

네브라 사암의 강화처리에 미치는 염의 영향

도진영

경주대 문화재학부

Influence of Salts on Consolidation of Nebra Sandstone

Do Jin-young

School of Cultural Assets, Gyeongju University, San 42-1 Hyohyun-dong Gyeongju Gyeongbuk 780-210, KOREA

초록 염을 함유하고 있는 석조문화재들의 표면층은 대부분 매우 약한 상태이기 때문에 강화처리가 필요하다. 이제까지의 연구들은 강화제의 침투깊이와 강화제가 손상된 조직의 역학적 안정성에 끼치는 영향에 대해 주로 다루었다. 그러나 염을 함유한 석조문화재에 에틸실리케이트를 기반으로 한 강화제를 처리했을 때 성공적이지 못한 결과가 보이고 있다. 본 연구에서는 염($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaNO_3) 손상된 석조문화재의(Nationalgalerie, Berlin, Germany) 강화효과에 미치는 영향을 살펴보기 위해서 사암시료를 염용액에 담구어 함염처리를 시킨 후에 에틸실리케이트를 기반으로 하는 강화제를 함침시켰다. 연구결과, 석조문화재가 함유하고 있는 염들은 암석 내의 공극을 채움으로써 해서 강화제가 내부로 충분히 들어가지 못하는 차단작용을 하는 것으로 밝혀졌다. 네브라 사암으로 구성된 Nationalgalerie 건물의 강화처리에 에틸실리케이트 계열의 강화제를 사용하고자 한다면 우선 표면오염층에 함유되어 있는 높은 함량의 염을 줄이거나 없애는 작업을 강화처리 전에 선행하여야만 효율적인 강화효과를 거둘 수 있을 것이다. 염을 함유하고 있는 석조문화재를 손상을 악화시키지 않고 강화시키기 위해서는 우선 정확한 염을 파악하여 그 위해성 여부를 고려하고, 암석, 염과 강화제의 상관관계를 시험한 후 적절한 강화제와 사전처리법을 찾는 일련의 선행연구가 필수적이다.

중심어 : 사암, 염, 강화제, 석조문화재, 보존처리, 에틸실리케이트

ABSTRACT Surface layers of stone cultural properties including the soluble salt need consolidation because they are mostly very weak. There is a lot of research on the penetration depth of consolidant in stone and the effect of consolidant on mechanical stability of deteriorated structure. But some conservation experiences show that consolidation with silicic acid ester is not successful on salt contaminated stone cultural properties. In this study, in order to assess the influence of soluble salts($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaNO_3) on the efficiency of consolidation on the deteriorated stone cultural properties(Nationalgalerie, Berlin, Germany) sandstone samples have been soaked with the salts solution. The impregnation of consolidant based on ethyl silicate have been afterwards carried out on these samples. As a result, it confirms that the soluble salts act as a preventer of consolidation. They fill up the pores in the stone and prevent that sufficient amount of consolidant enter deeply into the stone. According to this result, if use silicic ethyl ester as a consolidant for the research object which is built by Nebra sandstone, desalination is necessary before the treatment with consolidant. But it is also reported by other researches that some soluble salts improve the consolidation effect. Therefore it should be necessary to pre-study about salt and its harmfulness before the consolidation treatment. In order to consolidate without the aggravative damage in salt contaminated stone cultural heritage, we must first of all study the relations among salt, stone and consolidant.

Key word : salt, consolidant, stone cultural properties, conservation treatment, sandstone, ethylsilicate

1. 서론

석조문화재의 표면은 오랜 시간 동안에 자연적, 인위적 요인들과의 작용에 의해 변화되는데, 특히 환경과 직접적으로 접하게 되는 표면에서는 다양한 형태의 오염물 발생이 나타난다. 표면오염층은 다양한 성분으로 구성되어 있으며 대부분의 경우 여러 형태의 염을 함유하고 있다." 표면오염층이 함유하고 있는 염은 석조문화재를 손상시키는 중요 원인들 가운데 하나로 거론되고 있으나, 형성되어 있는 염은 석조문화재마다 다른 기원과 종류로 나타날 수 있고, 또한 동일한 석조문화재내에서도조차 결정화된 염의 함량과 분포가 달라서 이로 인한 손상의 정도가 다를 수 있다.

