때문에 형성된 것으로 판단된다. 공극의 크기에 상관없이 암석의 내부에는 실리카겔이 형성되었다.<그림 43(b)>,<그림 43(c)> 이 결과에서 <그림 43(c)>의 S. Pore 시료에서는 사장석 입자의 광물 표면에 실리카겔이 형성되어 있는 것을 볼 수 있다.

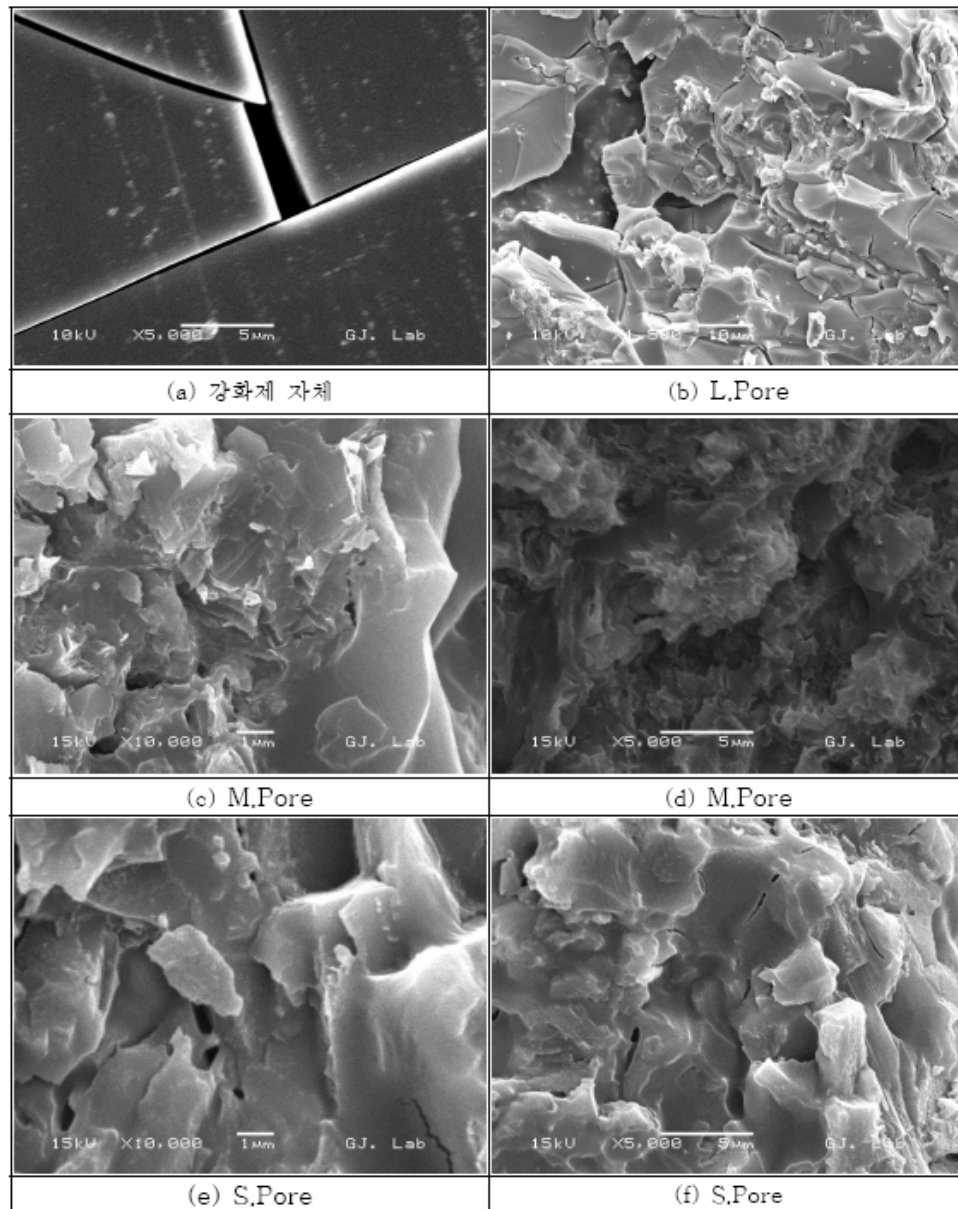


그림 42. Unil Sandsteinfestiger OH 100으로 처리한 암석시료의 미세구조.
(SEM)

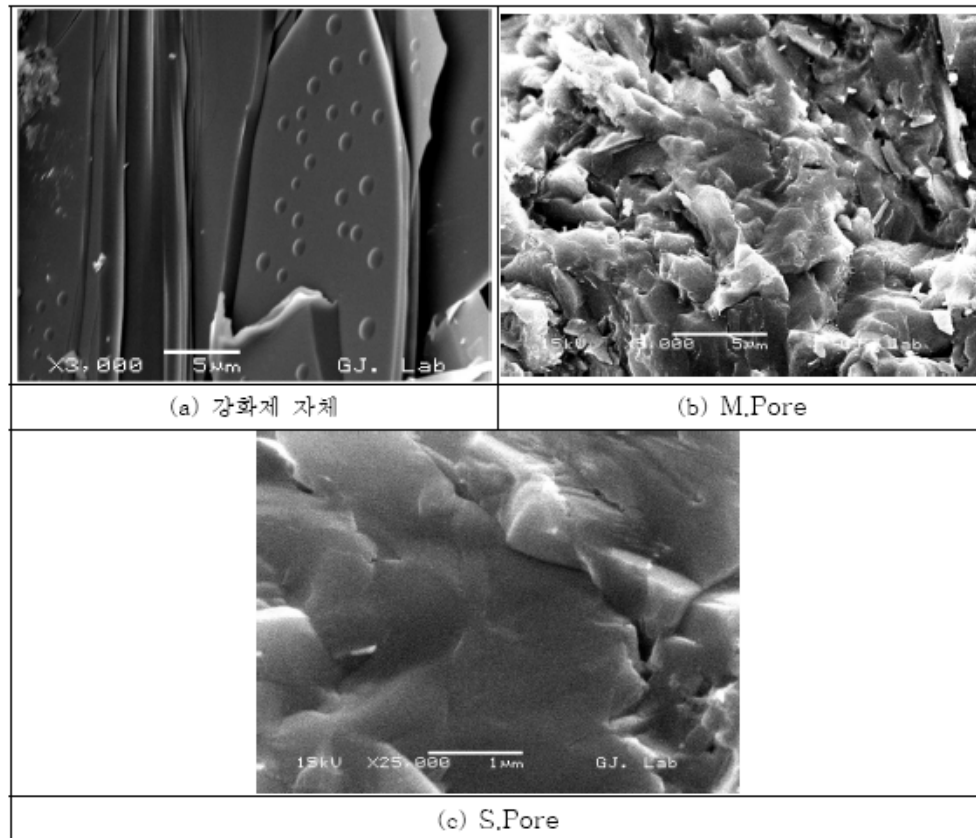


그림 43. Unil Sandsteinfestiger H로 처리한 암석시료의 미세구조.
(SEM)

강화제를 처리한 후 주사전자현미경을 이용하여 암석의 미세조직을 관찰한 결과에서는 강화제의 종류에 따라 실리카 겔이 입자와 입자사이에 형성되는 정도가 각각 다른 것으로 판단되지만, 얼마만큼의 공극을 채우고 있는 지에 대해서는 주사전자현미경 관찰로는 설명하기가 곤란하다. 다만 실리카겔이 형성되면서 공극을 완전히 채우지는 않았으며, 실리카겔자체도 얇은 판상의 조직이 층층이 겹쳐 있는 상태로 있어 그 사이에 틈이 발생되어 있는 것이 관찰되었다.

③ 에틸실리케이트 강화제의 암석 강화메커니즘

앞 절의 미세구조 관찰 결과에서 점토광물을 함유하는 풍화변질된 응회암질 암석 시편에 적용한 액상의 에틸 실리케이트 강화제가 졸-겔 반응에 의해 3차원 망목구조를 형성하는 고체 상태로 변화하였다는 것을 확인 할 수 있었다. <그림 44>와 <그림 45>⁶⁶⁾에 에틸실리케이트 강화제를 암석에 적용할 경우 형성되는 실리카 겔의 암석 강화 메커니즘 모식도를 나타내었다.

암석에 적용되는 액상의 에틸실리케이트 강화제는 상온에서 공기 중의 수분과 반응하여 액체 상태의 졸에서 고체 상태의 겔로 변화한다. 이와 같은 졸-겔 반응은 액상의 에틸실리케이트가 암석의 표면과 내부에서 공극에 침투되어 광물 입자 표면을 코팅하고, 단분자(monomer) 에틸실리케이트가 수분과 반응하여 실라놀($n\text{Si}(\text{OH})_4$) 입자와 에탄올이 생성되는 가수분해 반응과 실라놀(SiOH) 기의 수분이 증발함에 따라 올리고머(oligomer)인 실록산(Si-O-Si) 입자가 생성되며 실록산 입자의 결합에 의해 점도가 증진되는 중축합반응이 연속적으로 일어나게 된다. 가수분해와 중축합반응을 거치면서 형성되는 실록산 입자의 실리콘(Si)이 암석표면 입자의 구성성분(M)과 결합하여 M-Si-O-Si-M 의 구조를 형성하면서 입자간 공극의 크기를 줄이게 되고, 그로 인해 풍화 작용에 의해 약해진 암석을 강화시키게 되는 것으로 판단된다. 즉, 액상의 에틸 실리케이트가 영성하게 결합되어 있던 암석 시편의 광물입자들 사이의 공극 사이로 침투하여 고상으로 변화하면서 입자와 입자 사이를 채우면서 결합함으로써 강화 효과를 발현하게 되는 것으로 생각할 수 있다.

66) Wheeler, George., *Alkoxysilanes and the Consolidation of Stone*, The Getty Conservation Institute, pp. 31-54, 2005.

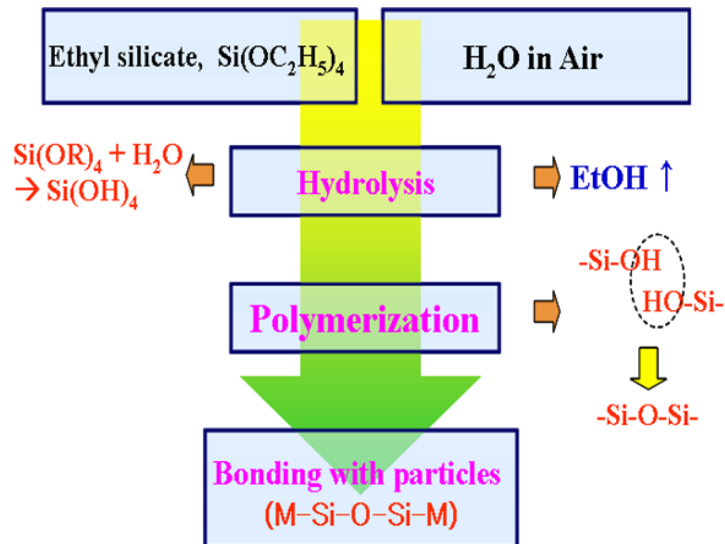


그림 44. 에틸실리케이트 강화제의 암석 강화메커니즘.

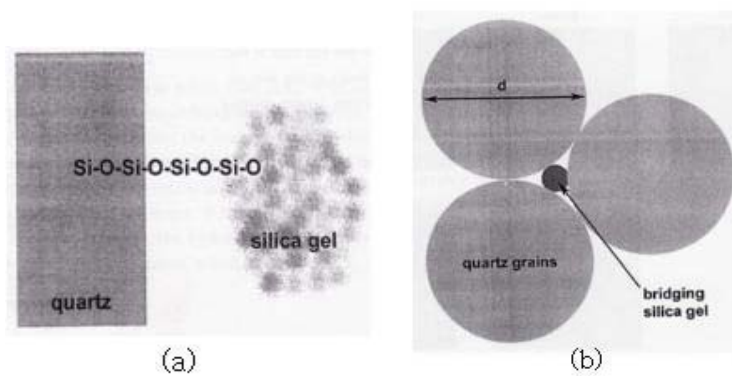


그림 45. 에틸실리케이트 강화제의 암석 강화모식도.

