

# TiO<sub>2</sub>가 담지된 화강암의 인공풍화에 미치는 수분의 동결-융해의 평가와 물리적 성질

손병현<sup>†</sup> · 정종현\* · 김현규\*\* · 정영현\*\*\* · 조기철\*\*\* · 오광중\*\*\*

한서대학교 환경공학과 · \*서라벌대학 환경관리과 · \*\*한국기초과학지원연구원 부산센터 · \*\*\*부산대학교 환경공학과

(2005년 12월 15일 접수, 2006년 2월 7일 채택)

## Characterization of Freezing-Thawing on the Artificial Weathering of TiO<sub>2</sub> Loaded Granite and Their Physical Property

Byung-Hyun Shon<sup>†</sup> · Jong-Hyeon, Jung\* · Hyun-Gyu Kim\*\*  
Young-Hean Choung\*\*\* · Ki-Chul Cho\*\*\* · Kwang-Joong Oh\*\*\*

Department of Environmental Engineering, Hanseo University · \*Division of Biotechnology & Health, Serobal College  
\*\*Busan Center, Korea Basic Science Institute · \*\*\*Department of Environmental Engineering, Busan National University

**ABSTRACT** : An experimental study was conducted to evaluate the effect of freezing-thawing and air pollutants on the weathering of TiO<sub>2</sub> loaded granite. And the granite was coated with TiO<sub>2</sub> catalyst and tested. After freezing-thawing and air pollutants experiments, the mineral compositions of the granite surface were lower than that of the fresh granite. Density of the weathered granite was steadily decreased from 2.60 g/cm<sup>3</sup> to 2.55~2.56 g/cm<sup>3</sup>, but absorption ratio and porosity were slightly increased. From these results, it was expected that granite could be weathered by freezing-thawing and air pollutants. In the case of TiO<sub>2</sub> was coated to the granite, the compressive strength and absorption ratio were slightly enhanced compared to the TiO<sub>2</sub> non-coated granite. Therefore, the TiO<sub>2</sub> coating method tested in this study considered to be a viable method to assist in the conservation of granite from environmental contaminants.

**Key Words** : Absorption Ratio, Compressive Strength, Granite, Stone Cultural Properties, TiO<sub>2</sub>

**요약** : 화강암의 인공풍화에 미치는 수분의 동결-융해와 대기오염물질의 영향을 파악하기 위해 실험적 연구를 수행하였으며 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 화강암에 코팅하여 TiO<sub>2</sub> 코팅이 화강암의 풍화방지에 어느 정도 효과적인지 살펴보았다. 인공풍화 실험후 화강암 표면의 광물 조성의 변화를 확인할 수 있었다. 인공풍화시킨 화강암의 밀도는 2.60 g/cm<sup>3</sup>에서 2.55~2.56 g/cm<sup>3</sup>로 감소하였으며 흡수율과 밀도는 약간 증가하여 동결-융해가 화강암의 풍화에 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. TiO<sub>2</sub> 광촉매를 화강암에 코팅한 경우 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 코팅하지 않은 경우보다 동결-융해와 대기오염물질에 의한 화강암의 물리적 특성 변화(수분 흡수율과 압축강도)가 적어 화강암의 풍화방지에 효과적임을 알 수 있었다.

**주제어** : 흡수율, 압축강도, 화강암, 석조문화재, TiO<sub>2</sub>

### 1. 서론

국내의 석조문화재는 주로 석탑, 석불, 부도, 비석, 당간 지주 등으로 구성되어 있으며, 삼국시대 이래로 조선말까지 축조된 것으로서 대부분 실외에 설치되어 있어 자연적인 풍화현상으로 원래의 모습과 형태가 크게 훼손되어지고 있다. 석조문화재는 시간이 경과함에 따라 여러 가지 환경적 요인에 따라 훼손된다. 주요한 원인은 비, 바람, 빗물, 지하습기, 지하수, 해수의 염분, 기온변화, 수분의 동결-융해, 생물식식, 그리고 환경오염물질 등이며, 이들 요인 중에서 한가지 현상이 영향을 미치는 것이 아니라 이들이 동시에 복합적으로 영향을 미친다.

지금까지 암석의 풍화에 과학적인 방법을 동원한 대부분의 연구는 일정기간 동안 i)인위적으로 제조한 산성수에 암석 침수실험,<sup>1)</sup> ii)동결-융해 반복 실험,<sup>2)</sup> iii)염분의 결정화 실험,<sup>3)</sup> iv)유해가스(이산화황과 이산화질소)에 문화재 노출 실험<sup>4)</sup> 등을 거친 후 암석의 물리적 특성을 분석하여 이들 각각의 단일 실험인자가 미치는 영향을 분석한 것들이 대부분이다. 그러나 지금까지의 연구에서 알 수 있듯이, 실제의 자연환경에서는 암석의 훼손에 영향을 미치는 수많은 인자들이 개별적으로 작용을 하는 것이 아니라 복합적으로 영향을 미치므로 종합적인 영향을 동시에 파악해야 한다.

수분의 동결과 융해는 온도변화에 의해 일어나기 때문에 이 과정에는 온도의 영향이 필연적으로 동반된다. 본 연구에서는 석조물의 풍화에 큰 영향을 미치는 것으로 평가되고 있는 수분의 영향을 파악하기 위해 대부분의 석조문화재는 주로 화강암으로 이루어져 있으므로, 화강암을 이용하여 황산화물,

<sup>†</sup> Corresponding author  
E-mail: bhshon@hanseo.ac.kr  
Tel: 041-660-1368

Fax: 041-660-1368

질소산화물 등의 오염물질을 연속적으로 주입하면서 동시에 동결-융해 인공풍화(artificial weathering) 실험을 하며, 이들의 복합 영향을 실험적으로 살펴보고자 한다.

