

세일에 대한 SILRES BS OH 100 강화제 적용 연구

이상진 | 김진형* | 도진영**

경주대학교 부설 문화재연구소
*국립문화재연구소 보존과학연구실
**경주대학교 문화재학부

A Study on the Application of SILRES BS OH 100 Consolidants for Shale

SangJin Lee · Jinhyung Kim* · JinYoung Do**

Institute of the Cultural Assets, Gyeongju University, Gyeongju 780-210. Korea

*Lab. of Conservation Science, NRICH, Daejun. Korea

**Dept. of Cultural Assets, Gyeongju University, Gyeongju 780-210. Korea

Corresponding Author : sjlee@kyongju.ac.kr

초 록 본 연구에서는 약해진 암석을 강화시키는데 사용되고 있는 에틸 실리케이트계 강화제인 SILRES BS OH 100를 대상으로 세일계 석재에 대한 강화제 적용을 연구하였다. SILRES BS OH 100는 상온에서 공기 중의 수분과 반응하여 액체 상태의 졸에서 고체 상태의 겔로 변화하였으며, 생성된 겔은 X-선 회절 분석 결과 비결정질의 고체 상태를 알 수 있었다. 약 30℃의 항온을 유지하며 시간의 경과에 따른 시차열중량분석 결과 공기중에 노출되면서부터 305분까지 급격하게 중량이 감소되었는데, 이것은 SILRES BS OH 100의 반응생성물인 에탄올이 증발하면서 실라놀(Si(OH)₄) 입자가 생성되기 때문인 것으로 판단된다. SILRES BS OH 100을 처리한 세일계 암석의 미세구조 관찰을 통해 겔화된 고체상태의 강화제가 광물 입자와 입자 사이를 채우면서 결합하고 있는 것을 확인할 수 있었다. SILRES BS OH 100를 처리한 세일계 암석 시편은 처리전과 비교하여 모세관물흡수계수는 48.7%가 감소되었으며, 마모 강도가 증진되는 효과를 나타내었다.

중심어 : 세일, SILRES BS OH 100, 강화메커니즘, 졸-겔 반응

ABSTRACT The consolidation application of SILRES BS OH 100 was investigated, which has been used for consolidation of the weathered shale. The liquid SILRES BS OH 100 was polymerized by the sol-gel reaction with air moisture, and the XRD patterns showed that the gel was an amorphous solid. The drastic weight reduction of the sample was found by differential thermal analysis, which was followed to the formation of Si(OH)₄ particles. After consolidation, the polymerized gel was filled into the voids within the shale. The capillary water absorption of the consolidated shale was reduced to 48.7%, and the abrasive strength was improved

Keywords : shale, SILRES BS OH 100, consolidating mechanism, sol-gel reaction

1. 서론

최근 약해진 암석의 강화를 위하여 유기규소 화합물인 에틸실리케이트계 수지를 석재용 강화제로 사용하고 있다.¹⁻³ 유기규소 화합물은 일반적으로 실리콘을 주성분으로 하는 테트라에톡시실란(tetraethoxysilane, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$)과 같이 졸-겔(sol-gel) 반응에 의하여 고체 상태로 전이하는 에틸 실리케이트(ethyl silicate) 계열의 강화제이다.⁴⁻⁶

에틸 실리케이트계 강화제는 암석 중의 흡착수나 공기 중의 수분과 반응하여 가수분해가 진행되어 수산화 규소($\text{Si}(\text{OH})_4$)와 에탄올($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)이 생성되고, 궁극적으로는 비결정질의 산화규소(SiO_2)와 수분(H_2O)이 생성된다고 알려져 있다.⁷ 이와 같은 에틸 실리케이트 단일계의 졸-겔 반응에 대한 메커니즘은 자연과학 분야에서 이미 규명되어 균일한 입도분포를 가지는 초미분 입자, 기공의 크기가 제어된 실리카 겔, 박막 유리, 또는 벌크형의 유리 등의 제조에 응용되고 있다.⁸

그러나 문화재 보존의 측면에서는 에틸 실리케이트계 강화제를 암석에 직접 적용하였을 때 암석의 공극 특성 변화와 표면색상변화 같은 물리적 변화에 대한 연구가 진행되어 왔지만,^{9,10} 약해진 암석과 강화제의 반응 메커니즘을 설명하기에는 현재로서 부족한 점이 있으므로 그에 대한 실험적 연구가 필요한 실정이다.