(a)암석 표면, (b)암석 내부

(Wheeler, 2005 : (a)p.38, (b)p.47)

2) 점토광물을 함유하는 셰일계 암석의 강화메커니즘 연구

(1) 엑스선회절분석 결과

적색 셰일의 엑스선회절분석 결과 <그림 46>에 나타낸 바와 같이 암석을 구성하는 광물들은 석영(Quartz, SiO_2), 방해석(calcite, CaCO_3), 장석류(albite, anorthite 등), 그리고 점토광물 (muscovite, illite, vermiculite, clinochlore) 등으로 분석되었다. 이 조암 광물들 중에서 특히 vermiculite는 팽윤성을 나타내는 스멕타이트계(smectite group)에 속하는 점토광물로서 d_{001} 은 14.18\AA 이다.

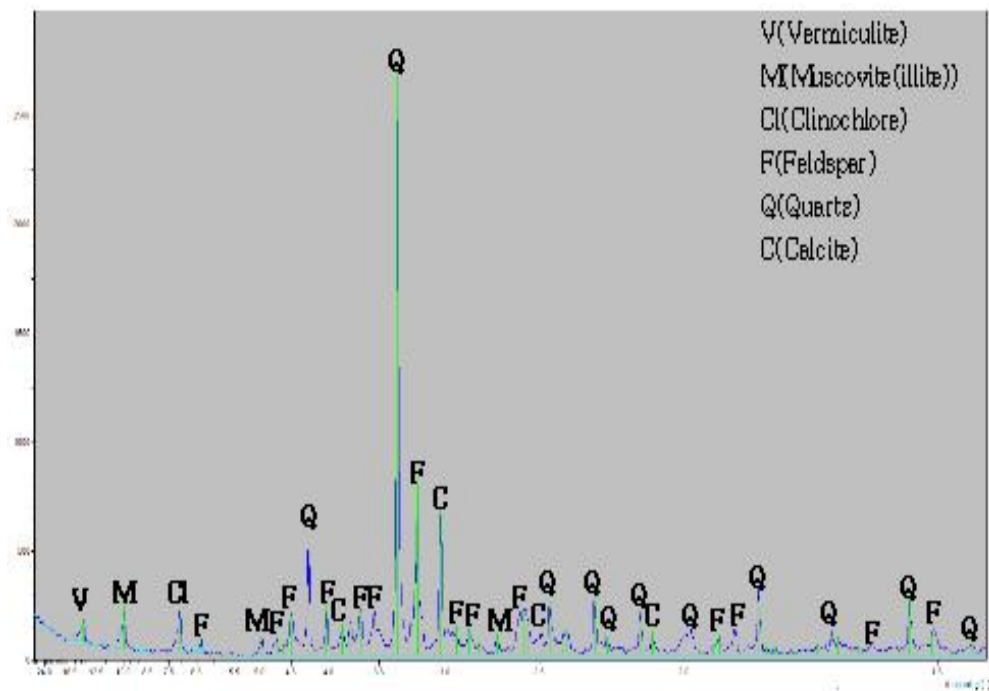


그림 46. 적색 셰일 암석의 XRD 분석 결과.

(2) 강화제 처리 후 암석 강화 효과 비교

엑스선회절분석이 완료된 팽윤성 점토광물을 함유하는 적색 셰일계 암석 시료에 대하여 강화제를 적용하여 3 주간의 반응 후 강화 효과를 살펴보기 위하여 암석시료의 강화제 처리 전과 후의 밀도와 공극율, 그리고 수분흡수율등의 물리적 특성 변화를 조사하였다. 또한 강화제 처리 후 암석의 색상 변화를 측정하여 이질감이 나타나는 지를 확인하였다.

① 밀도와 공극율

적색 셰일계 시료암석의 강화처리 전과 후의 밀도와 공극율을 <표 19>에 나타내었다. 밀도는 강화처리 후 전체적으로 약간 증가한 값으로 측정되었는데, 예외적으로 I의 경우 2.70 g/cm^3 에서 2.65 g/cm^3 값으로 감소하였다.<그림 47> 그러나 밀도와는 달리 공극율은 현저하게 감소되었는데, 최소 약 36%에서 최대 약 63%까지의 감소율을 나타내었다.<그림 48, 그림 49> 강화제별 특성 중 에틸실리케이트의 함량이 75% 이상인 강화제(A, B, C, G, I)에서 약 50%이상의 감소율이 나타났으나, 상대적으로 실리카 함량이 적은 강화제(E, F, H)에서는 약 50%이하의 감소율이 나타났다. 그러나 이와 같은 결과와는 다르게 D 강화제의 경우에는 실리카의 함량이 75%임에도 불구하고 공극율의 감소 효과는 39% 정도로 매우 낮은 값을 나타내었다. 밀도의 증가와 공극율의 감소 결과에서 암석 내에서 강화제가 반응하여 겔을 형성한 것으로 추정할 수 있으며, 실리카 겔을 형성하는데 있어 에틸 실리케이트의 함량이 크게 작용한 것으로 판단된다.

표 19. 강화제 처리 전·후 밀도와 공극율의 변화

암석시료	강화제	밀도(g/cm ³)		공극율(vol%)	
		강화 전	강화 후	강화 전	강화 후
A	Unil sandsteinfestiger H	2.62	2.65	3.03	1.10
B	Funcosil Steinfestiger 300	2.60	2.69	3.78	1.65
C	Unil sandsteinfestiger OH 100	2.34	2.47	9.61	4.14
D	Unil sandsteinfestiger OH	2.63	2.65	2.56	1.57
E	Funcosil Steinfestiger 100	2.32	2.41	10.46	6.16
F	Unil sandsteinfestiger OH 1:1	2.33	2.41	10.69	6.77
G	Funcosil Stone Strengthener OH	2.62	2.65	3.15	1.17
H	Funcosil KSE 300 E	2.38	2.61	9.20	5.10
I	Silres BS OH 100	2.70	2.65	3.30	1.66

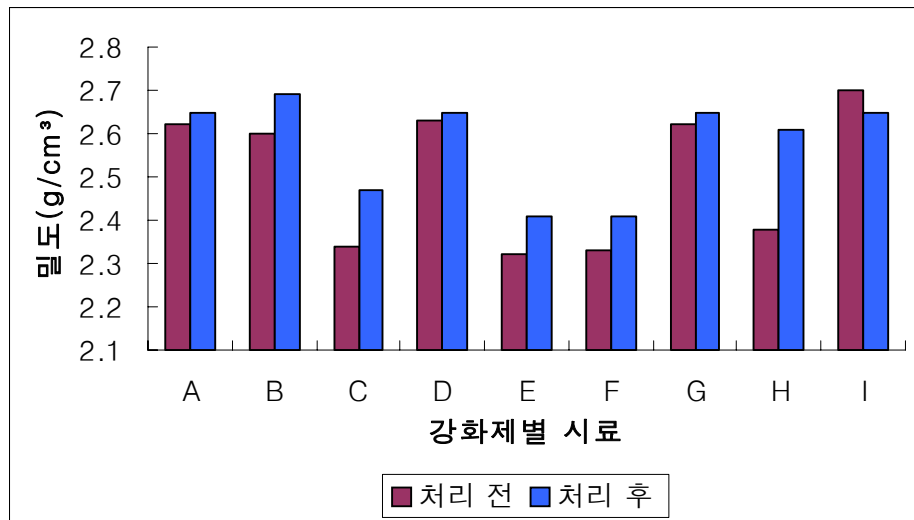


그림 47. 강화제별 처리 전과 후 암석의 밀도 변화.

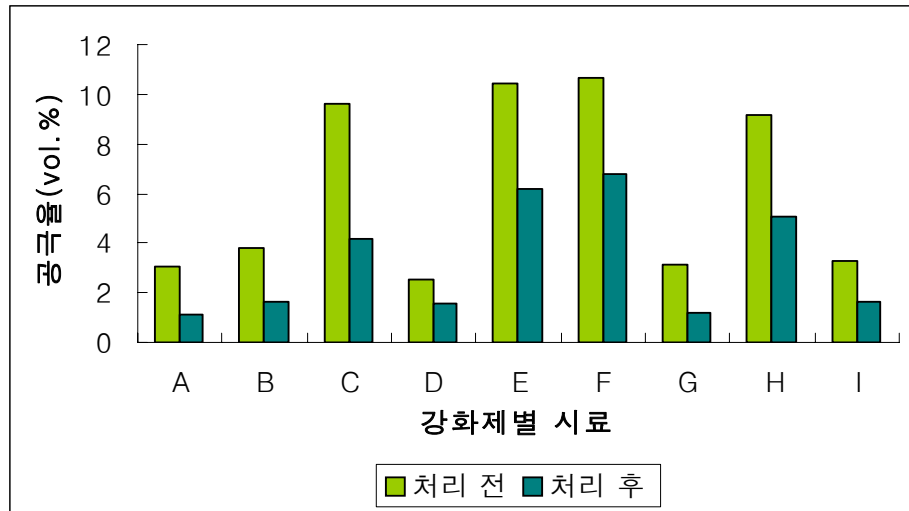


그림 48. 강화제별 처리 전과 후 암석의 공극율의 변화.

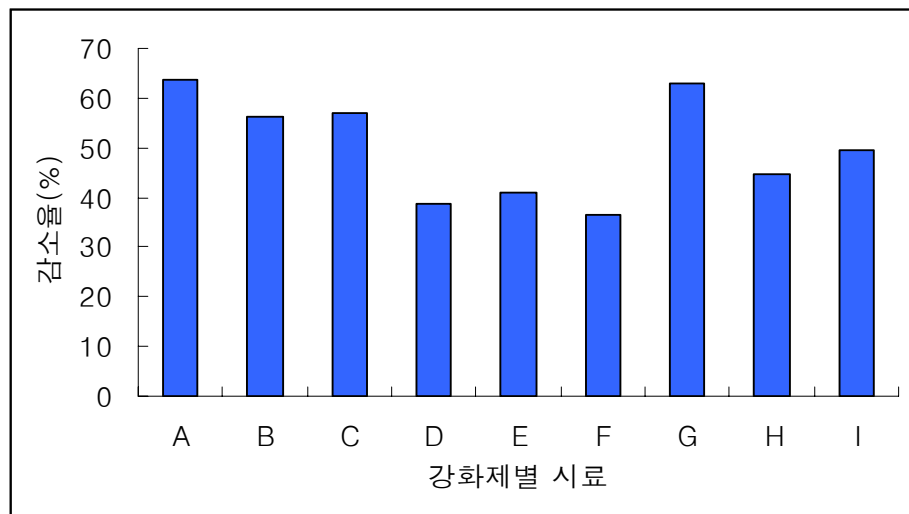


그림 49. 강화제별 암석의 공극율 감소율.

② 총물흡수율과 모세관물흡수율

일반적으로 국내에서 발견되는 공룡발자국 화석은 전라남도 해남⁶⁷⁾과 경상남도 고성 일대⁶⁸⁾ 등 남해안 해변가 지역에서 발견되므로, 화석지 암석이 물 속에 잠겨있는 경우가 빈번하게 발생하고 있다. 총물흡수량은 암석이 총체적으로 물을 함유할 수 있는 양으로 DIN 52103법에 따라 대기압 하에서 시료의 무게를 잰 후 24시간 동안 증류수 속에 시료가 완전히 잠기게 하고, 무게가 일정해지면 증가된 무게를 측정하여 아래의 식에 따라 계산하여 결과를 <표 20>과 <그림 50>에 나타내었다.

