

문화재 복원용 무기계 수지의 합성 및 특성

황 연* | 황산도 | 강대식 | 박미혜

서울산업대학교 신소재공학과 및 친환경소재제품인력양성센터

Preparation and Properties of Geopolymer for Cultural Asset Restoration

Yeon Hwang* | Sun Do Hwang | Dae Sik Kang | Mihye Park

Department of Materials Science & Engineering, and Eco-Product & Materials Education Center,
Seoul National University of Technology, Seoul, 139-743, Korea

*Corresponding Author : yhwang@snut.ac.kr, +82-2-970-6517

초 록 무기계 수지를 합성하여 압축강도 및 색도 변화에 대하여 조사하여 문화재 복원재료로서의 활용 가능성을 조사하였다. 무기계 수지로서 카올린을 750°C에서 6시간 동안 하소한 메타카올린을 사용하였는데, 하소 후 카올린은 비정질 상으로 변화하였다. 메타카올린에 NaOH 수용액 및 물유리를 중축합 개시제로 사용하여 무기계 수지를 합성하고, 압축강도 및 색도 등의 특성을 측정하였다. NaOH 수용액의 농도 및 물유리의 농도가 높을수록 압축강도가 증가하였다. 알루미늄의 첨가는 적은 양의 치환에는 압축강도가 감소하였으나 첨가량이 더욱 증가하면 강도는 증가하였다. 8일에서 100일 간의 태양광에 의한 노출실험 결과 대부분의 조성에서 색도는 식별 불가능한 범위 내에서 변화하였다. 그러나 유기 안료의 첨가는 메타카올린의 색도 변화를 증가시켰다. 이와 같은 무기계 수지의 색도 변화는 에폭시 수지에 비하여 매우 우수한 것으로 나타났다.

중심어 : 무기계 수지, 복원, 압축강도, 색도

ABSTRACT The feasibility of the geopolymer as a cultural asset restoration material was studied by investigating compressive strength and chromaticity change. Metakaolin that was synthesized by calcination of the kaolin at 750°C for 6 hours was used as a geopolymeric starting material. Kaolin lost its crystallinity and changed into non-crystalline phase during calcination. NaOH solution and water glass were used as an initiator for the geopolymeric reaction. As the concentration of NaOH solution and water glass increased the compressive strength increased. When alumina was substituted with metakaolin, the compressive strength decreased at a small amount of alumina, but increased at a large substitution. For the most composition of geopolymers, the change of chroma values remained within the limit of slight variation after exposure to sunlight for 8 and 100 days. However, even small amount of organic pigment addition increased chroma values of metakaoline. It was shown that geopolymer had excellent chroma value change over epoxy resins.

Key Word : Geopolymer, Restoration, Compressive strength, Chroma value

1. 서론

현재 문화재 복원용으로 많은 재료가 사용되고 있는데, 그 중에서도 수지계 재료(resins)와 급결시멘트 정도가 중요부분에 가장 광범위하게 사용되고 있다. 수지계 재료 중 대다수는 천연 또는 합성 폴리머(중합체)들이며 원료물질의 합성방법의 차이에 따라 각기 다른 재질적 특성을 가지고 여러 가지 용도로 사용된다. 이들은 특성상 각기 유물에 직접적으로 접촉되거나 일체화되어 장기간 진류하게 되는데 이로 인해 대상유물에 미치는 영향도 크게 된다. 이전에 문화재에 사용되었던 수지들 가운데 일부는 문화재에 적용이 적당하지 않다고 판단되어 이미 사용을 중단한 것도 있고, 현재는 특별한 문제가 발견되지 않는다 하더라도 장기적으로 봤을 때 유물에 악영향을 줄 가능성이 있다고 알려져 있다.

