에틸 실리케이트계 강화제의 세일계 석재 강화특성 비교·연구

이상진·하준경*·도진영

경주대학교 문화재학과

*경주대학교 문화재학부 문화재보존과학 전공**

A Study for Shale Consolidation of Ethyl Silicate

Sang-Jin Lee, Jun-kyung Ha* and Jin-Young Do

Dept. of Cultural Heritage, Gyungju University,

Division of Cultural Heritage, Gyungju University*

Ⅰ. 서 론

석재 보존처리 분야에서 에틸실리케이트계 강화제는 약해진 암석을 강화시키는데 일반적으로 사용되고 있다. 에틸 실리케이트는 silicic acid와 알코올의 반응에 의해 제조되는데 알코올은 silicic acid가 암석내부로 스며들어갈 수 있게 하며, 암석내부로 들어간 후에는 silicic acid가 다시 무정형의 silica-gel로 변환하는데, 이때 알코올은 공기 중의 수분과 반응하여 에탄올의 형태로 증발한다. 이와 같은 과정은 sol-gel 반응으로서 강화처리 후 시간의 경과에 따라 지속적으로 진행이 되며 최종적으로는 silica-gel이 3차원적인 망목상 구조를 형성하여 암석입자를 coating 하게 된다고 알려져 있다. 이와 같은 에틸실리케이트계 강화제는 실리케이트의 함량과 특성에 따라 여러 종류가 있으며, 그로 인해 암석에 적용하였을 때의 강화 효과에도 차이를 나타낼 수 있다. 그러나 보존처리 현장에서는 풍화된 암석의 재질과 구조, 그리고 풍화정도에 따른 비교 연구가 없이 석재 강화에 사용되고 있으며, 특히 에틸실리케이트의 종류에 따른 암석의 적용 효과에 대한 기본 데이터가 없으므로 이에 대한 연구가 필요한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 에틸실리케이트계 강화제들 중 실리카의 함량, 겔형성율, 점도, 그리고 밀도 등의 물리적 특성이 각각 다른 9종의 에틸 실리케이트계 강화제를 선택하여 풍화된 암석에 적용하여 각각의 강화제에 의한 강화 효과를 비교하고자 한다. 이를 위하여 층리가 발달되고 암석 내부와 표면에서 분말상·입자상분해가 진

행되는 점토성 광물을 함유한 세일계 암석을 실험 시료로 선택하였으며, 동종의 암석 시료에 각각의 강화제를 적용한 후, 강화처리 전과 후의 물리적 특성과 미세구조 변화를 조사하여 강화효과를 비교하였다.

Ⅱ. 연구 및 방법

Ⅱ-1. 재료

에틸실리케이트 함량과 겔형성율을 고려해, 암석 시료에 적용한 강화제는 총 9종으로 풍화된 암석의 강화처리에 사용되고 있는 Remmers, Kulba, 그리고 Wacker사의 강화제를 선택하여 강화효과를 비교하였다. 이들 강화제의 특성은 표-1과 같다. 또한 강화처리 실험을 위한 암석 시료로서 점토성 광물을 함유하고, 풍화가 진행된 세일계 석재를 선택하였다.

Table 1 Properties of Ethyl silicate consolidants.

Sample ID	Ethyl silicates	silicate contents(%)	gelation rate(%)	density (g/cm^3)	viscosity (mPas)	color
A	Unil Sandsteinfestiger H	75	30-34	0.876	1.6	none
B	Funcosil Steinfestiger 300	99	30	1.0	1.2	none
C	Unil Sandsteinfestiger OH 100	100	40-46	0.99	1.6	none
D	Unil Sandsteinfestiger OH	75	-	0.946	1.6	none
E	Funcosil Steinfestiger 100	20	10	0.79	1.1	yellowish
F	Unil Sandsteinfestiger OH 1:1	37	15-17	0.867	1.6	none
G	Funcosil Stone Strengthener OH	75	30	0.94 - 0.97	1.2	yellowish
H	Funcosil KSE 300 E	40	30	0.902	1.1	yellowish
I	Silres BS OH 100	100	-	0.997	1.6	yellowish

Ⅱ-2. 실험 방법

암석 시편의 강화처리 전 모세관물흡수율, 공극율, 밀도, 및 총물흡수율 등의 물성을 조사였으며, 이 후 각 시편을 9종의 강화제에 각각 8시간 동안 함침시킨 후, 상온에서 3주 동안 반응시켰다. 강화처리 후 암석 시료에 대하여 공극율 및 총물흡수율, 모세관물흡수율, 색도, 그리고 미세구조를 조사하여 강화효과를 확인하였다. 일반적으로 점토성 광물, 특히 스멕타이트계를 함유하는 암석의 경우 수분 흡착에 의해 광물