본 연구에서는 특히 약해진 암석을 강화시키는데 사용되고 있는 에틸 실리케이트계 강화제인 SILRES BS OH 100의 석재 강화 메커니즘을 연구하기 위하여 1999년 7월 대전-통영간 고속도로 고성IC 공사현장에서 발견되어 2002년 6월에 해체 발굴한 후, 수장고에 보관중인 공룡발자국 화석지의 암석을 시료로 선택하였다.¹¹⁻¹³ 시료로 사용한 암석은 퇴적암의 특징인 층리가 매우 발달되어 있는 셰일이며, 오랜 시간 지하에 묻혀 있던 것이 도로 공사로 인하여 두꺼운 암반이 제거되고 지상으로 노출되었기 때문에 압력의 감소에 기인하는 균열의 발달이나 박리현상, 그리고 대기 중의 수분과의 반응 등에 의한 물리적 변형 현상이 진행되고 있는 상태이다.^{11,12} 그러므로 암석이 작은 충격에도 층리면을 따라 쉽게 쪼개지며, 또한 공기 중의 수분과 직접 접촉하는 표면부위와 더불어 측면의 층리를 통해 수분의 흡수가 일어나 층리면을 따라 암석이 얇게 박락되고 있는 문제가 발생 되어 강화처리가

필요하다.¹¹

이와 같이 약해진 셰일계 암석의 SILRES BS OH 100 강화제에 의한 암석의 강화 효과를 조사하기 위하여 강화제의 처리전과 처리 후 암석시편의 물리적 특성을 측정하여 비교하였다. 이와 더불어 SILRES BS OH 100 강화제의 석재강화 메커니즘을 연구하기 위하여 강화제 자체의 졸-겔 반응을 조사하였고, 강화제의 반응이 완료된 암석 시편의 미세구조와 성분을 관찰하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 약해진 암석을 강화시키기 위한 용도로써 일반적으로 많이 사용되고 있는 에틸실리케이트계 강화제(SILRES BS OH 100, 독일 Wacker 사)를 선택하여 석재강화 메커니즘과 강화효과를 살펴보았다(Table 1).^{3,14} 강화효과를 확인하기 위한 실험 시료로서 고성 IC에서 발굴된 공룡발자국 화석지의 셰일계 암석을 채취하여 강화제 처리 전과 후의 물리적 특성을 비교하였다.

Table 1. Characterization of the ethyl silicate consolidant

SILRES® BS OH 100	
Ethyl silicate content, approx. (wt.%)	100
color	colourless to yellowish
density at 25°C, approx.(g/cm ³)	1.0
flash point (°C)	40
catalyst	neutral

2-1. 강화제의 졸-겔 반응

암석에 대한 적용 실험 전에 대기 중에서 SILRES BS OH 100 강화제의 졸-겔 반응과정에서 일어나는 변화를 살펴보기 위하여 액상의 강화제를 대기 분위기에서 30°C 항온으로 유지되는 시차열중량분석기(DTA/TGA, SDT 2960, TA instruments, USA)에서 36시간 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 강화제만을 상온의 대기중에서

서 28일 동안 반응시킨 후 미세구조를 관찰하였다. 반응이 완료된 후에 X-선 회절 분석기(XRD, Philips, PW3710, Holland, Cu K-alpha)를 이용하여 생성된 겔의 결정상을 확인하였으며, step size 0.04, 40kV, 그리고 30mA의 분석조건에서 2 θ 는 10°~80°이었다.

2-2. 강화 효과 비교

암석 강화 처리를 위하여 암석 시편을 에틸 실리케이트 강화제에 24시간동안 함침시킨 후 상온에서 2주 동안 반응시켰다. 강화제의 반응 전과 후 세밀계 암석시편의 총물흡수량, 모세관 물흡수계수, 공극율, 그리고 마모강도를 측정하여 비교함으로써 에틸 실리케이트계 강화제의 암석 강화 효과를 조사하였다.⁹ 각각의 시험 방법은 다음과 같다.

