

# 인공 다공질체를 이용한 석조문화재 강화제의 처리효과

이재만 | 이명성<sup>1</sup> | 김재환 | 이미혜  
국립문화재연구소 보존과학연구실

## Effect of Consolidation using Artificial Porous Material for Stone Cultural Property

Jae Man Lee | Myeong Seong Lee<sup>1</sup> | Jae Hwan Kim | Mi Hye Lee

Conservation Science Division, National Research Institute of Cultural Heritage, Daejeon, 305-380, Korea

<sup>1</sup>Corresponding Author: mslee75@korea.kr, +82-42-860-9267

**초 록** 이 연구에서는 석조문화재 강화제의 처리 효과를 정량적으로 규명하기 위해 화강석분과 포틀랜드시멘트를 이용하여 강도가 낮은 인공 다공질 시료를 제작하고, 여기에 4종의 알콕시실란계 강화제와 아크릴수지, 에폭시수지 등 상업화된 6종의 강화제를 적용하여 처리 전과 후의 특성을 비교 분석하였다. 실험 결과, Silres BS OH 100은 밀도 및 표면 경도 향상에 효과적이며, 발수성의 SS-101과 친수성의 Site SX-RO는 염풍화에 대해 향상된 내구성을 보였다. Araldite 2020은 물리적 기능 향상에 가장 효과적이거나, Syton HT-50 및 Paraloid B72는 낮은 침투율로 인해 표면 일부에 처리효과가 집중되어 전체적으로는 풍화에 취약한 것으로 나타났다.

**중심어:** 강화제, 알콕시실란, 인공 다공질체, 초음파속도, 에코팁 경도, 인장강도, 염풍화

**ABSTRACT** In order to clarify the effect of consolidant, the artificial porous material with low intensity was manufactured using granite powder and Portland cement. We have prepared four kinds of alkoxy silane system consolidants, a acrylic resin and an epoxy resin and investigated about characteristics before and after consolidation. As a result of the research, Silres BS OH 100 was effective for density and surface hardness. SS-101 with hydrophobicity and Site SX-RO with hydrophilicity had the good durability over salts weathering. On the other hand, Syton HT-50 and Paraloid B72 were easily destructed by salt weathering because they were concentrated on surface area by the low penetration depth. Araldite 2020 was the most effective consolidant for improvement of physical properties.

**Key Words:** Consolidant, Alkoxy silane, Artificial porous material, Ultrasonic velocity, Equotip surface hardness, Splitting tensile strength, Salt weathering

### 1. 서 론

석조문화재는 강우, 동결, 생물 등 다양한 환경인자의

영향으로 풍화되어 손상되지만 결국 내부 공극의 확장과 그에 따른 강도의 저하의 결과가 나타난다. 풍화된 석조문화재의 보존처리는 공극을 채우고 강도를 높이는 강화처리

법이 주로 사용되고 있다. 미국 재료시험협회가 제시한 석재강화제의 선택과 사용에 관한 가이드<sup>1</sup>에 의하면, 강화제란 풍화 또는 다른 손상 메커니즘에 의해 소실된 광물입자 사이를 재결합시키는 물질이라고 정의하고 있다. 따라서 이상적인 강화제의 역할은 유해한 부작용 없이 풍화된 부분의 물리적 성질을 향상시켜 풍화방지 전과 가까운 상태로 되돌리는 것이라 할 수 있다.

석조문화재의 강화처리제는 Wacker OH 100 [또는 SILRES BS OH 100 (Wacker-Chemie GmbH)]으로 대표되는 알콕시실란(alkoxysilane)계가 가장 일반적이다. 알콕시실란은 점도가 낮아 밀도가 높은 암석에도 침투가 용이하다. 또한 화학반응에 의해 형성되는 실록산 결합(Si-O-Si)은 탄산칼슘계 암석을 제외한 대부분의 암석 주원소와 동일한 성분으로 자외선, 산소, 열 등 석조문화재의 주요 풍화 요인에 대해서도 안정하다. 1861년 독일의 화학자 호프만(August Wilhelm von Hofmann)은 영국의 국회의사당의 보존을 위해 알콕시실란의 사용을 제안하였으며<sup>2</sup>, 한국에서는 정립 사지오층석탑, 부석사무량수전앞석등 등에 사용되었다<sup>3</sup>.

최근 들어 석조문화재 강화처리제에 관한 연구는 강화와 발수 효과를 동시에 구현한 하이브리드 강화제<sup>4</sup>, 나노파티클의 첨가<sup>5</sup>를 통해 접착, 복원 시 주로 사용되는 에폭시 수지와의 결합력을 향상 시키는 등 성능을 개선한 강화제가 개발되고 있다. 또한 알콕시실란의 미약한 강화 능력을 개선하기 위해 에폭시수지<sup>6,7</sup>, 아크릴수지<sup>8,9</sup> 등과 같은 고분자 물질을 활용하거나 알콕시실란과 고분자 물질을 혼합<sup>10</sup>하여 침투성과 강화능을 향상시키고 있다.

현재까지 다양한 강화제와 처리 방법이 개발 및 연구되었으나 대부분 강화제를 암석에 주입하여 물성의 변화에 의해 평가하는 경우가 많았다. 그러나 암석의 경우, 동일한 암종이라 하더라도 채석 장소 및 풍화도 등에 의해 구성 성분, 내부구조 등에 차이를 보이므로 균질한 시료의 확보가 거의 불가능하여 데이터의 해석과 결과의 신뢰도에 심각한 문제로 나타난다. 특히, 암석은 높은 밀도와 강도 때문에 알콕시실란계열 강화제의 강도 발현 효과에 대한 객관적 평가가 어려운 것이 현실이다.