염이 일으키는 현상에 대한 다양한 검토가 계속되고 있는 가운데서도, 염을 함유한 석조문화재들에서는 심각한 손상이 나타나고 있어서 현실적으로는 강화처리가 시급한 실정이다. 이에 손상된 암석을 강화시키려는 노력이 활발하게 진행되어 다양한 강화제의 개발되고 있으며, 이러한 강화제에 관한 연구는 강화제가 암석 내에 침투되는 양상과 손상된 조직의 역학적인 안정성에 미치는

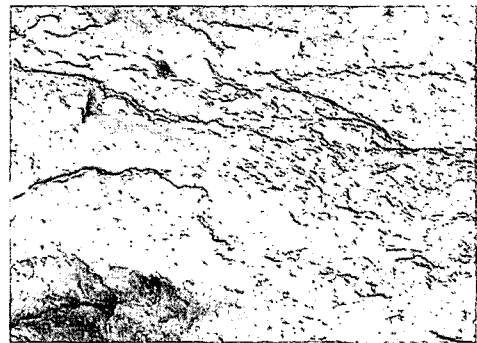
영향을 중심으로 진행되었다.²⁾ 그러나 염이나 생물체를 함유하고 있는 표면오염물을 고려하지 않고 단지 약해진 조직의 강화만을 염두에 두고 실시한 보존처리에서는 여러 문제점들이 도출되고 있다.³⁾

문제의 원인이 되는 표면오염층을 제거한 후 강화처리를 실시하면 이에 따르는 문제점들이 해결될 수도 있을 것이다. 그러나 석조문화재의 표면에는 문화재의 가치성에 중요한 역할을 하는 부분들이 조성되어 있는 경우가 많다. 표면오염층들은 제거를 할 수도 있지만 대부분 암석 내부, 즉 문화재의 가치를 결정해주는 부분까지 스며들어가 있기 때문에 표면오염층의 제거 또한 매우 신중을 기해야만 한다.

약해진 석조문화재를 강화시켜야하는 시점에서 표면오염층이 함유하고 있는 염을 제거한 후에 강화를 시켜야 할 것인가, 또는 염을 제거하지 않고도 이용될 수 있는 강화제가 있는지에 대해 면밀히 연구해 보아야 한다. 본 연구는 네브라 사암으로 구성된 석조문화재(독일 베를린 소재 구 Nationalgalerie 건물)의 표면을 강화시키기 위해 실시한 사전 연구로, 이 석조문화재는 부분적으로 심각한 정도의 손상-염꽃현상, 박리, 후퇴풍화, 사질



(a) crust and efflorescence



(b) back weathering and granular disintegration

Figure 1. Deterioration type in stone cultural properties, old Nationalgalerie building in Berlin, Germany.

Table 1. Content of water soluble salts in samples(wt.%).

		Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
Sand stone	Surface zone	0.026	0.002	0.038				
		~	~	~	~0.353	~0.011	~0.329	0.06
	Fresh zone	8.380	0.091	0.173				21.547
		~0.038	~0.003	~0.021	~0.005	~0.005	~0.022	~0.021

Table 2. Physical properties of the samples.

		density(g/cm ³)		Porosity (Vol.%)
		bulk	absolute	
Sand stone	Surface zone	2.11	2.60	18.37
		~	~	~
		2.13	2.61	19.05
	Fresh zone	2.12	2.61	18.26
2.13			18.60	

상입자분해, 흑색의 피각형성-이 관찰되는 등 암석 표면의 조직은 매우 약해져 있다(Figure 1). 약해진 표면에는 표면오염층이 형성되어 있는데 이층은 염을 함유하고 있으며, 함량도 염의 종류에 따라 20%까지 검출되었다(Table 1). 선행된 연구결과에 따르면 이 석조문화재에는 CaSO₄ · 2H₂O 염이 주로 형성되어 있으며, 소량의 NaNO₃도 함유되어 있다.⁴⁾

