

文學碩士 學位論文

석조문화재 보존처리를 위한
무기질바인더의 안정성 연구
-산성강우적용을 중심으로-

慶州大學校 大學院

文化財學科

金 大 埴

2010年 6月

석조문화재 보존처리를 위한
무기질바인더의 안정성 연구
-산성강우적용을 중심으로-

指導教授 도 진 영

이 論文을 碩士學位 論文으로 提出함

2010年 6月

慶州大學校 大學院

文化財學科

金 大 埴

金大埴의 碩士學位論文을 認准함

審査委員長 印

審査委員 印

審査委員 印

慶州大學校 大學院

2010年 6月

목 차

목차.....	i
표 목차.....	iii
그림 목차.....	iv
 I. 서론	 1
 II. 대기환경과 무기질바인더	 4
1. 국내 산성비의 화학적 성질과 석조문화재 훼손과의 관계	4
1) 산성비의 산성도와 함유이온성분	4
2) 산성비로 인한 석조문화재 훼손	6
2. 무기질 바인더	8
 III. 연구방법	 10
1. 시료제작	10
1) 무기질 바인더 시료	10
2) 암석시료에 부착된 무기질바인더	11
2. 인공강우제조와 무기질바인더시료에 적용	12
3. 무기질바인더의 화학성분과 광물성분	13
4. 물성변화 측정	14
1) 무게변화	14
2) 강도변화	14
3) 색상변화	16
4) 모세관물흡수율측정	18
5. 조직변화	20
6. 강우의 산성도와 함유이온성분변화	20

IV. 연구결과와 해석	21
1. 무기질바인더	21
1) 화학성분, 광물성분	21
2) 물성변화	24
(1) 무게변화	24
(2) 강도변화	26
(3) 색상변화	29
(4) 모세관물 흡수율측정	30
3) 조직변화	32
4) 무기질바인더와 반응한 강우의 산성도와 함유이온성분변화	37
2. 암석시료에 부착된 무기질바인더	45
1) 물성변화	45
(1) 강도변화	45
(2) 색상변화	50
2) 조직변화	52
3) 함유이온성분변화	57
V. 결론	62
<참고문헌>	65
Abstarct	67

<표목차>

<표 1> 1999년~2008년 지역별 산성비의 산성도(pH).....	4
<표 2> 1985년~1989년 춘천의 비, 눈의 평균 pH값.....	5
<표 3> 1999~2007년 전국 산성비함유 이온농도.....	5
<표 4> 무기질바인더 시료 함유물.....	10
<표 5> 암석시료의 크기와 도포된 무기질바인더의 두께.....	11
<표 6> 실험에 적용된 인공강우의 산성도 (pH)와 함유이온성분.....	12
<표 7> NBS에 의한 색도평가기준.....	18
<표 8> 인공강우 적용 전·후 시료 무게(g) 변화.....	24
<표 9> 인공강우 적용 전·후 무기질바인더 시료의 강도변화	27
<표 10> 인공강우로 적용 전·후 시료의 색상변화.....	29
<표 11> 인공강우 적용 전·후 모세관물흡수계수.....	30
<표 12> 무기질바인더와 반응한 인공강우의 산성도 변화.....	37
<표 13> 무기질바인더와 반응한 인공강우의 함유 이온성분변화.....	41
<표 14> 인공강우적용 전·후 무기질바인더가 부착된 암석시료의 강도변화.....	45
<표 15> 무기질바인더를 처리한 무기질바인더와 암석경계면의 인공강우 적용 전·후 색차	51
<표 16> 인공강우와 반응한 무기질바인더가 부착한 암석의 함유 이온성분변화(ppm).....	57

<그림 목차>

<그림 1> 퇴적암, 화성암, 변성암의 Cycle 횟수에 따른 pH의 점하중강도의 변화.....	7
<그림 2> 제작된 무기질바인더 시료 형태.....	10
<그림 3> 무기질바인더를 적용한 암석시료.....	12
<그림 4> 인공강우의 적용방법.....	13
<그림 5> 시료의 초음파 전달시간 측정.....	15
<그림 6> 시료에서 초음파 전달시간 측정위치.....	16
<그림 7> $L^*a^*b^*$ 색좌표.....	17
<그림 8> 시료에 따른 색도측정방법과 측정위치.....	17
<그림 9> 모세관물흡수율측정.....	19
<그림 10> 실체현미경 측정.....	19
<그림 11> 무기질바인더가 부착된 암석시료의 코어링 전·후.....	20
<그림 12> 무기질바인더의 광물성분(XRD).....	21
<그림 13> 무기질바인더의 화학성분(SEM-EDX).....	23
<그림 14> 인공강우 적용 전·후 무기질바인더시료의 무게변화와 무게감소율.....	25
<그림 15> 인공강우적용 전·후 무기질바인더시료의 강도변화와 감소율.....	28
<그림 16> 인공강우 적용 전·후 색차 평균값(ΔE^*).....	30
<그림 17> 인공강우 적용 전·후 모세관물흡수 비교그래프.....	31
<그림 18> 인공강우 적용 전·후 모세관흡수계수 변화율.....	32
<그림 19> 인공강우 적용 전·후 무기질바인더 표면의 미세조직 변화 (실체현미경).....	36
<그림 20> 무기질바인더 시료와 반응한 인공강우의 산성도 변화.....	39
<그림 21> 실험결과일에 따른 무기질바인더 시료와 반응한 인공강우의 함유 이온성분변화.....	44
<그림 22> 인공강우 적용 전·후 무기질바인더가 부착된 암석시료의 강도변화와 강도감소율.....	49
<그림 23> 암석시료에 부착된 무기질바인더 : 육안으로 관찰되는 무기질바인더 표면의 크랙.....	50
<그림 24> 인공강우 적용 전·후 무기질바인더가 부착된 암석시료의 색차 평균값.....	52
<그림 25> 암석시료에 부착된 무기질바인더와 암석 경계면의 조직변화 (실체현미경).....	56
<그림 26> 인공강우와 적용 전·후 무기질바인더를 부착한 암석의 깊이별 함유 이온성분변화.....	61

I. 서론

우리나라에는 국가지정 석조문화재 560 여점이 전국적으로 분포되어 있다. 석조문화재 대다수는 옥외에서 오랜 세월이 지나는 동안 온·습도, 바람, 생물 그리고 근대에 이르러 발생한 대기오염에 의한 산성비와 같은 자연요소로 그 구성암석이 변질·변형되어 보존처리가 필요한 상태에 처해 있다.

이에 따라 파손된 부재의 접합, 균열부위의 충전, 약화된 암질의 강화 그리고 수분출입의 저지를 위한 발수처리와 같은 훼손된 석조문화재의 효과적인 보존처리를 위하여 다양한 보존처리제가 연구되어 적용되고 있다. 그러나 적용된 보존처리제로 인한 이차적인 훼손도 자주 발생하고 있어 이에 대한 대책이 절실한 상황이다. 석조물에 보존처리제가 적용된 시점에는 훼손이 이루어지지 않으나 자연요소로 인한 보존처리제의 내부적인 자체강도 저하, 화학적 성질의 변화로 보존처리에 적용된 석조물에 이차적인 훼손이 발생하고 있는 것이다¹⁾²⁾.

과거에 적용된 시멘트모르타르로 인해 분황사석탑과 감은사지삼층석탑(서탑) 등에서 백화현상, 박리 그리고 입상분해 등과 같은 훼손현상이 관찰되었다. 시멘트모르타르가 함유한 Ca(칼슘)과 S(황) 두 성분은 수분과 반응하여 이온상태로 해리되어 석고생성의 기원이 되는 물질이다. 석고는 용해도가 낮으나 석탑표면의 오염물들을 함유하고 있으며, 수분과 접촉하여 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 인 염 용액으로 변화된다³⁾. 이 염 용액은 결정화될 때의 용질의 실농도비와 포화상태에서 용질의 농도비가 10일 때, 50℃에서 그 결정압이 1,110atm 까지 올라가 석조물을 압박하게 된다⁴⁾.

석조문화재 분야에서뿐만 아니라 근대건축 분야에서도 시멘트 모르타르와 콘크리트의 적용으로 인한 백화현상, 환경문제유발 등의 심각한 문제들이 이미 거론되어 왔다⁵⁾⁶⁾. 건축분야에서는 시멘트모르타르의 적용으로

1) 박경식, 「분황사모전석탑에 대한 고찰, 분황사의 재조명」, 『신라문화재학술발표회논문집』, vol. 20, 1999, pp. 161~197.

2) 국립문화재연구소, 「감은사지삼층석탑(서탑) 강화제적용제 선정 및 신석제작용 석재연구」, 2006.

3) 주2)보고서의 p. 56.

4) Winkler E.M., 「Stone in Architecture, 3ed」, Springer-Verlag, Germany, 1994, p. 166.

인한 이러한 문제점을 해결하기 위해 대체물질에 대한 연구가 최근 활발히 이루어지고 있다. 이를 통해 무기질바인더의 한 종류인 친환경적인 플라이 애시나 고로슬래그 등과 같은 산업부산물의 재활용을 통한 문제해결 연구를 바탕으로 무기질바인더의 성질이 안정적이라는 결과가 발표되었다(7)·(8)·(9)·(10).

건축분야의 연구결과를 바탕으로 석조문화재 보존분야에서도 보존처리제로 신물질인 무기질바인더의 적용가능성을 염두에 두고 있다. 그러나 석조문화재는 문화재라는 특수성 때문에 새로운 보존처리제의 적용 시 석조문화재의 피해를 최소화하기 위해 몇 가지 원칙이 요구된다는 것은 주지의 사실이다.

첫째, 적용된 물질은 앞으로 원재료에 영향을 주지 않고 더 안정된 물질이 개발된 경우 제거가 가능한 가역적인 재료여야 한다. 석조문화재의 보존처리는 현 상황을 개선시킨다는 점보다는 현 상황에서 더 악화되지 않도록 유지하는 데 의미가 있기 때문이다.

둘째, 석조문화재 보존처리제로서 적용함에 내구성이 뛰어나야 한다. 석조문화재는 대부분 야외에 직접적으로 노출되어 있어 자연환경의 영향으로 보존처리제의 물성 또한 악화되며, 보존처리제의 물성이 악화되거나 변하게 되면 오히려 석조문화재의 훼손을 촉진시키기 때문이다.

이러한 원칙들을 고려할 때, 무기질바인더를 석조문화재 보존처리제로 사용하기에는 자연환경요소에 의해 영향을 받는 석조문화재에 대한 적용·안정성 연구가 아직까지는 부족하다고 볼 수 있다. 특히, 자연환경요소 중에서 현재 국내뿐 아니라 세계적으로도 석조문화재의 유력한 손상원인의 하나가 될 수 있는 것으로 보이는 산성비와 그 영향에 대한 연구가 필요

5) 황용범 외, 「조적조 백화현상의 발생요인에 관한 연구」, 『대한건축학회 학술발표대회 논문집-구조계』, vol. 10, no. 2, 1990, pp.635~640.

6) 태순호 외, 「물-시멘트비 및 염화물이 고온에 노출된 콘크리트의 압축강도에 미치는 영향」, 『한국안전학회지』, vol. 14, no. 1, 1999, pp. 124~128.

7) 천병식 외, 「화강풍화토와 무기질 결합재를 활용한 친환경 흙포장 재료」, 『한국지반환경공학회 학술발표회논문집』, vol. 9, no. 7, 2008, pp.219~225.

8) 정혁상 외, 「화강풍화토와 무기질 결합재를 활용한 친환경 흙포장 재료」, 『한국지반환경공학회 논문집』, vol. 10, no. 4, 2009, pp.25~31.

9) 황혜주 외, 「황토결합재의 기초물성에 관한 실험적 연구」, 『대한건축학회논문집-구조계』, vol. 24, no.1, 2008, pp. 79~86.

10) 김성배 외, 「무기계 천연광물을 사용한 모르타르의 특수계수 특성」, 『한국 콘크리트학회 봄학술 발표회 논문집(II)』, 2005, pp. 445~448.

하다 할 것이다¹¹⁾.

본 연구에서는 석조문화재의 보수물질로서 사용이 기대되고 있는 무기질바인더의 안정성을 확인하기 위해서 자연환경에 의한 무기질바인더의 변질과 이로 인한 암석의 영향을 임상실험을 통해 살펴보았다. 순수무기질바인더 1종(A)과 이를 바탕으로 첨가제가 포함된 무기질바인더 3종(B, C, D), 총 4종을 대상으로 무기질바인더에 대한 시험을 실시하였으며, 암석에 무기질바인더를 적용하여 무기질바인더가 석조문화재 구성암석에 미치는 영향을 연구하였다. 야외에 위치한 석조문화재에 적용될 보수물질이라는 것을 감안하여, 여러 훼손요인 중 강우에 대한 안정성을 고려하였다.

11) 김준호, 「대기산성강하물: 한국과 세계의 산성비 실태」, 『한국생태학회지』, vol. 28, no. 3, 2005, pp. 169~180

II. 대기환경과 무기질바인더

1. 국내 산성비의 화학적 성질과 석조문화재 훼손과의 관계

1) 산성비의 산성도와 함유이온성분

한반도 지역의 각 측정지점에 대한 지역별 강우의 산성도는 pH 4.5 ~ 6.1 범위에 있다 <표1>¹²⁾. pH 4.6 ~ 5.0이 25.5%로서 가장 빈번히 측정되었고 pH 5.1 ~ 5.5도 18.7%의 수치를 보이고 있으며 국내 강우의 산성도는 약산성의 경향을 보이는 것으로 보고되고 있다.

<표 1> 1999년~2008년 지역별 산성비의 산성도 (pH, 매년8월경)

년도 지역	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008
서울	5.0	4.8	4.7	5.0	4.8	4.5	4.4	4.7	4.8	4.8
부산	4.8	4.9	5.0	6.2	4.9	5.0	4.8	5.7	5.5	4.8
대구	5.6	5.8	6.0	5.6	4.8	5.3	5.3	5.5	5.6	4.8
인천	4.6	5.0	4.7	4.8	4.7	4.7	4.5	5.4	4.8	4.9
광주	5.2	5.2	5.0	5.1	5.0	5.2	4.8	5.2	4.9	5.3
대전	5.0	4.7	4.9	5.1	4.7	4.8	4.6	4.8	4.7	4.7
울산	5.0	5.0	5.1	-	-	5.0	5.2	5.0	5.2	4.7

빗물뿐만 아니라 산성비는 눈, 안개 등 다양한 형태로 석조문화재에 영향을 준다. 빗물, 눈 등의 산성도를 춘천지역에서 조사한 연구결과 평균 pH 값이 4.28, 5.00으로 각각 나타났다<표 2>¹³⁾.

12) 국가통계포털, 주요 도시별 빗물의 산도(pH).

13) 주11)의 논문, 표 4, p. 174.

<표 2> 1985~1989년 춘천의 비, 눈의 평균 pH 값

강수 유형	샘플개수	pH
비	211	4.28
눈	24	5.00

강수가 암석의 성질에 영향을 미치는 화학적 성분은 산성도와 함유한 이온성분으로, 2008년 전국 산성비의 음이온 성분분석결과 SO_4^{2-} (2.36mg/l) > NO_3^- (1.79mg/l) > Cl^- (1.13mg/l)의 순으로, 양이온 성분은 Na^+ (0.80 mg/l) > NH_4^+ (0.67mg/l) > Ca^{2+} (0.43mg/l) > K^+ (0.28mg/l) > Mg^{2+} (0.05mg/l) > H^+ (0.01mg/l)순으로 나타났다<표 3>¹⁴⁾.

<표 3> 1999~2007년 전국 산성비함유 이온농도

이온성분 연평균 양(mg/l)		SO_4^-	NO_3^-	Cl^-	NH_4^+	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	H^+
년도	1999	1.55	1.07	1.26	0.54	0.62	0.32	0.42	0.12	0.01
	2000	2.08	1.27	1.83	0.55	1.00	0.31	0.78	0.17	0.01
	2001	2.19	1.33	1.70	0.72	0.80	0.68	0.56	0.13	0.01
	2002	2.21	1.55	1.41	0.62	0.77	0.34	0.45	0.13	0.01
	2003	2.06	1.52	1.52	0.70	0.53	0.42	0.40	0.07	0.01
	2004	2.58	1.65	1.66	0.79	0.61	0.50	0.42	0.10	0.02
	2005	2.59	1.63	1.34	0.70	0.55	0.45	0.46	0.09	0.02
	2006	2.53	1.65	1.41	0.79	0.63	0.46	0.48	0.11	0.01
	2007	2.30	1.53	1.35	0.85	0.68	0.37	0.53	0.13	0.02
	2008(1~10)	2.36	1.79	1.13	0.67	0.80	0.28	0.43	0.05	0.01

14) 도진영, 『석조문화재 산성비에 따른 손상예측기술개발(경주지역)』, 국립문화재연구소, 2009, p. 29.

2) 산성비로 인한 석조문화재 훼손

앞서 조사결과에 따르면 국내에는 약산성의 산성비가 내리고 있다는 것이 확인된다. 이를 토대로 각 분야에서 산성비에 의한 피해조사와 평가에 대해 연구가 이루어지고 있으며, 산성비와 접하는 여러 자원이 산성을 띄는 산성비에 의해 영향을 받고 있음이 밝혀졌다¹⁵⁾¹⁶⁾¹⁷⁾.

우리나라에는 국가지정(석조)문화재 총 560점이 전국에 분포되어 있으며, 이들 대부분이 야외에 있어 산성비의 영향권에 있다고 할 수 있다. 이와 같은 상황의 심각성을 고려하여 사이트 환경조사, 재질조사 그리고 재질변화와 같은 여러 연구가 진행되고 있다¹⁸⁾¹⁹⁾.

인공강우를 제조하여(pH 1, 3, 5.6, 7) 암석(퇴적암, 화성암, 변성암)에 미치는 영향에 대한 조사·실험을 통해 <그림 1>과 같은 결과를 얻은 연구결과가 있어 참고하였다²⁰⁾.

15) 이현영, 「한국 산성비의 지리적 분포」, 『대한지리학회지』 vol. 33, no. 4, 1998, pp. 455~468.

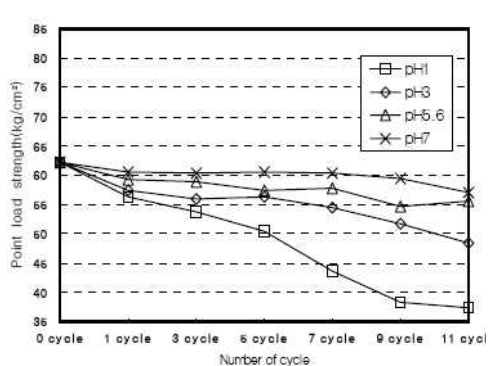
16) 박준우, 「산성비 및 대기오염의 환경영향 평가(2)」, 상명대학교 경제정책연구, vol. 1, 1995, pp. 1~18.

17) 국립환경연구원, 「대기오염과 산성비가 물질에 미치는 영향조사분야Ⅲ」, 1993, pp. 344~372.

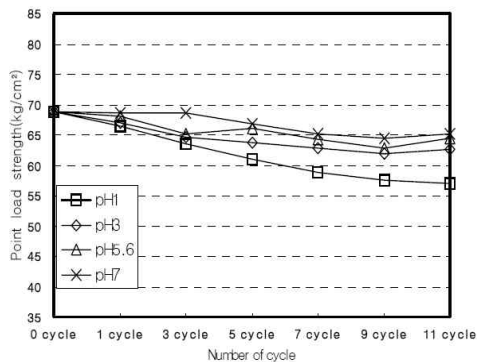
18) 손병현 외, 「대기오염에 의한 경주권역 석조문화재 훼손현황조사」, 『대한환경공학회 춘계학술 발표회 논문집(2)』, 2002, pp. 161~162.