① 총물흡수율

총물흡수율은 암석이 물을 함유할 수 있는 양으로, DIN 52103법에 의하여 측정하였다. 대기압 하에서 시료의 무게를 잰 후, 24시간 동안 종류수 속에 시료가 완전히 잠기게 하고, 무게가 일정해지면 증가된 무게를 측정하여 다음의 식에 따라 계산하였다.

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

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

이 식에서 $W_{g,a}$ 는 총물흡수율을 나타내며, W_a 는 총물흡수량, $m_{m,a}$ 는 대기압 하에서 물속에 담근 시료의 무게, 그리고 m_{tr} 은 110°C에서 항량이 될 때까지 건조시킨 시료의 무게를 나타낸다.

② 모세관 물흡수계수

모세관 물흡수계수는 암석 내 수분의 이동을 관찰하기 위한 측정방법으로서 무게를 잰 시료를 종류수에 담구어 특정 시간 간격 동안에 증가되는 무게를 측정하였다. 모세관 물흡수계수(ω)는 표면적으로 흡수된 모세관 물흡수량(W , kg/m²)과 시간의 제곱근($t^{1/2}$)에 관한 아래의 식에서 계산된다.

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

③ 공극율

암석 시료의 공극율은 시료 전체의 부피에서 공극이 차지하는 부피를 나타내는 것으로서 시료의 건조무게(m_{tr}), 수중무게(m_1), 그리고 포수무게(m_2)를 측정한 후, 다음의 식을 이용하여 계산된다.

$$\text{공극율}[\%] = \frac{m^2 - m_{tr}}{m_2 - m_1} \times 100$$

④ 마모 강도

암석 시료의 마모 강도 측정은 60Mesh 연마지를 1m 길이로 track을 만들고 그 위에 암석시료를 놓고 일정한 힘을 주어 통과시키는 시험으로, 시료는 2kg의 무게를 주어 제작된 트랙 위를 30번을 통과시키는데 매 5회 통과시 마다 무게를 측정하여 마모에 의해 손실된 양을 측정한다. 시편으로부터 떨어져 나간 물질의 양으로부터, 또 사포의 표면에 묻어난 정도에 따라서 강화처리된 깊이와 정도를 가늠할 수 있다.

이와 같이 물리적 특성의 변화를 관찰하는 것과 더불어, 주사전자현미경(SEM/EDX, ABT-32, Topcon, Japan)을 이용하여 SILRES BS OH 100강화제 처리 전과 후의 미세구조와 성분의 변화를 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 강화제의 졸-겔 반응

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 nSi(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 일어난다고 알려져 있다.⁴⁻⁷ 따라서 반응 시간이 지속되면 실록산 중합체가 3차원적으로 연결되어 반응이 완료되면 유리와 같이 점도가 무한대인 비결정질의 고체 상태로 변화하게 된다.

Fig. 1은 SILRES BS OH 100를 상온에서 28일 동

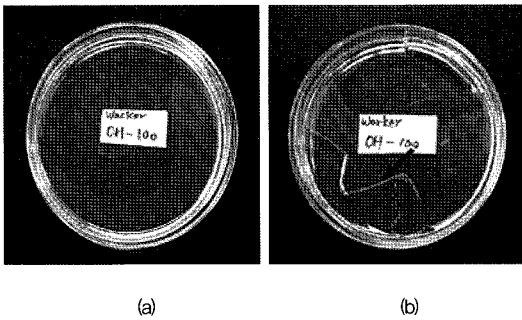


Figure. 1. Sol(a)-gel(b) phase deformation of the ethyl silicate condensants.

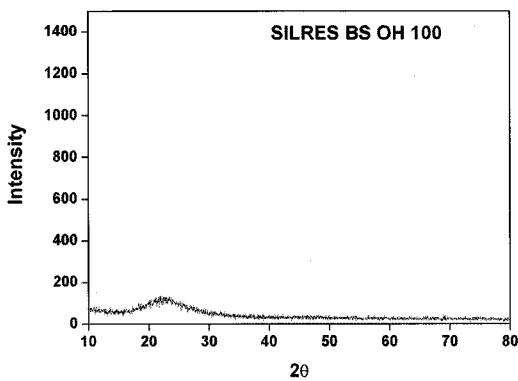


Figure. 2. XRD pattern of the dried gel of SILRES BS OH 100.