따라서 이 연구에서는 강화제의 처리 효과를 객관적으로 평가하기 위해 균질한 구성성분과 강도를 갖는 인공 시료를 제작하고, 여기에 특성이 서로 다른 강화제를 적용하여 처리 전과 후의 물성 및 강도를 비교 분석하였다. 또한 인공풍화실험을 통해 내구성 및 풍화 양상을 비교하여 강화처리제의 특성과 처리 효과에 대한 특성을 규명하였다.

이 결과는 보존처리제의 성능 및 안정성에 대한 정량적인 평가방법을 정립하는데 중요한 연구사료가 될 것으로 판단된다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 실험재료

#### 2.1.1. 시료 제작 및 물성

기본적으로 액체상의 강화제는 재질과 관계없이 모세관 효과에 의해서 대상 문화재의 내부로 침투한다. 강화제의 원활한 성능 평가를 위해서는 시료가 open pore를 다수 포함한 다공성 물질이어야 한다. 따라서 이 연구에서는 adobe와 같은 건조 벽돌과 소성 벽돌의 제조법 등이 검토되었으나, 대상 암석과의 물리화학적 유사성, 시료간의 동질성 확보, 제작의 편리성 및 경제성, 실험의 용이성 등을 고려하여 석분을 무기질 바인더로 고정하는 몰탈법을 채택했다.

현존하는 대부분의 석조문화재가 화강암으로 구성되어 있는 국내의 실정을 반영하여, 다양한 암석 중에서 화강암을 상정한 인공 화강암 시료를 제작했다. 특히 화강암은 비교적 강도와 밀도가 높아 효과적인 강화처리제의 선정이 어려운 것으로 알려져 있다. 인공 화강암 시료의 제작에는 일본 이바라키현 이나다(稲田)산의 화강암을 분말화한 화강석분을 사용하였다. 이나다 화강암은 석영(33.7%), 장석(62.4%), 흑운모(3.8%)로 구성되어 국내의 화강암과 조성이 크게 다르지 않으며 규격화된 제품을 구하기 용이하여 선정하였다. 화학조성비는 Table 1과 같다.

시료제작은 석분을 3회에 걸쳐 세정하여 불순물 및 점토 성분을 제거하였으며, 건조 후에 체질을 통해 입도를 2mm이하로 제한하였다. 석분의 입도분석 결과는 Table 2와 같다. 무기질 바인더는 소석회와 보통 포틀랜드 시멘트 등이 고려되었으나, 적은 양으로도 충분한 강도를 나타낸 조강 포틀랜드 시멘트(Rapid hardening Portland cement, Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd.)를 사용하였다.

사용 재료의 전처리, 제작 방법 및 환경 등 시료 제작에 관한 조건은 기본적으로 독일의 공업품 표준 규격(Deutsches Institut für Normung, DIN 18555: Testing of mortar containing mineral binder; general, sampling, test mortar)에 준거하였다. 그러나 바인더는 화강암에는 존재하지 않는 물질이므로 사용량을 최소화하였으며, 시료에 다공성을 부여하기 위해 물의 사용량을 높였다. 시료는 석분, 바인더, 물을 체

**Table 1.** Mineral component of granite powder.

Mineral Component (wt.%)										
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MgO	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
77.65	12.55	4.04	2.40	1.44	0.98	0.46	0.19	0.18	0.08	0.03

**Table 2.** Determination of the particle size distribution of 1 Liter granite powder by sieving.

Particle size (mm)	<0.15	0.15~0.3	0.3~0.5	0.5~1	1~2	2<
Volume (ml)	16	122	190	410	213	Not used
Weight (g)	23.1	171.7	269.5	585.9	301.6	

적비 3 : 0.1 : 1.2의 비율로 배합하여 제작하였다.

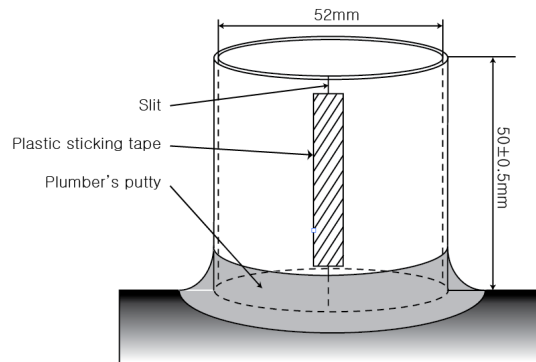
각 재료의 혼합은 시멘트 믹서를 사용하여 800 rpm으로 20 분간 실시하였으며, 내경이 52 mm인 PVC 파이프를 Figure 1과 같이 제작하여 주형으로 사용했다. 진동이 없고 통풍이 좋은 환경에서 총 5주간 양생을 실시하였으며, 시료 제작과정은 Figure 2와 같다.

강화 처리에 따른 효과는 대상 암석의 밀도 및 공극률과 관련이 높으므로 양생을 마친 시료(Figure 3)는 수침수법에

의해 물성을 측정하였다. Table 3에서 제시한 바와 같이 제작된 시료는 대표적인 암석과 비교하여 매우 낮은 밀도와 높은 공극률을 나타내었다. 이는 높은 밀도로 인해 강화제의 침투가 어려운 암석의 단점을 보완하여 신뢰할 수 있는 결과를 제공할 것으로 기대된다.