이를 위해 화강암을 이용하여 유해가스가 존재하는 상황에서 동결-융해 실험을 반복한 후에 i) 화강암 표면 구성광물의 변화, ii) 화강암의 물리적 특성 등을 분석하여 수분의 동결-융해와 유해가스가 화강암에 미치는 영향을 간접적으로 고찰해보았다. TiO<sub>2</sub> 광촉매는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>보다 산화력이 우수하고 유기화합물질을 잘 분해하는 능력을 가지고 있으므로,<sup>5,6)</sup> 신축아파트의 건축물에서 발생하는 새집증후군과 관련된 휘발성유기화합물질 및 대기오염물질을 효과적으로 처리하기 위해 사용하고 있다. 만약 산성성분에 강하고, 대기오염물질에 대하여 분해 능력을 가진 TiO<sub>2</sub> 광촉매가 석조물에 담지 되어지면, 석조물의 오염을 방지할 뿐만 아니라 자동적으로 세척하는 기능(self-cleaning)을 가질 것으로 판단된다. 장기적으로는 석조물의 보존이 연구의 최종 목적이므로 보존방법의 일환으로 sol-gel법을 이용하여 제조한 TiO<sub>2</sub> 코팅 sol을 화강암에 코팅하여 석조물의 보존에 어느 정도 효과적 인지도 살펴보고자 한다.

## 2. 연구 방법

동결-융해 인공풍화 실험의 목표는 짧은 시간 내에 풍화과정을 파악하는 것이다. 그러므로 경주지역의 10년간 기상자료에서 얻은 최저 온도(-13.4℃), 최고 온도(35.2℃) 및 상대습도(75.9%)를 기준으로 좀 더 가혹한 조건(-15℃, 35℃, 상대습도 90%)에서 실험을 수행하였다. 또한 이산화황(SO<sub>2</sub>)과 이산화질소(NO<sub>2</sub>)의 농도 또한 최근 8년간의 연평균농도(SO<sub>2</sub> 9 ppb, NO<sub>2</sub> 20 ppb)보다 더 가혹한 조건(SO<sub>2</sub> 10 ppm, NO<sub>2</sub> 10 ppm)에서 실험을 수행하였다. 본 연구의 동결-융해 실험은 항온항습기(JEIO TECH, 150AT/PM)를 사용한 자동제어방식을 사용하였고, 실험조건은 온도범위 -15℃ ~ 35℃로 설정하였으며 35℃에서 시작하여 1시간 동안 -15℃까지 냉각한 다음 5시간 유지하고 다시 1시간 동안 -15℃에서 35℃까지 승온하여 5시간을 유지하는 것을 동결-융해 1 cycle로 설정하였으며, 수분의 공급방식은 포화상대습도의 유지에 의한 응결현상 유도 방식을 사용하였다. 위에서 설명한 실험조건은 Fig. 1과 같이 1 cycle/12 hr 주기로 동결-융해 실험을 수행하여 하루에 2 cycle이 진행되도록 연속 실험을 수행하였다. 또한 유해가스의 영향을 동시에 파악하기 위해 항온항습기 내부로 MFC(Mass Flow Controller, Model 5850E, BROOKS instrument inc., England)를 이용하여 유해가스를 500 mL/min

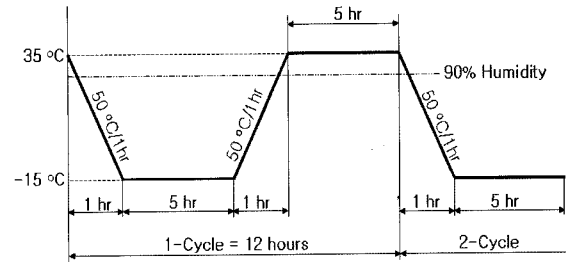


Fig. 1. Forced weathering cycle for freezing-thawing.

(SO<sub>2</sub> 10 ppm, NO<sub>2</sub> 10 ppm, CO<sub>2</sub> 1%, air balance)로 정량 주입하였다.

본 연구에서는 화강암을 이용하여 인위적으로 대기오염물질의 존재하에 동결-융해 실험을 수행한 후 반복 cycle 횟수에 따른 실험재료의 물리, 화학적 특성을 분석하였다. 실험시료는 경주에 위치한 석재회사에 의뢰하여 경주산을 채취하였으며, 국제암반공학회(ISRM)<sup>7)</sup>에서 제안한 6단계의 기준 중에서 F(Fresh)등급의 화강암 석재를 선택하였다. 본 실험에 사용한 시료와 경주남산의 풍화된 알카리 화강암의 화학성분 및 물리적 특성은 Table 1과 같다. Table 1에서 볼 수 있듯이, 본 실험에 사용한 신선한 화강암은 경주 남산의 풍화된 화강암<sup>8)</sup>보다 SiO<sub>2</sub>의 함량은 낮게 나타났으며 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, 그리고 Na<sub>2</sub>O의 함량은 풍화된 화강암에 비해 높게 나타났다. 시료의 형태는 실험의 특성과 물성분석에 맞게 코어 형태(φ6 cm × 12 cm, φ6 cm × 8 cm)와 정육면체형태(5 cm × 5 cm × 5 cm, 3 cm × 3 cm × 3 cm)를 제작하였으며 물리적 특성분석에 사용된 시료수는 각 분석 항목당 3개를 사용하여 평균값을 사용하였다. 또한 실험 전·후의 암석시료와 용액시료의 화학분석은 기초과학지원연구원 부산분원과 한서대학교 기술혁신센터에 의뢰하여 유도결합 플라즈마 방출분광기(ICP, model : ICP-IRIS, Thermo Jerrell Ash사)와 유도결합 플라즈마 질량분석기(ICP-MS, model : MLAN 6100, PERKIN ELMER사), 원자흡수분광기(AA, model : AA SCAN 1 and Smith-Hieftic 4000, Thermo Jerrell Ash사), 주사전자현미경(SEM-EDX, model : JSM-5600), X-선 회절분석기(XRD, model : D/MAX 2200+ULTIMA)를 이용하여 정량분석 하였다. 또한 암석시료의 물리적 특성을 분석하고자 밀도, 흡수율 및 압축강도를 측정하였으며, 모든 실험은 한국공업규격 KS-F 2518, 2519(석재의 물리적 시험법)에 준하여 실시하였다.