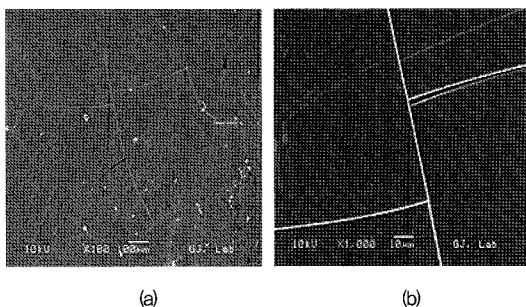


Figure. 3. Microstructures (a and b) of the gel after consolidation for 2 weeks

안 반응시키기 전(Fig. 1a)과 후(Fig. 1b)의 사진이다. SILRES BS OH 100는 밀폐된 용기 안에서 액상(Fig.

1a)으로 존재하였으나, 공기 중에서 28일 동안 노출한 경우 Fig. 1b와 같이 투명한 고체 상태의 겔로 변화하였다. 이와 같은 고체 상태는 액상의 SILRES BS OH 100가 수분과 반응하여 겔화가 진행되었다는 것을 알 수 있으며, 반응 후의 겔 결정구조는 Fig. 2의 X-선 회절 분석 결과에서와 같이 비결정질의 고체 상태임을 알 수 있었다.

Fig. 1b에서 나타나는 균열은 SILRES BS OH 100가 졸-겔 반응과정에서 가수분해 반응과 중축합 반응에 의하여 에탄올과 수분이 증발함에 따라 부피 변화를 동반하였기 때문인 것으로 해석된다. Fig. 1b를 주사전자현미경으로 관찰한 결과를 Fig. 3에 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.⁸ 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 Fig. 4에 나타내었다. 이때의 온도는 30도까지 승온한 후 계속 유지하였으며 시간의 경과에 따른 에틸 실리케이트의 중량 변화를 조사하였다.

액상의 SILRES BS OH 100를 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(Si(OH)₄) 입자를 생성하는 과정에서 에탄올(C₂H₅OH)이 증발하기 때문인 것으로 설명될 수 있다.^{7,8} 이 반응과정에서 실라놀 입자들간의 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(H₂O)이 이탈하기 때문인 것으로 해석된다.

이 과정에서 3차원 망목구조를 형성하는 실록산(Si-O-Si) 결합이 생성되어 Fig. 1(b)와 같은 고체 상태로 변화하는 것으로 생각된다. 또한 중량감소 반응 과정에서 겔상의 고체로부터 지속적으로 에탄올과 수분이 이탈되는 반응이 일어나면서 부피변화를 동반하기 때문에