㉑ 총물흡수량, W_a

$$W_a = m_{m,a} - m_{tr} \text{ (g)}$$

$m_{m,a}$: 대기압 하에서 물속에 담근 시료의 무게

m_{tr} : 시료의 건조 무게

㉒ 총물흡수율(또는 최대물흡수도 $W_{g,a}$)

$$W_{g,a} = (W_a / m_{tr}) * 100, \text{ (in wt.\%)}$$

이 결과에서 강화처리 후 총물흡수율이 현저하게 감소한 것으로 나타났다. 따라서 물 속에 잠기는 경우가 빈번하게 발생하는 화석지 암석의 경우에틸실리케이트 강화제를 적용하는 것이 적합한 것으로 판단된다.

67) 해남군, 해남 공룡화석지 보존방안 학술연구, 2000.

(해남 우항리 공룡발자국 화석 산지)

68) 고성군, 고성 덕명리의 공룡 및 새발자국 화석산지 보존관리방안 연구, 2002.

(고성 공룡박물관, 고성 덕명리 공룡화석지 등)

표 20. 강화처리 전·후 총물흡수율의 변화

암석시료	강화제	총물흡수율 (wt.%)	
		강화 전	강화 후
A	Unil sandsteinfestiger H	0.76	0.1
B	Funcosil Steinfestiger 300	0.71	0.41
C	Unil sandsteinfestiger OH 100	3.58	0.38
D	Unil sandsteinfestiger OH	0.66	0.33
E	Funcosil Steinfestiger 100	3.42	0.24
F	Unil sandsteinfestiger OH 1:1	3.54	0.55
G	Funcosil Stone Strengthener OH	0.47	0.26
H	Funcosil KSE 300 E	2.97	0.81
I	Silres BS OH 100	0.89	0.41

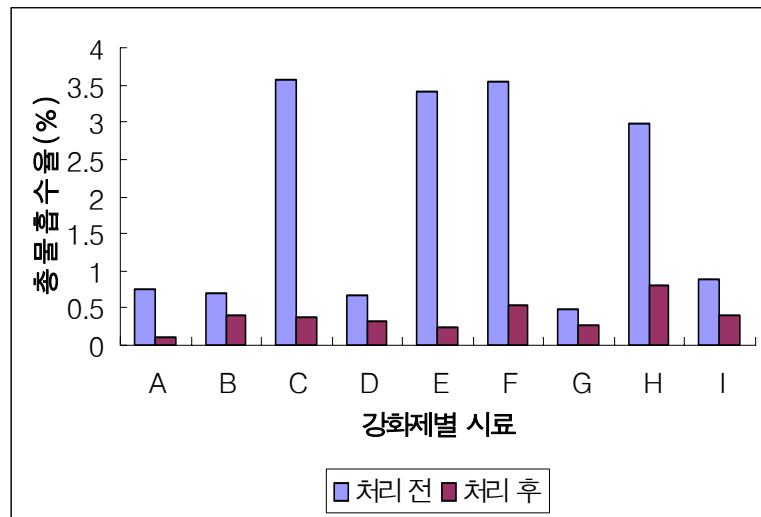


그림 50. 강화 전과 후 암석의 총물흡수율 변화.

㉔ 모세관물흡수율

건습작용의 반복에 의한 수분의 이동은 오염물질의 흡수에도 중요한 역할을 하기 때문에 모세관 현상에 의한 암석 내 수분의 이동을 관찰하는 것이 중요하다. 모세관 물흡수율을 측정하기 위하여 무게를 잰 시료를 증류수에 담구어 특정 시간 간격 동안에 증가된 무게를 측정하였다. 이때 시료의 한 표면을 젖은 스폰지 위에 올려놓음으로서 표면적으로 흡수되는 물의 양을 측정하였다. 곡선의 초기 부분을 제외하고는 모세관 물흡수량은 시간의 제곱근($t^{1/2}$)에 대해서 보통은 직선으로 나타나는데, 아래의 식에서 모세관물흡수계수(ω , $\text{kg}/(\text{m}^2\text{t}^{1/2})$)는 그 기울기로부터 계산된다.

$$\omega = W / t^{1/2}, W = \omega \cdot t^{1/2},$$

(W : 표면적으로 흡수된 모세관 물흡수량 kg/m^2 , t : 시간-hour)

모세관물흡수율 측정은 무게를 측정한 시료를, 증류수에 젖은 티슈 위에 시료 표면이 접하게 한 직후부터 시간별로(0초, 30초, 60초, 300초, 600초, 1800초, 3600초) 무게를 측정하였다.<표 21-표 23>

표 21. 강화처리 전 암석시료 측면의 모세관물흡수량(단위, g)

암석시료	0초	30초	60초	300초	600초	1800초	3600초
A	222.89	223.57	223.63	223.74	223.86	224.03	224.24
B	191.79	192.44	192.51	192.63	192.79	192.98	193.18
C	158.13	159.25	159.54	159.83	160.45	161.25	162.35
D	208.96	209.61	209.74	209.79	209.88	210.12	210.32
E	163.91	165.18	165.42	165.90	166.59	167.34	168.30
F	215.55	216.77	216.91	216.96	217.85	218.54	219.52
G	179.42	179.95	180.00	180.04	180.15	180.26	180.36
H	168.74	169.97	170.12	170.49	171.05	171.65	172.37
I	186.13	186.81	186.90	187.01	187.18	187.35	187.55

표 22. 강화처리 후 암석시료 측면의 모세관물흡수량(단위, g)

암석시료	0초	30초	60초	300초	600초	1800초	3600초
A	223.28	223.29	223.29	223.29	223.29	223.31	223.33
B	192.21	192.27	192.28	192.3	192.31	192.36	192.45
C	161.16	161.18	161.18	161.2	161.23	161.3	161.34
D	209.43	209.44	209.45	209.46	209.47	209.52	209.56
E	166.97	166.99	166.99	166.99	166.99	167.03	167.06
F	218.91	218.91	218.92	218.94	218.96	218.99	219.03
G	179.73	179.76	179.78	179.79	179.79	179.84	179.89
H	170.95	171.06	171.11	171.19	171.26	171.4	171.52
I	186.3	186.33	186.33	186.34	186.34	186.37	186.41

표 23. 강화제별 암석시료 표면의 모세관물흡수량(S: 원암)

암석시료	0초	30초	60초	300초	600초	1800초	3600초
S	206.55	206.8	206.84	207.21	207.62	208.1	208.91
A	223.22	223.23	223.25	223.26	223.27	223.3	223.34
B	192.1	192.15	192.18	192.19	192.23	192.27	192.33
C	160.1	160.21	160.26	160.32	160.37	160.47	160.58
D	209.32	209.38	209.41	209.45	209.48	209.58	209.7
E	166	166.15	166.24	166.5	166.71	167.25	167.85
F	217.87	218.42	218.58	219.07	219.45	220.35	220.95
G	179.62	179.68	179.69	179.75	179.78	179.83	179.91
H	170.43	170.56	170.6	170.73	170.9	171.13	171.45
I	186.24	186.38	186.41	186.48	186.54	186.66	186.81

모세관물흡수율 값을 통해 모세관 현상에 의해 암석 내로 들어가는 수분의 이동을 유추할 수 있다. 표면으로 흡수되는 물의 양을 시간 간격에 따라 측정하여 모세관을 통해 스며들어가는 수분의 모세관물흡수계수를 계산할 통해 나타내었다.<표 24>,<그림 51>

이 결과에서 시료 S의 표면 모세관물흡수계수는 $0.92 \text{ kg/m}^2\text{t}^{\frac{1}{2}}$ 로 나타났고, 강화처리 후 전체적으로 그 값이 떨어지고 있다. 예외적으로 E와 F 시료의 경우에는 $1.3 \text{ kg/m}^2\text{t}^{\frac{1}{2}}$ 로서 처리 전에 비해 높은 모세관물흡수계수가 측정되었다. 이와 같은 결과는 암석 시료의 표면이 균일하지 못하고 거칠어 표면에 머무르는 수분의 양이 상대적으로 많았기 때문인 것으로 판단된다. 그러나 E와 F를 제외한 다른 암석 시료들에서는 전체적으로 모세관물흡수계수가 감소되는 경향을 나타내는 것으로 확인되었는데, 이것은 시료 암석 내 미세조직에서 실리카 겔이 형성되어 수분의 유입을 제한하였기 때문인 것으로 설명할 수 있다.

표 24. 강화제별 암석시료 표면의 모세관물흡수계수

시료	강화제	모세관물흡수계수 (ω , $\text{kg/m}^2\text{t}^{\frac{1}{2}}$)
S	처리전	0.92
A	Unil sandsteinfestiger H	0.05
B	Funcosil Steinfestiger 300	0.08
C	Unil sandsteinfestiger OH 100	0.21
D	Unil sandsteinfestiger OH	0.13
E	Funcosil Steinfestiger 100	1.3
F	Unil sandsteinfestiger OH 1:1	1.3
G	Funcosil Stone Strengtheners OH	0.09
H	Funcosil KSE 300 E	0.61
I	Silres BS OH 100	0.22

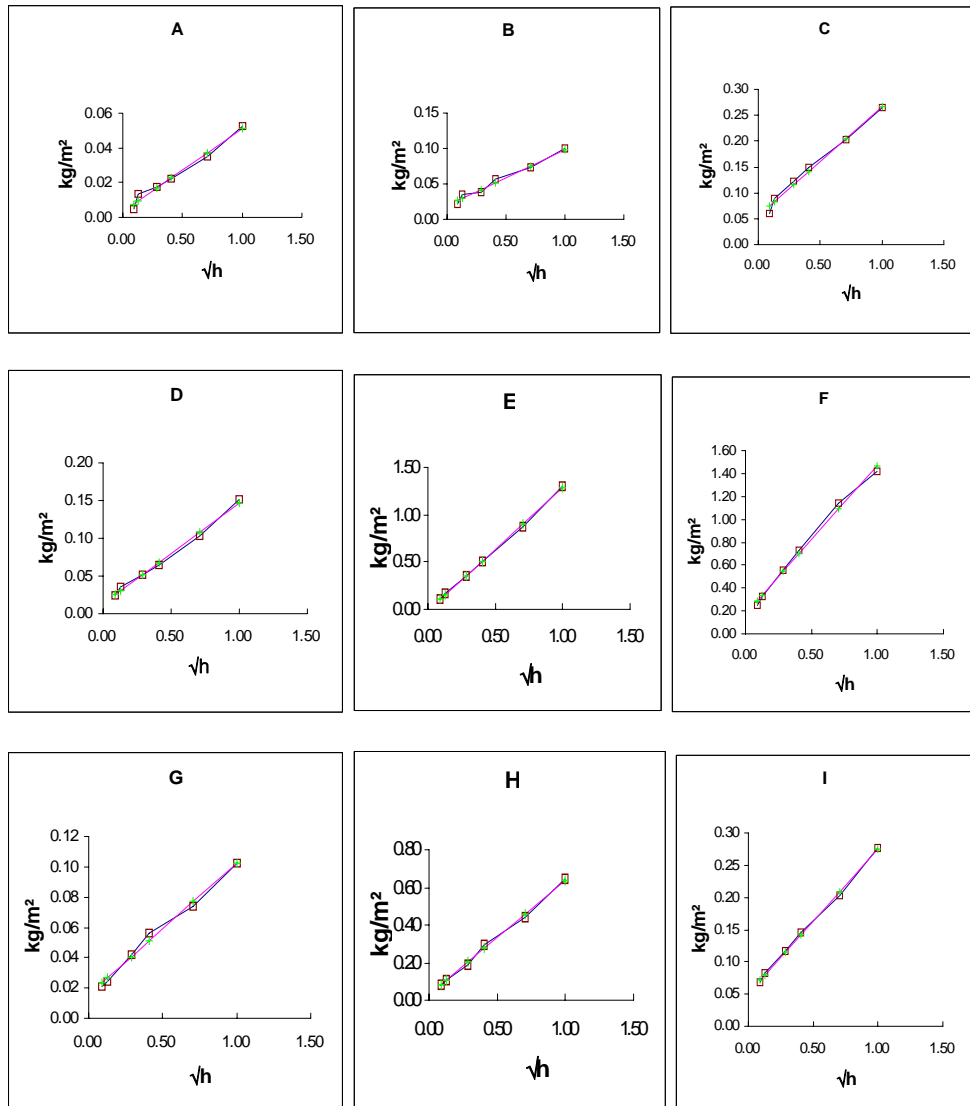


그림 51. 강화처리 후 강화제별 모세관물흡수도.