19) 김사덕 외, 「대리석 문화재에 대한 산성비의 영향」, 『한국문화재보존과학회 보존과학회지』, vol. 9, 1998, pp. 19~22.

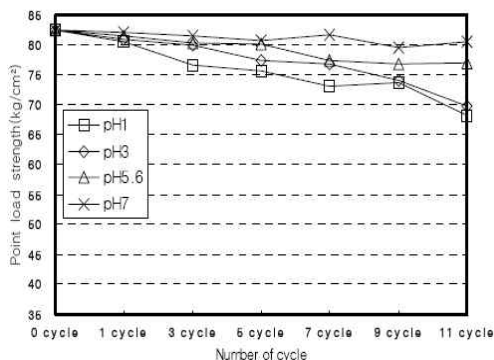
20) 박영목, 「산성비에 의한 암반의 풍화특성」, 『대한토목학회 정기 학술대회자료』, 2007, pp. 2712 ~ 2715.



퇴적암



화성암



변성암

<그림 1> 퇴적암, 화성암, 변성암의 Cycle 횟수에 따른 pH별 점하중강도의 변화

이 연구에서 암석의 종류와 상관없이 모두 건습 반복에 대한 시험횟수가 증가할수록 인공강우에 침수시킨 암석의 강도가 감소하는 것으로 확인되었다. pH 7에 침수시킨 암석의 점 하중강도는 11 cycle까지 건습 반복을 한 후에도 변화를 보이지 않았으나 산성도가 커질수록 암석의 점 하중강도가 감소하는 경향을 보였다. 실험에 이용된 암석들은 신선한 암석임에도 불구하고 강도가 감소한 결과를 통해 산성비가 암석의 풍화특성에 영향을 미치는 것을 알 수 있으며 산성도가 커질수록 그 영향이 커진다고 할 수 있다.

원각사지 10층석탑과 암질이 유사한 대리석 시료에 자연적인 산성비를

적용하여 실험한 결과 산성비로부터 보호된 실내의 실험군에 비해 7.7배 부식감량이 높다고 보고되었다²¹⁾.

2. 무기질바인더

무기질바인더(Inorganic 바인더 또는 Mineral 바인더)의 바인더란 결합재라고도 불리며 이는 응집력이나 접착력이 있어 물질을 결합하는 데 쓰는 고화제²²⁾로 재료로는 점토, 시멘트, 석회²³⁾가 있다. 맥그로힐 과학기술용어사전²³⁾에 의하면, 결합재는 수지 또는 시멘트 물질의 일종으로, 입자끼리 뭉쳐, 기계적 강도, 균질 접합성, 표면 피복 시 접착성을 향상하며 다른 물질을 고착시키는 물질의 총칭이라고 규명하고 있다. 이전에는 바인더의 의미가 결합재만을 지칭하는 것이었으나, 최근 세라믹 업계에서는 결합재만이 아니라 활제²⁴⁾나, 가소성을 함유한 복합계(複合系, complex system)를 의미한다²⁵⁾.

무기질바인더는 적용방법과 용도가 시멘트와 유사하지만, 독성이 없는 제품으로 중금속과 유기물이 들어 있지 않은 친환경물질이다. 단시간 내에 고강도의 물성을 나타내며 제품 성형 후 1일 후의 강도가 시멘트 성형 후 1주일 후의 강도를 능가하는 물성을 지닌다. 다양한 재료에 따라 여러 가지 제품을 만들 수 있으며, 시멘트로 만들 수 있는 모든 형태의 제품을 만들 수 있다²⁶⁾. 무기질바인더는 첫째, 흙 포장과 인조석 등의 조경, 둘째, 기존 아파트 등의 건물 실내에 시멘트 독을 막기 위한 바이오 세라믹과 페이스트는 바인더로 유기화합물이 들어 있으나, 무기질바인더는 천연 무기질이므로 휘발성 유기화합물의 발생 자체가 없으므로 친환경 실내외 마감재로 그리고 셋째, 지하철의 시멘트로 말미암은 라돈가스의 방지를 위해, 현재 지하철역의 시멘트 벽체 위에 라돈²⁷⁾ 방지막등과 같은 용도로

21) 주19)의 논문 p. 22.

22) 액상의 물질을 굳어지게 하기 위한 첨가물질.

23) 과학기술용어대사전편집위원회, 「McG적용전-Hill Dictionary of scientific and technical terms, Fifth ed」, 『일간공업신문사』, 1998.

24) 기계의 마찰을 적게 하고 미끄럼을 촉진하기 위하여 쓰는 물질.

25) 박홍채, 「내화물공학개론」, 두양사, 2008.

26) 친환경 소재 무기질바인더 N-POWER의 자료-<http://cafe.naver.com/mineralbinder.cafe>.

쓰이고 있다.

도로포장은 물의 침투를 막고 노상의 지지력을 저하하지 않게 하려고 아스팔트포장 또는 시멘트 콘크리트포장을 사용하였다. 그러나 이로 말미암아 토양의 산성화가 진행되어 영양물질이 부족하여 도심지의 나무성장 속도가 크게 둔화하였으며 이 때문에 토양의 사막화가 발생하였다. 이러한 문제점을 보완하기 위해 무기질바인더와 화강암풍화토를 이용한 실험이 이루어졌다. 실험결과 무기질바인더의 함량이 증가할수록 물리적 특성이 증가하는 경향을 보였다. 무기질바인더의 함량이 높을수록 물리적 특성이 증가하는 것으로 첨가제와 바인더의 비율에 따라 물성의 변화가 가능함을 추정할 수 있다²⁸⁾.

위와 같이 건축 분야에서 무기질바인더가 안정적이라는 연구결과를 바탕으로 다양한 용도로 사용되고 있음이 확인되었다. 그러나 석조문화재 보존처리제로서의 적용·안정성에 대해서는 연구가 부족하다. 따라서 본 연구에서는 국내석조문화재 재질의 많은 부분을 차지하고 있는 화강암을 선택하고 석조문화재 훼손요인인 자연환경 중 산성비를 선택·제조하여 무기질바인더의 변화와 그에 따른 암석의 변화를 관찰하여 석조문화재 보존처리제로서 무기질바인더의 안정성 연구를 하였다.

27) 시멘트의 원료중 하나로 지각을 구성하는 암석이나 토양 중에 천연적으로 존재하는 우라늄(²³⁸-U)과 토륨(²³²-Th)그리고 ²³⁵-U가 몇 단계의 방사성붕괴를 거듭한 후 생성되는 무색, 무미, 무취하며 방사능을 띤 불활성 기체이다.

28) 주7)의 논문 p. 225.

Ⅲ. 연구방법

1. 시료제작

1) 무기질바인더 시료

석조문화재분야의 보존처리제로 적용 가능한 순수무기질바인더 1종과 이를 바탕으로 기타 첨가제가 포함된 무기질바인더 3종, 총 4종의 무기질바인더를 선정하였다<표 4>. 순수 무기질바인더는 A, 무기질바인더에 첨가제를 넣은 3종의 무기질바인더는 B, C, D로 명명하였다. 인공강우 적용 전·후에 대한 측정방법을 고려하여 <그림 2>와 같이 시료를 두 가지 크기의 원기둥 형태로 제작하였다. <그림 2(a)>는 질량, 강도, 색상, 조직 등의 변화를 관찰하기 위해, <그림 2(b)>는 모세관물흡수율 측정을 위해 제작한 시료이다.



(a)평균 ø30 높이 15(mm)



(b)평균 ø30 높이 50(mm)

<그림 2> 제작된 무기질바인더 시료 형태

<표 4> 무기질바인더 시료 함유물

시료명	시료 제작
A	백색의 무기질바인더
B	A + silica + 모래 + 백색점토
C	A + silica + 백색점토
D	A + 모래

무기질바인더와 물의 비율은 정량적으로 나온 자료가 없으므로 무기질 바인더의 점성이 생기는 시점에서 시료를 제작하였다. 제작 후 충분한 건조와 양생을 위해 실외에서 2일간 그리고 건조기에서 24시간동안 60℃로 건조 후 시료의 물성 측정을 하였다. 측정 후, 인공강우 4종(pH 4.0, 5.6, 7.0, 8.0)을 투여하였다.

2) 암석시료에 부착된 무기질바인더

인공강우의 적용으로 인한 무기질바인더의 변화가 암석에 미치는 영향을 조사하기 위해 암석 위에 무기질바인더를 일정두께로 도포하였다<표 5><그림 3>. 실험에 사용된 암석은 거창화강암을 선정하여 그 물성과 기본적인 성질을 조사하였다.

거창화강암의 밀도는 2.61~2.67 g/cm³, 흡수율은 0.24~0.53%, 공극률은 0.64~1.39%, 압축강도는 1591~2723 kgf/cm², 인장강도는 61~133 kgf/cm²이며, XRD 정량분석결과(wt/%), 함유광물은 석영 22.6~42.8, 사장석 37.9~57.9, 알칼리 장석 10.0~23.8, 운모 1.4~6.8 그리고 녹니석은 0.1~2.3이다²⁹⁾.

<표 5> 암석시료의 크기와 도포된 무기질바인더의 두께

시료명	암석(mm)	바인더두께(mm)
A-1	평균 50×20×50	5
B-1	평균 50×20×50	5
C-1	평균 50×20×50	5
D-1	평균 50×20×50	5

29) 거창화강석 연구센터 자료-<http://www.granite.re.kr>.



<그림 3> 무기질바인더를 적용한 암석시료

2. 인공강우제조와 무기질바인더시료에 적용

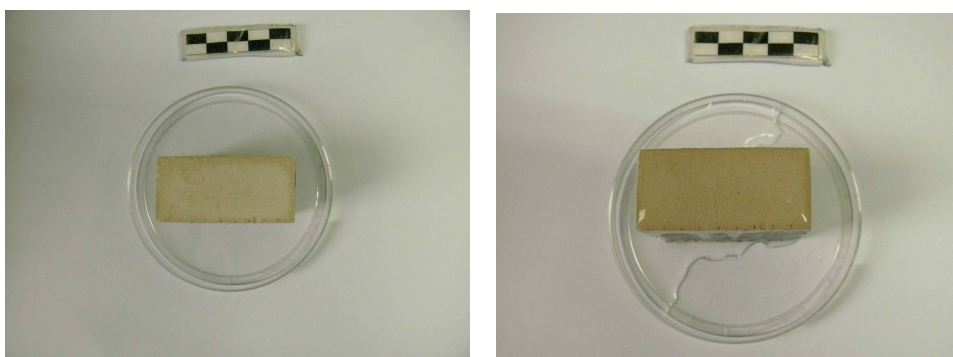
우리나라에 내리고 있는 강우의 산성도와 함유이온을 바탕으로 실험의 기준이 되는 4가지 pH의 강우를 제작하였다. 보고된 바에 따르면 우리나라의 산성비는 약산성에 해당되며, 경우에 따라 산성비 영역으로 측정된 결과로 보이므로 한계산성비 pH 5.6을 기준으로 제조하였으며 이보다 강한 산성비영역의 pH 4.0을 제조하여 비교하였다. 우리나라에서 자연 현상적으로 나타나는 산성비의 산성도는 아니지만, 산성도와 비교되는 알칼리 산성비를 제조하여, 알칼리 용액에서의 시료변화를 관찰하였다. 제조된 인공강우를 <그림 4>와 같이 (a)는 무기질바인더를 40일 동안 60ml의 인공강우에 침수를, (b)는 40일 동안 10ml의 인공강우를 적용하였다. 탈이온수 증류수(Merck 社)를 이용하여 산성과 약알칼리성 강우와의 반응에 대한 비교자료로 사용하였다. 제조한 인공강우의 산성도와 함유이온성분을 <표 6>에 제시하였다.

<표 6> 실험에 적용된 인공강우의 산성도 (pH)와 함유이온성분

pH	양이온(ppm)				음이온(ppm)		
	Na ⁺	Ca ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
4.0	33.88	0.36	6.09	0.00	81.67	18.67	17.61
7.0	1.67	0.18	0.71	0.00	0.39	0.28	0.0043



(a) 바인더(침수)



(b) 바인더가 부착된 암석시료(주사)

<그림 4> 인공강우의 적용방법

3. 무기질바인더의 화학성분과 광물성분

석조문화재 보존처리제의 경우 대상에 적용 후 각 보존처리제의 성분에 따라 물리·화학적 현상이 다르게 나타나기 때문에 이를 관찰하기 위해 4종의 무기질바인더 시료에 대한 화학성분 분석과 광물성분 분석을 실시하였다. 각 무기질바인더를 분말화하여 전자현미경에 부착되어 있는 SEM-EDX S-2300 (Hitachi 社)를 이용하여 구성화학성분을 분석하였으며, 광물의 함유성분 확인을 위해 D/MAX 2000(Rigaku 社)을 이용하여 X-선 회절분석을 하였다.

4. 물성변화 측정

1) 무게변화

무게측정은 물성변화에 대한 가장 기본적인 방법으로, 대상 시료의 강우적용 전·후의 무게를 측정하여 강우에 의한 화학적 반응에 따른 손실량을 계산하였다. 시료는 24시간, 105℃에서 건조하여 소수점 넷째 자리 저울을 이용하여 무게를 측정하였다.

2) 강도변화

강도는 문화재보수 물질의 성능과 직접적으로 연관이 있는 성질로 보존처리제의 용도로 사용된 보존처리제의 강도가 낮아졌다는 것은 보존처리제로 사용된 물질의 물성약화를 의미하며 보존처리제로서의 기능을 상실하게 되는 것이다³⁰⁾.

문화재의 정확한 상태 조사를 위해서 불가피하게 부분적인 손상을 일으키며 조사가 이루어지는 경우도 있으나 원칙적으로 비파괴적인 측정이어야만 한다. 강도측정을 위해 비파괴적인 측정법인 초음파전달속도를 측정하였다. 풍화에 의한 입자간의 결합력의 약화와 미세균열의 생성 등으로 탄성과 속도가 저하되므로 초음파 속도측정을 통하여 강도 등 암석의 물성을 산정할 수 있는 것이다³¹⁾. 초음파는 암석학분야에서 매질의 강도 및 물성을 산출하는데 사용되어져 왔다. 초음파속도는 주어진 매질에서 일정하며, 매질의 탄성계수와 밀도가 밀접한 관계를 가지고 있어서 같은 암석에서도 공극률, 미세 균열 발달 정도에 따라 다르다. 이러한 원리를 이용하면 암석의 물성과 풍화 정도를 산출해 낼 수 있으며, 석조문화재의 안정성에 대한 평가도 가능하다³²⁾.

초음파측정기를(PUNDIT Plus with exponential probe TX-RX) 이용

30) 김다람, 「탈크 함량에 따른 석조문화재 보존처리용 에폭시수지(L-30)의 내구성 연구」, 『경주대학교 대학원 문화재학과 석사학위논문』, 2008, p. 28.

31) 서만철, 「탄성파속도를 이용한 암종구분 및 지반정수 산출」, 『대한지질공학회 학술연구보고서』, 2000, pp. 45~96.

32) 서만철, 「석조문화재의 비파괴 진단」, 『한국비파괴검사학회 추계학술발표회 논문집』, 2001, pp. 3~8.

하여 인공강우적용 전후에 따른 시료의 강도변화를 측정하기 위해 초음파 속도를 측정 한 후 다음과 같은 2가지의 경험식에 대입하여 일축압축강도를 추정하였다³³⁾.

$$\text{경험식 1: } Co = 66.039 \exp^{(0.000578598 \times Vp)}$$

$$\text{경험식 2: } Co = 82.23 \exp^{(0.000422 \times Vp)}$$

Co: 일축압축강도 Vp: 초음파 전달속도

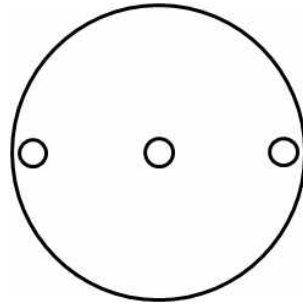
강도는 동일한 부재 내에서도 일정하지 않으므로 각 시료의 초음파 전달 시간을 무기질바인더 시료의 높이 방향에서 3포인트를, 무기질바인더가 부착된 암석 시료는 10포인트를 측정하여 그 평균값을 사용하였다<그림 5, 6>.



<그림 5> 시료의 초음파 전달시간 측정

33) 주14)의 보고서, p. 73.

1	2	3	4	5
6	7	8	9	10



<그림 6> 시료의 초음파 전달시간 측정위치

3) 색상변화

강우적용에 의해 변화된 무기질바인더의 색상을 수치화하기 위해서 분광색측계인 2600-D(Minolta 社)를 이용하였다.

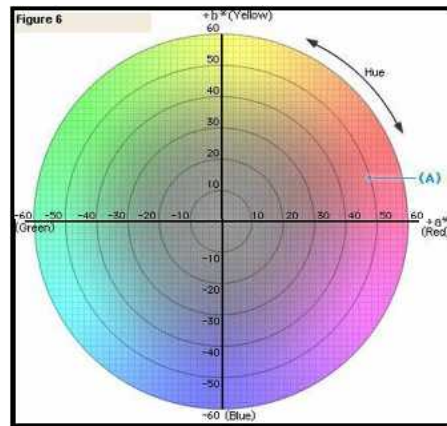
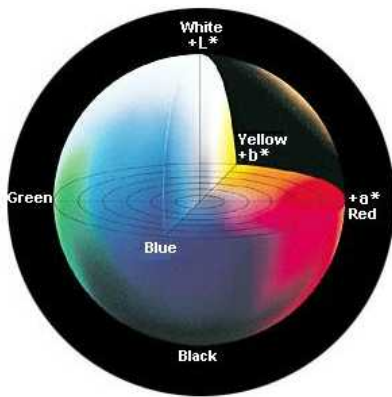
색상측정은 KS A 0067, 「L,A,B 표색계 및 L, U, V 표색계에 의한 물체색의 표시방법」³⁴⁾에 의하면 국제조명위원회(Commission International de l'Eclairage : CIE)에서 권장하는 CIE 1976 $L^*a^*b^*$ 색좌표 또는 CIE 1976 $L^*u^*v^*$ 색좌표를 따르도록 하고 있다. 이 실험에서는 현재 여러 분야에서 제일 일반적으로 사용되어지고 있는 표색계인 CIE 1976 $L^*a^*b^*$ 색좌표로 나타내었다.

색좌표 L^* 은 밝기(명도)를 나타내는 수치로<그림 7>의 입체모형의 기준으로 판단한다. a^* 값은 $+a^*(0\sim60)$ 는 빨강을 $-a^*(-60\sim0)$ 는 녹색을 나타낸다. b^* 값은 $+b^*(0\sim60)$ 는 노랑을 $-b^*(-60\sim0)$ 파랑을 나타낸다³⁵⁾.

표면의 색은 동일한 시료라 할지라도 위치와 방향에 따라 일정하지 않게 관찰되므로 각 시료의 측정위치를 기록하여 인공강우 적용 전·후 같은 위치를 조사하였다<그림 8>.

34) KS A 0067, 「L, A, B 표색계 및, L, U, V 표색계에 의한 물체색의 표시 방법」, 2006, 개정.