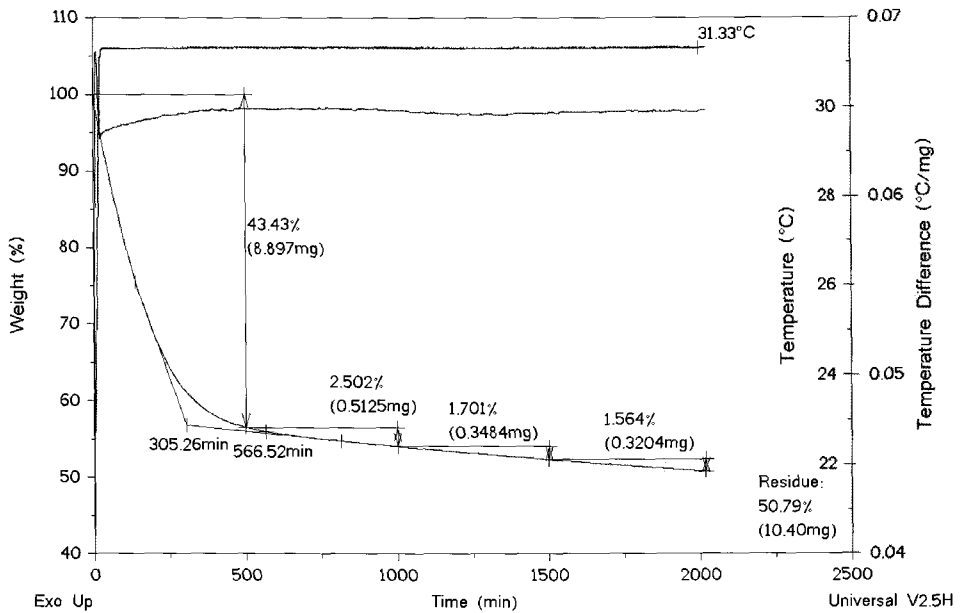


Fig. 4. TGA/DTA diagram from sol-gel reaction of the ethyl silicate consolidants.

Fig. 3에서 관찰되었던 균열이 일어나는 이유가 설명될 수 있다.

3-2. 강화 효과 비교

본 연구에서 사용한 SILRES BS OH 100의 경우 상온에서 졸-겔 반응이 완료되는데 2주가 소요된다고 알려져 있으므로¹⁴, 에틸 실리케이트 강화제의 암석에 대한 적용 실험은 반응 전 암석의 물리적 특성과 2주간의 반응 후 암석의 물리적 특성을 비교하였다.

Fig. 5는 본 연구에서 처리대상 암석 시료로 사용한 공룡발자국화석지 암석으로서 사진에서 알 수 있듯이 암회색의 퇴적암인 세일이다.¹³

암석의 표면(Fig. 5a)은 Fig. 5b의 미세구조 사진에서와 같이 상당히 치밀한 구조를 가지고 있으며, 단면(Fig. 5c)의 경우는 층리가 발달되어 있으며 주사전자현미경 사진(Fig. 5d)에서와 같이 표면과는 달리 치밀하지 않아 층리면을 따라서 균열이 쉽게 발달할 수 있는 구조를 가지

고 있다. 또한 이와 같은 발자국화석 퇴적암은 두꺼운 암반이 제거됨으로써 암석에 가해지던 압력이 제거되고 새로운 환경에 적응하는 과정에서 균열이나 풍화 등의 훼손을 입게 된다.^{12,13}

SILRES BS OH 100 강화제 처리에 의한 암석의 강화 효과를 살펴보기 위하여 강화제의 처리 전과 후의 암석에 대한 물리적 특성을 측정하고, 그 결과를 비교하여 Table 2에 나타내었다. 강화제를 처리한 후 암석 시편에 대한 물리적 특성을 측정하고, 처리전과 비교하여 총물 흡수율은 0.11%에서 0.09%로 감소되었으며, 모세관흡수계수는 0.02 kg/m²√2에서 0.01로 감소된 것으로 나타났다. 이와 같은 물흡수율의 감소는 암석 내부에 들어있던 SILRES BS OH 100 강화제가 졸-겔 반응에 의하여 고체상태로 변화 되어 암석의 공극을 채우기 때문인 것으로 설명할 수 있으며, 공극을 측정 결과 강화제 처리 전(0.40 vol.%)에 비해 처리 후(0.29 vol.%)의 공극율이 감소된 것을 확인할 수 있었다. 또한 Table 3에 나타난 바와 같이 마모강도를 측정한 결과는 강화제를 처리했을

경우 마모 횟수가 늘어남에 따라 더 큰 강도 증진 효과를 확인할 수 있었으며, 30회의 마모 시험을 한 결과 처리 전에 비해 2배 이상의 마모 강도 증진 효과를 가지는 것으로 나타났다.

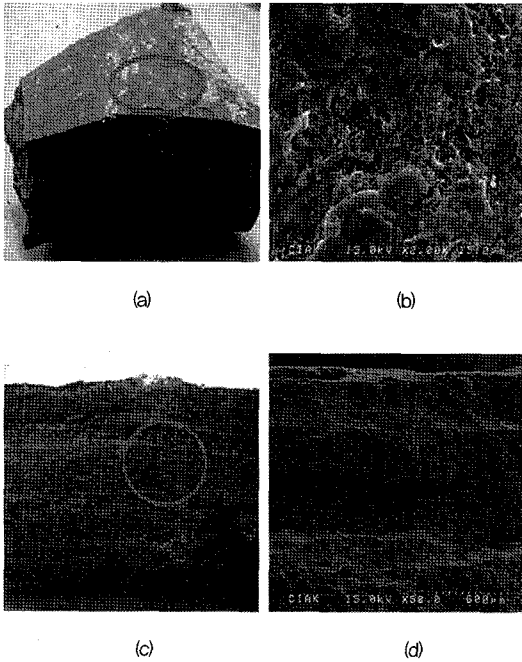


Figure 5. Microstructure of the shale sample before consolidation. (a) and (b) : surface, (c) and (d) : fracture side