③ 강화제 처리 전·후 색도 측정 결과

강화제 처리 전 시료 암석의 색도를 측정하여 처리 후 변화된 색차를 비교하였다.<그림 52> 색차 측정은 MINOLTA사의 Model No. CR-300을 사용하였으며, 그 결과 값을 $L^*a^*b^*$ 표색계로 나타내었다.

강화처리 전과 후 시료 암석(A-I)의 표면을 각각 3차에 걸쳐 측정한 후, 그 평균값을 <표 25>와 <그림 53>에 나타내었다. 이 결과에서 살펴볼 수 있는 것처럼 강화제를 처리 한 후 원암의 색상과 육안으로는 구별하지 못할 정도의 색변화가 측정되었다. 차이가 난 $L^*a^*b^*$ 값에서도 강화제 적용에 따른 경향이 나타나지 않았는데, 이와 같은 결과는 강화제 처리에 의해 나타난 값이기 보다는 암석자체가 균일치 못한 색상을 지니고 있어 나타나는 결과로 생각된다.

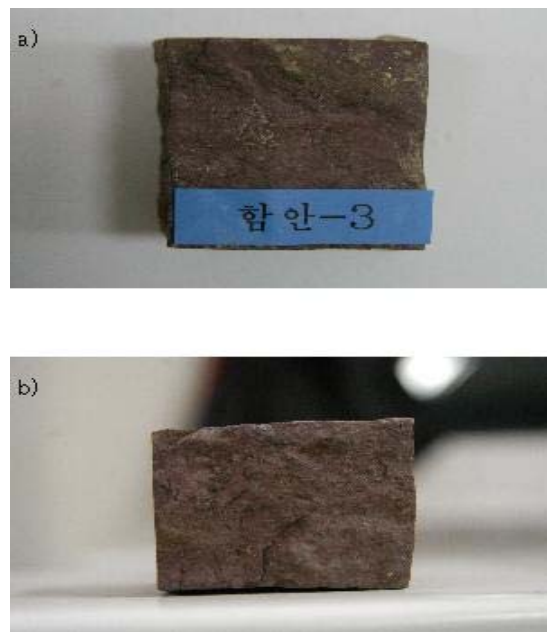


그림 52. 강화 처리 전과 후 암석의 색상 변화. (a)처리 전, (b)처리 후

표 25. 강화처리 전과 후 색도 변화(표면)

시료	처리 전 색도 결과			처리 후 색도 결과		
	L*	a*	b*	L*	a*	b*
A	43.48	2.88	4.67	40.39	3.23	5.77
B	44.34	3.01	4.88	41.36	5.29	4.98
C	44.94	3.43	5.19	41.46	2.99	5.75
D	44.10	3.06	5.13	49.65	2.72	4.89
E	47.58	2.98	4.46	45.23	3.50	4.72
F	44.20	3.20	5.16	41.71	3.04	5.30
G	41.94	2.90	2.50	40.65	4.08	3.71
H	45.38	3.22	5.85	41.88	4.25	4.79
I	47.09	2.67	4.06	42.29	3.89	4.84

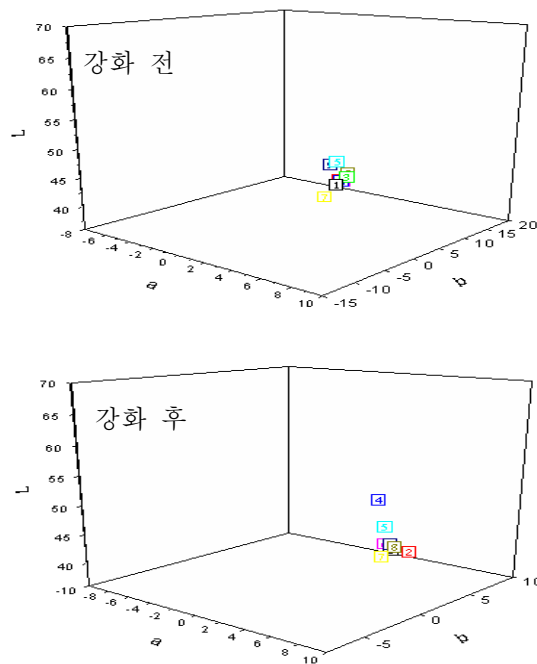


그림 53. 강화제 처리 전과 후 L*a*b* 색차 값.

(3) 에틸실리케이트 강화제의 암석 강화 메커니즘

팽윤성 점토광물이 함유된 적색 셰일계 암석시료에 대한 강화메커니즘을 살펴보기 위하여 3주간의 반응기간을 거친 후, 암석 시료의 무게를 측정하여 강화제의 겔 형성율을 계산하였다. 에틸실리케이트 강화제가 암석의 조직을 강화시키는 메커니즘을 살펴보기 위하여 광학현미경과 주사전자현미경(SEM, ABT-32, Topcon, Japan)을 이용하여 강화처리 전과 후의 암석 내부와 표면의 미세조직을 관찰하였다.

① 강화제 처리후 암석 내 강화제 겔 형성 결과

3주간의 강화제 반응 후 시료 암석의 무게변화와 표면, 후면, 그리고 측면의 실리카 겔의 형성이 확인되었다.<그림 54>

② 암석의 조직 변화 관찰 결과

광학현미경과 주사전자현미경을 이용하여 시료 암석의 미세조직을 관찰하였다. <그림 55>와 <그림 56>에서 원암의 미세조직 내에서 다량의 점토성 광물이 존재하는 것이 관찰되었고, 내부 공극 사이에 광물들의 결정을 살펴볼 수 있었다.

강화처리 후 각 시료별 주사전자현미경 관찰 결과 광물입자들은 실리카 겔에 의해 결속되어 있으며, 입자와 입자 사이에 작은 빈 공간들도 확인되었다.<그림 57> 강화제별로 실리카 겔의 형성 정도가 다를 수 있으나, 주사전자현미경 관찰로는 겔 형성 정도를 파악할 수는 없었다. 이 결과에서 A와 D의 경우 점토광물의 얇은 판상 조직이 층을 이루고 있는 것이 확인되었으며, 암석 내부에 형성된 실리카 겔이 느슨해진 입자와 입자사이를 강화시키는 역할을 하는 것으로 관찰되었다.

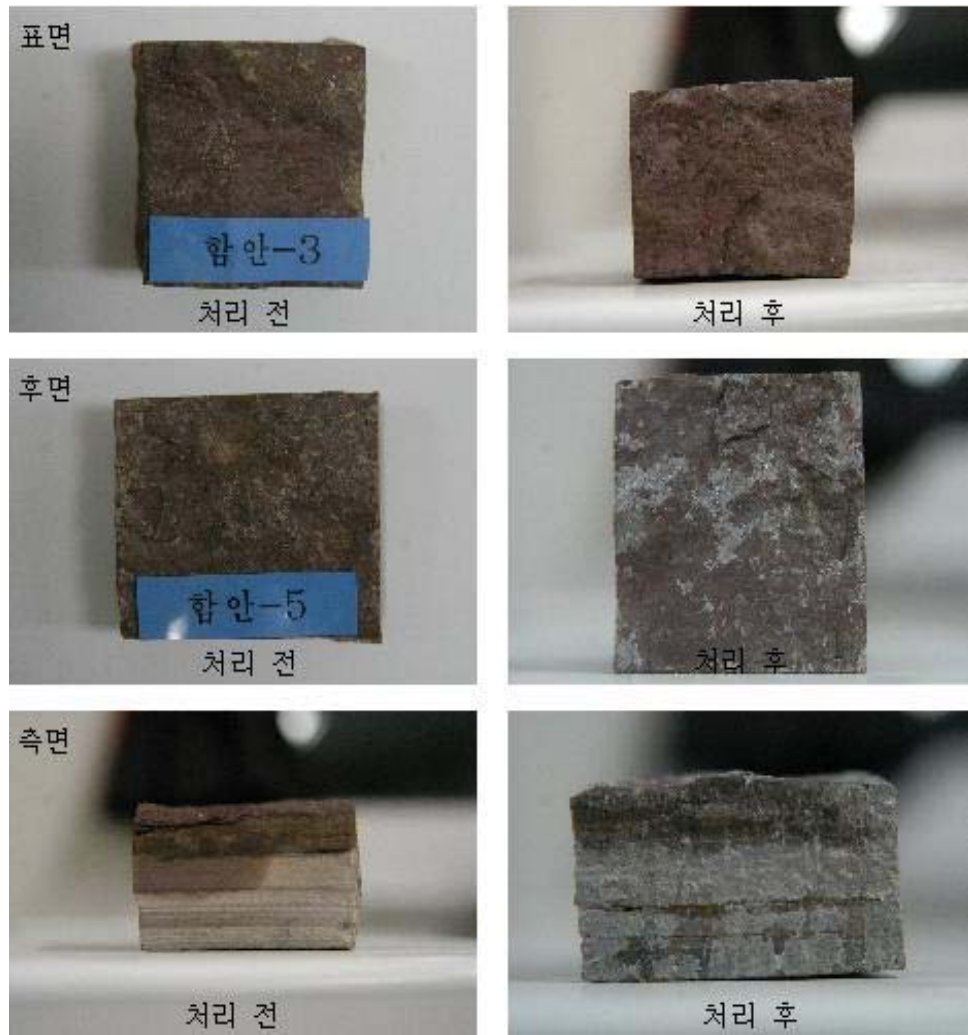


그림 54. 강화 전과 후의 암석 사진.



그림 55. 처리 전 암석 표면 사진.