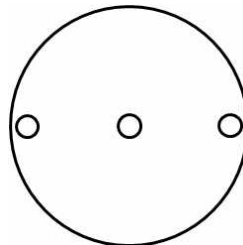
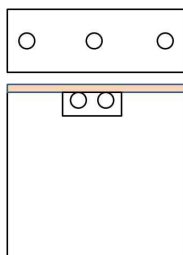
35) (주)한승이앤아이 자료참고-<http://hseni.co.kr/>.



<그림 7> $L^*a^*b^*$ 색좌표



(a) 색도측정방법



(b) 측정위치

<그림 8> 시료에 따른 색도측정방법과 측정위치

강우 적용 전·후에 측정한 색의 값은 다음 계산식을 이용하여 소수점 둘째 자리까지 색차를 계산하여 표시하였다.

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{(\Delta L^{*2}) + (\Delta a^{*2}) + (\Delta b^{*2})}$$

$$\Delta L^* = L_1^* - L_0^*$$

$$\Delta a^* = a_1^* - a_0^*$$

$$\Delta b^* = b_1^* - b_0^*$$

색상의 판정은 미국 국가 표준국(NBS: National Bureau of Standard Unit)에서 정한 규격을 따르도록 하였으며, 그 내용은 <표 7>과 같다³⁶⁾.

<표 7> NBS에 의한 색도평가기준

ΔE^* 값	평가
0 ~ 0.5	색차가 미약
0.5 ~ 1.5	근소한 정도
1.5 ~ 3.0	눈에 뵈는 정도
3.0 ~ 6.0	감지할 정도
6.0 ~ 12.0	많음
12.0 ~ 이상	매우 많음

4) 모세관물흡수율측정

건습작용의 반복에 의한 모세관 내 수분의 이동은 오염물질의 흡수에도 중요한 역할을 하므로 모세관 현상에 의한 암석 내 수분의 이동을 관찰하는 것이 중요하다³⁷⁾.

기존 보수물질인 시멘트모르타르는 강한 강우에 의해 표면에서 내부에 이르는 모세관의 변화가 발생하며, 약알칼리성 강우나 산성비와 접촉하지

36) ISCC NBS시스템(1955)-미국 국가 표준국의 계통색 이름체계.

37) 이상진, 「팽윤성 점토광물을 함유하는 석조문화재의 강화메커니즘 연구」, 『경주대학교 학위논문』, 2009, p. 63.

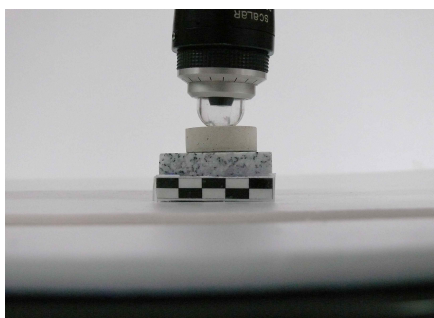
않을 때에는 주로 표면의 변화만이 발생함이 보고되었다. 산성비적용에 따라 무기질바인더의 모세관물흡수율 변화 또한 무기질바인더의 강도 등과 밀접한 관계가 있기 때문에 중요한 성질이다³⁸⁾. <그림 9>와 같이 1시간 동안 흡수된 수분의 양을 측정하여 아래의 식³⁹⁾에 대입하여 흡수계수를 도출하였다.

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

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



<그림 9> 모세관물흡수율 측정



<그림 10> 실체현미경 측정

38) 도진영, 「산성비가 석조문화재 보수물질로 사용된 시멘트모탈의 손상에 미치는 영향」, 『한국문화재보존과학회 학술대회 발표논문집』, vol. 29, 2009, pp. 171~174.

39) 주2)의 보고서, p. 129.

5. 조직변화

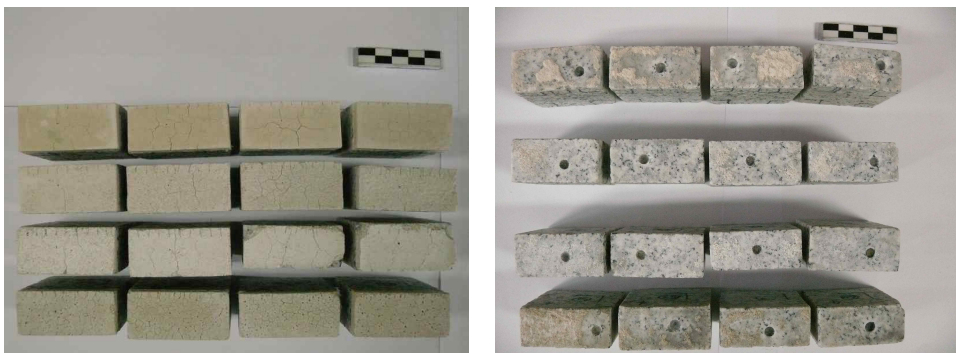
인공강우 적용으로 인한 무기질바인더조직의 미세한 표면변화와 암석과 접착면의 변화를 관찰하기 위해 휴대용 실체현미경인 DG-2(Scalar 社)를 이용하여 100배의 배율로 측정하여 인공강우 적용 전·후를 비교하였다 <그림 10>.

6. 인공강우의 산성도변화와 함유이온성분변화

시료와 반응한 인공강우의 산성도 변화와 함유이온성분변화를 측정하여 무기질바인더와 암석의 변화를 간접적으로 살펴보았다. 산성도 변화는 pH meter (HM-20P, TOADKK 社)를 이용하여 측정하였으며 함유이온성분 변화는 유도결합플라즈마분광기(ICP-OPTIMA 7300 DV, Perkinelmer 社)를 이용하여 분석하였다.

초기 인공강우의 함유성분, 무기질바인더 시료를 인공강우에 넣은 직후 함유성분의 변화, 20일 경과 후 그리고 40일 경과인 최종 시험 후에 나타나는 변화를 살펴보기 위해 인공강우에서 2ml씩 액상시료를 채취하였다.

그리고 인공강우로 의한 무기질바인더물질이 암석에 미치는 영향을 알아보기 위해, 무기질바인더가 적용된 암석에서 산성비적용 후의 무기질바인더를 제거 후 0.3cm, 0.5cm 깊이로 <그림 11>과 같이 암석을 코어링하여 채취된 시료를 분말화한 후 증류수에 넣어 녹아 나온 이온을 측정하였다.



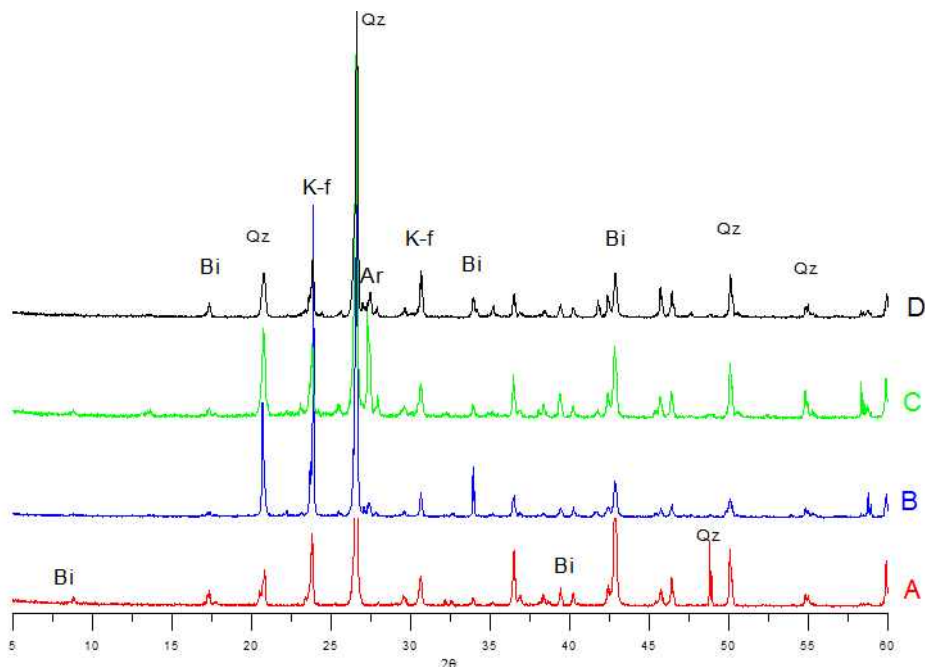
<그림 11> 무기질바인더가 부착된 암석시료의 코어링 전·후

IV. 연구결과와 해석

1. 무기질바인더

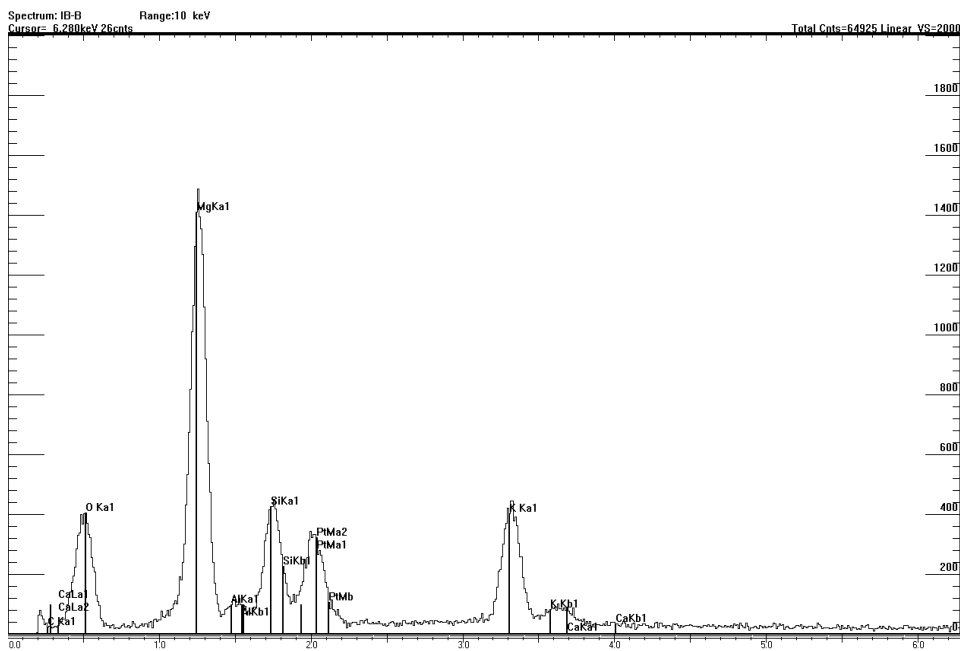
1) 화학성분, 광물성분

무기질바인더 4종의 광물성분과 <그림 12> 화학성분을 <그림 13>에 나타내었다.

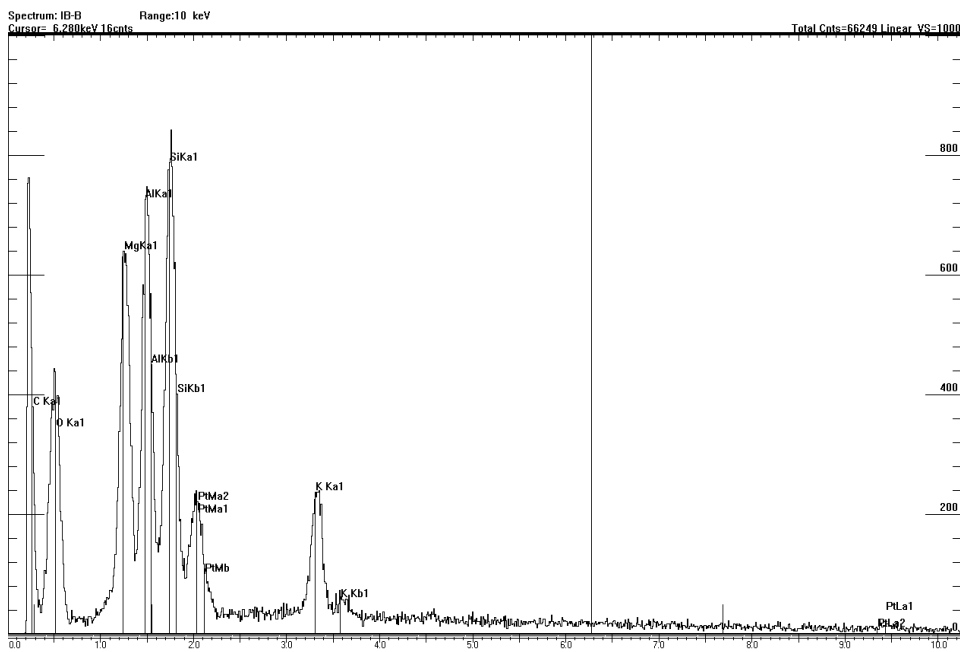


<그림 12> 무기질바인더의 광물성분(XRD)

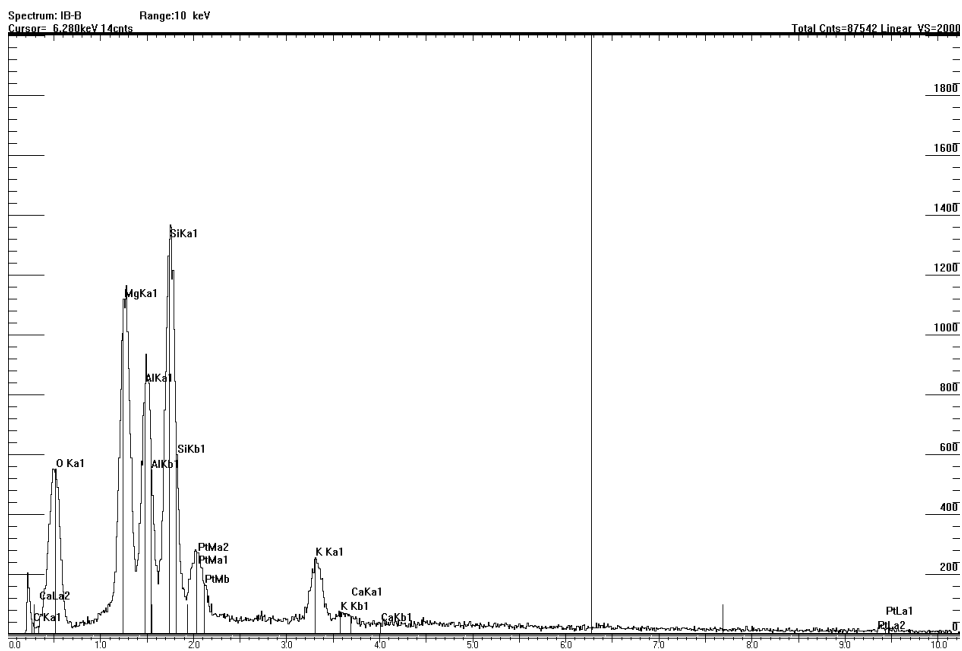
XRD를 이용한 광물분석결과 모든 무기질바인더에서 칼슘마그네슘 옥사이드, 모노칼슘인산염, 모노칼륨인산염, 석영을 함유하는 것으로 확인되었다.



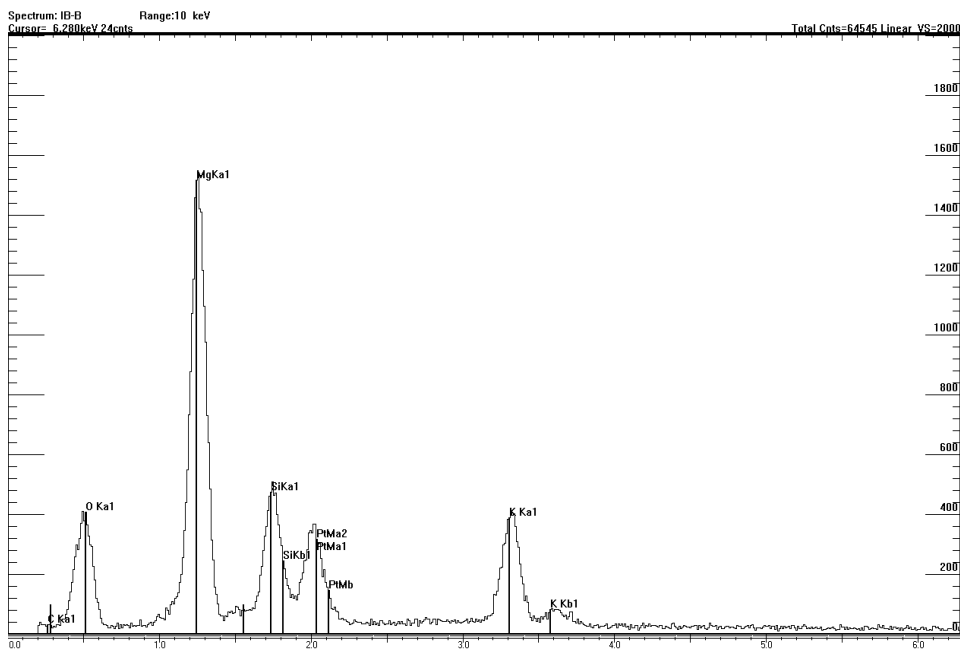
(a) A바인더



(b) B바인더



(c) C바인더



(d) D바인더

<그림 13> 무기질바인더의 화학성분(SEM-EDX)

화학적 성분 분석결과 A(순수)무기질바인더에서는 마그네슘(Mg), 칼륨(K), 규소(Si)와 소량의 알루미늄(Al)이 검출되었으며, B무기질바인더에서는 규소(Si), 알루미늄(Al), 마그네슘(Mg), 칼륨(K)이, C무기질바인더에서도 규소(Si), 알루미늄(Al), 마그네슘(Mg), 칼륨(K)이, D무기질바인더에서는 마그네슘(Mg), 규소(Si), 칼륨(K)이 분석되었다.

2) 물성변화

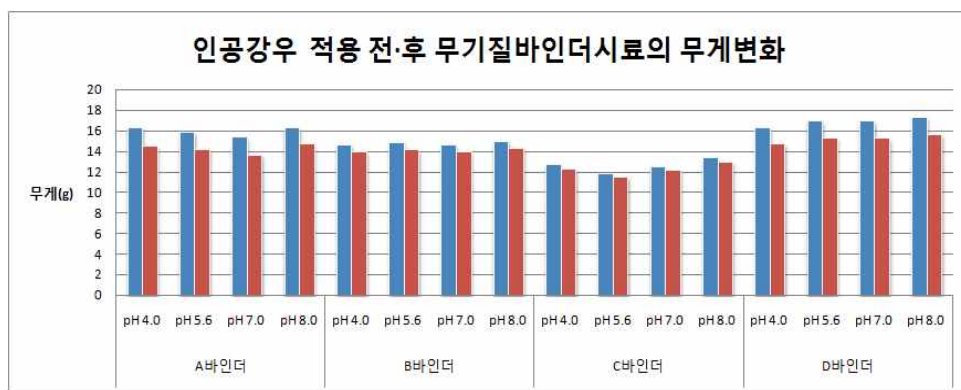
(1) 무게변화

인공강우의 산성도에 따른 무기질바인더의 무게변화와 무게 감소율을 <표 8>에 나타내었으며 <그림 14>에 그래프로 표시하였다.