이러한 재료들 가운데 가장 대표적인 폴리머 수지는 합성방법에 따라 매우 다양한 종류가 있고 기계적 특성 또한 매우 다양하여 문화재의 재질 및 특성을 고려하여 선택할 수 있는 장점이 있다. 그러나 현재까지의 폴리머 수지는 물성과 화학적 변화 즉, 열화가 진행되어 유물에 악영향을 미친다.¹ 급결시멘트 역시 마찬가지로 열화와 백화현상을 동반하게 되는데 이러한 복원재료의 열화는 유물에 직간접적인 영향을 주어 되돌릴 수 없는 상황에 이르게 하기도 한다. 이에 문화재 복원재료로서의 새로운 재료개발이 절실히 요구되는 상황이다.

최근 무기계 수지는 외국에서 이미 상용화되었고 큰 관심을 가지고 계속 연구 중에 있다. 최초로 J. Davidovits에 의하여 개발된 무기계 수지, 즉 다른 이름으로 지오폴리머(geopolymer)라고 부르는 재료는 비정질계 규산염 알루미늄을 알칼리 이온의 도움으로 Si 및 Al 산화물의 4 면체를 중합시킴으로써 만들어진다.² 이는 화학적으로 광물을 결합시켜 고화시키므로 수축률이 거의 0에 가깝다.³ 지오폴리머는 현재 일반 시멘트의 대체재로 이미 상용화되고 있고 여러 측면에서 기존의 시멘트에 버금가는 특성을 나타내고 있으며 제조 시 CO₂의 발생량이 매우 적기 때문에 친환경적인 요소까지 갖추고 있다.⁴

본 연구에서는 새로운 재료인 지오폴리머가 문화재 복원재료로서 사용 가능한 지에 대하여 알아보기 위해 조성에 따른 물성 변화에 대하여 연구하였다. 지오폴리머를 적용할 수 있는 복원 또는 보존 분야로서 가장 가능성이

높은 것은 야외에 거치되어 태양광 및 풍화의 영향을 받는 불상이나 석탑 등의 석조물이다. 여기에 사용되는 에폭시계 수지는 지외선에 의한 색상의 변색이 가장 큰 문제점으로 대두되어 있다. 지오폴리머의 출발 원료로서 가장 많이 사용되는 광물은 고평토(카올린)로서 원료를 수백도에서 하소하면 결정구조가 무정형으로 바뀌어 반응성이 높은 준안정 상태로 변한다.⁵ 이를 메타카올린(metakaolin)이라고 부르고 본 연구에서는 카올린을 하소하여 이를 출발 원료로 사용하였다. 무기 중합 반응을 일으키기 위하여 통상 물유리 및 NaOH 수용액을 사용하므로 이들 원료의 배합 비율을 조절하여 압축강도를 측정하였고, 태양광에 의한 색도 변화를 에폭시 수지와 비교하였다. 또한 백색도를 증가시키기 위하여 메타카올린의 일부를 알루미늄 분말로 치환하였고, 유기 안료를 소량 첨가하여 그 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 원료 및 조성

무기계 수지를 제조하기 위한 원료로서 인도네시아 산 카올린을 사용하였다. 카올린 분말을 알루미늄 도가니에 적정량 담아 머플형 전기로에서 750°C에서 6시간 하소하여 메타카올린을 합성하였다. 이때 승온속도는 2°C/min이었다. 중축합 개시제로서 NaOH 수용액과 물에 희석한 물유리를 사용하였다. 첨가제로 사용한 알루미늄은 시약급 시료를 사용하였다. 이들 원료를 원하는 배합 비율로 칭량하였고, 충분히 혼합이 되지 않으면 점도가 매우 높은 관계로 층이 생기거나 시편 전체에 고른 반응이 일어나지 못하므로 알루미늄 유발에서 30분간 혼합하였다.

Table 1은 본 연구에서 실험한 무기계 수지의 조성 변화를 나타낸 것이다. 첫째 NaOH 수용액의 농도를 6 M, 10 M, 14 M 등으로 변화시켰다(No. 1~3). 둘째 NaOH 수용액의 농도는 10M로 고정시키고 물유리의 희석 비율을 2~4로 변화시켰다(No. 4, 5). 셋째 무기 분말의 양은 일정하게 유지시키면서 메타카올린 대신에 알루미늄을 치환하였다(No. 6, 7). 또한 여기에 갈색 유기안료(Lanxess사, Bumt Umber-2780)를 2.0 wt% 첨가하

Table 1. The composition of the starting materials for geopolymeric reaction (wt%).