또한 석조문화재의 보존에 광촉매 코팅이 어느 정도 영향을 미치는지를 규명해 보고자 TiO<sub>2</sub> sol을 제조하여 실험하였는데 그 제조 방법과 순서는 다음과 같다. 적정 몰비로 tita-

Table 1. Chemical compositions and physical properties of granite(wt.%)

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Porosity (%)	Absorption (%)
Fresh granite (This study)	66.20	18.66	1.57	0.65	0.84	8.23	2.75	2.60	0.49	0.39
Weathered Gyeongju granite <sup>8)</sup>	76.43 ~ 78.27	11.44 ~ 12.51	0.72 ~ 2.10	0.17 ~ 0.43	0.03 ~ 0.33	3.64 ~ 4.11	4.08 ~ 4.47	2.50 ~ 2.56	2.61 ~ 4.95	1.03 ~ 1.99

nium isopropoxide 및 titanium butoxide를 이소프로필알코올에 분산하여 초음파로 20분간 처리한 후에 5시간 동안 교반기로 혼합한 후,<sup>9)</sup> 각각의 유리 용기 속에 있는 titanium isopropoxide 및 titanium butoxide에 H<sub>2</sub>O, HNO<sub>3</sub>, IPA가 혼합된 용액을 첨가한 후에 24시간 동안 최적의 조건(반응 처리 조건, 반응시간, 열처리조건)에서 반응하여 TiO<sub>2</sub> sol을 완성하였다. 제조된 TiO<sub>2</sub> sol은 spin coater를 이용하여 원하는 시료에 코팅하였으며, 코팅 상태는 SEM, UV-Vis spectrophotometer를 이용하여 평가하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. TiO<sub>2</sub> 코팅 졸 제조 및 성능

Fig. 2는 TiO<sub>2</sub> 광촉매가 담지되지 않은 화장암(A)과 TiO<sub>2</sub> 광촉매 담지된 화장암(B)을 나타낸 것이다. TiO<sub>2</sub> 광촉매가 담지된 화장암과 담지 되지 않은 화장암의 색상은 외관상 변화가 없다는 것을 알 수 있었다. 어떤 재료가 석조물질에 담지 및 코팅되어졌을 경우 외관의 색상이 변하면 TiO<sub>2</sub> 광촉매의 적용이 불가능한 곳이 많으며, 특히 석조문화재에 적용하기 불가능하므로 색상변화는 매우 중요하다. 따라서 본 연구 결과 TiO<sub>2</sub> 광촉매가 담지된 화장암은 색상변화가 없는 것을 알 수 있어 석조문화재에 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 적용할 수 있음을 알 수 있다. 이를 확인하기 위해 Fig. 3은 TiO<sub>2</sub>를 석영유리 지지체에 스핀코팅을 한 재료(B)와 코팅을 하지 않은 석영유리(A)의 사진을 나타내었다. TiO<sub>2</sub>를 코팅한 석영유리와 코팅하지 않은 석영유리는 외관상으로는 전혀 구별할 수 없는 상태를 보여 주고 있고, 또한 특별한 색상을 띠고 있지 않은 것을 알 수가 있다. TiO<sub>2</sub>를 코팅한 석영유리와 코팅하지 않은 석영유리의 광특성 차이를 확인하기 위한 UV-Vis spectroscopy실험 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 석영유리의 경우 200 nm의 단파장을 흡수하지 않고 잘 통과 시키는 것으로 나타났으나 TiO<sub>2</sub>가 코팅된 석영유리의 광 흡수특성을 보면 350 nm 부근에서 광흡수가 일어남을 알 수 있다. 350 nm 부근에서 광 흡수가 일어나는 것은 anatase TiO<sub>2</sub>의 고

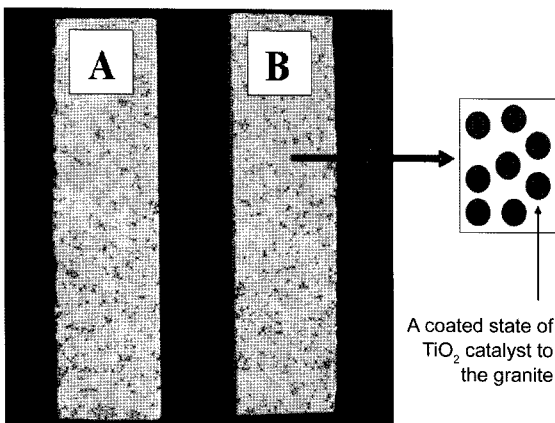


Fig. 2. Photographs of fresh granite(A) and TiO<sub>2</sub> coated granite(B).

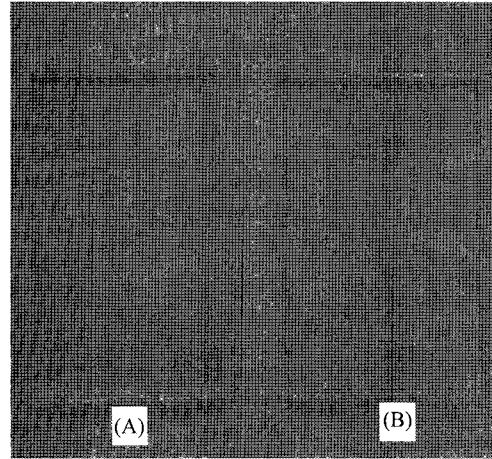


Fig. 3. Photographs of the TiO<sub>2</sub> coated glass and the original glass. (A) quartz glass, (B) quartz glass coated with TiO<sub>2</sub>.

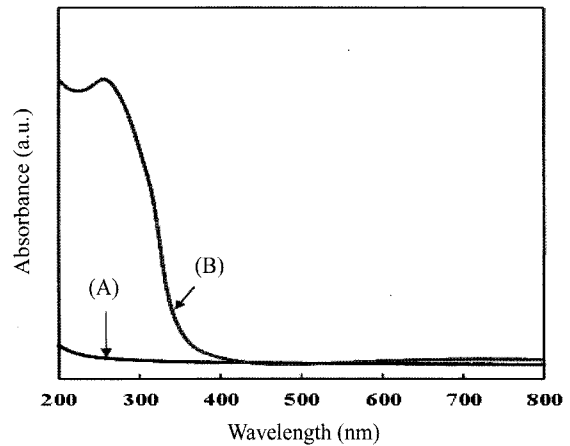


Fig. 4. Optical transmittance spectra for the TiO<sub>2</sub> coated glass and the original glass. (A) quartz glass, (B) quartz glass coated with TiO<sub>2</sub>.