반응 전과 후의 세일계 암석 시편을 주사전자현미경으로 관찰한 미세구조사진을 Fig. 6에 나타내었다. 반응 전의 경우 화석지 암석의 표면은 매우 얇고 치밀한 판상구조가 표면의 아래 부분까지 겹겹이 생성된 것을 알 수 있으며, 얇은 판상구조 이외에 2 μ m 이하의 미립의 광물입자들이 엉성하게 결합되어 있는 것이 관찰되었다. 그러나 강화제를 처리한 후의 미세구조 사진에서는 들떠 있던 광물입자들이 강화제의 처리로 접착되어 안정화된 것이 관찰되었다.

또한 강화제를 처리한 암석의 표면에서 SILRES BS OH 100 자체의 상온 반응에서 관찰되었던 졸-겔 반응에서 나타나는 균열이 나타났다. 따라서 암석 시편에 적용한 액상의 에틸 실리케이트 강화제가 졸-겔 반응에 의해 3차원 망목구조를 형성하는 고체 상태로 변화하였다는 것을 확인 할 수 있었다. 이와 같은 결과에서 액상의 SILRES BS OH 100가 엉성하게 결합되어 있던 암석 시편의 광물입자들 사이의 공극 사이로 침투하여 고상으로 변화하면서 입자와 입자 사이를 채우면서 결합함으로써 강화 효과를 발현하게 되는 것으로 생각된다. Fig. 7은 Fig. 6b의 EDX 분석 결과로서 표면에 생성된 겔이 Si-O 결합을 하고 있는 것을 확인할 수 있었다.

Table 2. Physical properties of the sample before and after consolidation Physical properties

Physical properties	Before	After
Total water absorption (wt.%)	0.11	0.09
Capillary water absorption (kg/m ² ·h)	0.02	0.01
Porosity (vol.%)	0.40	0.29

Table 3. Abrasive strength of the sample before and after consolidation Numbers of abrasive

Numbers of abrasive	5	10	15	20	25	30
before(%)	0.15	0.34	0.41	0.48	0.61	0.76
after(%)	0.12	0.17	0.20	0.22	0.25	0.32

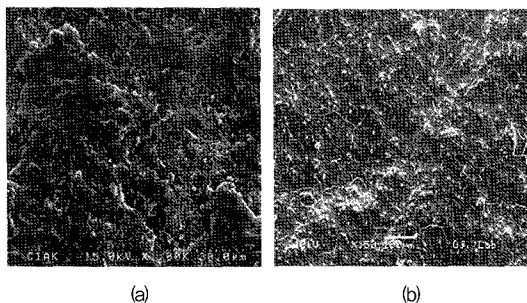


Figure 6. Microstructures of the shale sample before (a) and after (b) treatment of the ethyl silicate consolidants.

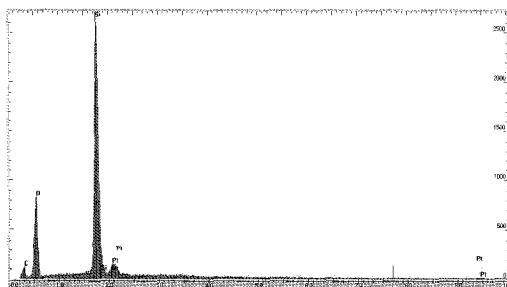


Figure 7. EDX peaks of the consolidated shale surface.