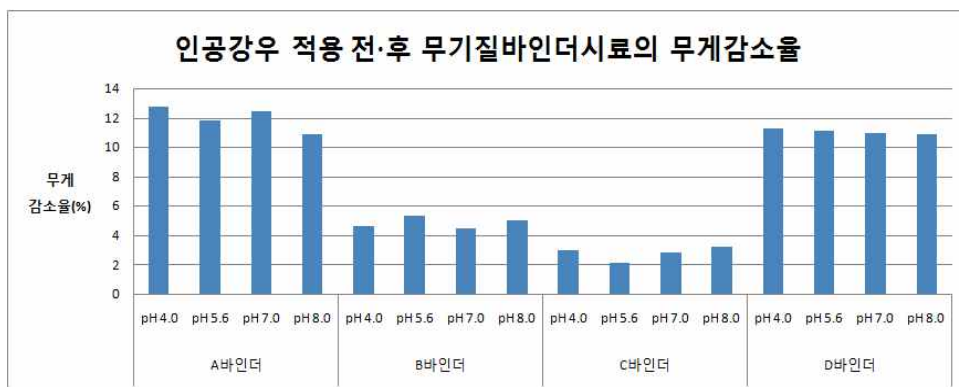
<표 8> 인공강우 적용 전·후의 시료 무게(g) 변화

시료명	pH	적용전	적용후	무게감소율(%)
A	4.0	16.2868	14.4417	12.78
	5.6	15.7841	14.1121	11.85
	7.0	15.3173	13.6238	12.43
	8.0	16.2340	14.6391	10.89
B	4.0	14.5427	13.8963	4.65
	5.6	14.8286	14.0825	5.30
	7.0	14.5593	13.9374	4.46
	8.0	14.9089	14.2026	4.97
C	4.0	12.6503	12.2884	2.95
	5.6	11.7374	11.4929	2.13
	7.0	12.4280	12.0892	2.80
	8.0	13.3671	12.9549	3.18
D	4.0	16.3134	14.6627	11.26
	5.6	16.9318	15.2417	11.09
	7.0	16.8912	15.2215	10.97
	8.0	17.2694	15.5780	10.86

측정결과, 인공강우의 산성도에 따른 무게변화차이는 뚜렷하지 않고 무기질바인더 종류에 따라서 무게가 감소하였다. A와 D 무기질바인더의 무게감소량이 B, C 무기질바인더와 비교하면 2배 이상 큰 것을 통해 인공강우에 의해 무기질바인더의 구성성분이 더 많이 용출된 것으로 판단된다. 그러나 B, C 무기질바인더에서도 2.13 ~ 5.30%의 감소율을 보인 것으로 A, B, C, D 모든 무기질바인더가 산성비에 의해 용해되어 암석에 영향을 미칠 것으로 추정된다.



(a) 인공강우 적용 전·후 시료의 무게변화(g)



(b) 인공강우 적용 전·후 시료의 무게감소율(%)

<그림 14> 인공강우 적용 전·후 무기질바인더시료의 무게변화와 무게감소율

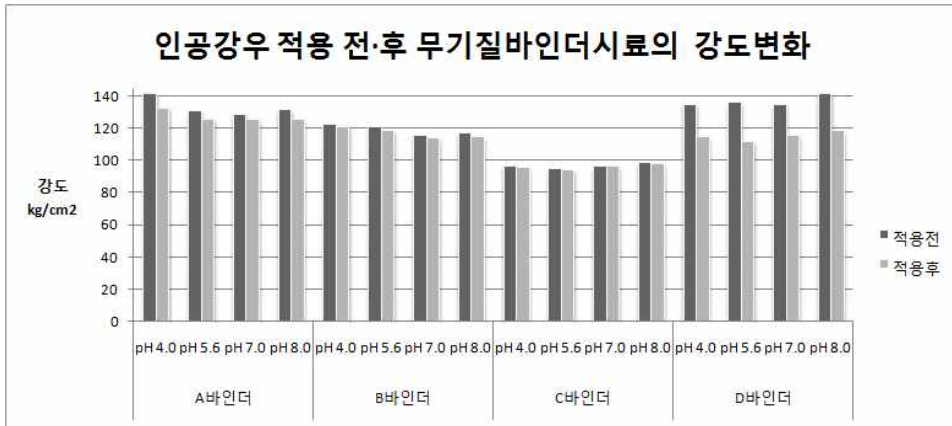
(2) 강도변화

침수실험에 의한 강도 변화 값을 <표 9>에 표기하였으며 강도 변화 값과 무기질바인더 종류별로 강도 감소율을 <그림 15>에 나타내었다.

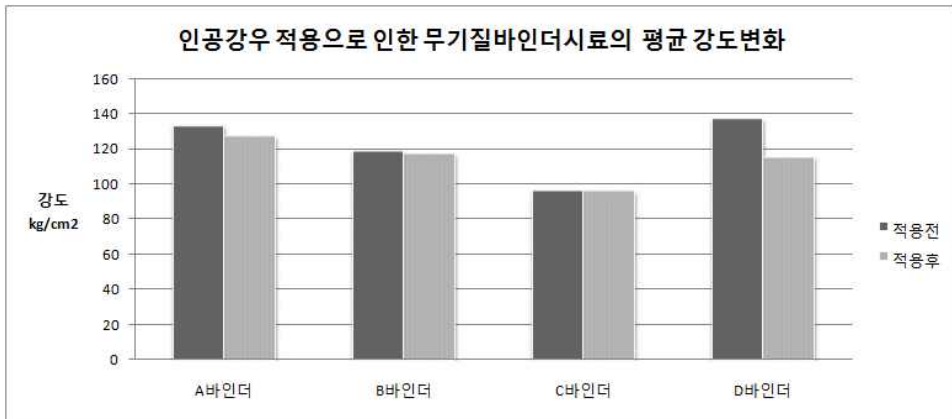
실험결과, 인공강우의 산성도에 따른 무기질바인더의 추정압축강도는 큰 차이를 보이지 않았다. 그러나 적용 전 상대적으로 강도가 높게 나왔던 A와 D 무기질바인더가 B와 C 보다 적용 후 비교적 큰 폭으로 감소함이 관찰되었다. 이는 A와 D 무기질바인더가 B와 C 보다 용해가 더 이루어짐으로 판단된다. 모든 무기질바인더의 강도가 낮아진 결과는 산성비에 의해 무기질바인더의 물성이 약해져 산성비가 암석에 직접적인 영향을 줄 수 있음이 판단된다.

<표 9> 인공강우 적용 전·후 무기질바인더 시료의 강도변화

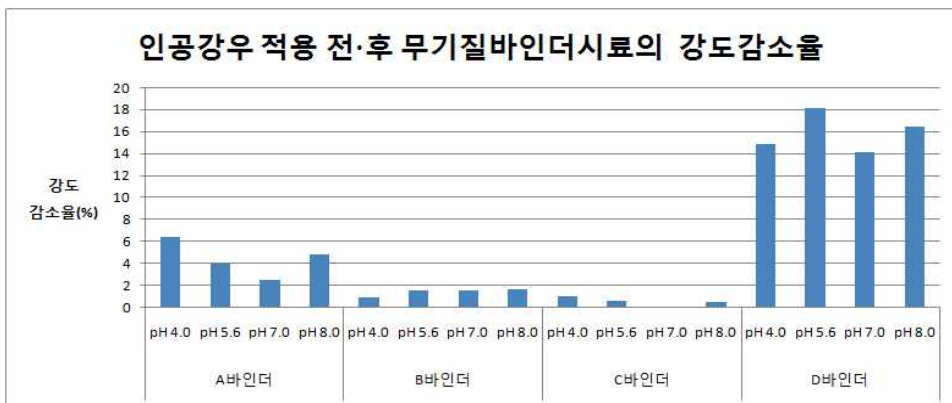
시료	pH	적용상태	초음파 속도 (m/sec)	경험식 1	경험식 2
				추정 압축강도 (kg/cm ²)	추정 압축강도 (kg/cm ²)
A	4.0	적용 전	1221.5	133.9	137.7
		적용 후	1131.2	127.1	132.5
	5.6	적용 전	1183.2	131.0	135.5
		적용 후	1113.8	125.8	131.6
	7.0	적용 전	1155.3	128.9	133.9
		적용 후	1112.1	125.7	131.5
	8.0	적용 전	1189.1	131.4	135.8
		적용 후	1104.0	125.1	131.0
B	4.0	적용 전	1065.2	122.3	128.9
		적용 후	1049.8	121.2	128.1
	5.6	적용 전	1041.0	120.6	127.6
		적용 후	1014.2	118.8	126.2
	7.0	적용 전	969.0	115.7	123.8
		적용 후	941.9	113.9	122.4
	8.0	적용 전	986.2	116.8	124.7
		적용 후	957.2	114.9	123.2
C	4.0	적용 전	658.0	96.6	108.6
		적용 후	640.3	95.7	107.7
	5.6	적용 전	625.3	94.8	107.1
		적용 후	614.4	94.2	106.6
	7.0	적용 전	655.3	96.5	108.4
		적용 후	653.8	96.4	108.4
	8.0	적용 전	688.2	98.3	109.9
		적용 후	678.5	97.8	109.5
D	4.0	적용 전	1236.1	135.0	138.5
		적용 후	959.2	115.0	123.3
	5.6	적용 전	1252.1	136.3	139.5
		적용 후	907.9	111.7	120.6
	7.0	적용 전	1232.7	134.8	138.3
		적용 후	970.8	115.8	123.9
	8.0	적용 전	1321.1	141.8	143.6
		적용 후	1011.0	118.5	126.0



(a) 인공강우적용 전·후 무기질바인더 시료의 강도변화(kg/cm²)



(b) 인공강우적용 전·후 무기질바인더 시료의 평균 강도변화(kg/cm²)



(c) 인공강우적용 전·후 무기질바인더 시료의 강도감소율(%)

(3) 색상변화

색상변화는 육안으로 정확한 관찰의 한계가 있으므로 색측계를 통해 인공강우 전·후 변화차이를 확인하였다. 측정값과 색차값을 <표 10>에 나타내었다.

<표 10> 인공강우 적용 전·후 시료의 색상변화

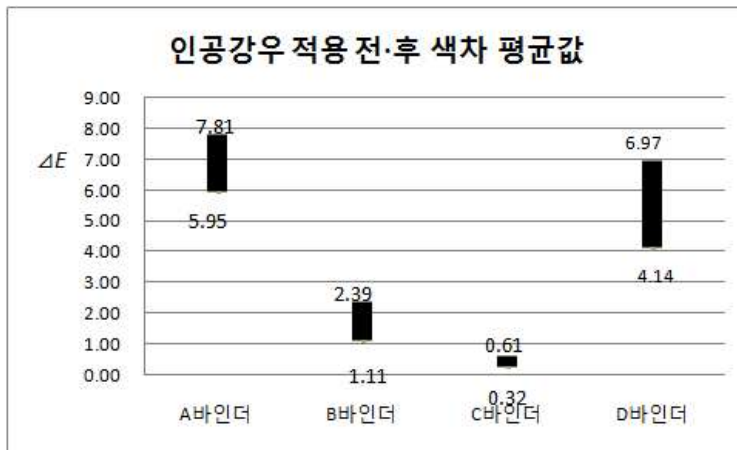
시료	pH	적용전			적용후			ΔE^*
		L*	a*	b*	L*	a*	b*	
A	4.0	84.08	2.30	9.24	87.79	1.24	4.61	6.03
	5.6	84.16	2.30	9.32	88.48	1.16	4.98	6.23
	7.0	85.66	2.06	8.68	89.56	1.03	4.32	5.95
	8.0	81.92	2.20	9.05	88.38	1.28	4.74	7.81
B	4.0	87.30	1.17	5.99	88.81	0.71	4.35	2.27
	5.6	87.21	1.16	5.62	88.32	0.85	4.27	1.77
	7.0	87.39	1.27	6.27	88.99	0.82	4.56	2.39
	8.0	87.88	1.17	5.75	88.37	0.99	4.77	1.11
C	4.0	92.73	0.21	2.65	92.34	0.19	2.72	0.39
	5.6	92.42	0.29	2.99	92.53	0.16	2.72	0.32
	7.0	92.81	0.17	2.78	92.31	0.20	2.42	0.61
	8.0	92.34	0.29	2.76	92.12	0.22	2.68	0.24
D	4.0	80.37	2.28	9.12	83.54	1.74	6.51	4.14
	5.6	78.61	2.57	9.85	84.58	1.62	6.39	6.97
	7.0	78.52	2.60	9.74	82.77	1.68	6.27	5.57
	8.0	82.87	2.02	8.16	85.69	1.12	5.10	4.26

인공강우 농도에 따른 무기질바인더의 색상변화는 나타나지 않았으나, 무기질바인더 종류별로 다르게 나타남이 관찰되었다.

A, D, B, C 무기질바인더의 순서로 시료의 색상이 변화되었다<그림 16>. C 무기질바인더를 제외한 모든 시료에서 일정하게 L*값이 증가하였으며 a*값과 b*값이 감소함이 관찰되었다. A무기질바인더의 L*값이

5.95~7.81의 값으로 가장 크게 증가하였으며, 이 수치는 비전문가도 색의 변화가 관찰될 정도이다. C 무기질바인더의 경우 색상변화(a*와 b*값)는 매우 미미하였으나 유일하게 L*값이 pH 5.6을 제외한 나머지 산성비조건에서 0.22~0.50의 차이로 낮게 나와 약간 어두워진 것으로 관찰되었다.

이는 무기질바인더로 보존처리 시 무기질바인더의 색변화로 인해 석조 문화재에 미적인 문제를 발생시킬 것이 예상된다.



<그림 16> 인공강우 적용 전·후 색차 평균값(ΔE^*)

(4) 모세관물흡수율측정

<표 11>는 무기질바인더에 대한 모세관물흡수도를 측정한 결과이며, <그림 17>에 인공강우 적용 전·후 모세관물흡수 측정 그래프를 나타내었다.

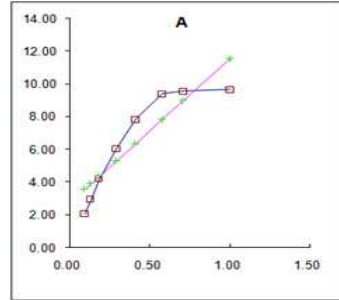
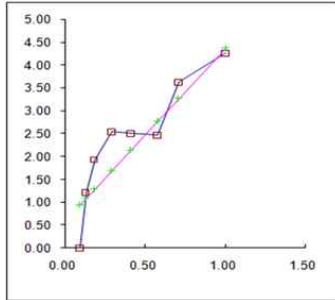
<표 11> 인공강우 적용 전·후 모세관물흡수계수

시료	모세관물흡수계수 ($\text{kg/m}^2 \cdot \text{t}^{1/2}$)		
	적용 전	적용 후	변화율(%)
A	2.36	8.79	73.15
B	3.17	6.72	52.83
C	9.71	12.44	21.95
D	1.38	7.42	81.40

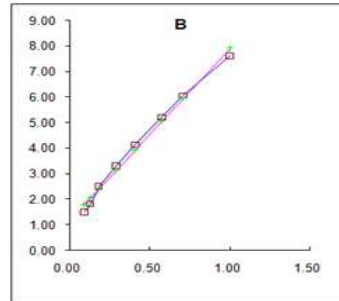
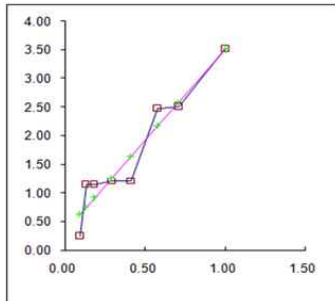
적용 전

적용 후

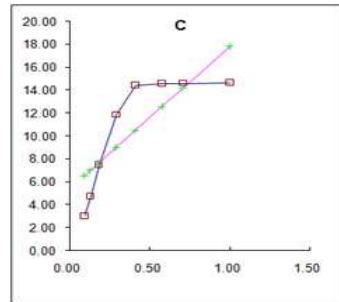
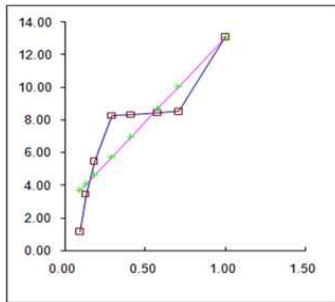
A



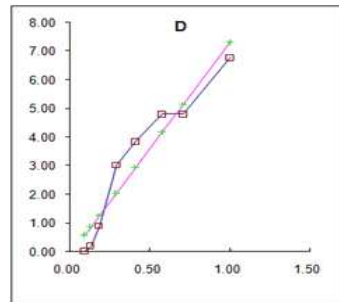
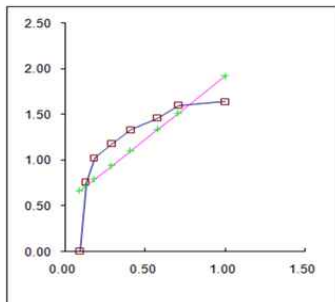
B



C

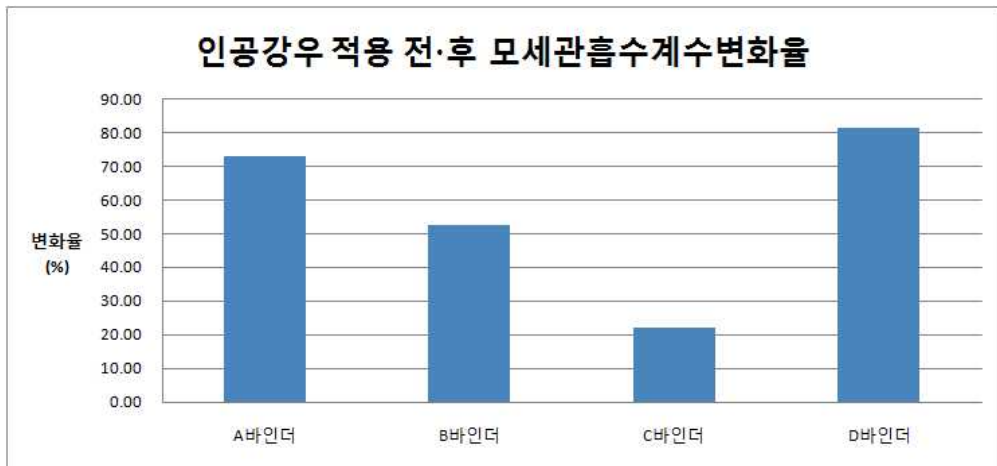


D



<그림 17> 인공강우 적용 전·후 모세관물흡수 비교그래프

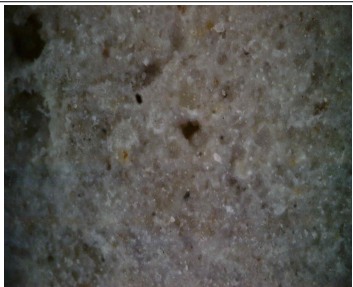
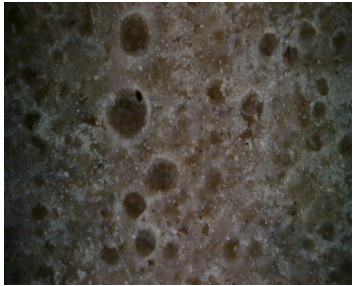
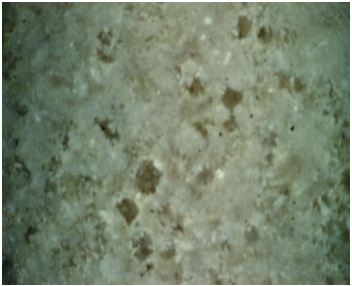
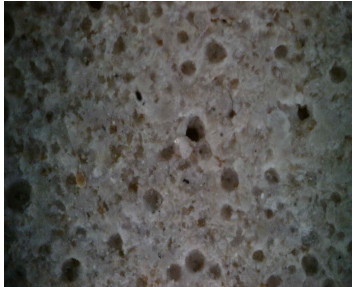
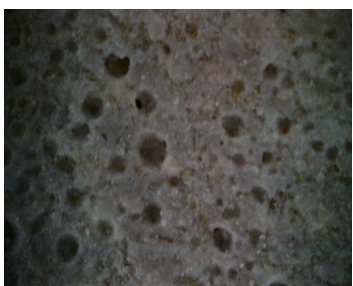
인공강우 적용 전의 무기질바인더 C, B, A, D 순서에서 인공강우 적용 후 C, A, D, B의 순서로 물흡수율이 높게 측정되었다. 물흡수율의 순서는 바뀌었으나 변화율을 보았을 때 D, A, B, C의 순서로 모세관흡수계수가 변화되었음을 확인하였다<그림 18>. 이는 모든 무기질바인더 공극내의 수분 함수량이 높다는 것을 의미하며 산성비가 무기질바인더 내에 쉽게 흡수되어 석조문화재의 암석부위에 훼손을 일으킬 것으로 예상된다.