No.	Metakaolin	NaOH Solution	Water Glass	Water	Organic Pigment
1	57.2	5.7 (6M)	14.5	22.6	0
2	57.2	5.7 (10M)	14.5	22.6	0
3	57.2	5.7 (14M)	14.5	22.6	0
	Metakaolin	NaOH Solution (10M)	Water Glass	Water	Organic Pigment
4	57.2	5.7	14.5 (WG/W=2)	22.6	0
5	57.2	5.7	14.5 (WG/W=4)	22.6	0
	Alumina + Metakaolin	NaOH Solution (10M)	Water Glass (WG/W=3)	Water	Organic Pigment
6	57.2 (A/M=2)	5.7	14.5	22.6	0
7	57.2 (A/M=5)	5.7	14.5	22.6	0
8	57.2 (A/M=0)	5.7	14.5	22.6	2.0
9	57.2 (A/M=2)	5.7	14.5	22.6	2.0
10	57.2 (A/M=5)	5.7	14.5	22.6	2.0

Table 2. Chemical composition of Incbresian kaolin.

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	lg. Loss
52.66	43.75	0.37	0.26	0.15	0.12	0.22	0.84	0.01	0.56	0.66

였다(No. 8~10).

2.2. 물성 측정

압축강도를 측정하고자 혼합된 원료를 직경이 29mm 인 원형 플라스틱 틀에 높이 39mm로 타설 하였다. 건조 한 후 시편을 틀에서 제거하여 28일 동안 실온에서 양생 하였다. 압축강도는 만능시험기(Shimatzu, UTM)를 사용하여 각 조건마다 5개의 시편을 제작하여 측정 한 후 평균하여 구하였다.

압축강도를 측정한 후 파괴된 시편을 사용하여 상분석 을 하였다. X-선 회절도는 Cu-K α 선을 사용하여 30 kV 및 30 mA의 조건으로 회절각도 20°-80°, 간격 0.02°, 속도 5° min⁻¹ 인 조건 하에서 측정하였다 (Rigaku, D/max-III C).

CIE색도(Minolta, JP/CM-2600d)는 각 조건마다 시 편 하나를 선정하여 윗면과 아랫면에 대하여 측정하였는

데, 각 시편의 측정 면에서 8 부분을 선택하여 색도를 측정하여 평균값을 얻었다. 태양광에 노출되었을 때 색상변 화가 얼마나 일어나는지 알아보기 위하여 8일 및 100일 동안 노출시킨 후 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 2는 본 연구에서 사용한 카올린의 화학조성을 나타낸다. 카올린은 실리카 및 알루미늄이 주성분인 알루미늄 실리케이트 광물이고 타 산지에서 산출되는 카올린 과 화학조성에 있어서 큰 차이를 보이지 않았다. Figure 1은 원료로 사용된 카올린과 750°C에서 6시간 동안 하 소한 메타카올린의 X-선 회절도를 나타낸다. 카올린은 일반적으로 점토질 알루미늄 실리케이트 광물을 지칭하는 것인데, 본 실험에서 사용한 시료는 카올라나이트인 것으로 나타났다(JCPDS 03-0059). 하소 전의 카올린을 보

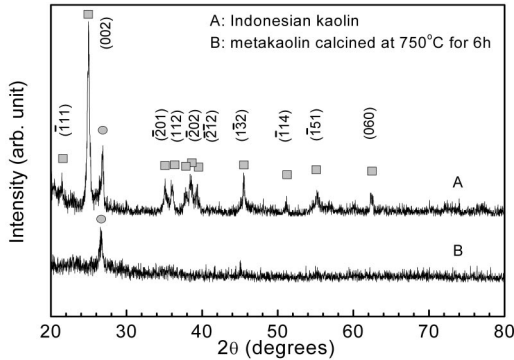


Figure 1. X-ray diffraction patterns of as-received and calcined Indonesian kaolin. The lower spectrum is from as-received, and the upper one is from calcined kaolin at 750°C for 6 hours. The symbol ● denotes diffraction peak from quartz, and ■ denotes from kaolinite.