**2.1.2. 강화제**

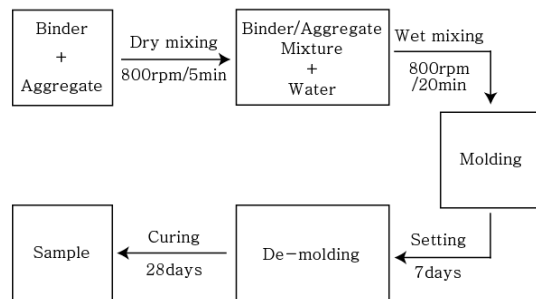
다양한 강화제의 처리 효과를 명확하게 하기 위해 총 6



**Figure 1.** The mimetic diagram of the mold.



**Figure 3.** Photograph of mortar sample.



**Figure 2.** The preparation process of mortar samples.

**Table 3.** Comparison between physical properties of typical rocks and used mortar sample(data from Winkler E.M., 1994<sup>11</sup>).

Rock type	Bulk density (g/cm <sup>3</sup> )	Open porosity (%)
Used Sample	1.68	36.0
Andesite	2.2-2.3	10.0-15.0
Granite	2.6-2.7	0.5-1.5
Limestone	2.2-2.6	5.0-20.0
Sandstone	2.0-2.6	5.0-25.0
Gneiss	2.9-3.0	0.5-1.5
Marble	2.6-2.7	0.5-2.0

**Table 4.** Properties of the consolidants were used in current research.

Designation	Solution applied	Classification	Main ingredient	Solvent	Active content (wt%)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Visual
OH 100	as supplied	Alkoxy silane (neutral)	Ethyl silicate	Solventless	100	1.00 at 25 °C	Colorless to yellowish
SS-101	as supplied	Alkoxy silane (hydrophobic)	Methyl methoxy silane	Methanol /Toluene	50	0.93 at 25 °C	Colorless to yellowish
Site SX-RO	as supplied	Alkoxy silane (hydrophilic)	Ethyl silicate, Polysiloxane		51-58	1.00 at 20 °C	Colorless to yellowish
Syton HT-50	as supplied	Colloidal silica	Silica	Water	49.6	1.39 at 20 °C	Opalescent to milky
Paraloid B72	Dissolved in solvent	Acrylic resin	Ethyl methacrylate, Methyl acrylate	Acetone	15 (wt/v%)		Clear
Araldite 2020	Dissolved in solvent	Epoxy resin	Bisphenol A	Acetone	50 (wt/v%)		Colorless to purplish

종의 각기 다른 특성의 강화제를 선택 및 적용했다(Table 4). 최근 사용도가 높은 알콕시실란계 강화제 중에서 수분에 대한 표면 특성을 관찰하기 위해서 처리 후에도 변화가 없는 Silres BS OH 100(Wacker Chemie AG, 이하 OH 100으로 표기), 메틸기를 함유하고 있어 발수성을 갖는 SS-101(Colcoat Ltd.)와 친수성의 폴리실록산을 함유한 토층 기질 강화제 Site SX-RO(I.N. Technical Lab.)을 선택하였다.

또한 전혀 다른 형태의 강화제로서 본래 실리콘 웨이퍼의 표면 가공제로 사용되던 물을 기본으로 나노 사이즈의 이산화규소 입자가 분산되어 있는 콜로이드형 강화제 Syton HT-50(Dupont Air Product Nano Materials L.L.C.)을 적용하여 반응형 알콕시실란 강화제와 비교하였다. 그리고 알콕시실란 강화제의 부족한 강화 성능을 보완하기 위한 목적으로 아크릴수지(Paraloid B72, Rohm & Hass)와 에폭시수지(Araldite 2020, Huntsman Advanced Materials)를 Acetone 용제에 희석하여 사용하였다.

## 2.2. 실험방법

시료는 미처리 시료를 포함하여 각 처리제 별로 10 개씩 70 개를 준비하였다. 필요량의 3배수인 210 개를 제작하여 물성 및 형태가 비교적 일정한 것을 선정하였으며, 시료 전체에 강화제를 침투시키기 위해 감압침투법을 통해 강화처리를 실시했다. 시료를 강화제에 완전히 침적시키고 0.06 Mpa.s의 가압 환경에서 1 시간 동안 유지한 뒤에 4 주간 양생시켰다. 이 때 양생 환경은 강화제의 결합 반응에 영향을 미치는 중요한 인자이므로 예비 실험을 통해 모든 강화제가 안정적으로 결합 반응을 일으킨 환경을 구축하였다.

양생 초기 단계에는 알콕시실란계 강화제의 원활한 합성을 위해 고습환경(75 ± 5%RH, 20 ± 2 °C)을 유지하였으며 3 주 후에는 상온(50 ± 5%RH, 20 ± 2 °C)에서 안정화시켰다. 양생 및 안정화 과정은 부산물 및 용제의 증발을 수반하므로 24 시간 단위로 중량을 측정하여 72 시간 이상 중량의 변화가 없는 시점에서 각 과정이 완료된 것으로 판단했다. 이상에서 얻은 강화처리 전과 후의 시료에 대해 공극의 특성 및 표면 변화를 밝히기 위해 밀도, 공극률, 접촉각, 강화제의 침투 깊이, 색차 등을 측정하였다. 또한 강도 변화에 대해서는 초음파 속도, 에코팁 표면 경도 및 꺾임 인장 강도를 측정하였다. 최종적으로 염색 실험을 실시하여 처리 전과 후의 내구성 변화를 관찰하였다.

## 3. 결과 및 해석

### 3.1. 강화제의 침투율

합침 강화처리 후에 경과 시간에 따른 중량 변화를 측정하여 처리 전의 건조 중량에 대한 중량 변화율과 강화제의 침투율 및 양생 과정에서 손실된 강화제의 비율을 Figure 4에 나타내었다. 모든 시료가 양생 과정에서 중량이 감소되었는데, 이는 반응에 의해 생성된 에탄올과 용제로 사용된 물과 아세톤의 증발에 의한 것으로 보인다.