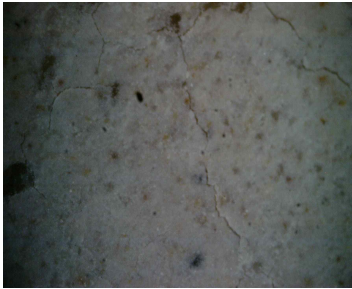
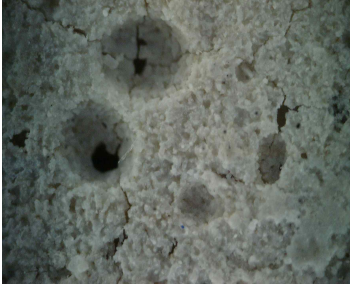
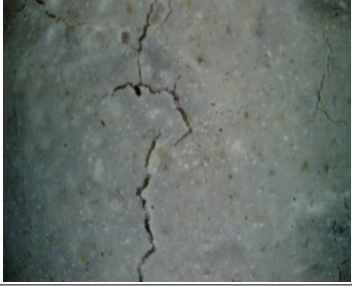
<그림 18> 인공강우 적용 전·후 모세관흡수계수 변화율

3) 조직변화

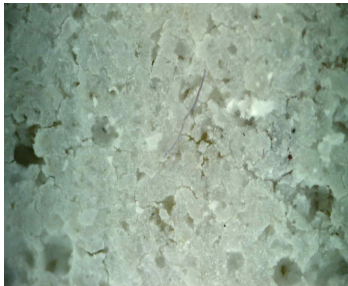
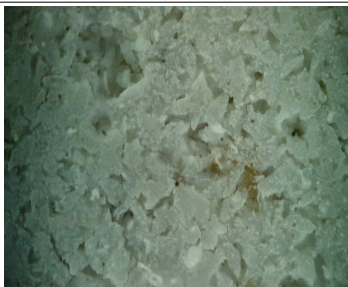
무기질바인더 표면에 대한 인공강우 적용 전·후의 비교를 위해 실체현미경 촬영을 실시하였다<그림 19>. 인공강우를 적용한 모든 시료들의 미세조직에서 미세한 균열이 발생하고 있음을 관찰하였다. 균열의 발생은 무기질 바인더가 적용된 암석부분에 수분의 유입을 더욱 용이하게 작용하여 석조문화재의 훼손을 촉진시킨다.

시료명	pH	강우 적용 전	강우 적용 후
무기질 바인더 A	4.0		
	5.6		
	7.0		
	8.0		

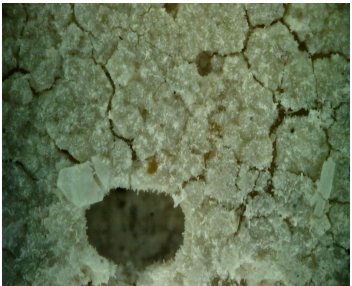
(a) 무기질바인더(A) 표면의 미세조직변화 (실체현미경)

시료명	pH	강우 적용 전	강우 적용 후
무기질 바인더 B	4.0		
	5.6		
	7.0		
	8.0		

(b) 무기질바인더(B) 표면의 미세조직변화 (실체현미경)

시료명	pH	강우 적용 전	강우 적용 후
무기질 바인더 C	4.0		
	5.6		
	7.0		
	8.0		

(c) 무기질바인더(C) 표면의 미세조직변화 (실체현미경)

시료명	pH	강우 적용 전	강우 적용 후
무기질바인더 D	4.0		
	5.6		
	7.0		
	8.0		

(d) 무기질바인더(D) 표면의 미세조직변화 (실체현미경)

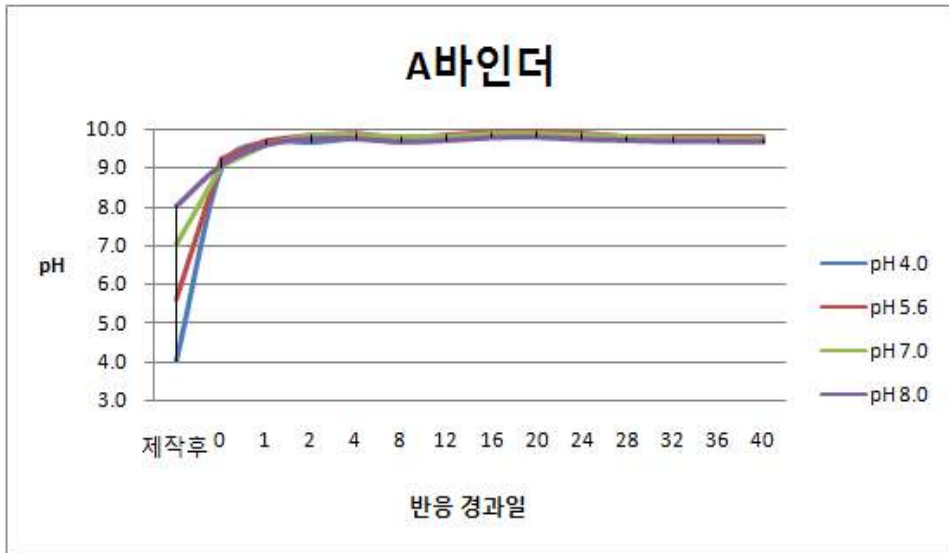
<그림 19> 인공강우 적용 전·후 무기질바인더 표면의 미세조직 변화 (실체현미경)

4) 무기질바인더와 반응한 강우의 산성도와 함유이온성분 변화

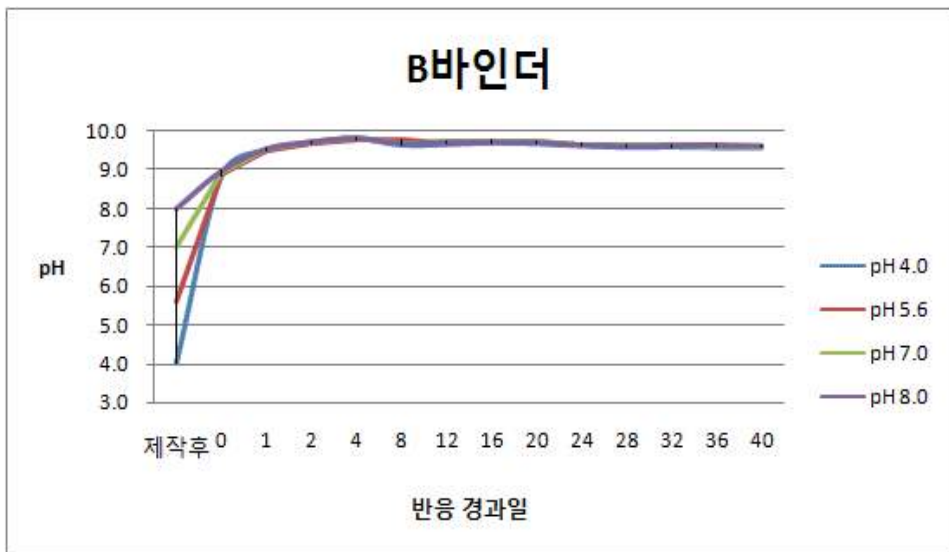
무기질바인더와 반응한 인공강우의 산성도 변화를 측정하여 표와 그림으로 나타내었다<표 12><그림 20>.

<표 12> 무기질바인더와 반응한 인공강우의 산성도 변화

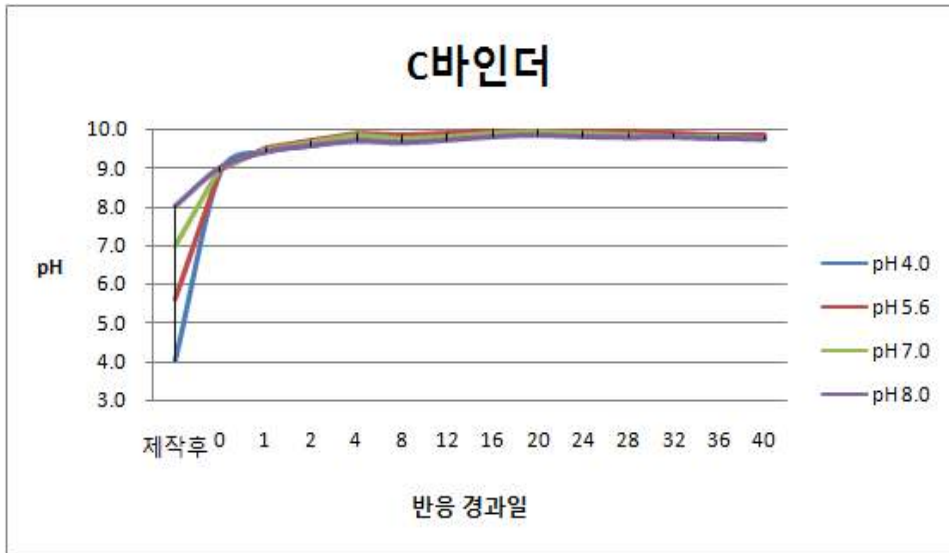
시 료 명	초기 인공 강우	시료와 반응 경과일												
		적용 직후	1	2	4	8	12	16	20	24	28	32	36	40
A	4.0	8.99	9.65	9.66	9.76	9.68	9.77	9.87	9.87	9.81	9.77	9.76	9.74	9.73
	5.6	9.20	9.67	9.79	9.87	9.74	9.83	9.88	9.91	9.84	9.78	9.77	9.76	9.74
	7.0	9.05	9.61	9.83	9.85	9.81	9.81	9.88	9.90	9.86	9.80	9.77	9.76	9.76
	8.0	9.07	9.59	9.74	9.74	9.66	9.70	9.77	9.78	9.73	9.70	9.67	9.67	9.66
B	4.0	8.86	9.52	9.72	9.84	9.66	9.68	9.72	9.70	9.64	9.60	9.61	9.60	9.60
	5.6	8.90	9.51	9.68	9.78	9.77	9.70	9.75	9.72	9.64	9.62	9.62	9.63	9.61
	7.0	8.96	9.57	9.76	9.85	9.71	9.75	9.78	9.75	9.67	9.64	9.64	9.63	9.63
	8.0	8.97	9.54	9.71	9.81	9.68	9.71	9.71	9.70	9.64	9.62	9.63	9.62	9.61
C	4.0	8.90	9.41	9.56	9.74	9.69	9.74	9.84	9.88	9.83	9.80	9.80	9.77	9.74
	5.6	8.95	9.51	9.68	9.89	9.83	9.89	9.98	9.97	9.94	9.91	9.88	9.85	9.81
	7.0	8.98	9.44	9.67	9.82	9.74	9.81	9.88	9.93	9.87	9.82	9.79	9.77	9.75
	8.0	9.01	9.41	9.58	9.69	9.65	9.72	9.81	9.85	9.81	9.79	9.79	9.76	9.75
D	4.0	8.23	8.89	8.94	9.02	9.12	9.13	9.25	9.28	9.32	9.32	9.36	9.36	9.38
	5.6	8.51	8.83	8.92	9.00	9.12	9.11	9.20	9.23	9.28	9.27	9.31	9.31	9.31
	7.0	8.62	8.81	8.96	9.00	9.10	9.12	9.23	9.27	9.32	9.33	9.35	9.38	9.41
	8.0	8.78	8.93	9.01	9.07	9.12	9.16	9.23	9.26	9.30	9.31	9.34	9.36	9.37



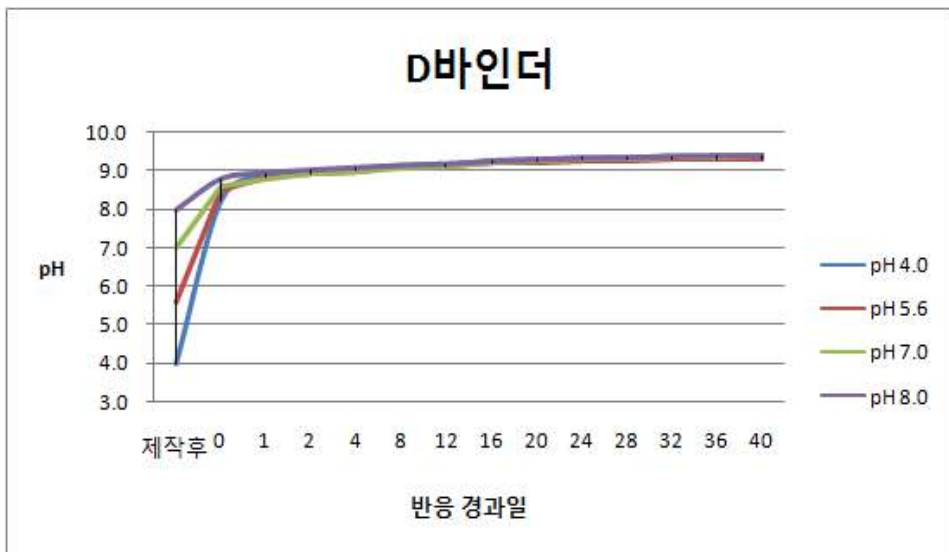
(a) 무기질바인더 A와 반응한 강우의 산성도 변화



(b) 무기질바인더 B와 반응한 강우의 산성도 변화



(c) 무기질바인더 C와 반응한 강우의 산성도 변화



(d) 무기질바인더 D와 반응한 강우의 산성도 변화

<그림 20> 무기질바인더 시료와 반응한 인공강우의 산성도 변화

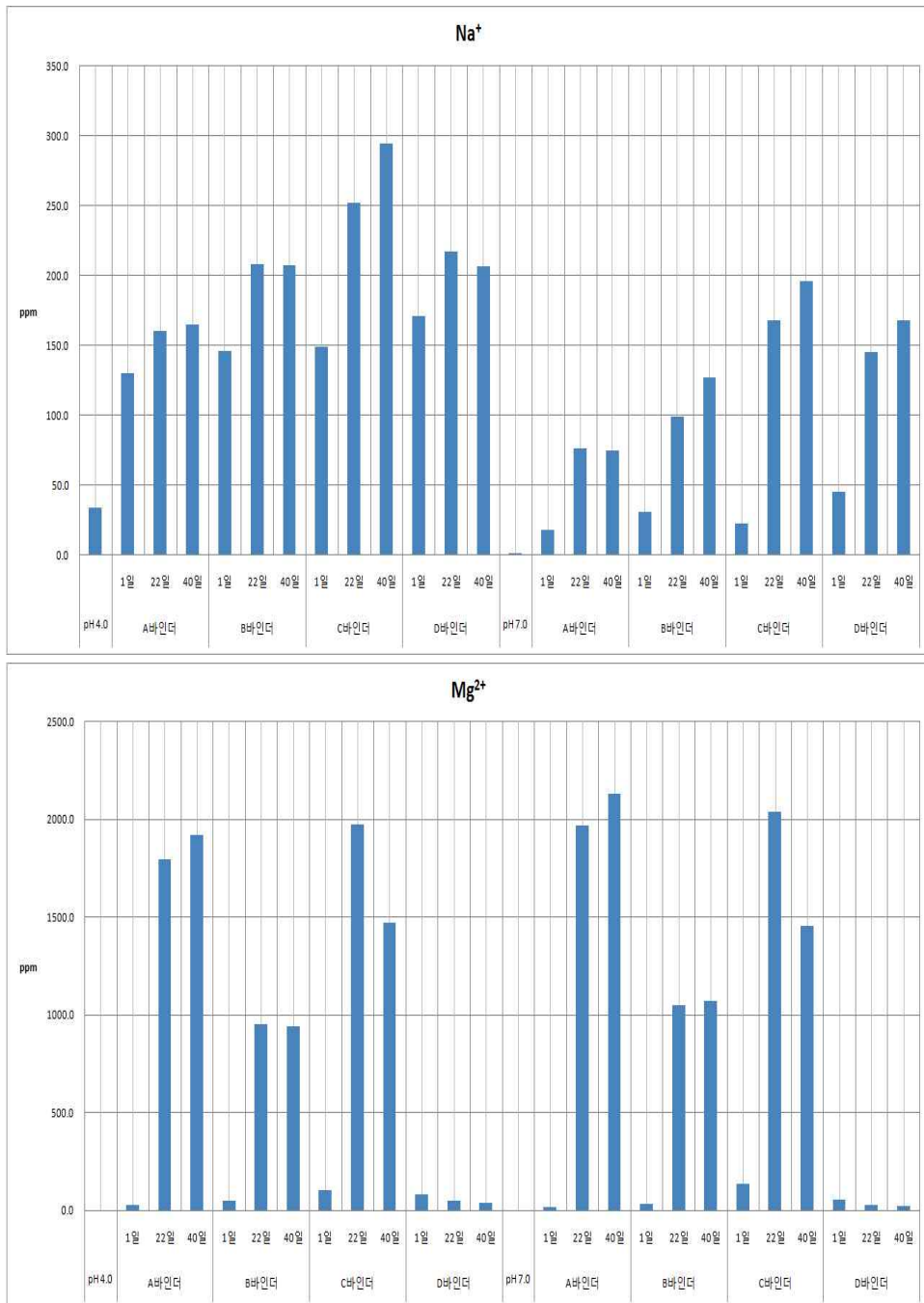
무기질바인더 시료와 반응한 인공강우의 산성도는 무기질바인더 종류와 관계없이 pH 9.0 이상의 알칼리성으로 변화하였다. 이 현상은 시멘트모르타르와 산성비가 반응한 실험 결과와 유사한 것으로 무기질바인더도 강우로 인해 용해될 수 있는 성분이 풍부한 것으로 해석이 가능하다⁴⁰⁾. 모든 무기질바인더에서 반응 경과 3일이 지난 후부터 산성도가 큰 변화없이 일정한 값으로 측정된 결과를 통해 무기질바인더의 성분 중 강우로 인해 용해가 가능한 물질이 대부분 용해된 것으로 추정된다.

인공강우와 시료가 반응하여 강우에 용출된 이온성분변화는 <표 13>과 같으며 <그림 21>과 같이 나트륨(Na^+), 칼륨(K^+) 그리고 마그네슘(Mg^{2+}) 이온이 처음 침수보다 월등히 증가하였다. Mg^{2+} 의 경우 산성비로 제작된 pH 4.0과 pH 7.0에서는 측정되지 않았음에도 산성비와 무기질바인더가 반응 후 큰 값으로 증가하였다. 이 결과를 통해 무기질바인더가 Na^+ , K^+ 그리고 Mg^{2+} 이온을 다량 함유하고 있음이 확인된다.