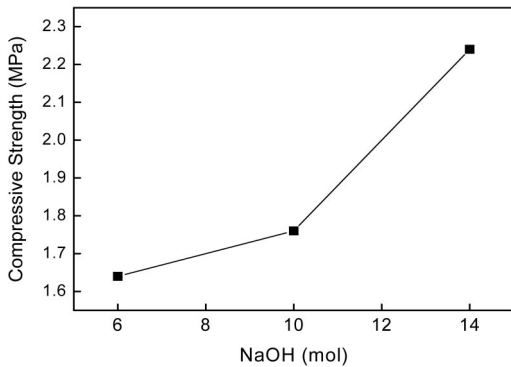


Figure 2. Compressive strength of geopolymer according to the concentration of NaOH solution.

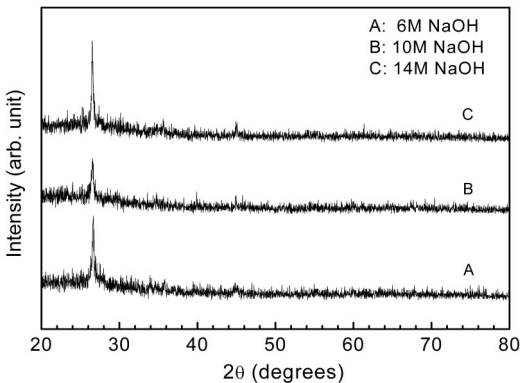
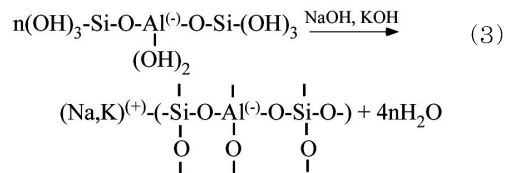
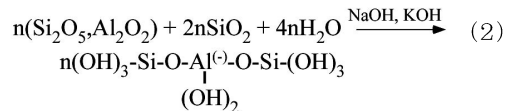
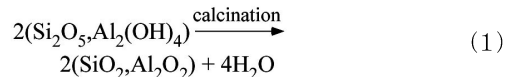


Figure 3. X-ray diffraction patterns of the geopolymer with various concentration of NaOH.

면 석영이 일부 혼합되어 있음을 할 수 있는데, 이를 하소하면 석영 상은 그대로 남아있는 반면에 나머지 회절 피크는 사라지므로 카올리나이트의 결정성은 파괴되어 무정형으로 변화하는 것을 알 수 있다.

Figure 2는 NaOH 수용액의 농도를 6~14 M로 변화시켰을 때 압축강도의 변화를 보여주는데 NaOH 수용액의 농도가 증가할수록 압축강도가 증가하고 있음을 알 수 있다. 알칼리 이온은 SiO₂ 및 Al₂O₃ 4면체 사이의 중축합을 개시시키는 역할을 하므로 Na⁺ 이온 농도가 높을수록 압축강도가 높아지는 것으로 생각된다. NaOH 농도를 더욱 높이면 바람직하나 현실적으로 NaOH 수용액의 농도를 14 M 이상으로 높이는 어렵다. Figure 3은 Fig. 2와 마찬가지로 NaOH 수용액의 농도에 따른 X-선 회절도인데, 28일 간 양생시킨 시편의 X-선 회절도는 Figure 1에 나타낸 출발 원료인 메타카올린의 X-선 회절도와 큰 차이가 없다. 카올린에 혼합된 석영의 피크는 28일 간의 반응 후에도 크게 변하지 않았으므로 비정질 상인 메타카올린이 물유리 및 Na⁺ 이온에 의하여 중축합이 이루어졌음을 알 수 있다. 메타카올린이 알칼리 용액과 반응하여 무기계 수지로 합성되는 과정은 다음과 같은 반응으로 알려져 있다.²