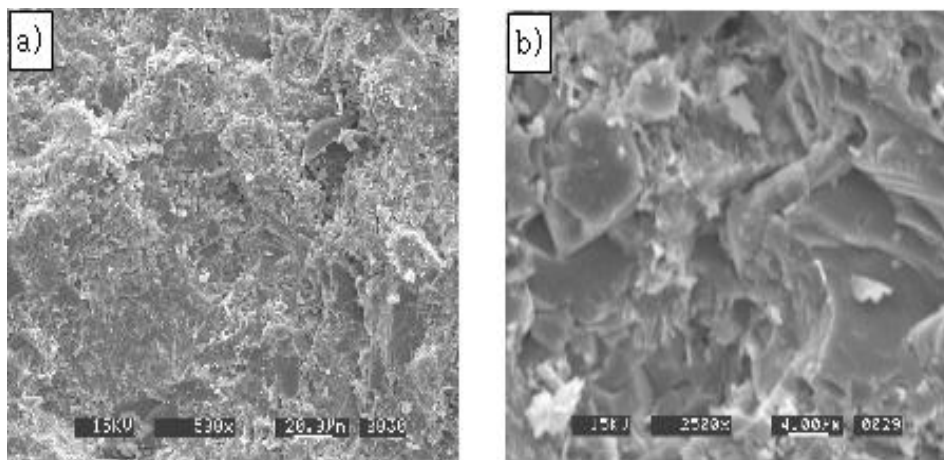


그림 56. 강화처리 전 암석의 미세구조.(SEM)
a)500배, b)2,500배

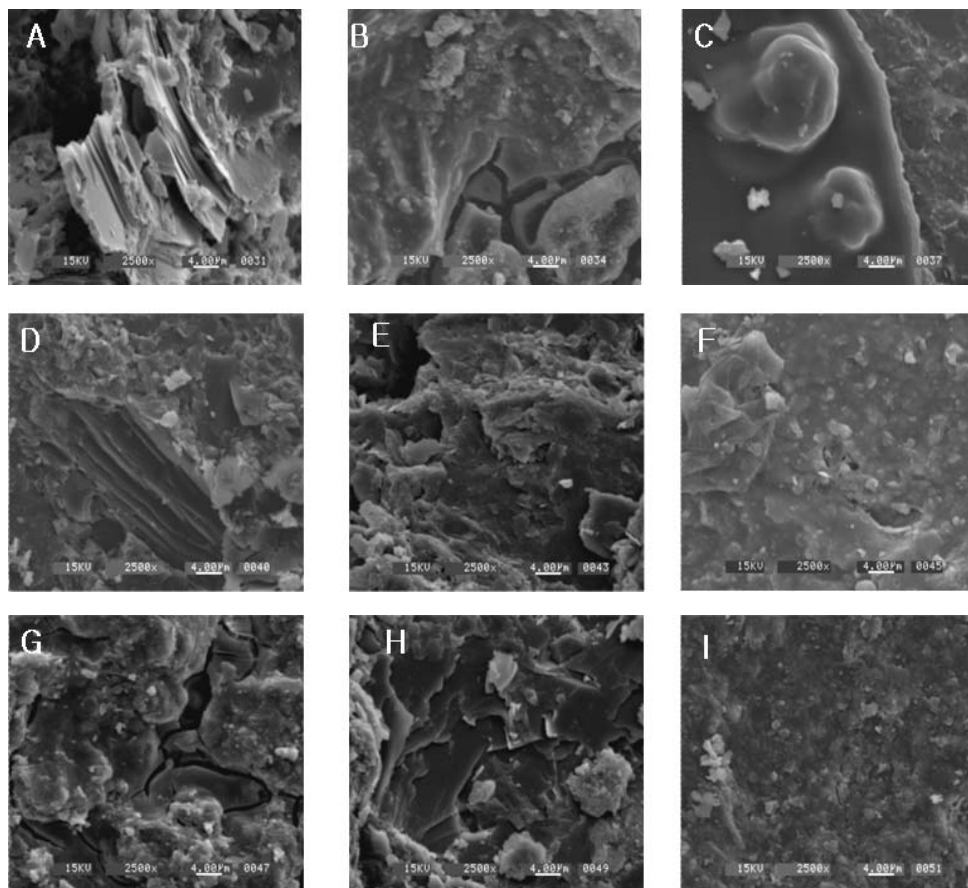


그림 57. 강화처리 후 암석의 미세구조.(SEM)

3 점토광물의 강화메커니즘 연구

1) 점토광물과 강화제 반응 연구

강화처리제와의 반응에 의한 스멕타이트의 층간간격(d_{001})의 변화량을 측정하기 위하여 풍화가 많이 진행된 시료를 200mesh 체를 이용하여 분리한 후, Wacker 사의 Silres OH 100을 제외한 8 종류의 강화제에 대한 반응실험을 실시하였다. 분말 시료 약 5g 과 강화제 50ml를 플라스틱 튜브에서 48시간 반응시킨 후 15,000 rpm으로 원심분리 하였으며, 정방향 시료를 제작하여 엑스선회절분석을 실시하였다. 증류수와 반응실험도 동일한 조건 하에서 실시하였다.

엑스선회절분석 결과에서 측정한 스멕타이트 층간간격(d_{001})의 변화를 <그림 58>, <그림 59>, 그리고 <표 26>에 나타내었다. 이 결과에서는 KULBA H 와 KULBA OH 1:1의 경우 강화제를 처리한 후 엑스선회절분석 결과 스멕타이트의 결정상 피크가 검출되지 않았는데, 이것은 분석 시료의 표면에 강화제가 두텁게 피막을 형성하였기 때문인 것으로 판단된다.

스멕타이트 원시료의 경우 d_{001} 의 간격이 14.57\AA 이지만 증류수와 반응 후 15.55\AA 으로 0.68 증가하였다. 이는 스멕타이트의 층간에 물을 흡착할 경우 층간 간격이 증가한다는 것을 의미한다. 반응 후 스멕타이트의 층간 간격이 감소하는 강화제는 KULBA OH 100 과 FUNCOSIL 100으로 d_{001} 의 변화는 각각 0.34\AA 과 0.67\AA 감소하였다. 강화제와 반응 후 스멕타이트의 층간 간격이 늘어난 것은 FUNCOSIL OH, FUNCOSIL KSE 300E, KUBLA OH-75%, 그리고 FUNCOSIL 300으로 각각 0.25\AA , 2.18\AA , 0.36\AA , 그리고 0.28\AA 증가하였다. 특히 FUNCOSIL KSE 300E의 경우 d_{001} 의 값이 17.05\AA 으로 비교 대상인 스멕타이트의 14.57\AA 보다 14.66% 증가하는 결과를 나타내었다. 이 강화제는 적당한 E-Modul-기울기(팽창과 수축비)를 지닌 강화제로 개발된 것으로 점토광물을 함유한 암석에는 적절치

않음을 알 수 있다. 이 결과에서 층간 간격이 증가하는 것 외에도 층간 간격이 감소하는 강화제도 볼 수 있는 데, 이와 같은 팽창과 수축 작용은 암석을 구성하는 조암광물의 결정 구조를 변화시키고 광물 입자 사이에 응력을 유발하게 되어 슬레이킹 현상이나 입상분해 또는 박리와 같은 암석 표면의 물리적 피해를 야기할 수도 있다.

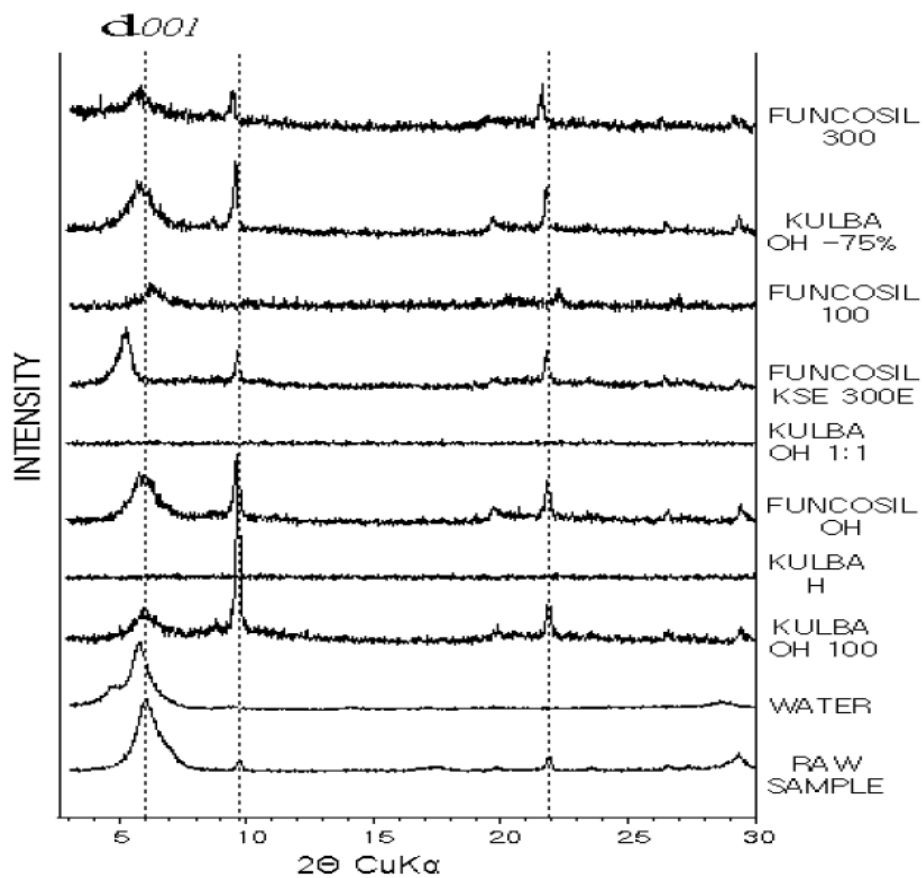


그림 58. 강화제 처리 후 XRD 분석 결과.

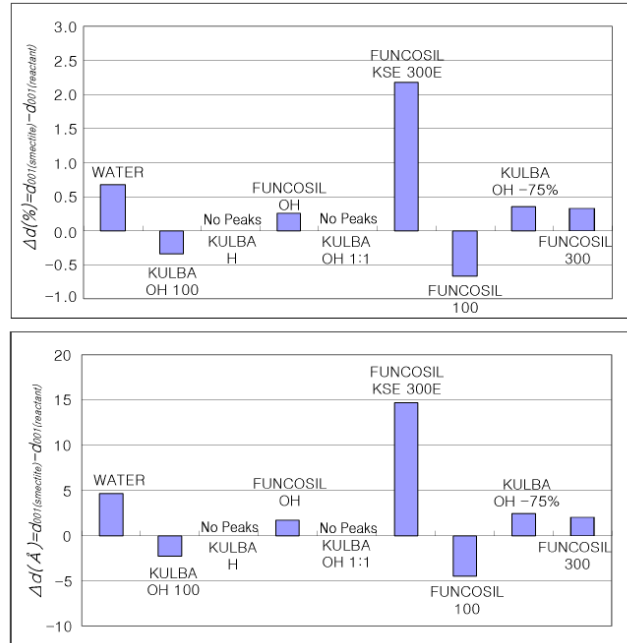


그림 59. 스멕타이트와 강화제 반응 후
저면간격(d_{001})의 변화.

표 26. 스멕타이트와 강화제 반응 후 저면간격(d_{001})의 변화량

시료	강화제	$d_{001}(\text{\AA})$	변화량 (\AA)	변화율 (%)
S	처리 전 암석 시료	14.87	-	-
S'	물을 혼합한 암석 시료	15.55	0.68	4.57
1	Unil Sandsteinfestiger H	No peaks	-	-
2	Funcosil Steinfestiger 300	15.15	0.28	1.85
3	Unil Sandsteinfestiger OH 100	14.52	-0.34	-2.30
4	Unil Sandsteinfestiger OH	15.23	0.36	2.41
5	Funcosil Steinfestiger 100	14.20	-0.67	-4.50
6	Unil Sandsteinfestiger OH 1:1	No peaks	-	-
7	Funcosil Stone Strengthener OH	15.12	0.25	1.71
8	Funcosil KSE 300 E	17.05	2.18	14.66

<그림 60>은 에틸실리케이트 강화제를 적용한 세일계 암석의 미세구조를 나타낸 것으로써 암석의 표면과 내부에 형성된 실리케이트의 균열을 확인할 수 있다. 이와 같은 균열이 형성될 때 암석을 구성하는 광물입자 사이에 응력이 작용하게 되어 결국에는 암석 표면에서부터 부피 변화를 수반하는 2차적인 풍화 현상이 야기될 수 있다.