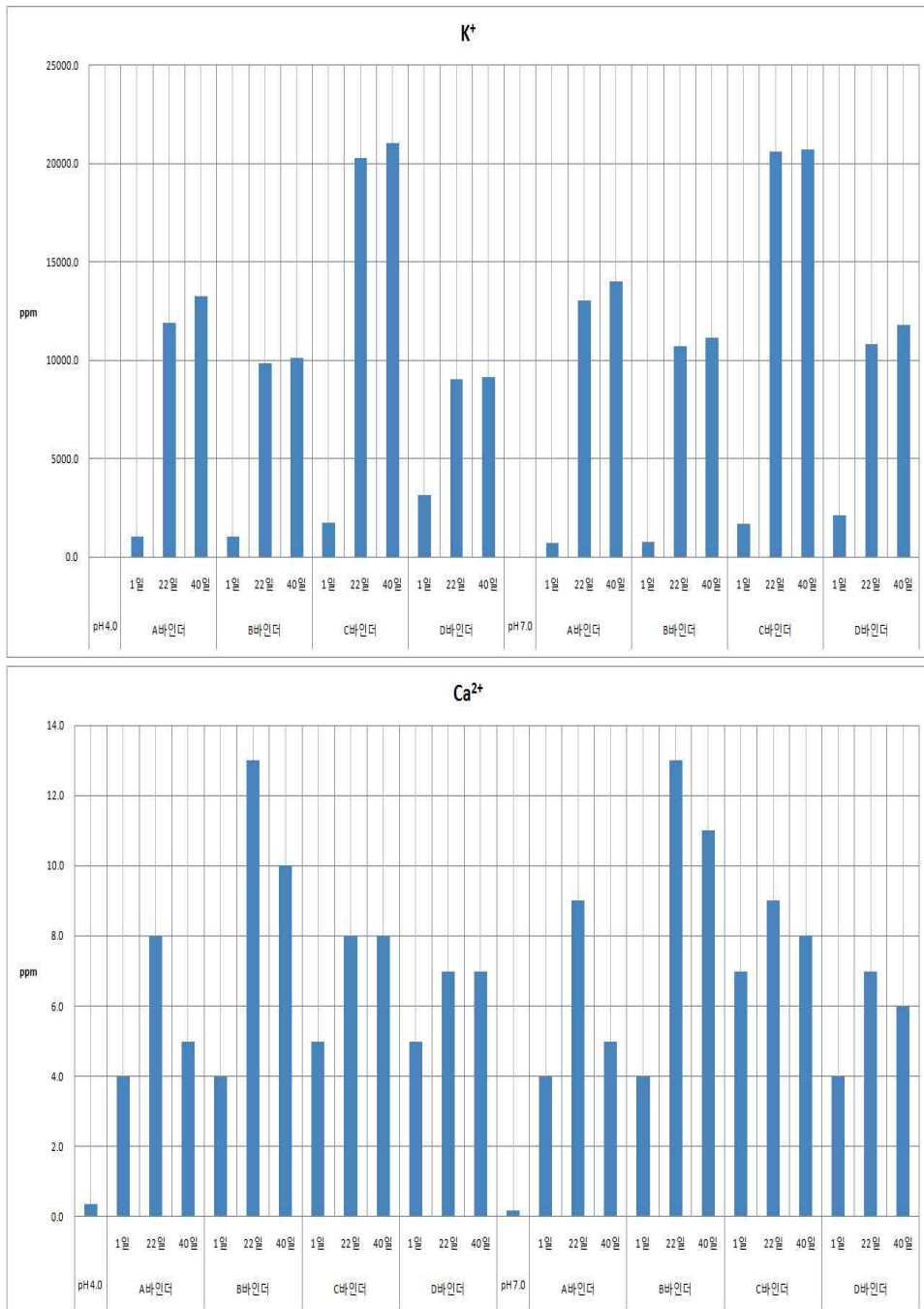
40) 주 14)의 보고서, p. 136

<표 13> 무기질바인더 시료와 반응한 강우(pH 4.0, 7.0)의 함유 양이온성분변화(ppm)

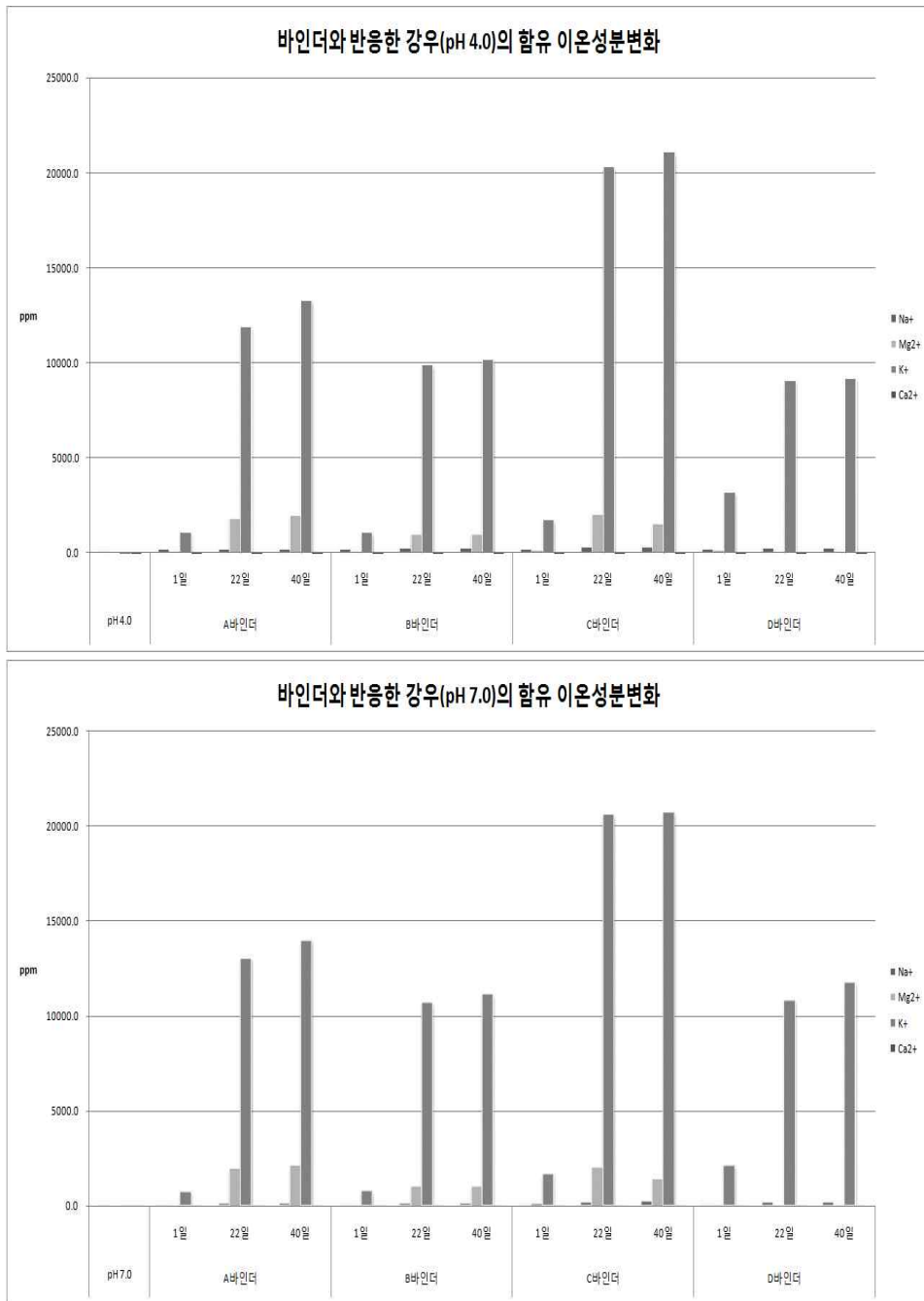
ppm		Na ⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Ca ²⁺
pH 4.0(인공강우)		33.88	N.D.	6.09	0.36
A	1일	130	29	1018	4
	22일	160	1,794	11,890	8
	40일	165	1,920	13,253	5
B	1일	146	47	1,021	4
	22일	208	950	9,854	13
	40일	207	941	10,140	10
C	1일	149	103	1,719	5
	22일	252	1,977	20,284	8
	40일	294	1,471	21,060	8
D	1일	171	82	3,156	5
	22일	217	46	9,060	7
	40일	206	37	9,125	7
pH 7.0(인공강우)		1.67	N.D.	0.71	0.18
A	1일	18	18	717	4
	22일	76	1,971	13,037	9
	40일	75	2,131	13,991	5
B	1일	31	35	749	4
	22일	99	1,052	10,713	13
	40일	127	1,072	11,141	11
C	1일	23	133	1,673	7
	22일	168	2,040	20,616	9
	40일	196	1,457	20,750	8
D	1일	45	55	2,108	4
	22일	145	25	10,821	7
	40일	168	22	11,771	6



(a) 인공강우의 함유 이온 성분 변화도(Na^+ , Mg^{2+})



(b) 인공강우의 함유 이온성분변화도(K⁺, Ca²⁺)



(c) 인공강우의 함유 이온성분변화도(pH 4.0, 7.0)

<그림 21> 실험경과일에 따른 무기질바인더 시료와 반응한 인공강우의 함유 이온성분변화

2. 암석시료에 부착된 무기질바인더

1) 물성변화 측정

(1) 강도변화

강도변화에 대한 측정값을 <표 14>와 같이 각 시료에 대한 값을 측정하였으며 <그림 22>는 압축강도의 변화를 나타내었다.

<표 14 > (a) 인공강우적용 전·후 무기질바인더 A가 부착된 암석시료의 강도변화

시료	pH	측정일	초음파 속도 (m/sec)	경험식 1	경험식 2
				추정 압축강도 (kg/cm ²)	추정 압축강도 (kg/cm ²)
A-1	4.0	적용 전	2796.86	3356	460.4
		20회	2488.0	278.6	235.0
		적용 후	2464.7	274.9	232.7
	5.6	적용 전	2897.05	3476	493.6
		20회	2600.1	297.3	246.4
		적용 후	2455.0	273.3	231.7
	7.0	적용 전	4004.99	4806	1065.3
		20회	2540.9	287.3	240.3
		적용 후	2461.5	274.4	232.4
	8.0	적용 전	2903.59	3484	495.8
		20회	2453.1	273.0	231.5
		적용 후	2388.4	263.0	225.3

(b) 인공강우적용 전·후 무기질바인더 B가 부착된 암석시료의 강도변화

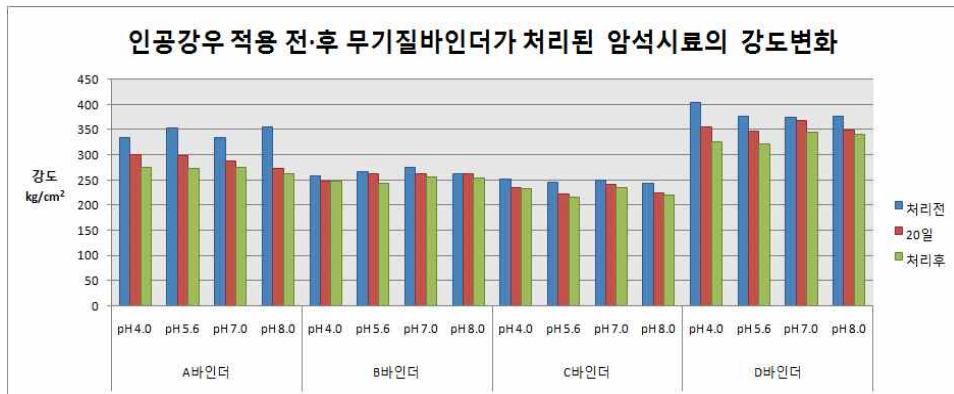
시료	pH	측정일	초음파 속도 (m/sec)	경험식 1	경험식 2
				추정 압축강도 (kg/cm ²)	추정 압축강도 (kg/cm ²)
B-1	4.0	적용 전	2355.0	258.0	222.1
		20회	2282.5	247.4	215.5
		적용 후	2279.4	246.9	215.2
	5.6	적용 전	2408.3	266.0	227.2
		20회	2387.3	262.8	225.2
		적용 후	2255.4	243.5	213.0
	7.0	적용 전	2464.4	274.8	232.6
		20회	2380.9	261.9	224.6
		적용 후	2337.5	255.4	220.5
	8.0	적용 전	2379.8	261.7	224.5
		20회	2375.4	261.0	224.1
		적용 후	2325.3	253.6	219.4

(c) 인공강우적용 전·후 무기질바인더 C가 부착된 암석시료의 강도변화

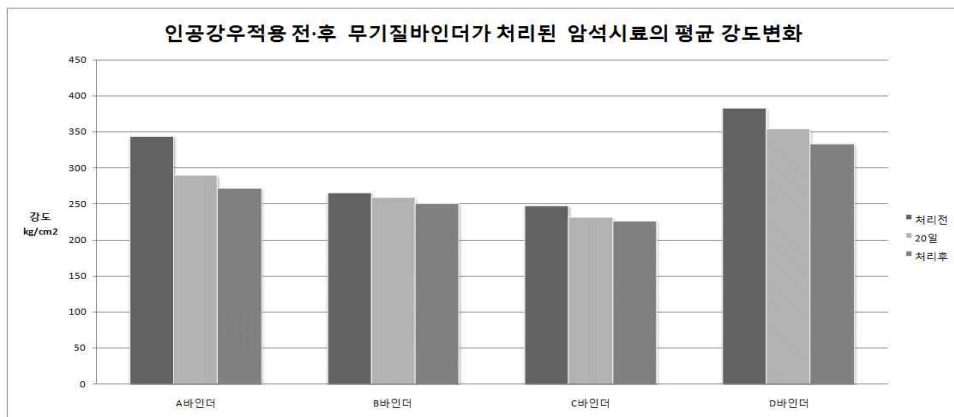
시료	pH	측정일	초음파 속도 (m/sec)	경험식 1	경험식 2
				추정 압축강도 (kg/cm ²)	추정 압축강도 (kg/cm ²)
C-1	4.0	적용 전	2313.9	251.9	218.3
		20회	2190.6	234.6	207.3
		적용 후	2176.5	232.7	206.0
	5.6	적용 전	2263.8	244.7	213.8
		20회	2100.4	222.6	199.5
		적용 후	2040.5	215.1	194.5
	7.0	적용 전	2299.7	249.8	217.0
		20회	2240.4	241.4	211.7
		적용 후	2189.9	234.5	207.2
	8.0	적용 전	2248.1	242.5	212.4
		20회	2110.7	224.0	200.4
		적용 후	2076.0	219.5	197.5

(d) 인공강우적용 전·후 무기질바인더 D가 부착된 암석시료의 강도변화

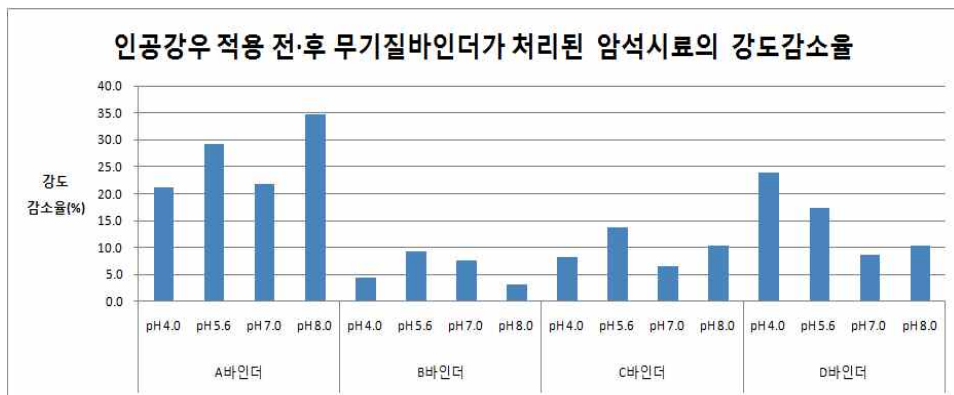
시료	pH	측정일	초음파 속도 (m/sec)	경험식 1	경험식 2
				추정 압축강도 (kg/cm ²)	추정 압축강도 (kg/cm ²)
D-1	4.0	적용 전	3131.3	404.2	308.3
		20회	2905.7	354.8	280.3
		적용 후	2760.3	326.2	263.6
	5.6	적용 전	3008.3	376.5	292.7
		20회	2864.7	346.4	275.4
		적용 후	2732.8	321.0	260.5
	7.0	적용 전	2991.8	372.9	290.6
		20회	2966.3	367.4	287.5
		적용 후	2849.0	343.3	273.6
	8.0	적용 전	3006.4	376.1	292.4
		20회	2872.3	348.0	276.3
		적용 후	2835.0	340.6	272.0



(a) 무기질바인더가 부착된 암석시료의 강도변화(kg/cm²)



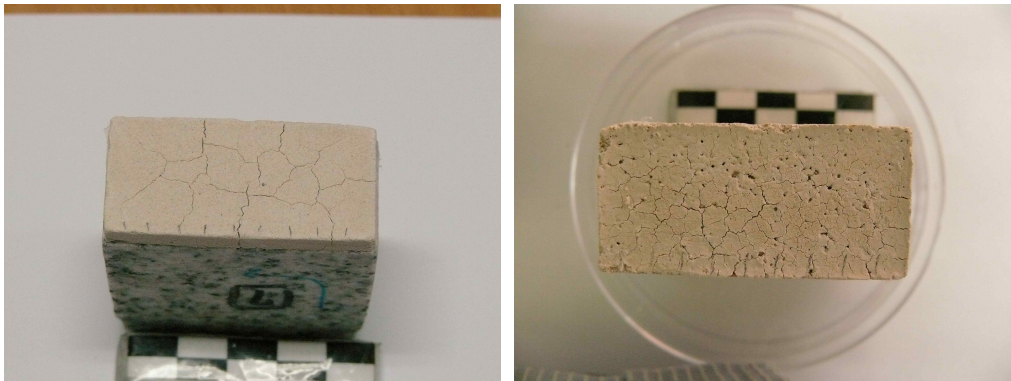
(b) 무기질바인더가 부착된 암석시료의 평균 강도변화(kg/cm²)



(c) 무기질바인더가 부착된 암석시료의 강도감소율(%)

<그림 22> 인공강우 적용 전·후 무기질바인더가 부착된 암석시료의 강도변화와 강도감소율

인공강우 적용 후 무기질바인더가 부착된 암석시료에서도 산성도와 관련 없이 전체적으로 강도가 감소하는 것으로 측정되었다. 인공강우 적용 전 A와 D 무기질바인더의 강도값이 B와 C 무기질바인더보다 높았으나 인공강우 적용 후 강도변화 차이는 B와 C 무기질바인더 보다 A와 D 무기질바인더가 크게 감소함이 관찰되었다. 무기질바인더의 강도가 낮아진 결과 표면에서 육안으로도 관찰이 가능한 크랙이 발생하였다<그림 23>.