강화제 침투율은 15%의 낮은 농도로 사용한 Paraloid B72를 제외하고 모든 시료에서 7% 이상을 나타내었다(Figure 4). 화강암을 사용한 기존 연구에서 0.5%를 넘지 않는 것을 볼 때<sup>12</sup>, 이는 매우 높은 결과라고 할 수 있다. 반면 양생 과정에서 발생하는 강화제의 중량 손실은 기존 연구와 크게

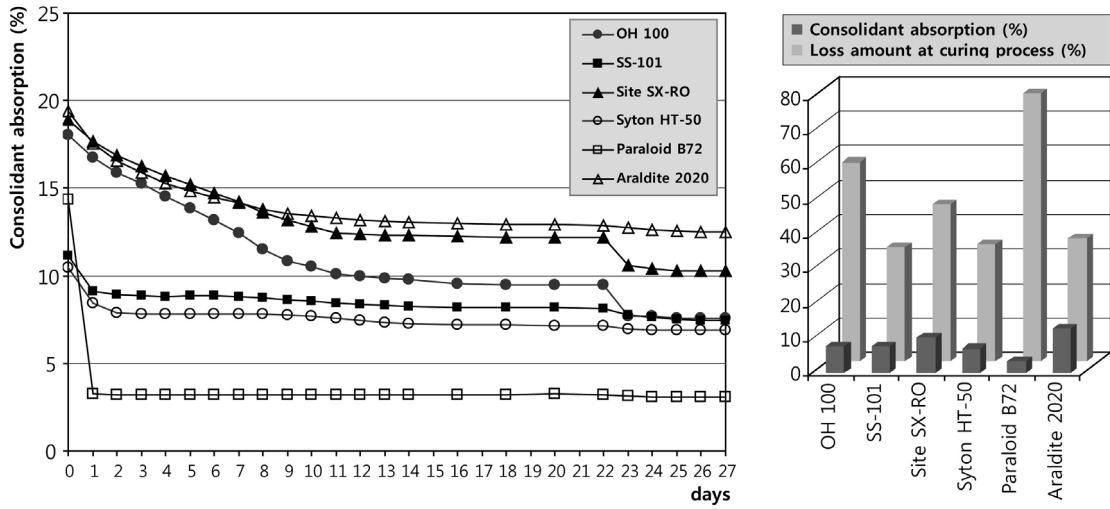


Figure 4. Consolidant content change and loss amount during the curing process.

Table 5. Pore characteristic of before and after consolidation (average of 10 samples).

Consolidant	Bulk density(g/cm <sup>3</sup> )	Open porosity(%)	Water absorption(%)	Consolidant content(%)
Untreated	1.68	35.98	21.41	-
OH 100	1.82	29.10	15.98	7.72
SS-101	1.85	23.17	12.56	7.53
Site SX-RO	1.87	23.85	12.76	10.39
Syton HT-50	1.78	30.99	17.39	7.01
Paraloid B72	1.75	30.79	17.59	3.25
Araldite 2020	1.89	16.80	8.87	12.63

차이가 나지 않았다. 따라서 이 연구에서 확인된 강화제의 높은 침투율은 석재와 비교하여 높은 공극률을 갖는 시료 물성에 기인하는 것으로 볼 수 있었다.

### 3.2. 공극 및 표면 특성에 관한 공학적 물성

#### 3.2.1. 밀도와 공극

강화처리 후에 모든 시료에서 밀도 증가, 공극율의 감소가 확인되었다(Table 5). 이것은 강화제로 인해 시료 내의 공극이 채워졌다는 것을 의미하며, 공극률은 기본적으로 침투된 강화제의 양에 비례하여 감소한다. SS-101의 경우, 강화제의 침투량에 비해 공극률이 큰 폭으로 감소하였는데, 이는 발수성의 발현으로 인해 수분이 시료 내부로 원활히 침투하지 못한 것으로 보인다.

#### 3.2.2. 수분 흡수와 방출

강화처리제에 대한 선정 기준을 제시하고 있는 미국재

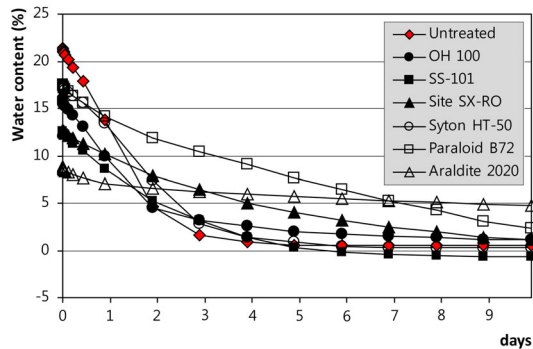


Figure 5. Water desorption in normal environment.

료시험협회는 강화처리로 인해 처리 대상의 수분 이동성이 변하지 않도록 권고하고 있다. 특히 암석이 외부로부터 유입된 수분을 원활히 방출하지 못한다면 염 또는 동결에 의한 풍화 원인으로 작용할 수 있다. Figure 5에 수포화 상태에서 강화처리 전과 후의 시료에 대한 상온에서의 중량 변

화를 나타내었다. 일반적으로 상온에서의 중량 변화는 건조 초기에 급격히 중량이 감소하다가 서서히 건조 상태로 수렴하는 결과를 보였으며 본 실험 결과에서도 미처리 시료를 포함하여 대부분의 시료가 이와 유사한 경향의 중량 변화를 나타내었다. 그러나 Site SX-RO, Paraloid B72 및 Araldite 2020 처리 시료는 중량 감소가 다소 완만하였다. 이는 수분의 증발이 억제되는 결과로 볼 수 있으며, Site SX-RO는 친수성으로 인해, Paraloid B72와 Araldite 2020은 표면 코팅에 의한 것으로 보였다.