여기서 식(1)은 알루미늄 실리케이트 광물의 하소 시탈수를 나타내는 식이고, 식(2) 및 식(3)은 알칼리 이온 및 물유리에 포함된 SiO₂가 중축합에 참여하는 과정을 나타낸다. 위 반응은 비가역성 반응으로서 합성이 완료되면 매우 안정한 무기물질을 형성하여 강산에 대해서도 안정하다.

Figure 4에 물유리의 희석비율에 따른 압축강도를 나

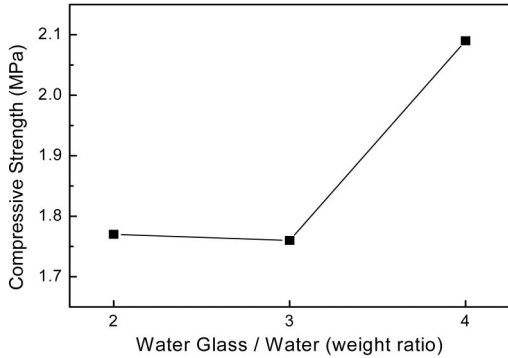


Figure 4. Compressive strength of geopolymer according to the dilution ratio of water glass.

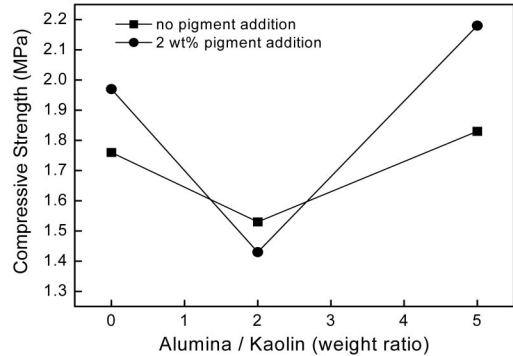


Figure 5. Compressive strength of geopolymer according to the weight ratio of alumina and metakaolin, and the addition of 2.0 wt% of organic pigment.

타내었다. 물유리의 화학조성은 $Na_2O \cdot nSiO_2$ 이므로 물 유리의 함량이 증가할수록 카올린 분말의 표면에서 중축 합 반응이 개시되는 활성점이 증가한다.⁷ 따라서 시판된

는 물유리의 점도가 너무 높아서 이를 물에 희석하여야 하는 경우에 최소 한도의 물을 첨가하는 것이 바람직함을 알 수 있다.

Table 3. Variation of chromaticity change of geopolymers before and after sunlight exposure. The notations of U and B mean upper side and bottom side of the specimen, respectively.