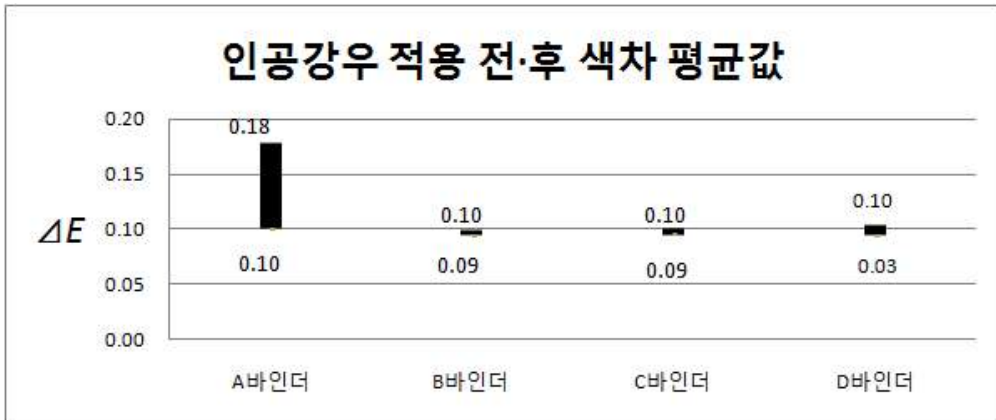
<그림 23> 암석시료에 부착된 무기질바인더 : 육안으로 관찰되는 무기질바인더 표면의 크랙

(2) 색상변화

무기질바인더와 암석간의 관계를 알아보기 위하여 무기질바인더 부분과 무기질바인더와 암석이 결합된 부위의 측정하여 <표 15>에 나타내었으며 <그림 24>에 색차를 나타내었다. 암석의 색상변화는 평균 0.09~0.12로 근소한 값의 차이로 변화였으며 이는 전문가도 식별이 불가능한 값이다.

<표 15> 무기질바인더를 처리한 무기질바인더와 암석경계면의 인공강우 적용 전·후 색차

시료	pH	적용 전			적용 후			E(색차)
		L	a	b	L	a	b	
A-1	4.0	73.82	-0.30	4.24	73.66	-0.37	4.21	0.18
	5.6	75.17	0.05	4.84	75.10	-0.02	4.79	0.11
	7.0	76.08	-0.29	4.24	76.01	-0.36	4.21	0.10
	8.0	75.94	-0.21	4.91	75.89	-0.28	4.85	0.10
B-1	4.0	78.28	-0.22	2.53	78.21	-0.25	2.50	0.09
	5.6	70.20	-0.45	3.42	70.14	-0.51	3.39	0.09
	7.0	78.79	-0.06	3.94	78.74	-0.13	3.92	0.09
	8.0	77.58	-0.39	3.22	77.51	-0.42	3.17	0.10
C-1	4.0	76.46	-0.19	3.13	76.40	-0.26	3.09	0.10
	5.6	78.02	-0.11	3.14	77.96	-0.18	3.11	0.09
	7.0	78.49	-0.45	2.83	78.43	-0.52	2.78	0.10
	8.0	74.04	-0.44	3.07	73.99	-0.51	3.04	0.09
D-1	4.0	73.31	-0.18	3.61	73.25	-0.25	3.56	0.03
	5.6	78.21	0.02	4.52	78.15	-0.03	4.48	0.09
	7.0	75.40	-0.17	3.91	75.34	-0.24	3.89	0.09
	8.0	74.29	-0.04	3.85	74.24	-0.11	3.80	0.10



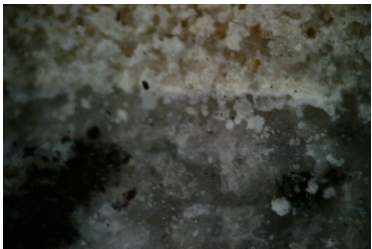
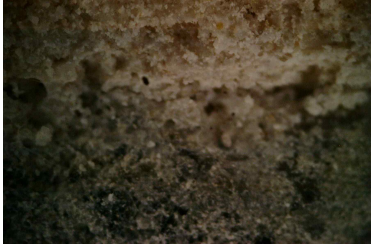
<그림 24> 인공강우 적용 전·후 무기질바인더가 부착된 암석시료의 색차 평균값

2) 조직변화

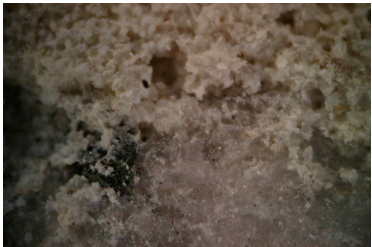
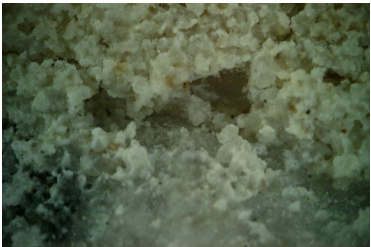
무기질바인더에 의한 암석의 훼손양상을 관찰하기 위해 암석시료의 무기질바인더 표면과 암석과 무기질바인더의 경계면을 실체현미경으로 관찰하였다.

모든 무기질바인더에서 균열이 발생되었으며 특히 B와 D 무기질바인더에서 균열이 심하게 관찰되었다. 인공강우의 적용 전부터 균열이 발생하여 확장되었거나 새롭게 발생하고 있는 것으로 판단된다. 무기질바인더 표면조직변화는 무기질바인더만 실험한 결과와 훼손양상이 비슷하여 암석과 무기질바인더와의 경계면만을 나타내었다<그림 25>.

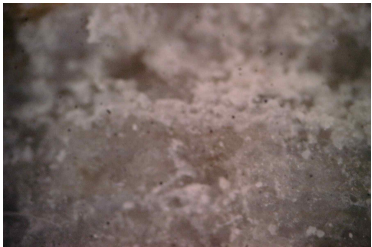
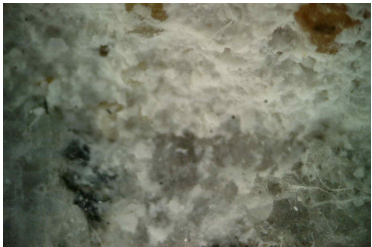
인공강우의 영향으로 무기질바인더가 용해되고 이로 인한 암석의 변색 현상은 발견되지 않았으나 A시료 pH 4.0에서와 같이 무기질바인더와 암석 간의 이격이 발생함이 관찰되었으며 무기질바인더의 입자들이 부분적으로 이탈되었음이 확인되었다.

시료명	pH	강우 적용 전	강우 적용 후
A-1	4.0		
	5.6		
	7.0		
	8.0		

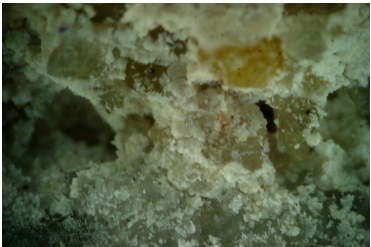
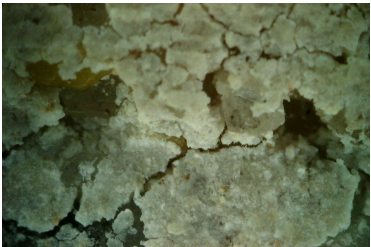
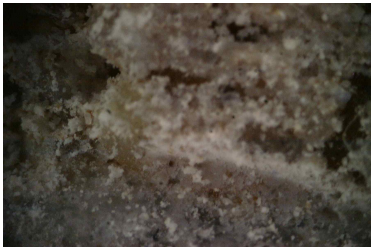
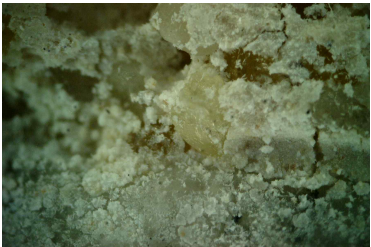
(a) 무기질바인더와 암석 경계면의 조직변화 (A바인더) (실체현미경)

시료명	pH	강우 적용 전	강우 적용 후
B-1	4.0		
	5.6		
	7.0		
	8.0		

(b) 무기질바인더와 암석 경계면의 조직변화 (B바인더) (실체현미경)

시료명	pH	강우 적용 전	강우 적용 후
C-1	4.0		
	5.6		
	7.0		
	8.0		

(c) 무기질바인더와 암석 경계면의 조직변화 (C바인더) (실체현미경)

시료명	pH	강우 적용 전	강우 적용 후
D-1	4.0		
	5.6		
	7.0		
	8.0		

(d) 무기질바인더와 암석 경계면의 조직변화 (D바인더) (실체현미경)

<그림 25> 암석시료에 부착된 무기질바인더와 암석 경계면의 조직변화 (실체현미경)

3) 함유이온성분변화

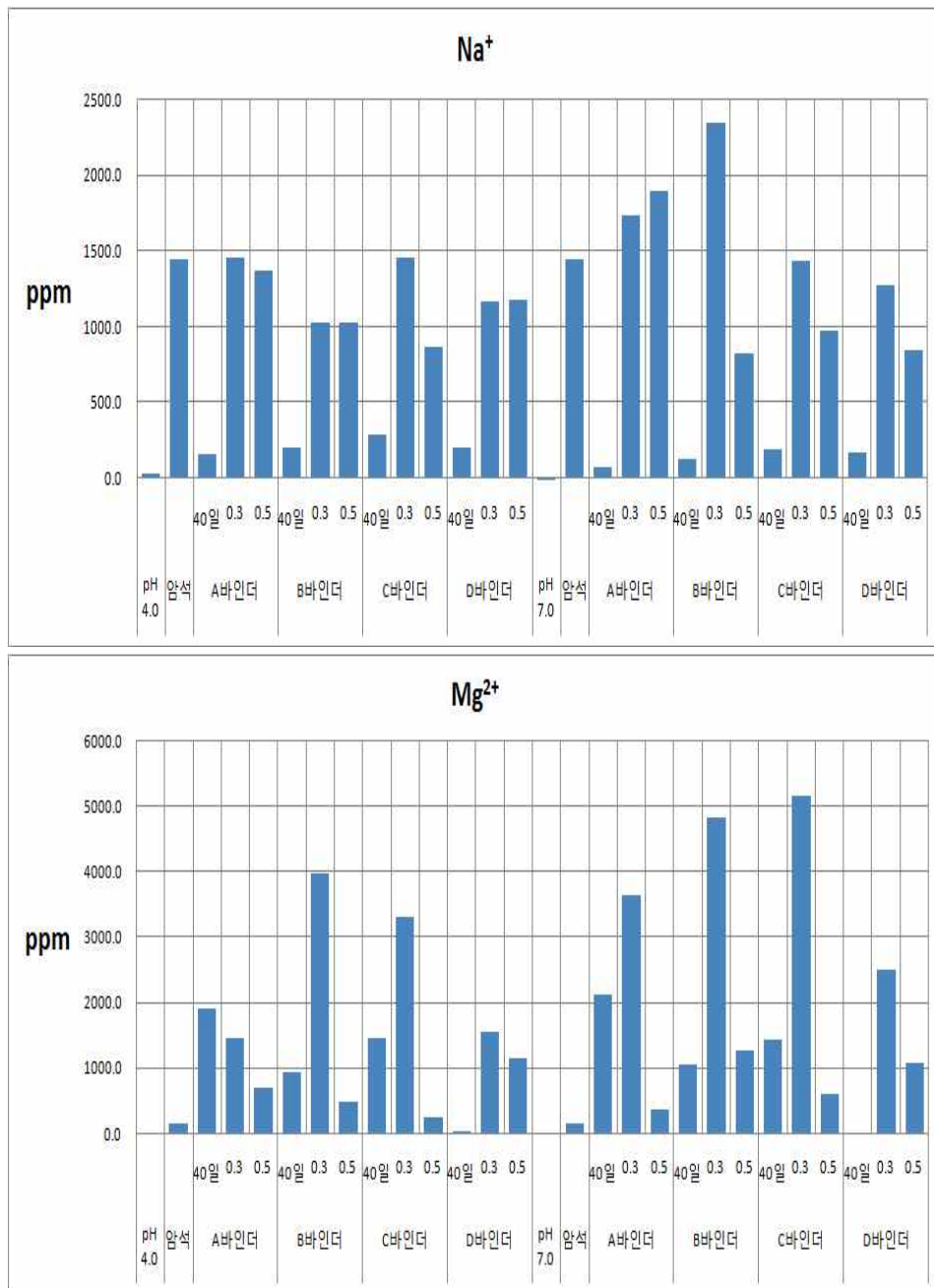
인공강우 적용으로 인한 암석시료에 부착된 무기질바인더 성분의 암석 내 침투 깊이를 알아보기 위해 암석을 일정한 깊이로(0.3cm, 05cm) 코어 링 하여 채취한 분말가루를 통해 이온성분을 측정 하였으며 그 값을<표 16>에 표시하였다.

<표 16> (a) 인공강우(pH 4.0)와 반응한 무기질바인더가 부착한 암석의 함유 이온성분변화(ppm)

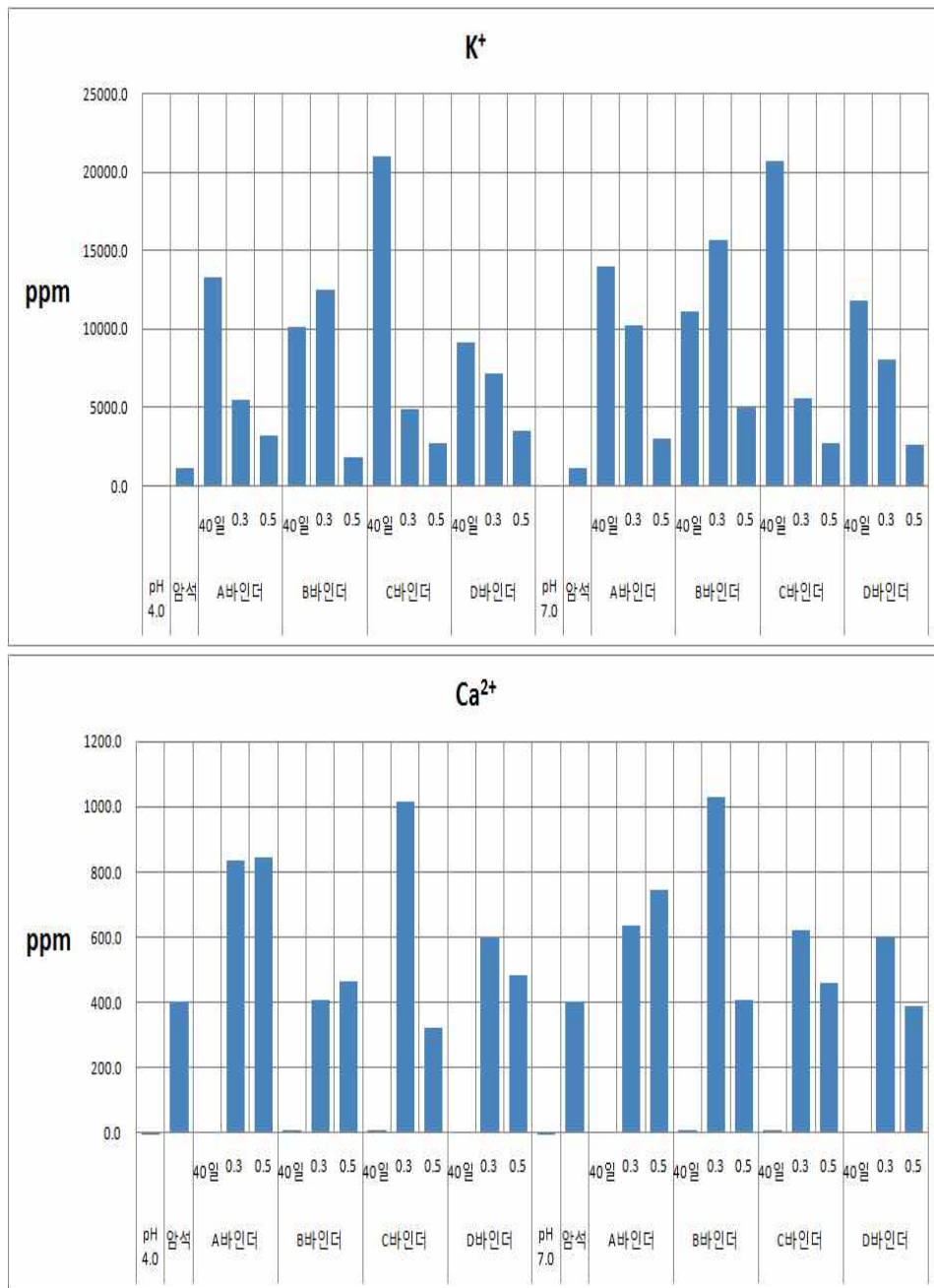
시료명		이온성분(ppm)			
		Na ⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Ca ²⁺
pH 4.0 (초기 인공강우)		33.9	-	6.1	0.4
적용 전 암석		1444.6	174.6	1046.9	405.6
A-1	40일	165.2	1919.7	13253.2	5.5
	0.3(cm)	1458.0	1473.4	5432.3	832.8
	0.5(cm)	1366.5	699.1	3173.9	842.5
B-1	40일	206.6	940.7	10140.0	9.9
	0.3(cm)	1024.6	3990.0	12482.5	407.2
	0.5(cm)	1031.3	491.6	1757.4	465.7
C-1	40일	294.4	1471.1	21059.9	8.4
	0.3(cm)	1456.0	3329.5	4841.8	1015.2
	0.5(cm)	871.4	259.7	2721.1	323.8
D-1	40일	206.0	37.0	9124.8	6.6
	0.3(cm)	1166.7	1565.8	7161.4	598.2
	0.5(cm)	1176.0	1169.1	3497.0	482.7

(b) 인공강우(pH 7.0)와 반응한 무기질바인더가 부착한 암석의 함유 이온성분변화(ppm)