4. 결론

1. SILRES BS OH 100를 공기 중에서 28일 동안 노출한 결과 같이 투명한 고체 상태의 겔로 변화하였으며, XRD 분석결과 겔의 결정구조는 비결정질임을 알 수 있었다.
2. SILRES BS OH 100의 시차열중량(DTA/TGA) 분석 결과 공기 중에 노출 후 305분까지 급속하게 약 40%의 중량감소가 일어나는 것을 알 수 있었다. 이와 같은 급격한 중량감소는 졸-겔 반응 초기에 에틸 실리케이트의 알킬기가 공기 중의 수분과 반응하여 올리고머인 실라놀($\text{Si}(\text{OH})_4$) 입자를 생성하는 과정에서 에탄올($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)이 증발하기 때문인 것으로 설명될 수 있다.
3. 세일계 암석을 SILRES BS OH 100 강화제에 함침시킨 후 상온에서 28일 동안 반응시킨 후의 미세구조 관찰 결과 강화제 처리 전 들떠 있던 광물입자들이 강

- 화제의 처리로 정착되어 안정화된 것이 관찰되었다.
4. SILRES BS OH 100 강화제를 처리한 암석의 표면에 졸-겔 반응에서 나타나는 균열이 나타났다. 따라서 암석 시편에 적용한 액상의 에틸 실리케이트 강화제가 졸-겔 반응에 의해 3차원 망목구조를 형성하는 고체 상태로 변화하였다는 것을 확인할 수 있었다.
 5. SILRES BS OH 100 강화제를 처리한 후 총물흡수율, 모세관흡수계수, 그리고 공극율은 소폭으로 감소되었으나 큰 차이는 없는 것으로 나타났다. 공극율 측정 결과, 강화제 처리 전(0.40 vol.%)에 비해 처리 후(0.29 vol.%)의 공극율이 감소된 것을 확인할 수 있었다. 그러나 30회의 마모 시험을 한 결과 처리 전에 비해 2배 이상의 마모 강도가 증진된 효과를 나타내었다.

참고문헌

1. M.Škrdlantová, P.Kotlík, and B.Dyková, "Modification of Stone Consolidants Based on Organosilicone Compounds" *10th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, 1, 291-298, (2004).
2. George Wheeler, *Alkoxysilanes and the Consolidation of Stone*, Getty Publications, (2005).
3. 신기혜, 박형동, "스핑크스에서 Wacker OH 100"을 이용한 경화처리 효과의 정량적 평가" *한국시스템공학 회지*, 41, 7-16, (2004).
4. M.L.Tabasso, "Products and Methods for the Conservation of Stone : Problems and Trends" *10th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, 1, 269-282, (2004).
5. G.H.Shin, H.D.Park, and M.Aboushok, "Influence of Chemical Consolidants on Engineering Properties of Stone Monuments" *10th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, 1, 471-477, (2004).
6. J.W.Lukaszewicz, "The Efficiency of The Application of Tetraethoxysilane in the Conservation of Stone Monuments" *10th*

- International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, 1,479-486, (2004).
7. C.J.Brinker and G.W.Scherer, *Sol-Gel Science : The Physics and Chemistry of sol-gel processing*, ACADEMIC PRESS, INC., (1990).
8. 문종수, *졸-겔법의 과학*, 경남대학교 출판부, (1998).
9. 국립문화재연구소, *감은사지삼층석탑(서탑) 강화처리제 선정 및 신석 제작용 석재 연구*, 143-178, (2006).
10. 이상진, 김수진, 도진영, "에틸실리케이트계 강화제의 석재강화 메커니즘 연구" *한국문화재보존과학회 제 23회 학술대회발표 논문집*, 75-77, (2006).
11. 이상진, 도진영, 김수진, "고성 IC 발굴 공룡발자국 화석지 암석의 보존처리 연구" *한국문화재보존과학회 제22회 학술대회발표 논문집*, 277-281, (2005).
12. 김수진, 양승영, 김항목, 백인성, 엄수학, 도진영, 장세정, *대전-통영간 고속도로 고성 IC 공룡발자국화석 발굴조사 용역 보고서*, 한국도로공사, (2002).
13. 정기영, 김수진, "35번 고속도로 고성 교차로지역 공룡발자국의 보존을 위한 응용광물학적 연구" *한국광물학회지*, 17, 189-199, (2004).
14. WACKER SILICONES, *SILRES BS OH 100*, Brachure of Wacker-Chemie AG, (2002).