No.		Before Exposure			After Exposure, 8 days				After Exposure, 100 days			
		L	a	b	L	a	b	ΔE	L	a	b	ΔE
1	U	92.75	1.56	8.28	93.31	1.29	7.63	0.90	91.75	2.07	9.05	1.36
	B	93.35	1.29	7.05	93.50	1.18	7.07	0.19	93.52	1.75	7.40	0.60
2	U	90.70	1.91	9.95	90.18	2.00	10.12	0.55	90.57	2.04	10.43	0.51
	B	91.99	1.58	7.44	91.66	1.58	7.36	0.34	92.27	1.41	7.87	0.54
3	U	91.57	1.88	9.47	92.14	1.58	8.48	1.18	92.00	1.38	8.05	1.57
	B	91.17	1.91	9.07	91.24	2.06	9.14	0.18	91.12	1.90	9.55	0.48
4	U	92.39	1.11	7.15	91.81	1.11	7.77	0.85	91.75	1.18	7.15	0.64
	B	92.21	1.15	7.86	92.05	1.04	7.14	0.75	92.42	1.07	7.51	0.42
5	U	91.11	1.27	7.45	91.69	1.11	8.25	1.00	90.41	1.81	8.73	1.56
	B	91.24	1.22	7.70	92.54	0.87	6.24	1.99	91.68	1.13	7.25	0.64
6	U	89.24	1.95	10.23	89.78	2.21	8.88	1.48	89.77	1.04	10.17	1.05
	B	92.36	1.62	8.46	92.38	1.63	9.43	0.97	91.69	2.11	7.02	1.66
7	U	93.92	1.28	6.75	94.35	0.94	6.36	0.67	94.94	1.74	5.51	1.67
	B	92.28	1.51	8.78	93.46	1.18	7.60	1.67	90.6	2.51	9.34	2.05
8	U	83.13	2.59	9.44	80.36	3.47	11.00	1.95	82.59	3.01	10.75	1.48
	B	80.83	3.16	10.58	81.84	2.94	10.24	1.09	81.34	4.18	11.1	1.25
9	U	67.71	4.11	10.72	68.90	4.06	11.42	1.38	69.29	4.65	11.07	1.71
	B	74.87	4.67	13.26	75.16	4.50	12.86	0.52	75.28	4.44	13.98	0.86
10	U	75.69	3.87	10.35	75.47	3.90	10.21	0.26	75.45	3.41	10.86	0.72
	B	75.94	4.36	11.68	76.01	4.32	11.98	0.31	75.30	3.45	11.47	1.13

Figure 5는 무기분말의 중량을 일정하게 유지하면서 메타카올린의 일부를 알루미늄으로 치환한 경우의 압축강도를 나타낸다. 알루미늄과 메타카올린의 비율이 2인 경우 압축강도가 감소하나 그 비율이 5로 증가하면 압축강도는 알루미늄을 첨가하지 않은 시편보다 높아진다. 유기인료를 2.0 wt% 첨가하여도 압축강도는 크게 변화하지 않는다.

각 시편은 태양광 노출 후에 얼마만큼의 색상 변화가 일어나는지 확인하기 위하여 노출 전의 색도와 노출 후의 색도를 모두 측정하여 그 편차를 알아보았다. 최초 측정된 색도는 8일간 옥외에 노출한 후 측정된 것이며, 노출을 계속 진행하여 100일 후에 색도를 재차 측정하였다. 측정된 색도는 색상이 변화하는 정도를 KSA A 0063의 규정에 의거하여 Lab 표색계의 색차(ΔE)로 표시하였으며, Lab 표색계에 의한 색차(ΔE) 계산방법은 다음과 같다.

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2} \quad (4)$$

여기서 ΔL 값은 밝기를 말하는 것으로 흰색과 검정의 관계를 말하는데 양수이면 흰색, 음수이면 검은색에 가까워진다. Δa 값은 빨강과 초록과의 관계를 말하며 양수이면 빨강색, 음수이면 초록색에 가깝다. Δb 값은 노랑과 파랑과의 관계를 말하며 양수이면 노랑색, 음수이면 파랑색에 가깝다.

Table 3 및 Figure 6을 보면 모든 무기계 수지 시편에서 색차 ΔE 는 2.0 이하의 값을 나타내고 있다. ΔE 값이 0~0.5인 경우 전문기도 식별이 불가능한 범위이며, 0.5~1.5인 경우는 비전문가는 식별 불가능한 범위, 1.5~3.0인 범위는 비전문가도 식별 가능한 범위, 3.0~6.0이면 현저한 색차, 6.0~12.0 이면 높은 정도의 색차, 마지막으로 12.0 이상이면 매우 높은 색차인 것으로 알려져 있다.⁸

NaOH 수용액의 농도를 변화시킨 경우(Fig. 6(a)), 10 M 농도에서 ΔE 값이 가장 변화가 적었으며 노출 시간이 길어질수록 ΔE 는 약간 증가하였다. 그러나 그 변화는 0.5~1.5로서 비전문가가 식별 불가능한 범위에 들고