유한 광특성이며, 지금까지 보고된 TiO<sub>2</sub> anatase 결정분말의 광학적특성 연구결과와 일치하며,<sup>10)</sup> TiO<sub>2</sub>을 석영유리 지지체에 스핀코팅을 한 후 300℃로 열처리한 재료의 표면에는 anatase TiO<sub>2</sub> 결정이 잘 성장되어있음을 나타내고 있다.

TiO<sub>2</sub>가 담지된 화장암의 광촉매 특성을 확인하기 위해 acetaldehyde 분해 실험을 수행하였다. Fig. 5는 TiO<sub>2</sub> 광촉매가 담지되지 않은 경우(A)와 담지된(B) 화장암에 의하여 기체상의 acetaldehyde를 UV광하에서 광촉매 반응의 결과로 발생한 CO<sub>2</sub> 농도를 나타낸 것이다. Fig. 5에서 알 수 있듯이, TiO<sub>2</sub> 광촉매가 담지된 화장암(B)에서는 acetaldehyde가 잘 분해되어 CO<sub>2</sub>가 발생한다는 사실을 알 수 있지만 TiO<sub>2</sub> 광촉매가 담지되지 않은 화장암(A)의 경우 UV광만으로는 acetaldehyde가 분해되지 않아 CO<sub>2</sub>가 발생되지 않음을 알 수가 있다. 이것은 석조물에 오염물질이 침적하면 태양광에 존재하는 UV광에 의하여 오염물질을 분해 할 수 있을 것으로 판단된다.

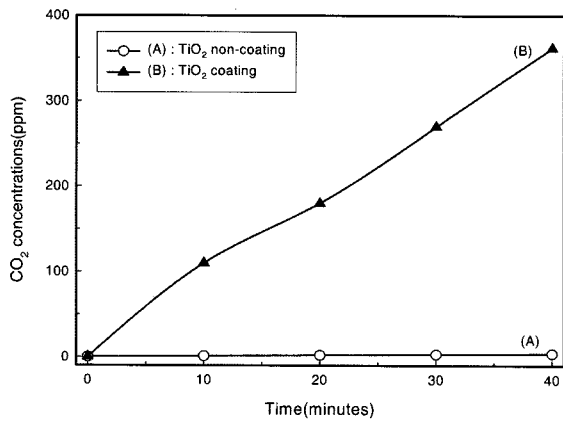


Fig. 5. Acetaldehyde decomposition by the TiO<sub>2</sub> coated and non-coated granite.

### 3.2. 물리적 특성 변화

#### 3.2.1. 화강암 표면 분석

신선한 화강암 재료와 강제풍화(동결-용해)가 어느 정도 (85 cycle) 진행된 시료의 EDX와 물리적 특성 분석 결과를 Table 2에서 나타내었다. 여기에서 Table 1과는 달리 암석의 광물성분을 원소형태로 분석한 이유는 동결-용해가 진행되는 동안 대기오염물질(이산화황과 이산화질소)을 동시에 실험장치(향온습기) 내부로 주입하기 때문에 실험장치의 내부에서 응축에 의해 생성된 수분과의 반응으로 황산이온이나 질산이온이 생성되어 산성용액에 광물성분이 용출 되므로<sup>11)</sup> 이를 확인하기 위하여 원소형태로 분석을 하였다. Table 2에서 볼 수 있듯이, 강제풍화가 진행된 시료일수록 Al, Na, Mg 및 Ca 함량은 신선한 시료에 비해 낮게 검출되었다. 이는 Ca의 경우 사장석 내의 Ca성분이 수화이온의 형태로 제거되었기 때문으로 사료되고, Na의 경우 해리된 Na성분이 물과의 접촉에 의해 용해 제거되었을 것으로 판단된다. 또한 각각 36개의 시료에 대한 동결-용해 실험 전 시료(fresh granite)와 약 85 cycle 동결-용해 실험(TiO<sub>2</sub>로 코팅한 것과 코팅하지 않은 것) 후의 암석 표면에 대한 구성광물의 성분 변화를 분석한 결과(산술평균±표준편차), 암석표면의 구성광물들은 Si 성분을 제외하고 신선한 화강암보다 동결-용해 반복 실험 후의 시료에서 낮은 평균 농도값을 보여 암석시료의 풍화에 동결-용해와 대기오염물질의 영향이 있음을 의미하는 것이며, 이는 신선한 화강암과 풍화가 진행된 화강암의 일반적인 경향

과 일치하는 결과를 얻었다.<sup>12)</sup>

Fig. 6은 동결-용해 실험 후 암석 표면 구성광물의 변화양상을 6가지 광물질을 대상으로 상자그림(box plots)을 이용하여 통계처리를 한 것이다. 상자그림에서 상자의 하한(lower limit)과 상한(upper limit)은 각 자료의 25번째 백분위값(percentile)과 75번째 백분위값을 의미하며, 상자와 연결하는 선을 구레나룻(whisper)이라고 하며, 위구레나룻과 아래구레나룻은 각각 최대값(90번째 백분위값)과 최소값(10번째 백분위값)을 의미한다. 또한 상자 안의 굵은 점선을 평균(mean), 실선은 중앙값(median)을 의미하며, 이 중앙값과 구레나룻의 거리가 짧으면 짧을수록 자료점들이 집중되어 있는 것을 의미한다. Si의 경우 Table 1에서 나타내었듯이 SiO<sub>2</sub> 형태로 존재하므로 동결-용해에 의한 용출이 적어 동결-용해 후의 화강암에서 상대적으로 함량이 높게 나타나고 있으며, Al과 K를 제외한 다른 성분의 경우 TiO<sub>2</sub> 코팅한 화강암이 TiO<sub>2</sub> 코팅하지 않은 화강암보다 동결-용해 후의 함유량 변화율이 적고 90번째 백분위값과 10번째 백분위값 사이의 간격이 적어 화강암에 TiO<sub>2</sub>를 코팅하면 동결-용해와 대기오염물질에 기인한 풍화속도를 완화시키는 것으로 나타났다. 이는 TiO<sub>2</sub> 코팅이 내산성이 있을 뿐만 아니라 암석 표면의 기공을 차단하여 수분이 내부로 침투하는 것을 방지하는 효과도 있어 산성용액에 대한 광물성분의 용출을 완화시킨 것으로 사료된다.