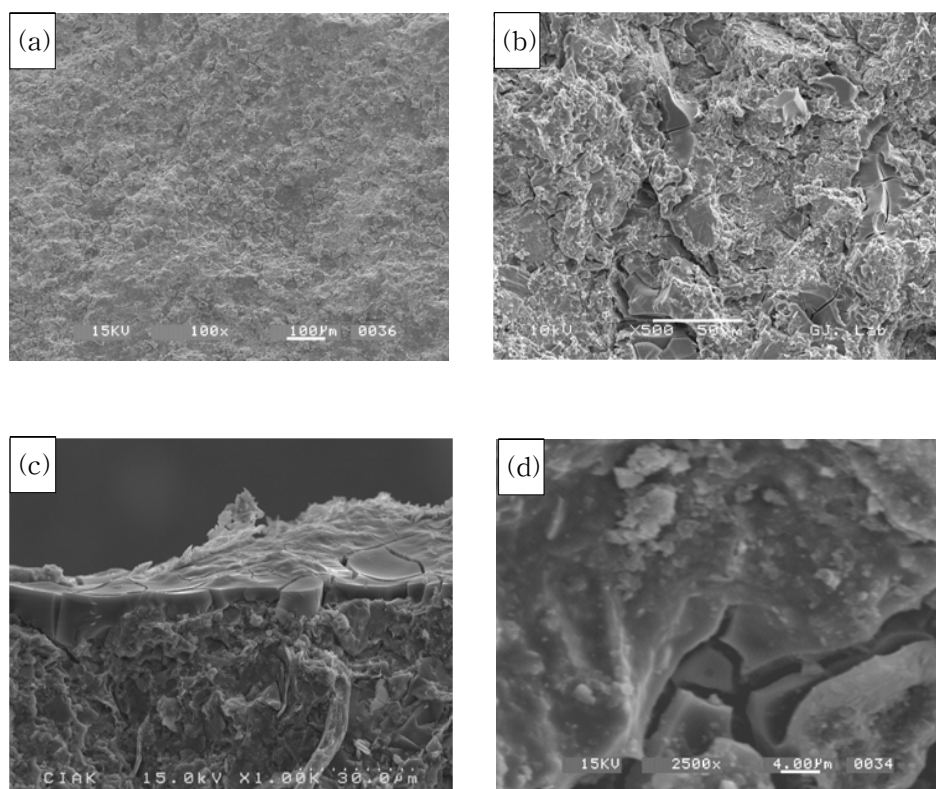


그림 60. 강화 후 세일계 암석의 미세구조(강화제의 균열 현상).

(a)100배, (b)500배, (c)1,000배, (d)2,500배

실제로 규조토로 구성된 암석을 Silres BS OH 100으로 강화시킨 후에 변화된 모습이 <그림 61>에 잘 나타나 있으며, 표면에 균열과 박리가 유발되고 있는 것을 확인할 수 있었다. 반응초기보다 겔 반응이 진행될수록

부피팽창은 더욱 심하게 일어났으며, 이는 강화제가 겔을 형성하면서 층간을 더욱 벌리는 것으로 생각된다.



그림 61. 규조토질 암석의 강화처리 후 사진.

따라서 암석 뿐 만 아니라 표면에 풍화산물인 점토광물을 함유하는 문화재의 경우에는 강화제를 적용하는데 신중을 기해야 하며, 반드시 점토광물과 처리제와의 반응에 대한 연구가 우선적으로 이루어져야 한다.

2) 점토광물과 팽윤저지제 반응 연구

석조문화재 보존처리 분야에서 석질 강화와 외부 수분 등을 차단하고자 다양한 보존처리제가 사용되고 있다. 흑·적색 세일 등에서 발견되는 공룡발자국화석과 같은 자연문화재는 타 암석에 비해 쉽게 부러지거나 쪼개짐이 심하게 나타나고 있으므로, 보존처리공정에서 강화처리가 필수적으로 수행되어야 한다. 더욱이 팽윤성 점토광물을 함유하고 있는 세일계 암석에 강화제를 적용할 경우에는 점토광물의 팽윤성과 층간구조의 특징 파악이 필수적으로 선행되어야 한다. 이는 강화제의 적용으로 인해 점토광물 내 층간구조에 변형이 야기되어 결과적으로 암석의 손상을 초래할 수 있기 때문이다.

따라서 본 연구에서는 이와 같은 점토광물의 팽윤을 저지하기 위해 강화

처리 전에 암석에 적용하는 팽윤저지제(swelling inhibitors)의 작용 메커니즘을 연구하였다.

앞 절의 엑스선회절분석 결과인 <그림 46>에서 적색 셰일계 암석에서 점토광물인 muscovite, illite, vermiculite, 그리고 clinochlore 등이 함유되어있는 것으로 나타났으며, 이 중에서 특히 vermiculite는 팽윤성을 나타내는 스멕타이트계에 속하는 점토광물로서 d_{001} 은 14.18Å이다.

강화제와 팽윤저지제의 처리 후 팽윤 반응성을 확인하기 위하여 vermiculite의 층간 간격(d_{001})의 변화를 살펴보았다.<그림 62, 그림 63><표 27>

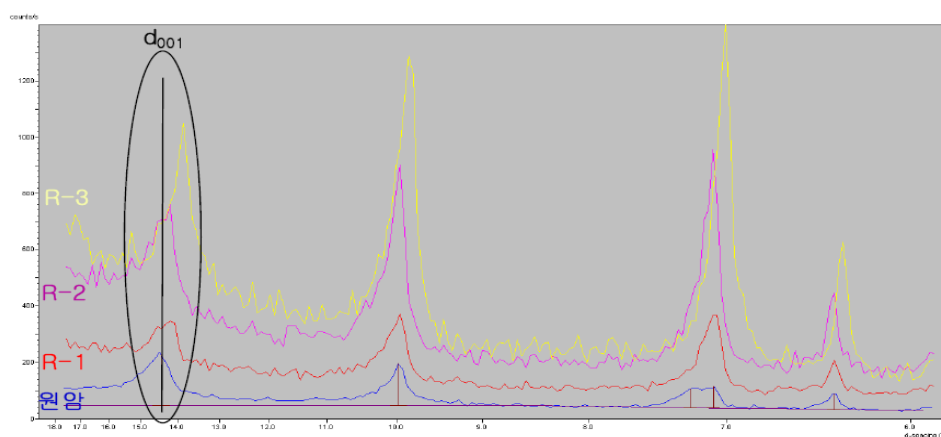


그림 62. 적색 셰일의 강화제와 팽윤저지제 처리 후 XRD peak 비교.

표 27. 강화제와 팽윤저지제 처리 후 적색 셰일의 팽윤 정도 비교

시료	층간간격 (d_{001} , Å)	변화량 (Δd_{001} , Å)	변화율 (%)
R	14.18	—	—
R-1	14.19	0.01	0.07
R-2	14.28	0.10	0.70
R-3	13.87	-0.31	-2.19

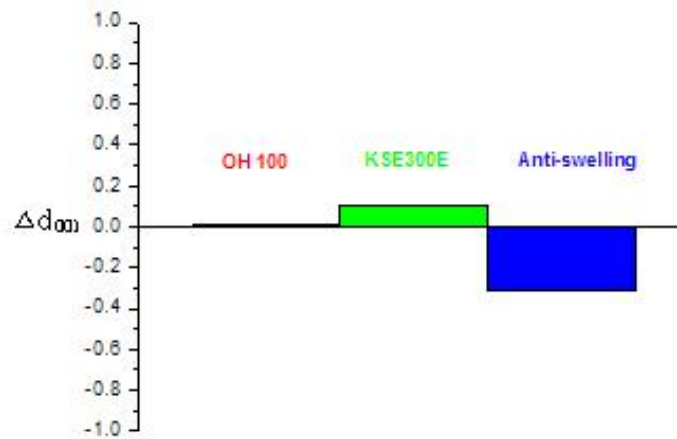


그림 63. 적색 세일의 층간 간격 변화량(Δd_{001}) 비교.

분석 결과 두 종류의 강화제 모두 층간 간격이 증가하였는데, KSE 300E의 변화 정도가 더 큰 것으로 확인되었다. KSE 300E는 에틸실리케이트 강화제의 졸-겔 반응 시 에탄올과 수분의 증발 과정에서 팽창과 수축으로 인해 발생하는 실리카 겔의 균열을 방지하기 위하여 탄성을 부여한 강화제이므로 암석에 적용 시 조암광물 입자의 간격이 변형됨에 따라 강화제가 함께 변형되어 층간간격이 더 크게 벌어지게 되는 것으로 생각된다. 팽윤 저지제를 점토광물에 첨가한 경우, 오히려 층간 간격의 변화가 큰 것으로 나타났는데, 이와 같은 결과는 계면활성제인 팽윤저지제가 점토광물 입자의 표면에 흡착되면서 큰 변화를 유발하기 때문인 것으로 생각된다. 이것은 Nagelschmidt(1936)⁶⁹⁾, Bradley 등(1937)⁷⁰⁾, 그리고 Schultz(1969)⁷¹⁾이

69) Nagelschmidt, G., "The Structure of Montmorillonite", *Zeitschrift für Kristallographie*, Vol. 93, pp. 481-487, 1936.

70) Bradley, W. F., Grim, R. E. and Clark, G. F., "A Study of the Behavior of Montmorillonite on Wetting", *Zeitschrift für Kristallographie*, Vol. 97, pp. 260-270, 1937.

71) Schultz, L. G., "Lithium and Potassium Absorption Dehydroxylation Temperature and Structural Water Content of Aluminous Smectites", *Clays and clay minerals*, Vol. 17, pp. 115-149, 1969.

밝혀낸 팽윤성 스멕타이트 점토광물의 수화반응에 기인하는 저면간격의 변형으로 설명될 수 있다. 이들은 스멕타이트계 점토광물의 팽창 또는 팽윤성을 스멕타이트의 층간에 존재하는 양이온의 결합력이 2 : 1층형을 단단히 결합시킬 정도로 결합력이 크지 못하기 때문에 수화반응에 의해 쉽게 팽창하는 것이라고 설명하였다.

팽윤저지제를 적색 세일계 암석에 먼저 처리한 후, OH 100과 KSE 300E 강화제를 처리한 경우, vermiculite의 층간 간격 변화를 살펴본 결과 원암의 d_{001} 값인 14.18\AA 에서 큰 변화가 없는 것으로 확인되었다.<그림 64-그림66><표 28>

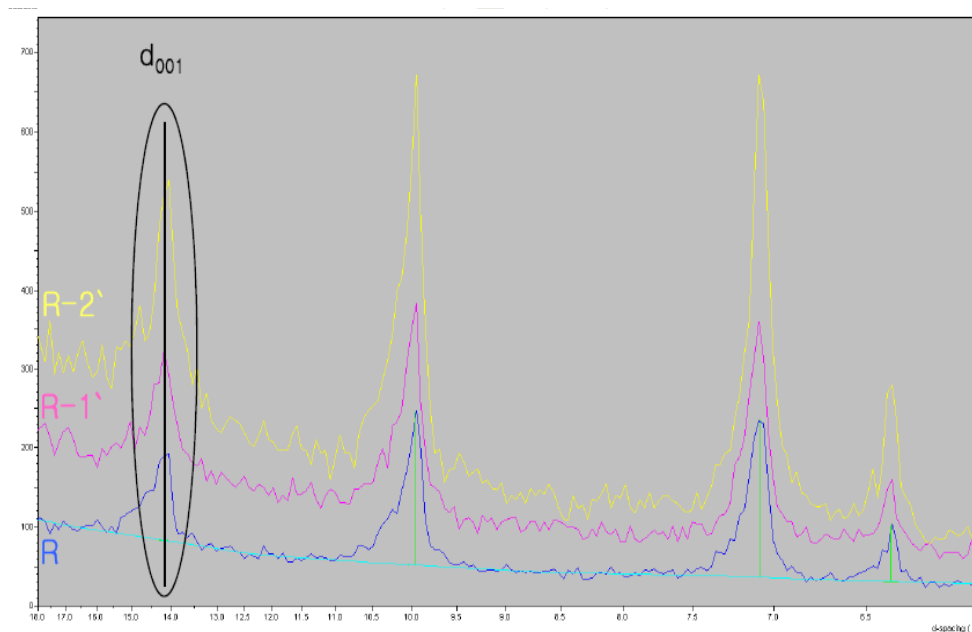


그림 64. 적색 세일의 팽윤저지제와 강화제 처리 방법에 따른 XRD peak 비교.