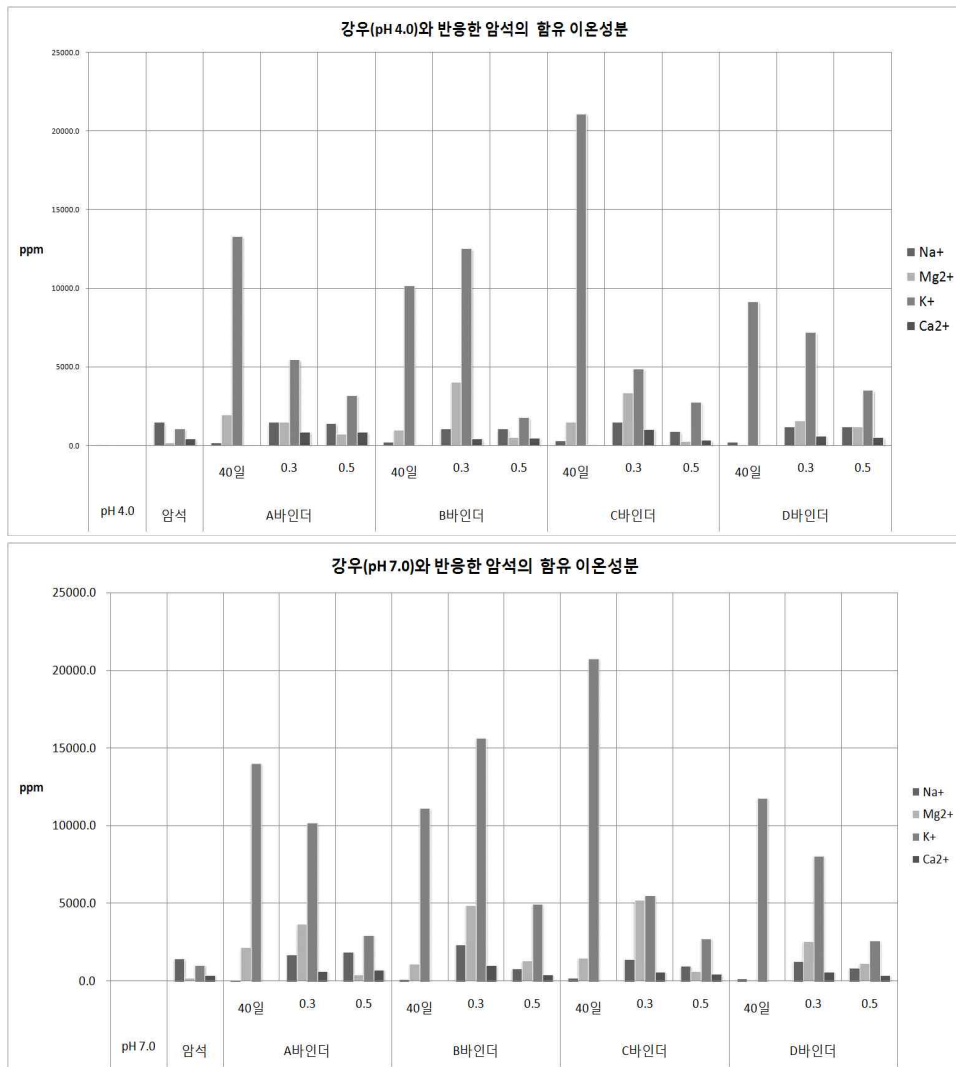
시료명		이온성분(ppm)			
		Na ⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Ca ²⁺
pH 7.0 (초기 인공강우)		1.7	-	0.7	0.2
적용 전 암석		1444.6	174.6	1046.9	405.6
A-1	40일	75.0	2131.0	13991.0	5.0
	0.3(cm)	1735.0	3651.3	10200.3	636.4
	0.5(cm)	1894.1	371.8	2973.8	745.7
B-1	40일	127.0	1072.0	11141.0	11.0
	0.3(cm)	2342.8	4838.0	15650.7	1027.9
	0.5(cm)	820.2	1274.7	4949.2	409.6
C-1	40일	196.0	1457.0	20750.0	8.0
	0.3(cm)	1434.8	5174.5	5510.9	620.6
	0.5(cm)	969.0	603.5	2726.6	457.9
D-1	40일	168.0	22.0	11771.0	6.0
	0.3(cm)	1273.2	2519.1	8070.2	603.5
	0.5(cm)	845.1	1098.7	2606.5	386.7



(a) 암석의 함유 이온성분(Na⁺, Mg²⁺)



(b) 암석의 함유 이온성분(K⁺, Ca²⁺)



(c) 강우와 반응한 암석의 깊이별 함유 이온성분(pH 4.0, 7.0)

<그림 26> 인공강우와 적용 전·후 무기질바인더를 부착한 암석의 깊이별 함유 이온성분변화

인공강우에 무기질바인더를 침수시킨 실험의 인공강우가 함유한 이온성분에서 많은 양이 검출된 Na^+ , K^+ 그리고 Mg^{2+} 이 산성비와 반응된 암석 내에서도 다량 확인되었다. 이와 같은 결과는 무기질바인더가 적용된 석조문화재가 산성비와 접촉 시 무기질바인더로부터 다량의 이온이 용해되어 암석과 반응할 수 있는 여건을 형성하게 될 것으로 판단된다.

V. 결론

본 연구에서는 새로운 문화재보존 처리제로 대두되고 있는 무기질바인더의 안정성 확인을 위해 강우의 산성도를 4단계로 제조하여 무기질바인더 시료의 강우 침수와 강우 주사의 조건을 조성 후 시료의 적용 전·후 상태를 측정하였다. 이 값을 통해 바인더 자체와 바인더의 변화로 말미암은 암석의 변화 상태를 확인하였다. 실험결과를 통하여 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1) XRD를 이용한 광물분석결과 무기질바인더가 칼슘마그네슘옥사이드, 모노칼슘인산염, 모노칼륨인산염, 석영을 함유하는 것으로 확인되었다.

화학적 성분 분석결과 A(순수)무기질바인더에서는 마그네슘(Mg), 칼륨(K), 규소(Si)와 소량의 알루미늄(Al)이 검출되었으며, B와 C무기질바인더에서는 규소(Si), 알루미늄(Al), 마그네슘(Mg), 칼륨(K)이, D무기질바인더에서는 마그네슘(Mg), 규소(Si), 칼륨(K)이 검출되었다.

2) 무게측정 결과, 무기질바인더의 인공강우 적용 전·후 모든 시료의 무게가 감소하는 것을 확인하였다. 이는 4종의 모든 무기질바인더 물질에서 강우로 인해 내부의 구성요소가 용해되어 나왔음을 의미한다. 인공강우의 산성도에 따른 무게변화는 관찰되지 않았으나 A와 D바인더가 B, C바인더에 비해 무게 감소율이 2배 이상 높은 것으로 관찰되었다. 이는 A, D바인더에서 상대적으로 구성성분의 더 많은 용해가 발생한 것으로 판단된다.

3) 초음파속도 측정에 따른 무기질바인더의 일축압축강도는 인공강우실험이 진행됨에 따라 감소하였다. 산성비의 산성도에 따른 강도변화는 크지 않고 무기질바인더 종류별로 다르게 나타났다. 인공강우 적용 전 A, D의 무기질바인더가 B, C 무기질바인더에 비해 강도가 높게 측정된 반면 인공강우 적용 후에는 B와 C 무기질바인더가 A와 B 무기질 바인더에 비해 강도 감소율이 낮은 것으로 측정되었다. B와 C 무기질바인더의 강도

감소율이 낮았으나 인공강우 적용 전에도 낮은 강도 값으로 측정된 결과를 통해 4종류의 무기질바인더 모두 보존처리제로 이용 시 보존처리제의 원기능을 충족시키지 못할 것으로 판단된다.

4) 색상측정시험을 통해 산성비와의 반응으로 인해 인공강우의 산성도와는 별개로 무기질바인더 별로 색의 변화가 관찰되었다. 인공강우에 침수한 무기질바인더 시료 A는 5.95~7.81, B는 1.11~2.39, C는 0.32~0.61, D는 4.14~6.97로 색의 차이가 측정되었다. 침수조건의 결과 C무기질바인더를 제외한 모든 시료에서 L^* 값이 1.11~6.45의 차이로 적용전과 비교하여 증가한 것으로 밝혀진 것을 확인하였다. 반대로 암석시료에 부착한 무기질바인더의 인공강우 적용결과 전체적으로 L^* 값이 감소하여 어두워진 것을 확인할 수 있었다. 특히 B무기질바인더에서 L^* 값이 4.46~5.58의 차이로 크게 감소하였는데 이는 대기중의 먼지가 흡착되어 나타난 것으로 판단된다.

인공강우 적용 전·후 암석의 색 차이 값은 0.08~0.12로 미약하며 전문가도 식별이 불가능한 정도이나, 무기질바인더 자체의 색변화는 무기질바인더 물질을 석조문화재에 적용 시 미적인 문제를 발생시킬 것이 예상된다.

5) 모세관물흡수율 결과 인공강우 처리 전에 이미 A시료 3.06~3.75 wt.%, B시료 2.64~3.17 wt.%, C시료 6.85~11.95 wt.%, D시료 1.05~1.40 wt.%의 값으로 높은 물흡수율을 지닌 것으로 나타났다. 높은 물흡수율은 산성비와 같은 수분을 무기질바인더 내부까지 이동하여, 무기질바인더 구성 성분의 용해를 야기시키는 원인으로 판단된다.

6) 표면 조직관찰을 통해 인공강우에 의해 무기질바인더 표면에 균열의 발생을 확인하였다. 석조문화재 보존처리제로 적용된 무기질바인더의 표면에 균열이 발생할 경우 수분의 유입을 도와 산성비로 인해 용해된 무기질바인더 성분과 암석과의 접촉을 촉진시켜 암석의 훼손을 일으킬 것으로 판단된다. 그리고 무기질바인더와 암석 간에 이격이 발생하는 것이 관찰되었다. 이는 암석에 무기질바인더를 적용 후 일정 시간이 지날 경우 무기질바인더가 암석표면에서 이탈될 수 있음을 추정할 수 있다.

7) 무기질바인더시료와 반응한 인공강우는 산성도와 관계없이 pH 9.0 이상의 알칼리성으로 변화였다. 탈이온수인 pH 7.0과 반응한 후에도 알칼리성으로 변화함을 통해 무기질바인더가 산성비와 반응하여 용해할 수 있는 성분이 풍부하며, 무기질바인더 물질의 큰 공극율로 인해 산성비가 닿을 수 있는 표면면적이 넓어 훼손도가 더 증가할 것으로 판단된다.

8) 무기질바인더와 반응한 인공강우의 분석결과 Na^+ , K^+ 그리고 Mg^{2+} 이 높은 수치로 측정되었다. 그중 Mg^{2+} 은 제작된 인공강우의 이온분석에서 측정되지 않음에도 무기질바인더와 반응 후 높은 값이 검출되었으며, K^+ 도 제작된 인공강우에서는 낮게 검출되었으나 무기질바인더와의 반응 결과 높은 값이 검출되었다. 이 두 이온은 인공강우와 반응한 암석시료의 0.3cm, 0.5cm의 깊이에서도 월등히 증가하였다. 이 결과, 무기질바인더는 Na^+ , K^+ 그리고 Mg^{2+} 성분이 많이 함유되어 있으며 산성비의 영향으로 용해되어 암석내부까지 침투하여 훼손을 일으킬 것으로 판단된다. K^+ 과 Mg^{2+} 이온의 검출은 무기질바인더가 NO_3^- , SO_4^{2-} 와 같은 음이온의 중요한 기원이 되는 산성비와 반응하여 접촉하여 $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 KNO_3 와 같은 용해도가 높은 염을 형성할 수 있음을 의미한다. 건습의 반복작용으로 이러한 염들은 무기질 바인더에 발생한 균열을 통해 암석부위에 쉽게 이동하여 암석 내부로 침투하게 되며 결정화와 같은 작용으로 물리적인 일으켜 통해 암석에 훼손을 유발할 것이다.

본 연구에서 총 40일 간의 실험기간동안 인공강우 적용에 따른 모든 무기질바인더에서 많은 색변화, 균열 그리고 이온 용출이 이루어졌다. 그중 A, D 무기질바인더가 B, C 무기질바인더에 비해 강도, 색변화, 무게변화에서 높은 수치로 손상됨을 관찰하였다. 그러나 수용성 이온성분의 과도한 검출, 균열의 발생 등으로 볼 때 이번 연구에 대상이 된 4가지 무기질바인더 모두 석조문화재 보존처리제로 적용하기에 안정적이지 못한 것으로 판단된다.

참고 문헌

【학술지】

- 김사덕 외, 「대리석 문화재에 대한 산성비의 영향」, 『한국문화재보존과학회 보존과학회지』, vol. 9, 1998.
- 김성배 외, 「무기계 천연광물을 사용한 모르타르의 특수계수 특성」, 『한국 콘크리트학회 봄학술 발표회 논문집(II)』, 2005.
- 김준호, 「대기산성강하물: 한국과 세계의 산성비 실태」, 『한국생태학회지』 vol. 28, no. 3, 2005.
- 도진영, 「산성비가 석조문화재 보수물질로 사용된 시멘트물탈의 손상에 미치는 영향」, 『한국문화재보존과학회 학술대회 발표논문집』, vol. 29, 2009.
- 박경식, 「분황사모전석탑에 대한 고찰, 분황사의 재조명」, 『신라문화제학술발표회논문집』, vol. 20, 1999.
- 박영목, 「산성비에 의한 암반의 풍화특성」, 『대한토목학회 정기 학술대회자료』, 2007.
- 서만철, 「석조문화재의 비파괴 진단」, 『한국비파괴검사학회 추계학술발표회 논문집』, 2001.
- 서만철, 「탄성과속도를 이용한 암종구분 및 지반정수 산출」, 『대한지질공학회 학술연구보고서』, 2000.
- 손병현 외, 「대기오염에 의한 경주권역 석조문화재 훼손현황조사」, 『대한환경공학회 춘계학술발표회 논문집(2)』, 2002.
- 이현영, 「한국 산성비의 지리적 분포」, 『대한지리학회지』, vol. 33, no. 4, 1998.
- 정혁상 외, 「화강풍화토와 무기질 결합재를 활용한 친환경 흙포장 재료」, 『한국지반환경공학회 논문집』, vol. 10, no. 4, 2009.
- 천병식 외, 「화강풍화토와 무기질 결합재를 활용한 친환경 흙포장 재료」, 『한국지반환경공학회 학술발표회논문집』, vol. 9, no. 7, 2008.
- 태순호 외, 「물-시멘트비 및 염화물이 고온에 노출된 콘크리트의 압축강도에 미치는 영향」, 『한국안전학회지』, vol. 14, no. 1 1999.
- 황용범 외, 「조적조 백화현상의 발생요인에 관한 연구」, 『대한건축학회 학술발표대회 논문집-구조계』, vol. 10, no. 2, 1990.
- 황혜주 외, 「황토결합재의 기초물성에 관한 실험적 연구」, 『대한건축학회 논문집-구조계』, vol. 24, no.1, 2008.

【학위논문】

- 김다람, 『탈크 함량에 따른 석조문화재 보존적용용 에폭시수지(L-30)의 내구성 연구』, 경주대학교, 2008.
- 이상진, 『팽윤성 점토광물을 함유하는 석조문화재의 강화메커니즘 연구』, 경주대학교, 2009.

【단행본】

- 박홍채, 「내화물공학개론」, 두양사 2008.
- Winkler E.M., 「Stone in Architecture, 3ed」, Springer-Verlag, Germany, 1994.

【보고서】

- 국립문화재연구소, 「감은사지삼층석탑(서탑) 강화제적용제 선정 및 신석제작용 석재연구」, 2006.
- 국립문화재연구소, 「석조문화재 산성비에 따른 손상예측기술개발(경주지역)」, 2009.
- 국립환경연구원, 「대기오염과 산성비가 물질에 미치는 영향조사분야Ⅲ」, 1993.
- 도진영, 「석조문화재 산성비에 따른 손상예측기술개발(경주지역)」, 국립문화재연구소, 2009.
- 박준우, 「산성비 및 대기오염의 환경영향 평가(2)」, 상명대학교 경제정책연구, vol. 1, 1995.
- 이동수, 「황사의 무기성분특성. 황사피해 최소화를 위한 대응대책 세미나 자료집」, 국립환경연구원 시민환경연구소, 2002.

【규격】

- KS A 0067, 「L, A, B 표색계 및, L, U, V 표색계에 의한 물체색의 표시 방법」, 2006, 개정.
- ISCC NBS시스템-미국 국가 표준국의 계통색 이름체계, 1955, 공표.

【기타】

- 거창화강석 연구센터 자료참고-<http://www.granite.re.kr>.
- 국가통계포털-<http://kosis.kr/>.
- 친환경 소재 무기질바인더 N-POWER의 자료-<http://cafe.naver.com/mineral바인더.cafe>.
- (주)한승이앤아이 자료참고-<http://hseni.co.kr/>.
- 과학기술용어대사전편집위원회, 「McG적용전-Hill Dictionary of scientific and technical terms,Fifth ed」, 『일간공업신문사』.

A study on stability of inorganic binder
as conservation material for stone monuments
- focused on the stability against acid rain-

Kim, Dae-Sik

Department of Cultural Properties
The Graduate School
Gyeongju University

(Supervised by Professor Do, Jinyoung)

(Abstract)

Most of stone monuments are located in out-door and need conservation process to maintain their original status against damages by natural conditions. A lot of sorts of conservation materials are currently applied according to damage types of the stone monuments while cement mortar and lime were used for conservation works generally restricted to binding and filling in the past.

Many factors influencing the deterioration on the stone monuments, environmental pollutions due to industrialization are dominant these days, among them, acid rain has been reported as one of the most critical variables which take effect. Treated conservation materials as well as rocks making up the stone monument are affected by those degradation factors, which shows damages such as efflorescence formation, exfoliation in their constituting rocks.

Problems were found in cement mortar applied as conservation materials for stone construction earlier in architecture industry and studies have been performed to replace it reporting better stability of inorganic binder. Stone monuments conservation, with similar problems as those in architecture takes into consideration the application of the new materials, however, due to its distinct characteristics of cultural properties management, researches should be performed in advance on various environmental conditions surrounding the monuments and their constituting rocks to secure stability

of conservation process agents.

Degradation of inorganic binder by natural environment and its influences on rocks were analysed and practically demonstrated on stone samples in this study to ascertain the stability of inorganic binder expected to be applied as conservation materials for stone monuments. A species of pure inorganic binder(A) and 3 species of inorganic binder(B, C, D) which contain additives on the basis of species A were selected as test samples. Specimens were applied in *Geochang granite* and their influences on rocks were analysed. The stability of inorganic binder against rainfall was regarded as the most important factor among many damaging causes considering that stone monuments are located in the out-door. Artificial rain with pH 4.0 and 5.6, respectively were manufactured on the basis of the acidity of domestic rainfall whose average acidity ranged from pH 4.6 to 5.5 during 1998 to 2008. The artificial rain was applied in the inorganic binder and changes in their properties and rocks according to them were analysed. Alkaline rain with pH 8.0 and deionized water with pH 7.0 were prepared as control group. Inorganic binder was immersed in the artificial rain. Artificial rain was injected for 40 days on another inorganic binder attached on rock specimens.

Mg, K, Si, and infinitesimal Al were detected in specimen A, Si, Al, Mg, and K were detected in B, C, and Mg, Si, and K were in D, respectively by chemical analyses. XRD results showed that all the inorganic binder contained calcium-magnesium oxide, monocalcium phosphate, monokalium phosphate, and quartz.

Changes in weights were not definite according to the change in acidity of artificial rain while weight losses in inorganic binder A and D were more than 2 times of those in B and C.

Uniaxial compressive strength by ultrasonic propagation velocity showed that the difference according to rain acidity were negligible but significant according to specimen of inorganic binder. The compressive strengths of specimen A and B were larger than those of B and C before artificial rain application but its decrease rate were larger in A and D than B and C.

Change in color did not show significant correlation with the acidity of artificial rain but did according to specimen of inorganic binder. Their differences were A, D, C, and

B in order of quantity. In this regard, inorganic binder was expected to make aesthetic problem in stone monuments by changing their color due to rainfall.

Water absorption rate before and after the artificial rain application were D, A, B, and C in order of degree. The rate of inorganic binder before the artificial rain application was high with 1.05 to 11.95 wt.%. Such high absorption was considered that it forced rain to move deep into inorganic binder and made the components of inorganic binder dissolve.

Cracks were found in all the binder specimens due to the artificial rain making microgaps between binder and rocks. The crack in the binder was found enhancing the inflow of water into rocks at the site of binder application.

Acidities of the artificial rain of pH 4.0, 5.6, 7.0, and 8.0, respectively were changed to alkaline over pH 9.0. Ion concentrations in the artificial rain changed after their reaction with the inorganic binder and Na^+ , Mg^{2+} , and K^+ significantly increased, dissolved from the binder. The high concentration of ions detected showed that the binder reacted with rainfall and formed salts with high solubility such as $\text{MgSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, KNO_3 . Repeated dryness and wetness was considered to make the salt move into rocks along the crack in the binder and to have the rocks damaged by exerting physical pressure such as crystallization.

In conclusion, the degree of damage of the inorganic binder was lower in B and C than in A and D, however, all the 4 inorganic binder specimens were not thought stable as conservation materials for stone monuments taking into consideration excessive water soluble ions in them and cracks they made.