암석과 광물의 밀도는 아주 다양하지만 풍화작용을 받지 않은 일반적인 화강암의 밀도는 2.50-2.81(평균 2.64) g/cm<sup>3</sup>이며 본 실험에서 사용한 신선한 화강암의 평균밀도는 2.60 g/cm<sup>3</sup>이었다. 강제 풍화시킨 시료들의 밀도는 평균 2.55-2.56 g/cm<sup>3</sup>로 신선한 화강암에 비해 약간 낮은 값을 보였다. 이는 인공적인 풍화에 의해 공극과 균열이 많이 발달하였기 때문으로 사료되며, 건조, 습윤 및 동결에 대한 내구성이 낮아질 수 있음을 나타낸다. 또한 Table 2에서 볼 수 있듯이, 강제 풍화시킨 시료들의 비중은 감소하고 기공도는 증가함을 알 수 있다. 이와 같이 기공도가 증가하면 암석 내부의 공극이 넓어져 수분의 침투가 용이해지고 이와 더불어 조암광물의 입자결합이 약해지고 암석의 강도가 낮아져 풍화는 가속을 받게 된다.

Fig. 7은 신선한 화강암(a), TiO<sub>2</sub> 코팅한 동결-용해 100 cycle 후의 화강암(b) 및 TiO<sub>2</sub> 코팅하지 않은 동결-용해 100 cycle

Table 2. Physical/chemical properties of fresh and weathered granite

		chemical composition(mean±S.D.), wt.%							physical property		
		O	Si	Al	Na	K	Fe	Ca	Mg	density (g/cm <sup>3</sup> )	porosity (%)
Fresh granite		58.25 ±2.07	30.94 ±2.07	4.99 ±0.89	3.09 ±0.79	1.14 ±0.40	0.55 ±0.24	0.60 ±0.25	0.39	2.60	0.49
Freezing-thawing granite	TiO <sub>2</sub> non-coating	57.66 ±0.86	32.14 ±1.50	4.82 ±0.94	2.71 ±0.74	1.13 ±0.36	0.42 ±0.36	0.53 ±0.22	0.24	2.55	0.54
	TiO <sub>2</sub> coating	57.24 ±1.06	31.54 ±1.78	4.80 ±1.06	2.79 ±0.74	1.11 ±0.32	0.56 ±0.55	0.59 ±0.20	0.28	2.56	0.51

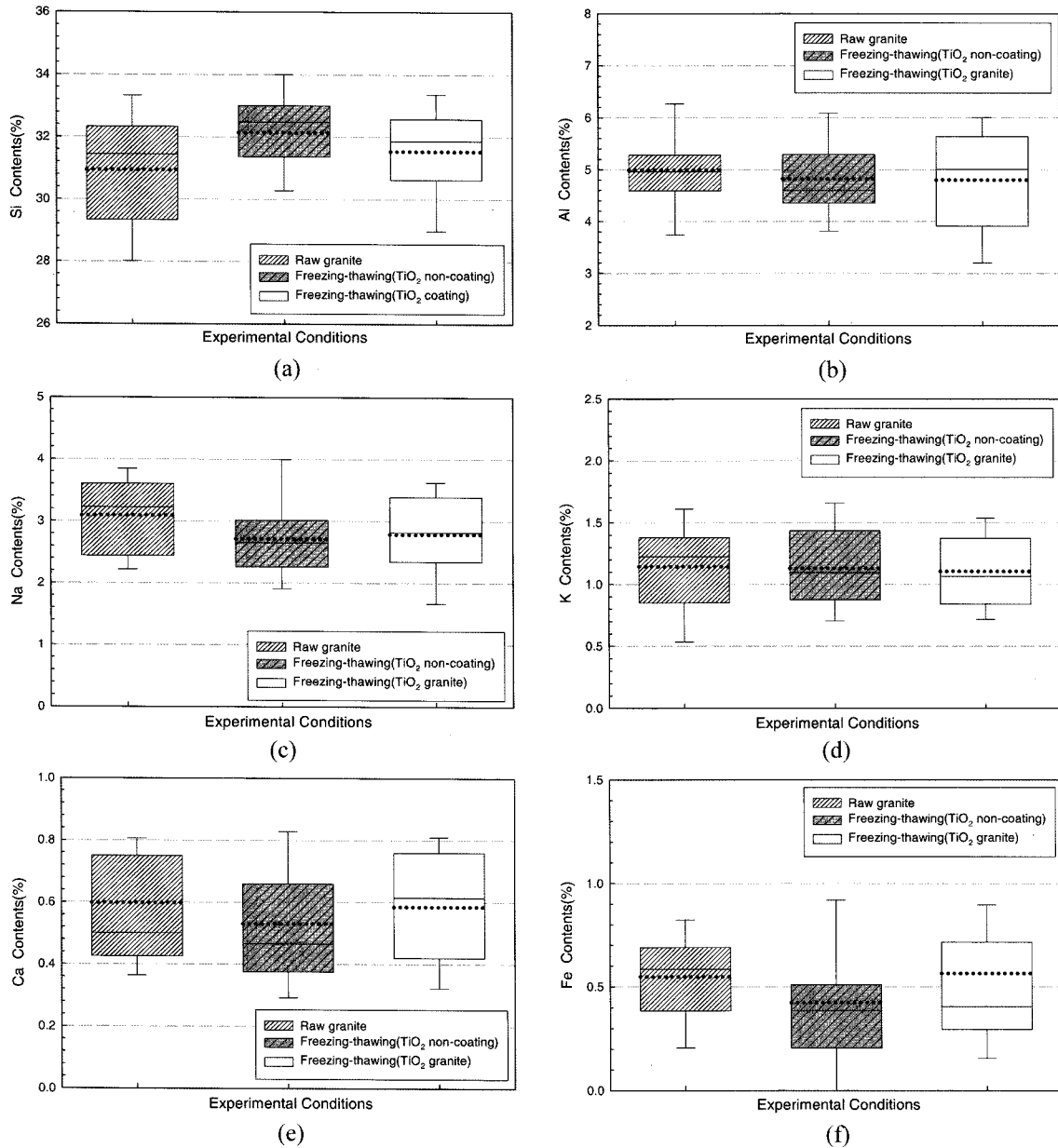


Fig. 6. The box plot of mineral compositions with experimental conditions.