**3.2.3. 접촉각과 침투깊이**

암석의 물에 대한 표면 특성은 석조문화재 보존에서 매우 중요하게 받아들여지고 있다. 즉 암석의 풍화에 가장 많은 영향을 주는 요인은 물이므로, 물의 유입을 차단하기 위해 암석의 표면에너지를 낮춰 발수성을 부여하기도 한다. 접촉각은 정량의 물방울을 시료의 표면에 떨어뜨려 물방울과 시료의 계면을 관찰하는 정지수적법(sessile drop method)을 사용하였다. 이 때, 물방울은 50 $\mu$ l의 마이크로피펫을 이용하여 수적하였으며, 디지털 화상을 얻은 후에 화상편집 소프트웨어(Adobe® Photoshop® CS3)의 측정 툴을 통해 접촉각을 측정하였다.

미처리 시료의 경우에는 화상을 획득할 수 없을 정도로 빠르게 침투하였으나, 처리 후 시료는 Table 6과 같이 접촉각의 측정이 가능하였다. 이는 강화제에 의해 공극이 채워졌다는 것을 의미하며, 물에 의한 풍화에 대한 내구성의 향상으로 볼 수 있었다. 강화제의 침투 깊이는 위에서 실시한

접촉각 측정법을 응용하여 시료의 단면에 물방울을 떨어뜨려 계면을 관찰하였다. OH 100, SS-101, Site SX-RO 및 Araldite 2020은 표면과 내부에서 동일한 형태가 관찰되었으며, 이는 내부까지 강화제가 침투된 것으로 볼 수 있었다. 그러나 Sytone HT-50과 Paraloid B72의 경우는 강화제의 성분이 표면에 집중되어 내부는 미처리 시료와 동일한 결과를 나타내었다.


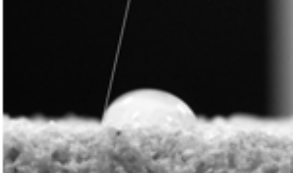
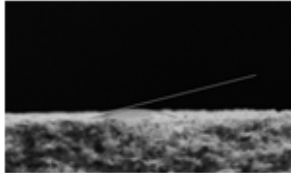
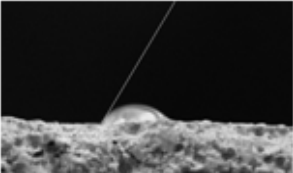
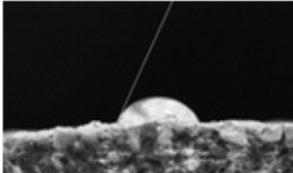
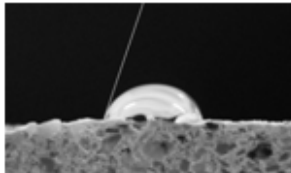
**3.2.4. 색상변화**

문화재의 특성상 강화 처리에 의한 표면색의 변화는 공학적 성질과 함께 중요한 고려 대상이다. 그러나 색은 정성적인 요소이므로 객관적 평가를 위해 분광측색계(CM-2600d, 코니카미놀타)를 이용하여 수치화 하였으며, 한국공업규격(KSA0066)에 따라 국제 조명 위원회(CIE: International commission on Illumination)에 의한 색차 표기법인 L\*a\*b\* 표색계를 사용하였다. 측정은 미처리 시료와 처리 및 양생을 모두 마친 시료를 각 10개씩 준비하여 1회 측정 후 평균

**Table 7.** Relationship between NBS unit and sensory difference.

NBS unit	Critical remarks of color differences
0~0.5	Trace
0.5~1.5	Slight
1.5~3.0	Noticeable
3.0~6.0	Appreciable
6.0~12.0	Much
12.0 over	Very much

**Table 6.** Contact angles measurements.

Consolidant	OH 100	SS-101	Site SX-RO
			
Contact angle	75°~80°	75°~80°	10°~15°
Consolidant	Syton HT-50	Paraloid B72 15%	Araldite 2020, 50%
			
Contact angle	55°~60°	65°~70°	70°~75°

**Table 8.** Color measurement and sensory evaluation used by NBS unit (average of 10 samples).

Consolidant	L*	a*	b*	$\Delta E$	NBS Unit	Sensory difference
Untreated	71.78	0.80	3.95	-	-	-
OH 100	58.18	0.74	7.45	14.10	12.97	Very much
SS-101	53.08	1.19	8.40	19.27	17.73	Very much
Site SX-RO	54.72	0.60	8.09	17.63	16.22	Very much
Syton HT-50	80.35	-0.72	0.01	9.69	8.91	Much
Paraloid B72	64.75	0.65	6.78	7.93	7.30	Much
Araldite 2020	53.91	1.19	9.75	18.84	17.33	Very much

**Table 9.** Strength measurement of before and after consolidation.

Consolidant	Ultrasonic velocity (Average of 10 samples)			Equotip surface hardness (Average of 10 samples)			Splitting tensile strength (Average of 3 samples)		
	m/s	Change (%)	Relative consolidant efficiency*	L	Change (%)	Relative consolidant efficiency*	kg/cm <sup>2</sup>	Change (%)	Relative consolidant efficiency*
Untreated	917.0	-	-	188.9	-	-	0.53	-	-
OH 100	1350.5	47.3	6.1	392.6	107.9	14.0	7.45	1311.6	169.9
SS-101	979.4	6.8	0.9	183.0	-3.1	-0.4	3.51	564.8	75.0
Site SX-RO	1175.9	28.2	2.7	436.6	131.2	12.6	8.36	1482.4	142.7
Syton HT-50	1095.9	19.6	2.8	246.2	30.4	4.3	2.89	447.2	63.8
Paraloid B72	1242.5	35.5	10.9	308.5	63.4	19.5	4.80	809.5	249.1
Araldite 2020	1610.2	75.6	6.0	413.4	118.9	9.4	68.55	12882.8	1020.0

\*Relative consolidant efficiency: determined by us as, how much percentage change is caused by the introduction of 1% of a given consolidant into the sample.