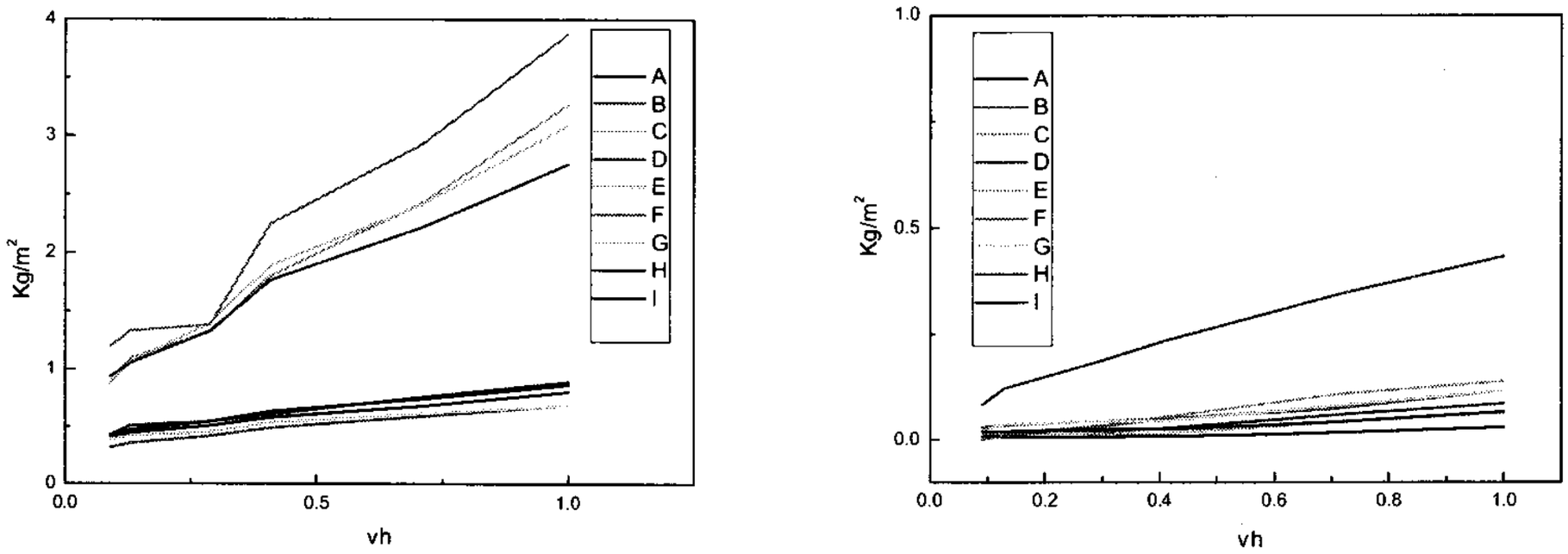
결정 구조내의 층간거리가 팽창하는 팽윤성을 나타내므로 국부적으로 부피가 증가하여 crack이 형성되는 결과를 야기한다. 따라서 에틸실리케이트계 강화제의 경우 점도가 물과 유사하여 암석의 결정 구조내로 침투할 수 있기 때문에 점토성 광물을 함유하는 암석에 대하여 강화제를 적용할 경우에도 결정 구조내의 층간거리가 팽창되는지를 확인할 필요가 있다. 강화제의 적용으로 팽윤성을 나타낼 경우 강화처리 효과에 비하여 오히려 점토성 광물의 층간구조 팽창에 의한 손상을 야기할 수 있으므로 본 연구에서는 XRD 분석을 통해 강화처리 전과 후의 점토질 광물의 층간 거리 변화(d_{001} 값)를 조사하였다.

Ⅲ. 실험 결과

각각의 강화제를 적용하여 강화처리 한 암석 시료의 모세관물흡수율 변화는 최소 약 70%에서 최대 약 97%까지의 감소율을 나타내었으며, 그 결과는 표 2와 같다. 또한 아래의 그림 1에서와 같이 강화처리 후에는 시간에 대한 수분 증가량이 현저하게 감소되었다.

Table 2 Capillary water absorption coefficient(ω, $kg/m^2t^{\frac{1}{2}}$) of the stone sample

Sample ID	before	after
A	0.42	0.03
B	0.39	0.09
C	2.56	0.15
D	0.48	0.09
E	2.37	0.06
F	2.99	0.12
G	0.33	0.1
H	2	0.38
I	0.47	0.05



(a) (b)

Fig. 1. Capillary water absorption of the stone sample.
(a) before consolidation, (b) after consolidation.

강화처리 전·후 공극율(vol%)을 강화제별로 비교한 결과, 최소 약 36%에서 최대 약 63%까지의 공극의 감소율을 나타내었으며, 그 결과는 표 3에 나타내었다.

Table 3 강화처리 전/후 공극율 변화.

시 료	강화처리 전 공극율 (vol%)	강화처리 후 공극율 (vol%)
A	3.03	1.1
B	3.78	1.65
C	9.61	4.14
D	2.56	1.57
E	10.46	6.16
F	10.69	6.77
G	3.15	1.17
H	9.2	5.1
I	3.3	1.66

이는 표 1에서 확인할 수 있는 강화제별 실리카의 함량이 75% 이상인 강화제(A, B, C, G, I)에서 약 50%이상의 감소율을 보였으며, 상대적으로 실리카 함량이 적은 강화제(E, F, H)에서는 약 50%이하의 감소율을 나타내었다. 이와 같은 결과와는 다르게 D 강화제의 경우에는 실리카의 함량이 75%임에도 불구하고 공극율의 감소효과는 39% 정도로 매우 낮은 값을 나타내었다.