표 28. 팽윤저지제와 강화제 처리 방법에 따른 팽윤 정도 비교

시료	층간간격 (d_{001} , Å)	변화량 (Δd_{001} , Å)	변화율 (%)
R-1	14.19	0.01	0.07
R-1'	14.20	0.02	0.14
R-2	14.28	0.10	0.70
R-2'	13.115	0.03	0.21

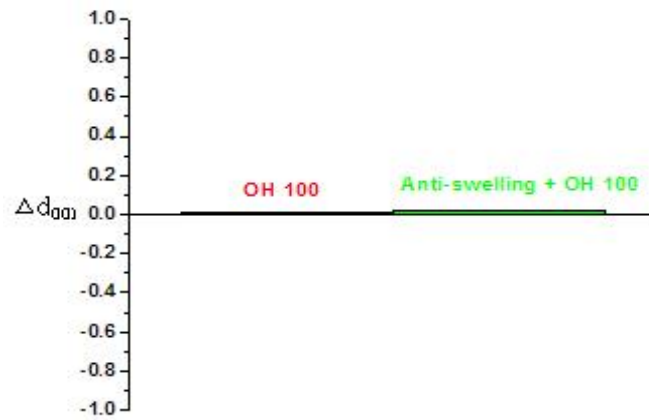


그림 65. 팽윤저지제와 OH 100 처리 후 Δd_{001} 비교.

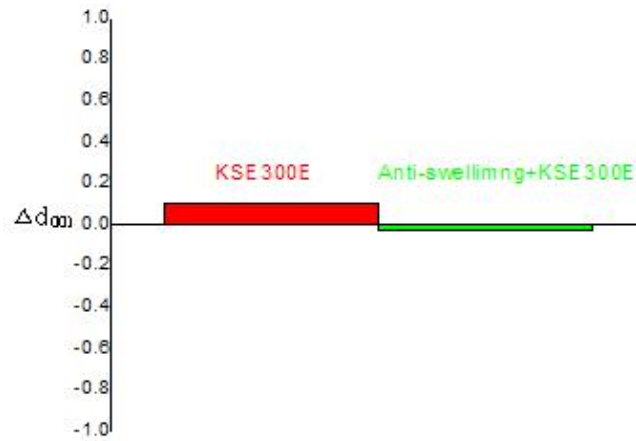


그림 66. 팽윤저지제와 KSE 300E 처리 후 Δd_{001} 비교.

이와 같은 결과는 <그림 67>에 나타난 바와 같이 팽윤저지제가 광물 입자 표면에 흡착되어 완충층(buffer layer)역할을 함으로써 강화제의 졸-겔 반응으로 인해 발생하는 팽창과 수축시의 응력 형성을 흡수하여 변화 정도를 감소시키기 때문인 것으로 생각된다. 특히 강화제만 적용하였을 경우 변화 정도가 컸던 KSE 300E의 변화량이 상대적으로 많이 감소되었는데, 이와 같은 강화제를 팽윤성 점토광물이 함유된 암석에 적용하기 전에는 반드시 팽윤저지제를 적용한 후 강화처리를 해야 할 것으로 판단된다.

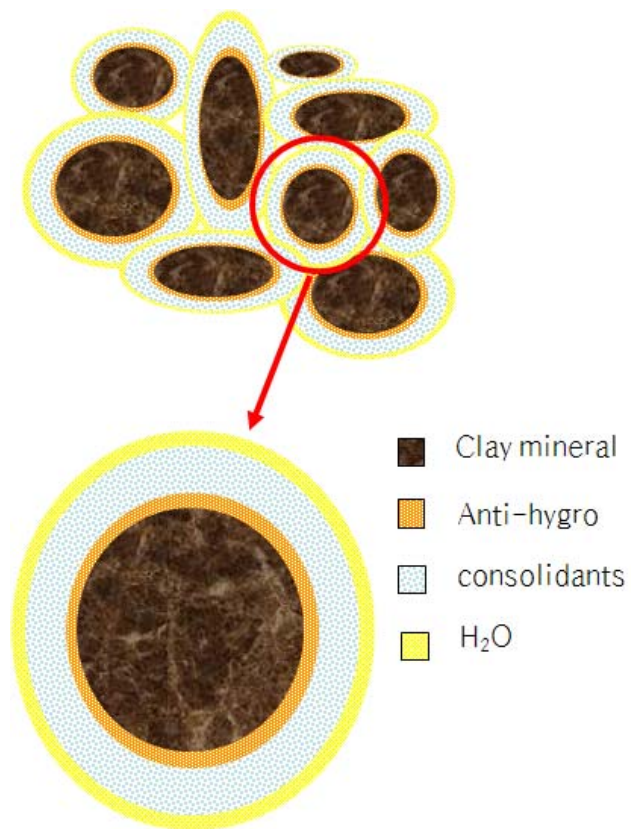


그림 67. 암석 내 팽윤저지제의 작용 모식도.

V. 결 론

점토광물을 함유하는 석조문화재는 자연환경에서 접촉하는 수분의 건조와 습윤 과정에서 석재 내부에 응력이 형성되어 2차적인 풍화를 겪게 되므로, 따라서 점토광물의 팽윤성과 결정구조의 특징 파악이 필수적으로 선행되어야 한다. 본 연구에서는 풍화변질된 응회암과 세일계 암석과 같이 풍화작용의 산물인 점토광물을 함유하는 석조문화재를 대상으로 강화처리제의 적용 메커니즘과 강화 효과를 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 에틸실리케이트 강화제(SILRES BS OH 100)는 밀폐된 용기 안에서 액상으로 존재하였으나, 공기 중에서 28일 동안 노출한 후 졸-겔 반응에 의하여 투명한 고체 상태의 겔로 변화하였다. 반응 후 생성된 실리카 겔의 결정구조는 엑스선회절분석과 투과전자현미경을 이용한 결정상 분석 결과 비결정질의 고체 상태임을 알 수 있었다. 반응 후 형성된 실리카 겔을 주사전자현미경으로 관찰한 결과 균열이 발생된 것을 확인할 수 있었는데, 이것은 에틸실리케이트 강화제가 공기 중의 수분과 결합하여 반응하는 가수분해와 중축합반응과정에서 발생하는 에탄올과 물 분자의 분해 속도 차이에서 기인하는 불균일한 부피 수축에 의한 것으로 설명될 수 있다.

2. 감은사지삼층석탑과 암질이 유사한 응회암질 암석의 엑스선회절분석 결과 풍화부위에서 팽윤성 점토광물인 스멕타이트가 상당량 함유되어 있으며 일라이트도 소량 함유되어 있는 것을 확인하였다. 응회암질 암석 시료를 에틸실리케이트 강화제로 처리하였을 때 암석 시료의 밀도가 증진되었으며, 이것은 공극의 크기와는 관계가 없는 것으로 확인되었다. 공극율도 밀도와 유사한 경향을 보이는데, 강화제를 처리한 모든 암석의 공극율은 원 암석의 공극율에 비해 최대 약 90% 정도까지 감소하는 결과를 나타내었다. 강화제를 암석시료에 처리하기 전과 후의 모세관물흡수도를 측정한

결과 강화제 3(Unil Sandsteinfestiger OH 100)이 가장 좋은 값을 나타내었다. 모세관물흡수율의 변화만을 고려한다면 강화제 3이 모든 공극 크기의 시료들에 적용될 수 있는 가장 적절한 강화제로 판단할 수 있다. 또한 암석시료의 원상태와 강화제로 처리한 후의 강화 효과를 알아보기 위하여 마모기기를 이용하여 시료의 강도를 측정한 결과 모든 강화제에서 약 3배 정도 강도가 증가했음을 확인할 수 있었다. 각 암석시료를 원암 상태와 에틸실리케이트 강화제를 처리한 후의 색도를 측정한 결과 강화제를 처리한 후 3주 동안의 건조와 반응시간을 거친 암석에서는 원암의 색상과 육안으로는 구별하지 못할 정도의 색변화가 색도계에서 측정되었다. 점토광물이 함유된 암석시료에 대한 강화메커니즘을 살펴본 결과, 강화제의 겔 형성율은 암석의 공극 크기와는 상관없이 강화제 3과 강화제 7(Funcosil stone strengthener OH)이 2% 이상으로 다른 강화제들에 비해 높음을 알 수 있다. 이는 암석 공극의 크기가 커서 어떤 종류의 강화제이든 암석 내부로 들어가는 것은 어렵지 않으나, 암석 내에 머물면서 겔을 형성하는 데는 에틸실리케이트의 함량이 높은 것이 적합하기 때문인 것으로 설명될 수 있다. 주사전자현미경을 이용하여 암석의 미세조직을 관찰한 결과에서는 암석 내부에서 실리카 겔이 입자와 입자사이에 형성된 것을 확인할 수 있었다.

3. 암석에 적용되는 액상의 에틸실리케이트 강화제는 상온에서 공기 중의 수분과 반응하여 액체 상태의 졸에서 고체 상태의 겔로 변화한다. 이와 같은 졸-겔 반응 과정에서 액상의 에틸실리케이트가 암석의 표면과 내부에서 가수분해와 중축합반응을 거치면서 형성되는 실록산 입자의 실리콘(Si)이 암석표면 입자의 구성성분(M)과 결합하여 M-Si-O-Si-M의 구조를 형성하면서 입자간 공극의 크기를 줄이게 되고, 그로 인해 풍화 작용에 의해 약해진 암석이 강화되는 것이 에틸실리케이트 강화제의 암석 강화메커니즘으로 판단할 수 있다.

4. 적색 세일의 엑스선회절분석 결과 세일계 암석을 구성하는 조암광물들은 석영, 방해석, 장석류, 그리고 점토광물 등으로 분석되었는데, 점토광물들 중에서 팽윤성을 나타내는 vermiculite와 일라이트가 확인되었다. 밀도 증가와 공극을 감소 결과에서 암석 내에 강화제가 3차원 망목상 구조의 실리카 겔을 형성한 것으로 판단되었으며, 실리카 겔을 형성하는데 있어서는 에틸실리케이트의 함량이 크게 작용한 것으로 판단된다. 물흡수율 측정 결과에서 E(Funcosil Steinfestiger 100)와 F(Unil sandsteinfestiger OH 1:1)를 제외한 다른 암석 시료들에서는 전체적으로 모세관물흡수계수가 감소되는 경향을 나타내는 것으로 확인되었는데, 이것은 시료 암석 내 미세조직에서 실리카 겔이 형성되어 수분의 유입을 제한하였기 때문인 것으로 설명할 수 있다. 예외적으로 E와 F 시료의 경우에는 처리 전에 비해 높은 모세관물흡수계수가 측정되었는데, 이와 같은 결과는 암석 시료의 표면이 균일하지 못하고 거칠어 표면에 머무르는 수분의 양이 상대적으로 많았기 때문인 것으로 판단된다. 강화제 처리 전 시료 암석의 색도를 측정하여 처리 후 변화된 색차를 비교한 결과에서 살펴볼 수 있는 것처럼 강화제를 처리 한 후 원암의 색상과 육안으로는 구별하지 못할 정도의 색변화가 측정되었다. 3주간의 강화제 반응 후 시료 암석의 무게변화와 표면, 후면, 그리고 측면의 실리카 겔의 형성이 확인되었다. 강화처리 후 각 시료별 주사전자현미경 관찰 결과 광물입자들은 실리카 겔에 의해 결속되어 있으며, 입자와 입자 사이에 작은 빈 공간들도 확인되었다. 강화제별로 실리카 겔의 형성 정도가 다를 수 있으나, 주사전자현미경 관찰로는 겔 형성 정도를 파악할 수는 없었다. 이 결과에서 점토광물의 얇은 판상 조직이 층을 이루고 있는 것이 확인되었으며, 암석 내부에 형성된 실리카 겔이 느슨해진 입자와 입자사이를 강화시키는 역할을 하는 것으로 관찰되었다.