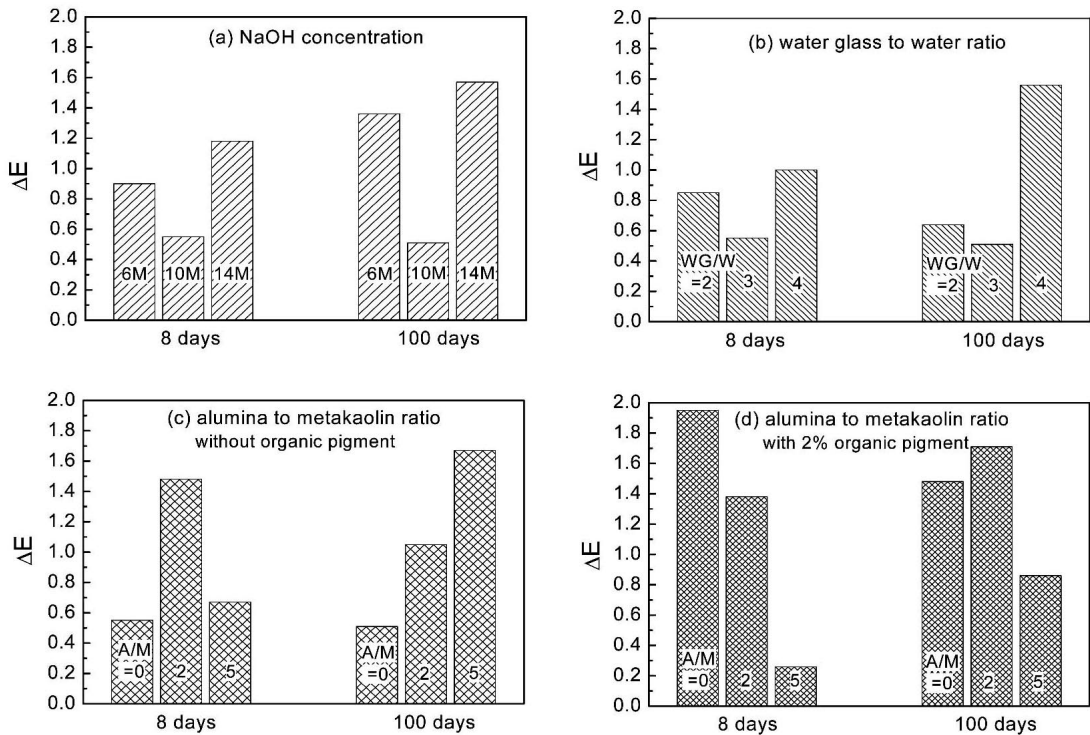


Figure 6. Chromaticity change of geopolymers before and after sunlight exposure of 8 and 100 days. The results from the upper side of the specimen were only showed.

있다. 물유리와 물의 비율을 변화시킨 경우(Figure 6(b)) 마찬가지로 0.5~1.5 범위를 나타내고, 메타카올린의 일부를 알루미늄으로 치환한 경우도 이와 비슷한 결과를 보여주고 있다(Figure 6(c)). 알루미늄을 치환하지 않은 메타카올린에 유기 안료를 첨가하면 첨가하지 않았을 때보다 8일 및 100일 간의 노출에서 ΔE 가 증가하는데(Figure 6(d)의 A/M=0), 이로부터 유기 안료의 첨가량이 2.0 wt%에 불과하지만 색도에 영향을 미치고 있음을 알 수 있다. 그러나 알루미늄이 메타카올린을 치환하면 유기 안료의 첨가는 색차 변화를 오히려 억제하는 것으로 나타났다(Figure 6(d)의 A/M=5).

상용 에폭시 수지의 경우 실외에서 12일간 노출시키면 에폭시 수지의 종류에 따라 ΔE 값이 3.41~10.40으로 매우 큰 폭으로 변화하는 것으로 알려져 있다.⁹ 또한 실내 광원의 조건에서도 1.38~1.72 범위로 변화한다. 1년간 옥외 폭로시험 한 경우 ΔE 값은 더욱 증가하여 수지의 종류에 따라 3.20~20.5 까지 변하는 것으로 보고되어 있다.¹⁰ 특히 에폭시 수지는 빛이 직접 접촉하지 않는 밀 면에서도 상당한 정도의 색차 증가가 관찰된다. 이에 비하여 무기계 수지의 색차 변화는 윗면과 밀면 모두에서 미미할 정도로 작은 값인 것을 알 수 있다.