값을 나타내었다. 여기서 획득한 정량적 수치가 정성적으로 어느 정도의 변화인가를 나타내기 위해 미처리 시료와 각 처리 시료의 색차( $\Delta E$ )를 구하고, 미국국립표준국(NBS: National Bureau of Standards)이 규정에 따라 색차 값에 0.92를 곱하여 Table 7에 의해 해석했다.

처리 직후에는 강화제로 인해 시료 표면의 난반사가 억제 되면서 L\*값이 매우 낮아지나 양생 기간을 거치면서 점차 밝아지는 경향을 보인다. 그러나 양생을 마친 후에도 표면색의 완벽한 복귀는 이루어지지 않으며 전체적으로 명도(L\*)가 감소하고 b\*값이 증가하여 황색화 되었다. 예외적으로 Syton HT-50로 처리한 시료는 명도가 증가하였는데, 이는 콜로이드 상태로 분산되어 있던 유백색의 이산화규소가 강화처리를 통해 시료 표면에 두꺼운 피막을 형성했기 때문이다. 미처리 시료와 강화처리 시료의 색차는 모든 시료가 'Much' 이상으로 처리에 의한 색 변화가 현저한 것으로 나타났다. 특히 SS-101의 경우에는 강화제의 시료 내 침투량에 비해 상대적으로 많은 색변화를 유발하는 것으로 나타났다(Table 8).

### 3.3. 강도에 관한 공학적 물성

강화제 처리에 따른 강도 향상 효과를 명백히 하기 위해 초음파 속도, 에코팁 표면 경도 및 쪼갬 인장 강도를 측정하였다. 또한 강화제 처리 전과 후의 강도 변화와 단위 강화제에 의한 처리 효과를 구하여 Table 9에 나타내었다. 초음파 속도 및 에코팁 표면 경도는 비파괴 측정법이므로 앞서 제작한 미처리 시료 및 6종의 처리 시료를 각 10개씩 측정하였으며 Table 9에 그 평균값을 제시하였다. 그러나 쪼갬 인장강도는 파괴실험이므로 3개의 시료를 임의로 선택하여 실험 후 그 평균값을 제시하였다. 또한 강화제의 시료 내 침투율에 따른 상대 강화 효과(Relative consolidant efficiency)를 구하여 비교하였다.

#### 3.3.1. 초음파속도

초음파 속도는 대상 매질의 밀도에 따라 초음파가 통과하는 속도가 다른 것을 이용한 대표적인 비파괴 방법이다. 초음파 속도는 측정 대상의 강도를 직접 측정하는 것은 아

니지만, 밀도와 강도는 일정 정도 비례관계에 있는 것으로 보고, 석조문화재의 강도 측정법으로 활용되고 있다. 이 연구에서는 CNS Farnell사의 PUNDIT Plus를 사용하였으며, 지름이 50 mm인 원통형의 초음파 송수신자(transducer)를 시료의 양 선단에 설치하는 direct transmission법으로 측정하였다. 이 때 사용된 초음파의 진동수는 54 kHz이다.

측정 결과, 강화제에 따라 정도의 차이는 있으나 전반적으로 처리 후에 초음파 전달 속도가 증가가 관찰되었다(Table 9). 초음파 전달 속도는 대상 시료의 입자, 내부 불연속면의 분포 및 입자간 결합 상태를 반영하므로<sup>13</sup>, 초음파 전달 속도의 상승은 시료의 내부 공극을 강화제가 채운 것으로 판단할 수 있다. 그러나 초음파 속도의 증가율과 강화제의 침투율에는 명확한 경향성이 나타나지 않았으나, OH 100, Paraloid B72 및 Araldite 2020 이 비교적 초음파 속도를 높이는데 효과적인 것으로 나타났다. 이는 초음파 전달 속도가 단순히 공극률에 의존하지 않고, 구성 입자들 간의 결합상태에도 영향을 받는 결과로 생각된다.

3.3.2. 에코팁 경도

에코팁 경도 시험기(Equotip2 portable hardness tester, Proceq; 이하 에코팁)는 본래 금속재료의 비파괴 품질 시험 장치로서 개발되었다. 구형의 테스트 팁이 측정 대상의 표면을 타격하는 속도와 반발 후의 속도를 계측하여 경도를 나타낸다. 대표적인 반발 경도 측정법인 슈미트헤머의 경우 타격 에너지에 의해 측정 대상에 손상을 가할 수 있는 것에 반해, 에코팁은 직경 3 mm의 테스트 팁(D형 임팩트 디바이스의 경우)과 11 N/mm의 상대적으로 적은 에너지로 측정이 가능하므로 석조문화재의 비파괴 검사가 가능하다.