5. 점토광물의 강화메커니즘 연구 결과, 스멕타이트 시료 d₀₀₁의 간격이 증류수와 강화제를 반응 시킨 후 변화하였는데, 이것은 스멕타이트의 층간

에 물 또는 강화제가 흡착될 경우 층간 간격이 팽창 또는 수축된다는 것을 의미한다. 층간 간격의 팽창과 수축 작용은 암석을 구성하는 조암광물의 결정 구조를 변화시키고 광물 입자 사이에 응력을 유발하게 되어 물리적 피해를 줄 수도 있다. 에틸실리케이트 강화제를 적용한 세일계 암석의 미세구조에서 암석의 표면과 내부에 형성된 실리케이트의 균열을 확인할 수 있다. 이와 같은 균열이 형성될 때 암석을 구성하는 광물입자 사이에 응력이 작용하게 되어 결국에는 암석 표면에서부터 부피 변화를 수반하는 2차적인 풍화 현상이 야기될 수 있다. 실제로 규조토로 구성된 암석을 Silres BS OH 100으로 강화시킨 후에 표면에 균열과 박리가 유발되고 있는 것을 확인할 수 있었다. 반응초기보다 겔 반응이 진행될수록 부피팽창은 더욱 심하게 일어났으며, 이는 강화제가 겔을 형성하면서 층간을 더욱 벌리는 것으로 생각된다. 따라서 암석 뿐 만 아니라 표면에 풍화산물인 점토광물을 함유하는 문화재의 경우에는 강화제를 적용하는데 신중을 기해야 하며, 반드시 점토광물과 처리제와의 반응에 대한 연구가 우선적으로 이루어져야 한다. 점토광물의 팽윤을 저지하기 위해 강화처리 전에 암석에 적용하는 팽윤저지제의 작용 메커니즘을 연구한 결과, 팽윤저지제가 광물 입자 표면에 흡착되어 완충층 역할을 함으로써 강화제의 졸-겔 반응으로 인해 발생하는 팽창과 수축시의 응력을 흡수하여 점토광물의 층간 간격의 변화 정도를 감소시키는 것으로 확인되었다. 특히 강화제만 적용하였을 경우 변화 정도가 컸던 KSE 300E의 변화량이 상대적으로 많이 감소되었는데, 따라서 이와 같은 강화제를 팽윤성 점토광물이 함유된 암석에 적용하기 전에는 반드시 팽윤저지제를 먼저 암석에 적용한 후 강화제를 적용해야 할 것으로 판단된다.

참고문헌

國文

<단행본>

- 고성군, 고성 덕명리의 공룡 및 새발자국 화석산지 보존관리방안 연구, 2002.
- 고성군, 고성 IC 공룡발자국 화석의 조립복원전시 및 보존처리 용역 보고서, 2006.
- 과학기술처, 문화재의 과학적 보존에 관한 연구, 1968.
- 국립문화재연구소, 감은사지삼층석탑(서탑) 강화처리제 선정 및 신석 제작용 석재연구, 2006.
- 국립문화재연구소, 복원기술 및 재료안정성평가 학술용역보고서, 2006.
- 국립문화재연구소, 석조문화재 손상원인 규명 및 저지기술개발 연구, 2006.
- 김복희, 신현택, 한상목, 무기재료실험, 반도출판사, 1995.
- 김윤주, *Intercalation*에 의한 점토의 개질에 관하여, 전남대학교 대학원 박사학위논문, 1994.
- 문희수, 점토광물학, (주)민음사, 1996.
- 안동시, 안동석빙고 학술조사 및 보존처리 학술용역결과보고서, 2007.
- 이종근, 무기재료원료공학, 반도출판사, 1996.
- 조연태, 풍화된 석재문화재의 강화제 처리 후 물성 변화에 관한 연구, 용인대 석사학위논문, 2003.
- 문화재청, 석조문화재 보존을 위한 발수강화제 연구-석조문화재보존관리 연구-, 문화재청 학술용역연구보고서, 2001.

<학술 논문>

- 김병호 · 이용희, “석조문화재의 보존”, 보존과학연구, 제12집, 1991.

- 김사덕, 강대일, “문화재 수리복원 재료의 동향 - 특히 합성수지 중심으로 -”, *문화재*, 32호, pp. 185-201, 1999.
- 김은경, 박성용, 조현동, 원종옥, 도진영, 김사덕, “알콕시 실란계 석재 보존 및 강화제 개발”, *보존과학회지*, Vol. 21, pp. 21-32, 2007.
- 김은경, 손승환, 원종옥, 김정진, 김사덕, “알콕시 실란계 석재 강화제의 화강암 점착 특성연구”, *보존과학회지*, Vol. 23, pp. 1-10, 2008.
- 도진영, “네브라 사암의 강화처리에 미치는 염의 영향”, *보존과학회지*, Vol. 18, pp. 89-96, 2006.
- 도진영, 윤윤경, 이태중, 경혜선, “석조문화재 살생물제와 에틸실리케이트 강화제의 상호작용에 관한 연구”, *보존과학회지*, Vol. 21, pp. 73-88, 2007.
- 신기혜, 박형동, “스핑크스에서 Wacker OH 100을 이용한 경화처리 효과의 정량적 평가”, *한국시스템공학회지*, Vol. 41, pp. 7-16, 2004.
- 엄두성, “석조문화재 발수경화제 시험 연구 I”, *보존과학연구* 20, pp. 156-173, 1999.
- 엄두성, “석조문화재 발수경화제 시험 연구 II”, *보존과학연구* 22, 2001.
- 이상진, 김수진, 도진영, “고성 IC 발굴 공룡발자국 화석지 암석의 보존처리 연구”, *한국문화재보존과학회 제 22회 학술대회 발표 논문집*, 2005.
- 이상진, 김진형, 김수진, 도진영, “에틸실케이트계 강화제의 석재강화 메커니즘 연구”, *한국문화재보존과학회 제 23회 학술대회 발표 논문집*, 2006.
- 이상진, 김진형, 도진영, “세일에 대한 SILRES BS OH 100 강화제 적용 연구”, *보존과학회지*, Vol. 21, 2007.

이상진, 하준경, 도진영, “에틸실케이트계 강화제의 세일계 석재 강화
특성 비교 연구” , 한국문화재보존과학회 제 24회 학술대회 발표
논문집, 2006.

해남군, 해남 공룡화석지 보존방안 학술연구, 2000.

作花濟夫 편저/문종수 옮김, 졸-겔법의 과학, 경남대학교출판부, 1998.

日文

<학술 논문>

加藤忠藏, “新しい無機材料として粘土礦物”, セラミクス, **26(1)**, 1991.

英文

<단행본>

Brinker, C. and Scherer, G. W., *Sol-Gel Science*, Academic Press,
1990.

Grimshaw, R. W., *The Chemistry and Physics of Clays and Other
Ceramic Materials*, 4th Ed., Wiley-Interscience, 1971.

Mitchell, J. K. and Soga, K., *Fundamentals of Soil Behavior*, 3rd Ed.,
John Wiley & Sons, Inc., 2005.

Sparks, D. L., *Environmental Soil Chemistry*, 2nd Ed., Elsevier
Science, 2003.

Wheeler, G., *Alkoxysilanes and the Consolidation of Stone*, The Getty
Conservation Institute, 2005.

<학술 논문>

Bradley, W. F., Grim, R. E. and Clark, G. F. “A Study of the Behavior
of Montmorillonite on Wetting” , *Zeitschrift für Kristallographie*,
Vol. 97, pp. 260-270, 1937.

- Chandrasekhat, K. and Pattabhi, V., “Redetermination of the Structure of Putrescine Dihydrochloride” , *Acta Crystallography*, **B36**, pp. 2486–2488, 1980.
- Oort, Eric V., “On the Physical and Chemical Stability of Shales” , *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **Vol. 38**, pp. 213–235, 2003.
- Fe´lix, C. and Furlan, V., “Dimensional Changes of Sandstones and Limestones Related to Their Consolidation with an Ethyl Silicate” , *3rd. International Symposium on the Conservation of Monuments in the MediBasin*, pp. 855 - 859, 1994.
- Flatt, R. J., “Salt Damage in Porous Materials: How High Supersaturations are Generated” , *Journal of the Crystal Growth*, **Vol. 242**, pp. 435 - 454, 2002.
- Scherer, G. W., “Crystallization in Pores” , *Cement and Concrete Research*, **Vol. 29**, pp. 1347 - 1358, 1999.
- Inmaculada, G. J. and Scherer, G. W., “Effect of Swelling Inhibitors on the Swelling and Stress Relaxation of Clay Bearing Stones” , *Environmental Geology*, **Vol. 46**, pp. 364–377, 2004.
- Liu, Xian-Dong and Lu, Xian-Cai, “A Thermodynamic Understanding of Clay-Swelling Inhibition by Potassium Ions” , *Angewandte Chemie*, **Vol. 118**, pp. 6448–6451, 2006.
- Moore, D. M. and Hower, J., “Ordered Interstratification of Dehydrated and Hydrated Na-smectite” , *Clays and Clay Minerals*, **Vol. 34**, pp. 379–384, 1986.
- Nagelschmidt, G., “The Structure of Montmorillonite” , *Zeitschrift für Kristallographie*, **Vol. 93**, pp. 481–487, 1936.
- Schultz, L. G. “Lithium and Potassium Absorption Dehydroxylation

- Temperature and Structural Water Content of Aluminous Smectites” , *Clays and clay minerals*, **Vol. 17**, pp. 115–149, 1969.
- Smith, P. A. S., “Putrescine Dihydrochloride” , *Organic Syntheses*, **Vol. 4**, p. 819, 1963.
- Wendler, E., Charola, A. E., and Fitzner, B., “Easter Island Tuff: Laboratory Studies for Its Consolidation” , *Proceedings of the 8th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, Germany, **Vol. 2**, pp. 1159 - 1170, 1996.

Study on the consolidating mechanism of stone monuments containing clay minerals with swelling properties

Lee, Sang Jin

Department of Cultural Properties
The Graduate School
Gyeongju University

(Supervised by Professor Do, Jin Young)

(Abstract)

In this study, the consolidating mechanism and consolidating effects of the consolidating agent(consolidants) were investigated, which have been used to the weathered stone monuments on the conservation field. In order to investigate the consolidating mechanism of the weathered stone monuments containing clay minerals, the consolidating effects were studied by applying 9 types of the ethylsilicates consolidants to both the tuff and the shale containing clay minerals.

Because the gelation rates and the contents of the silica for each consolidants were different respectively, the properties of gelation forming silica gel and the infiltrating efficiency of the consolidants were slightly different. The physical properties such as a bulk density, a porosity, a total water absorption rate, and a capillary water absorption rate were changed in all stone samples after consolidating experiments. The values of bulk density were increased, and the values of the porosity, the total water absorption rate, and the capillary water absorption rate were reduced. This is because the stone particles were effectively coated with silica gel on the surface and the inside

of the stone samples forming the three-dimensional net structures from the ethylsilicate consolidants after those infiltration into the stone samples.

For the consolidants with high contents of the silica among the 9 types of the consolidants, both the decreasing effect of the porosity and the restrain effect of water permeation were good. The results was considered that the gelation in pores of the stone samples was good as much as the contents of silica.

Although all consolidants can form the silica gels and reveal the sufficient consolidating efficiency, the probability causing the secondary weathering such as slaking, swelling, and shrinking was found by XRD analyses about the swelling property of the clay minerals. The XRD results showed that the lattice spaces of the clay minerals was changed by infiltrating the consolidants.

Through the investigation of the reaction mechanism between the stone samples containing clay minerals(smectites) and the consolidants, both the expansion and the shrinkage of the lattice space were found. Such the expansion and the shrinkage can cause the physical damage to the stone, that can change the crystal structure of rock-forming minerals and cause the internal stresses between mineral particle. For instance, some cracks and exfoliations were caused on the stone surface after consolidating the stone sample consisted of diatomite.

On the contrary, in case the swelling inhibitor that can reduce both the expansion and the shrinkage were applied to the stone samples containing the clay minerals, the changes of the lattice space were reduced. The inhibiting mechanism of the swelling was considered that the internal stress was mitigated by modifying the surface properties and by affecting as a buffer layer after infiltrating both the swelling inhibitors and the consolidants on the surface of the mineral particles.