에폭시 수지는 토기, 도기, 도자기 및 석조 문화재의 복원/보존 재료로 가장 광범위하게 사용되고 있다. 석조 문화재의 경우 열화되어 깨지기 쉬운 석조품의 보강재, 깨진 것을 접착하기 위한 접착제, 결손된 부분을 수리하기 위한 보강재료 등이 필요한데,¹¹ 지오폐리머는 이와 같은 분야에서 에폭시 수지를 대체하여 에폭시 수지가 취약성을 보이는 색상 변화라는 단점을 나타내지 않는 재료로서 이용될 것으로 기대된다. 특히 에폭시 수지는 실내 조명등에 의해서도 색상의 열화를 나타낼 수 있는데, 지오폐리머는 실내에 전시된 도자기 종류의 문화재에도 적용 가능할 것으로 예상된다.

4. 결론

카올린을 하소한 메타카올린을 사용하여 무기계 수지를 합성하고 상분석, 압축강도, 색도 등의 특성을 조사하였다. 750°C에서 6시간 동안 하소한 결과 카올린은 비정질 상으로 변화하였다. 메타카올린에 NaOH 수용액 및

물유리를 증축합 개시제로 사용하였다. NaOH 수용액의 농도 및 물유리의 농도를 높일수록 압축강도가 증가하였다. 알루미늄의 첨가는 적은 양의 치환에는 압축강도가 감소하였으나 첨가량이 더욱 증가하면 강도는 증가하였다. 태양광에 의한 노출실험 결과 색도는 식별 불가능한 범위 내에서 변화하였다. 유기 안료의 첨가는 색도 변화를 증가시켰다.

사 사

본 연구는 2008년도 환경부 환경인력양성사업으로 지원되었습니다.

참고문헌

1. 이용희, "문화재 보존처리재료". 국립문화재연구소, 보존과학기초연수교육, p223, (2005).
2. J. Davidovits, "GEOPOLYMERS: Inorganic polymeric new materials". *J. of Thermal Analysis*, 37, p1633-1656, (1991).
3. J. Davidovits, "GEOPOLYMERS: Man-made rock geosynthesis and the resulting development of very early high strength cement". *J. of Materials Education*, 16(2,3), p91-138, (1994).
4. J. Davidovits, "Properties of geopolymer cement". *Proc. 1st Int. Conf. on Alkaline Cement and Concrete*, Scientific Research Institute on Binders and Materials, Kiev Technical State University, Kiev, Ukraine, p131-149, (1994).
5. J. Davidovits, "Geopolymer chemistry and applications". Institute Geopolymer, p149-196, (2008).
6. Ibid, p3-18
7. J. Davidovits, "Geopolymer chemistry and sustainable development. The poly(sialate) terminology: A very useful and simple model for the promotion and understanding of green-chemistry".

- In Geopolymer, Green Chemistry and Sustainable Development Solutions, Ed. by J. Davidovits, Institute Geopolymer, (2005).
8. 안병창, 도춘호, 이재봉, 이상진, “복원기술 및 재료 안정성 평가 보고서”. 국립문화재연구소, (2006).
 9. 이상진, 권정순, 남병직, 안병찬, “철기 유물 복원에 사용되는 에폭시 수지의 내후성 연구”. *보존과학회지*, 21, p41-48, (2007).
 10. 김사덕, 김순관, 김창석, 홍정기, 강대일, 김명희, “석조문화재 에폭시수지 개발 시험 연구”. *보존과학 연구*, 20, p1 40-155, (1999).
 11. 시와다 마사키, 김성범 역, “문화재보존과학개설”. 서경문화사, p212-215, (2000).
-