후의 화강암(c)의 표면에 대한 XRD 그래프이다. 그림에서 알 수 있듯이, 신선한 화강암 표면의 주성분은 석영과 조장석이었으나 동결-융해 실험 후의 표면은 석영과 조장석 외에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 기타 성분으로 성분의 변화가 있음을 알 수 있어, 화강암 표면에서 물리적인 변화가 있음을 알 수 있고 이러한 물리적인 변화가 풍화로 진행된다고 말할 수 있다. 또한 암석의 구성성분들 중에서 용해된 Ca, Na 등이 대기오염물질인 sulfate이온과 반응하여 CaSO<sub>4</sub>나 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 10H<sub>2</sub>O 형태의 염을 생성하는 것을 확인할 수 있었으며, 이들이 화강암의 물리적 특성 변화에 큰 영향을 미치는 것으로 판단된다.

Fig. 8은 신선한 화강암(a), 동결-융해 70 cycle 실험 후의 시료(b), 그리고 동결-융해 100 cycle 후 시료(c)의 주사전자현미경(SEM) 사진이다. 그림에서 볼 수 있듯이, 신선한 화강

암에 비해 결정상이 현저히 분해되어 있음을 확인할 수 있어 화강암의 풍화에 동결-융해와 대기오염물질의 영향이 크게 영향을 미치고 있음을 확인할 수 있다.

### 3.2.2. 화강암 물리적 특성

Fig. 9는 85 cycle 동결-융해 반복 실험 후, TiO<sub>2</sub>로 코팅한 시료와 코팅하지 않은 시료에 대한 압축강도를 분석한 것이다. Fig. 9에서 볼 수 있듯이, 본 연구에서 사용한 신선한 화강암의 압축강도는 1,096 kgf/cm<sup>2</sup>이었으며 50 cycle 후 압축강도의 감소가 급격히 커짐을 알 수 있고 85 cycle 동결-융해 반복 실험 후 압축강도는 654 kgf/cm<sup>2</sup>(TiO<sub>2</sub>로 코팅하지 않은 시료), 720 kgf/cm<sup>2</sup>(TiO<sub>2</sub>로 코팅한 시료)로 압축강도가 크게 저하됨을 알 수 있다. 이는 암석의 구성성분 중

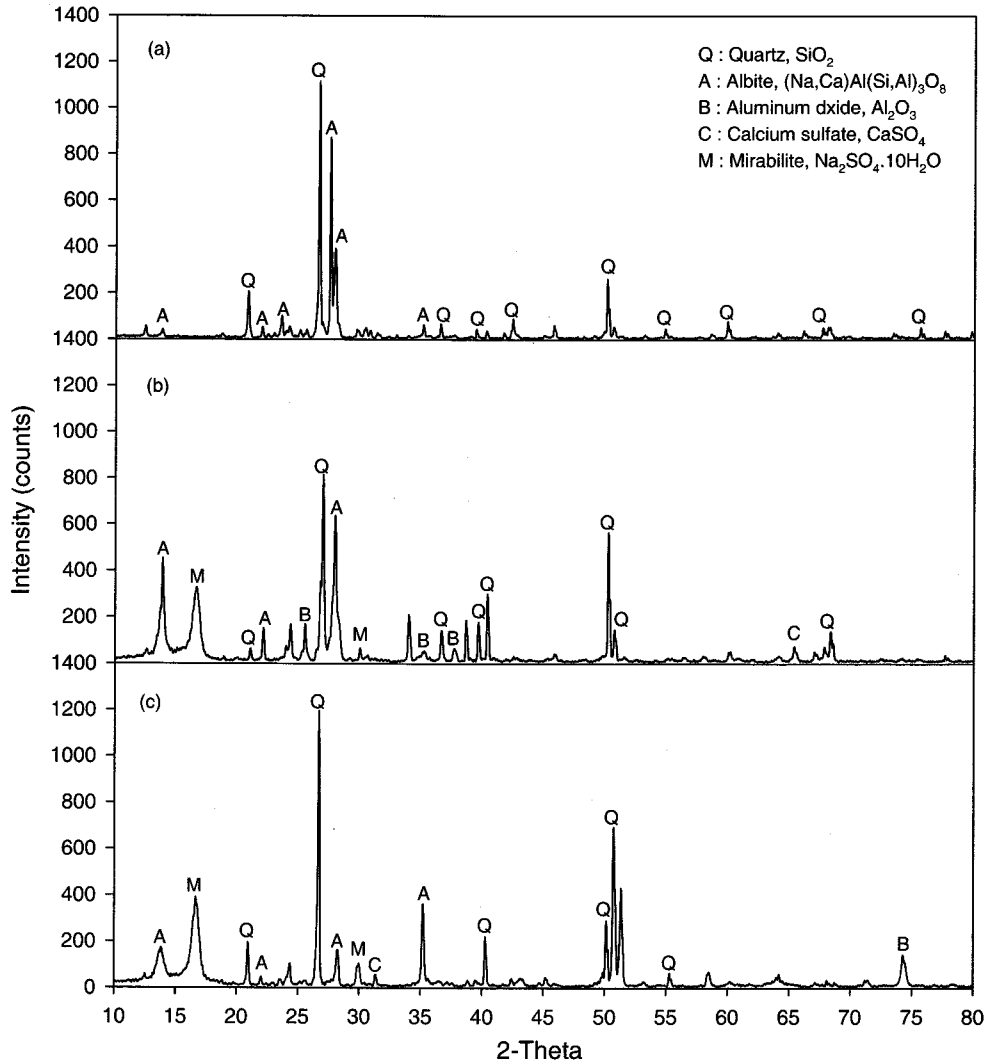


Fig. 7. XRD graphs of the fresh granite(a), TiO<sub>2</sub> coating granite(b), and TiO<sub>2</sub> non-coating granite(c).

수화이온의 형태로 제거된 Ca이나 해리된 Na성분이 대기오염물질인 SO<sub>2</sub>와 반응하여 CaSO<sub>4</sub>나 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O 형태의 염<sup>13)</sup>을 생성(Fig. 7)하여 동결-융해에 의한 영향과 염의 영향이 복합적으로 작용하여 화강암의 압축강도 저하를 초래한 것으로 판단된다. 이는 동결-융해 영향만을 고찰한 다른 연구<sup>2)</sup>와는 상이한 것으로서 대기오염물질이 암석의 풍화에 미치

는 영향을 간접적으로 나타낸 것으로 사료된다. 또한 TiO<sub>2</sub>로 코팅한 시료가 코팅하지 않은 시료 보다 압축강도의 감소율이 적음을 알 수 있어 TiO<sub>2</sub>로 코팅한 화강암이 동결-융해에 의한 암석의 풍화 영향을 덜 받는다는 것을 의미하므로 대부분 화강암으로 구성된 석조문화재의 보존에 TiO<sub>2</sub> 코팅처리가 유용한 방법이 될 수 있음을 의미한다.