이 연구에서는 시료의 상부에 임의로 3 개의 측정점을 설정한 뒤 한 점 당 10 회에 걸쳐 측정하였다. 이 결과, SS-101을 제외한 모든 시료에서 처리 후 에코팁 경도가 증가하였다(Table 9). SS-101의 경우에는 경도 향상 효과는 거의 없는 것으로 보였으나, OH 100과 Site SX-RO는 강화제 침투량에 비교하여 큰 폭으로 상승하는 결과를 나타내었다.

3.3.3. 쪼갬 인장강도

일반적으로 암석의 강도를 압축강도로 나타내지만 석조문화재의 경우는 물리적인 충격 및 구조 하중과 같이 외압에 의한 손상은 거의 없다고 할 수 있다. 석조문화재의 풍화 현상에서 가장 큰 문제는 염류 및 수분의 동결과 같은

결정 성장과 이에 따른 결정압에 의해 입자간 결합력이 저하되는 것이라 할 수 있다<sup>14</sup>. 암석의 결합력을 평가하기 위한 방법은 샌드 브러싱법(sand brushing method), 드릴 보링법(drill boring method) 등이 있으나, 본 연구에서는 간편하고 높은 신뢰도를 기대할 수 있는 쪼갬 인장강도(splitting tensile strength)를 측정하였다.

쪼갬 인장강도 측정을 위한 시험 방법 및 시료의 사전 준비 과정은 한국 공업 규격(KSF2423)을 준하였으며, 측정은 일축압축강도시험기(MS-20C, Makawa testing machin MFG. Co.)를 사용하였다. 시험을 통해 획득한 수치는 시료가 파괴될 때 까지 발생한 최대 하중을 나타내며 다음 수식에 의해 쪼갬 인장강도를 구하였다.

$$f_{sp} = \frac{2P}{\pi dl}$$

$f_{sp}$ : Splitting tensile strength,  $d$ : diameter of the sample,  $l$ : length of the samples,  $P$ : the maximum load at failure in kg

사용 강화제에 따라 최대 압축 하중이 적게는 3 배에서 크게는 130 배까지 증가하였다(Table 9). 특히 예폭시수지인 Araldite 2020은 압축 하중이 급격하게 증가하여, 내부 구조의 결속 효과가 우수하다고 할 수 있다. 그러나 알콕시실란계 강화제는 강화제의 침투율이 비교적 높는데 반해 강도 상승은 미약한데, 이는 알콕시실란계 강화제의 쉽게 깨지는 성질에 의한 것으로 보인다.

3.4. 내구성에 관한 풍화실험

강화처리에 의해 물리 화학적 성질이 개선되었다고 하더라도 반드시 풍화에 대한 내구성이 향상된다고는 볼 수

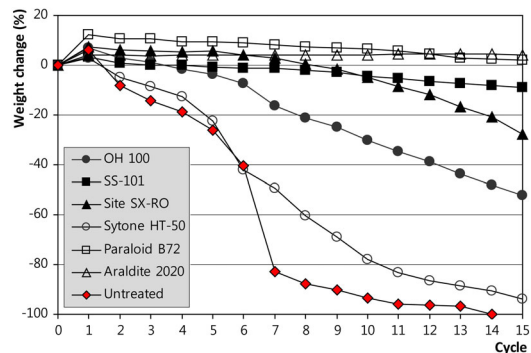

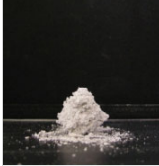

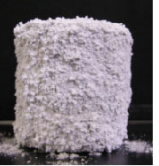
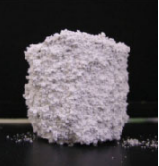


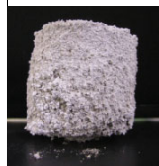


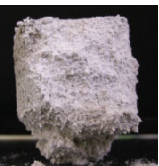

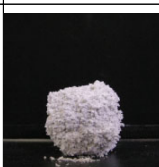




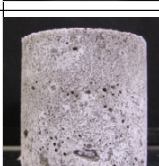
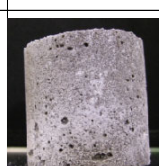


Figure 6. Weight change by salt weathering.



**Table 10.** Salt weathering process.

	After 1cycle	After 8cycles	After 15cycles		After 1cycle	After 8cycles	After 15cycles
Untreated			Total destruction	OH 100			
SS-101				Site SX-RO			
Syton HT-50			Total destruction	Paraloid B72			
Araldite 2020							

없다. 따라서 염을 이용한 촉진 열화 시험을 통해 강화처리 시료의 풍화 저항성에 관한 실험을 실시하였다. 시험은 황산나트륨 포화 수용액에 시료를 3 시간 침적한 뒤, 35°C의 열풍건조기에서 20 시간 건조하는 과정을 1 사이클로 하여 총 15 사이클까지 실시하였다. 황산나트륨은 다양한 지질학적 시험 연구에서 높은 결정압과 수화작용에 의해 암석의 풍화에 큰 피해를 주는 것으로 알려져 있다<sup>15</sup>.

첫 번째 사이클을 마친 후에 모든 시료에서 중량 증가가 관찰되었다. 이는 시료 내외부에 형성된 염결정에 의한 것으로 시간이 지날수록 시료의 파괴로 인해 중량은 점차적으로 감소하였다(Figure 6). 미처리 시료를 포함한 대부분의 시료가 실험을 진행할수록 표면에서부터 서서히 분말화되었다. 그러나 강화제가 내부로 침투하지 못한 Syton HT-50 처리 시료는 분리와 동시에 급격히 풍화되었으며, Paraloid B72를 사용한 시료는 표면 부근의 강화층으로 인해, 내부에 염 결정이 축적되면서 체적이 팽창하여 14 사이클에 붕괴가 일어났다. SS-101은 표면강도 및 인장강도가 미처리 시료와 유사할 정도로 강도 향상 효과는 미비하였으나, 염

풍화 실험에서는 미처리 시료가 완전히 파괴된데 반해 SS-101 처리 시료는 15%의 중량 손실만이 발생하였다. 이는 재료적 특성인 발수성의 발현으로 인한 효과로 보인다. 친수성을 띠는 Site SX-RO 처리 시료는 일정 부분에 풍화가 집중되는 결과가 나타났다. 이는 강제 건조를 통해 내부 수분의 증발이 상대적으로 친수력이 약한 곳으로 집중되면서 발생한 것으로 생각된다. Araldite 2020의 경우, 15 사이클까지 염 결정에 의해 중량은 미량 증가하였으나, 형태의 변화는 관찰되지 않았다(Table 10).