점토성 광물의 팽윤 효과를 조사한 결과를 그림 2에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 이 결과에서는 9종의 강화제 중에서 B, E, F, G, 그리고 H의 경우에 d_{001}의 값이 변화되었다.

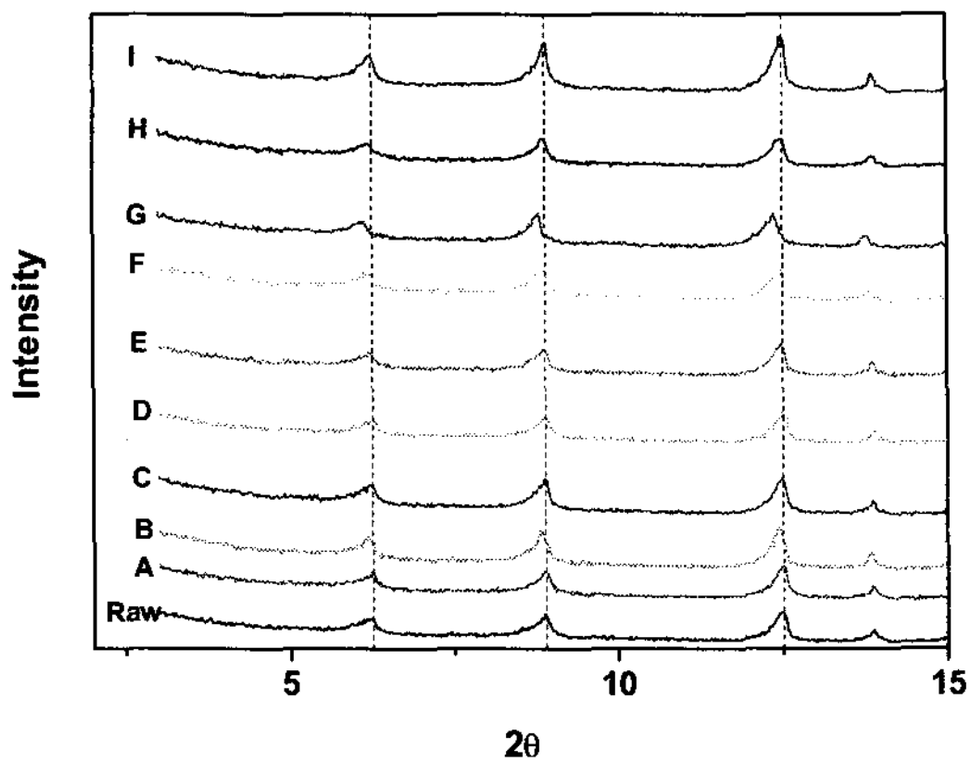


Fig. 2. The d_{001} variation of the stone samples.

Ⅳ. 결론

에틸 실리케이트계 강화제의 종류에 따른 암석의 강화 효과를 비교하기 위하여 셰일계 암석에 적용하여 특성 변화를 조사하였다. 그 결과 모든 강화제에서 공극율과 모세관물흡수율이 감소되었는데, 에틸실리케이트계 강화제가 암석 시료 내에서 겔을 형성하여 silica-gel이 3차원적인 망목상 구조를 형성함으로써 암석입자를 효과적으로 coating 하였기 때문인 것으로 생각된다. 특히 9종의 강화제 중 실리카의 함량이 상대적으로 높은 강화제(A, B, C, G, 그리고 I)가 공극율의 감소효과가 큰 것으로 나타났는데, 이와 같은 결과는 실리카의 함량이 많을수록 암석 시료의 기공내에서 겔의 형성이 잘되기 때문인 것으로 판단된다. 점토성 광물의 팽윤성에 대한 XRD 분석 결과 9종의 강화제 중에서 A, C, D, 그리고 I의 경우에는 d_{001}의 값이 변화되지 않았는데, 이것은 셰일계 암석내에서 실리카 겔이 안정적으로 형성되어 점토성광물의 층간 구조에 영향을 미치지 않기 때문이다. 이와 같은 결과를 바탕으로 점토성 광물이 많이 포함되어 있는 셰일계 암석의 경우에는 에틸실리케이트계 강화제로서 A, C, 그리고 I가 효과적인 것으로 판단된다. 따라서 셰일계 암석의 경우 암석의 부위별 혹은 풍화정도와 물리적 특성(모세관 및 총 물흡수율, 공극율 등)을 고려해 A, C, 그리고 I 와 같은 에틸실리케이트 강화제들을 적용하는 것이 강화목적에 가장 적합한 효과를 발현할 수 있을 것으로 생각된다.