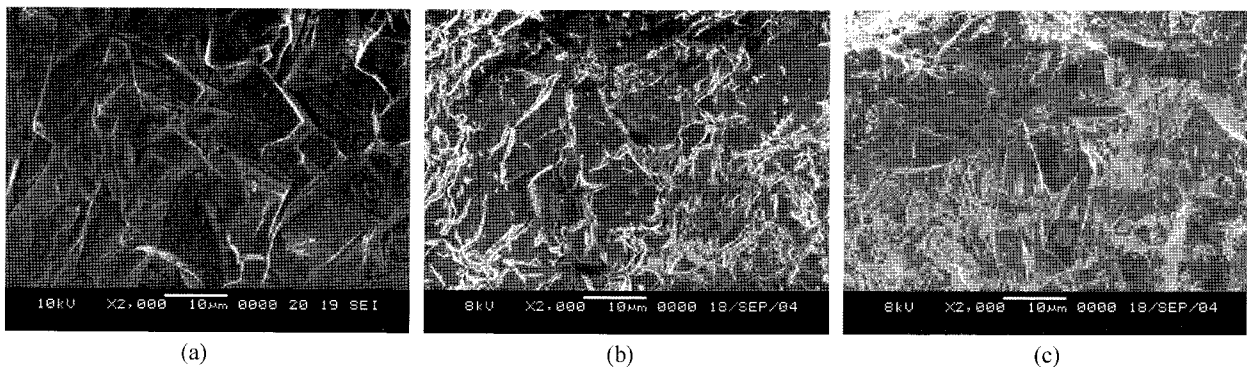


Fig. 8. Scanning electron micrographs of fresh granite(a), freezing-thawing 70 cycle(b), and freezing-thawing 100 cycle(c).

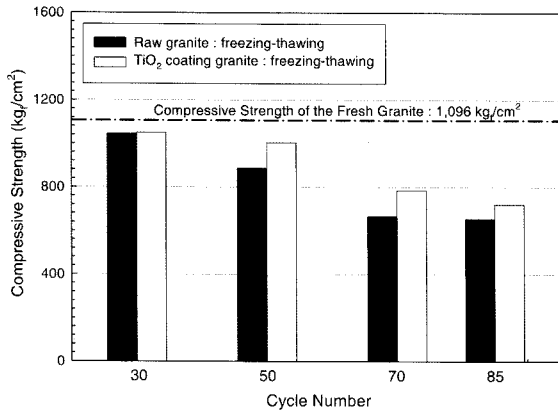


Fig. 9. Change of compressive strength after freezing-thawing test.

Fig. 10은 85 cycle 동결-융해 반복 실험 후, TiO<sub>2</sub>로 코팅한 시료와 코팅하지 않은 시료에 대한 수분 흡수율을 나타낸 것이다. 암석의 수분 흡수율은 공극률과 밀접한 관계가 있는 것으로서, 내부의 수분이 침투하여 포화상태일 때의 흡수율을 백분율로 나타낸 것이다. Fig. 10에서 볼 수 있듯이 실험 전 신선한 화강암의 수분 흡수율은 0.39%이었으나, 동결-융해 반복실험 횟수가 증가할수록 수분 흡수율이 거의 선형적으로 증가함을 알 수 있으며, 또한 TiO<sub>2</sub>로 코팅한 시료가 코팅하지 않은 시료 보다 수분 흡수율의 증가율이 적음을 알 수 있다. 동결-융해 반복 실험을 100 cycle까지 수행했을 경우, 12-100 cycle 실험 시료의 흡수율은 0.40-0.68% (TiO<sub>2</sub>로 코팅하지 않은 시료) 및 0.39-0.58%(TiO<sub>2</sub>로 코팅한 시료)로서 신선한 화강암에 비해 1.02-1.74배(TiO<sub>2</sub>로 코팅하지 않은 시료) 및 1.00-1.49배(TiO<sub>2</sub>로 코팅한 시료) 정도 높아 건조, 습윤 및 동결에 대한 내구성이 낮아질 수 있음을 나타낸다. 또한 광촉매 코팅의 영향은 코팅하지 않은 경우보다 약 2.56-20.00% 흡수율의 감소를 가져와 화강암의 표면에 TiO<sub>2</sub> 코팅 처리를 하면 화강암의 풍화를 예방하는 효과가 있을 것으로 판단된다.

Fig. 11은 100 cycle 동결-융해 반복 실험 후, TiO<sub>2</sub>로 코팅한 시료와 코팅하지 않은 시료에 대한 밀도의 변화를 분석

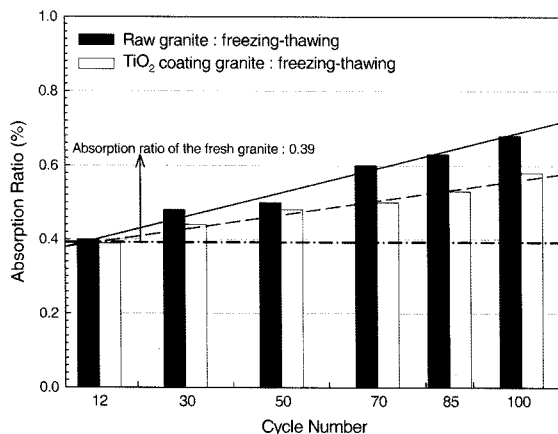


Fig. 10. Change of absorption ratio after freezing-thawing test.