#### 4. 고찰 및 결론

이 연구는 인공적으로 제작한 몰탈 시료를 이용하여 강화제의 특성 및 효과를 정량적으로 규명하기 위해 실시한 실험이다. 인공 시료는 석재와 비교하여 공극률이 높아 강화제의 침투율이 높고, 전반적으로 균질하므로 처리제에 따른 강화 효과 및 특성에 관한 평가가 용이하였다. 이 연구결과는 석조문화재에 사용되는 보존처리제의 성능 및 안

정성에 대한 정량적인 평가 방법을 정립하는데 기여 할 것으로 판단된다. 그러나 본 연구는 인공 시료를 사용한 것으로 모든 암석에 동일한 결과를 기대할 수는 없으므로, 자연 석에 대한 계속적인 연구가 필요하다. 이 연구의 결과를 정리하면 다음과 같다.

1. Silres BS OH 100은 공극을 채움으로서 전반적으로 공극률 및 강도 등의 기질에 대한 강화 효과는 크나, 쉽게 깨지고 결합력이 약해 풍화 저항성의 개선 효과는 크게 기대할 수 없다.

2. SS-101은 기질 강화 효과는 미비하였으나 염풍화에 대해서는 강한 저항성을 보였으며 Site SX-RO가 갖는 친수성은 수분의 증발을 억제하므로 풍화 요인으로부터 보호하는 효과가 기대된다.

3. Syton HT-50는 콜로이드 형으로 표면에 두꺼운 실리카 피막을 형성하여 강화제로서 긍정적인 결과를 얻을 수 없었으나, 일반적인 강화제로는 처리가 불가능한 절리, 크랙에 대한 응용이 기대된다.

4. Paraloid B72는 가역성이 있는 재료이나, 낮은 농도와 용제의 표면 증발로 인해 강화현상은 표면에 집중되었으며 Araldite 2020은 물리적 특성과 내구성에서 가장 좋은 결과를 나타냈지만, 처리 후의 색변화, 내구성 등에서 문제가 있으므로 사용 시에는 주의가 필요하다.

## 사 사

이 연구는 문화재청 및 국립문화재연구소의 지원을 받아 문화재 보존복원기술개발연구(R&D)사업의 일환으로 이루어졌다.

## 참고문헌

1. ASTM E 2167, "Standard Guide for Selection and Use of Stone Consolidants". p1-7, (2008).
2. Wheeler, G., "Alkoxysilanes and the consolidation of stone". *Research in conservation*, The Getty Conservation Institute, p1, (2005).
3. 송치영, 한민수, 이장준, 전병규, "석조문화재 보존처리제

의 현황 조사". *보존과학연구*, 29, p164-182, (2008).

4. Nishiura, T., "Experimental Evaluation of Stone Consolidants Used in Japan". *Methods of Evaluating Products for the Conservation of Porous Building Materials in Monuments*, ICCROM, p189-202, (1995).
5. Kim, E.K, Won, J.O., Do, J.Y., Kim, S.D., Kang, Y.S., "Effects of silica nanoparticle and GPTMS addition on TEOS-based stone consolidants". *Journal of Cultural Heritage*, 10, p214-221, (2009).
6. Domaslowli, W., "Consolidation of Stone Objects with Epoxy Resins". *Monumentum*, 4, p51-64, (1969).
7. Cardiano, P., "Hydrophobic Properties of New Epoxy-Silica Hybrids". *Journal of Applied Polymer Science*, 108, p3380-3387, (2008).
8. Tabasso, M.L., "Acrylic Polymers for the Conservation of Stone: Advantages and Drawbacks". *APT Bulletin*, 26(4), p17-21, (1995).
9. 강상용, 서만철, 김은영, 김형중, "아크릴계 단량체를 이용한 석조물의 보존처리 연구". *Polymer(Korea)*, 32(3), p213-218, (2008).
10. Brus, J., Kotlik, P., "Consolidation of Stone by Mixtures of Alkoxysilane and Acrylic Polymer". *Studies in Conservation*, 41(2), p109-119, (1996).
11. Winkler, E.M., "Stone in Architecture: Properties, Durability (Third, Completely Revised and Extended Edition)". *Springer-Verlag*, p34, (1994).
12. 김은경, 박성용, 조현동, 원종욱, 도진영, 김사덕, "알콕시 실란계 석재 보존 및 강화제 개발". *보존과학회지*, 21, p21-32, (2007).
13. 김성수, "인공풍화실험을 이용한 석재의 공학적 내구성 평가". 서울대학교 석사학위논문, p31, (1999).
14. Nishura, T., "樹脂含浸石材の圧縮引張り強度実験: 石造文化財の保存・修復処置に関する研究[III]". *石造文化財の保存と修復*, 97-100, (1985).
15. Goudie, A., Viles H., "Salt weathering hazards". John Wiley & Sons, p107, (1997).