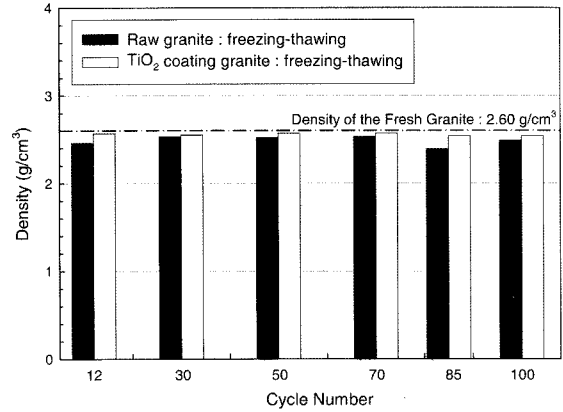


Fig. 11. Change of density after freezing-thawing test.

한 것이다. 실험 전 신선한 화강암의 밀도는 2.60 g/cm<sup>3</sup>이었으나 동결-융해 반복 실험(20~100cycle) 후의 밀도 변화 정도는 TiO<sub>2</sub>로 코팅하지 않은 시료의 경우 2.7~8.1%(평균 4.4%) 감소하였고, TiO<sub>2</sub>로 코팅한 시료의 경우는 1.2~2.3%(평균 1.7%) 감소하여 밀도의 변화에 크게 영향을 미치지 않는 것으로 나타나 다른 연구결과<sup>2)</sup>와 비슷한 경향을 나타냈다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 화강암의 풍화에 미치는 환경영향을 알아보기 위해 대기오염물질(황산화물, 질소산화물, 이산화탄소)이 존재할 때 수분의 동결-융해 현상이 화강암의 풍화에 미치는 영향을 분석하기 위해 실험 전과 후의 화강암의 물리·화학적 특성을 조사하였고, 또한 석조문화재 보존 방법의 일환으로 화강암에 TiO<sub>2</sub> 광촉매를 코팅한 후 코팅이 화강암의 풍화에 미치는 영향도 조사하였다.

1) Sol-gel법을 이용하여 TiO<sub>2</sub> sol을 제조하였으며, 제조한 TiO<sub>2</sub> sol을 화강암 표면에 코팅하여 코팅상태를 조사한 결과, TiO<sub>2</sub> sol을 화강암 표면에 코팅하여도 TiO<sub>2</sub> 광촉매가 담지된 화강암과 담지 되지 않은 화강암의 색상은 외관상 변화가 없다는 것을 알 수 있었다.

2) 수분의 동결-융해 반복 실험 후 암석 표면의 구성광물들은 대부분 신선한 화강암보다 수분의 동결-융해 실험 후의 시료에서 낮은 농도값을 나타내었다. 또한 TiO<sub>2</sub>로 코팅한 경우 TiO<sub>2</sub>로 코팅하지 않은 경우보다 대부분의 광물성분 변화율이 적어 광촉매 코팅이 수분의 동결-융해에 기인한 화강암의 풍화속도를 완화시키는 것으로 나타났다.

3) 수분의 동결-융해에 의한 인공풍화 석재의 물리적 특성 측정 결과, 강제 풍화시킨 시료의 밀도는 평균 2.55-2.56 g/cm<sup>3</sup>로 신선한 화강암에 비해 약간 낮은 값을 보였다. 또한 강제 풍화시킨 시료들의 압축강도는 신선한 화강암에 비해 아주 낮았지만 기공도는 상대적으로 높은 값을 나타내 강제 풍화로 인해 조암광물의 입자결합이 약해지고 암석의 강도가 낮아졌음을 의미한다.

4) 동결-융해 반복 실험을 12-100 cycle 수행한 화강암 시료의 수분 흡수율은 0.40-0.68%(TiO<sub>2</sub>로 코팅하지 않은 시료) 및 0.39-0.58%(TiO<sub>2</sub>로 코팅한 시료)로서 신선한 화강암에 비해 1.02-1.74배(TiO<sub>2</sub>로 코팅하지 않은 시료) 및 1.00-1.49배(TiO<sub>2</sub>로 코팅한 시료) 정도 높았다. 또한 광촉매 코팅의 영향은, 코팅하지 않은 경우보다 약 2.56-20.00% 흡수율의 감소를 가져와 화강암의 표면에 TiO<sub>2</sub> 코팅 처리를 하면 화강암의 풍화를 예방하는 효과가 있을 것으로 판단된다.

### 사 사

이 논문은 2003년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었으며(KRF-2003-042-C00002), 이에 감사드립니다.

### 참고문헌

1. 심규훈, "석조조형물의 화학적 풍화가 미치는 영향 : 산성비의 영향," 한서대학교 석사학위 논문(2000).
2. 김성수, "인공풍화 실험을 이용한 석재의 공학적 내구성 평가," 서울대학교 석사학위 논문(1999).
3. 김근미, "Geotourism 대상지역의 지질공학적 특성 및 장기보존기술," 서울대학교 석사학위 논문(2001).
4. 대한민국 체육부, "박물관내 전시 및 수장 공간의 공조 환경연구,"(1996).
5. Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., and Bahnemann, D. W., "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis," *Chem. Rev.*, **95**(1), 69~96(1995).
6. 최원용, "TiO<sub>2</sub> 광촉매 연구," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **14**(8), 1011~1022(2003).
7. Brown, E. T., ed., ISRM(International Society for Rock Mechanics), "Rock characterization testing and monitoring," ISRM Suggested Methods, Pergamon Press(1981).
8. 한국문화재 보존과학회, "석조문화재 보존관리 연구," (2001).
9. 김현규, 정종현, 손병현, 이재성, "Sol-Gel 법에 의한 TiO<sub>2</sub>의 합성과 결정화," 대한환경공학회 춘계학술발표대회 논문집, 경성대학교, 부산, pp. 1234~1237(2004).
10. Kim, H. G., Hwang, D. W., and Lee, J. S., "An undoped, single-phase oxide photocatalyst working under visible light," *J. Am. Chem. Soc.*, **126**(29), 8912~8913(2004).
11. 손병현, 정종현, 김현규, 유정근, 이형근, "화강암의 풍화에 미치는 염분과 산성용액의 영향," 대한환경공학회지, **27**(1), 101~108(2005).
12. 손병현, 정종현, 김현규, 여환구, 오광중, "화강암의 풍화에 미치는 환경오염물질의 영향," 대한환경공학회 춘계학술연구발표회 논문집, 경성대학교, 부산, pp. 1361~1363 (2004).
13. 도진영, "석조기념물 흑색표면층에 있는 염의 특성과 기원," 보존과학회지, **12**(1), 15~25(2003).