적절한 강화제를 찾기 위해서, 우선 이 석조문화재의 표면오염층이 함유하고 있는 염들이 강화제에 미치는 영향을 몇가지 실험을 통해 살펴보았다. 여러 종류의 강화제 중 현재 건축물의 강화제로 많이 사용되고 있는 ethyl silicate 계열의 강화제를 이용하여 실험하였다.

2. 연구방법

염의 농도에 따른 차이를 살펴보기 위해 0.5%, 1%, 3%, 5%, 10%의 NaNO₃용액과 포화 CaSO₄ · 2H₂O 염용액을 제조한 후, 8mm 두께의 암석시료를 각각의 용액에 담구어 염용액이 암석의 내부로 충분히 들어가도록 처리하였다. 이때 이용한 암석은 적색의 네브라사암으로, 그 물리적 성질을 Table 2에 실었다. 염처리를 한 후 무게의 변화가 없어질 때까지 건조시킨 후 무게를 측정하여 암석에 들어간 염의 함량을 계산하였다. 반복 처리를 거쳐 암석에 함유하고 있는 염이 0.5%, 3%, 10%가 되도록 준비하였다.

함염처리되어 건조된 암석시편을 ethyl silicate를 기반으로 한 강화제(Wacker BS OH 100)를 함침법으로 두 번에 걸쳐 강화처리하였으며, 실험에 사용된 강화제의 일반적인 성질을 Table 3에 나타내었다.

준비된 암석시편은 각각 처리 전 후에 만능재료 시험

Table 3. Physical and chemical properties of the used consolidant.

Wacker BS OH 100	
content (%)	100% ethyl silicate
colour	colourless to yellowish, clear
density at 25°C	0.997 g/cm ³
water solubility/miscibility	virtually insoluble
viscosity	approx. 1.6 mPa*s at 25°C
catalyst	neutral

기를 이용하여 굽힘 강도(bending strength) 값을 측정하였다. 강화제 처리된 후의 공극률과 처리된 강화제의 양을 실험하여 염이 강화제의 암석내부로의 들어기는데 미치는 영향을 살펴보았다.

4. 연구결과 및 고찰

암석시편을 다양한 농도의 질산나트륨용액과 석고용액으로 염처리된 후, 저농도로 처리된 암석의 표면에서는 육안으로 염이 침투된 흔적을 살펴볼 수 없었으며, 고농도로 처리된 시편의 표면에서는 입자사이로 흰색의 염 결정이 생성되어 있음이 관찰되었다. 암석시편의 강화처리 전과 후의 색상은 육안으로는 구별하지 못할 정도로 변화가 없었다. 강화제를 처리한 처음 3주동안에 젤이 형성되면서 질계 변화되었던 암석의 색상이, 반응시간이 지난 후에는 원암의 색상으로 회복되었으며, 염처리 후 강화된 암석의 색상도 변화를 살펴볼 수 없었다.

4.1. 굽힘 강도

암석시편의 염처리 전과 처리후의 굽힘 강도를 측정 한 결과를 Figure 2에 도시하였다.

염이 처리된 시료와(5.05~5.95N/mm²) 그렇지 않은 시료에서(5.05~5.35N/mm²) 굽힘 강도 값은 큰 변화를 보이지 않았으나, 전반적으로는 염의 종류에 상관 없이 염처리된 시료에서 그렇지 않은 시료에 비해 약간 높은 값을 보였다. 이는 염이 암석의 공극을 채움으로써 늘어난 부피효과에서 비롯된 것으로 볼 수 있다.

NaNO₃로 처리된 시료의 굽힘강도 값이 CaSO₄ · 2H₂O로 처리된 시료에 비해 낮은 값을 보였는데, 이는

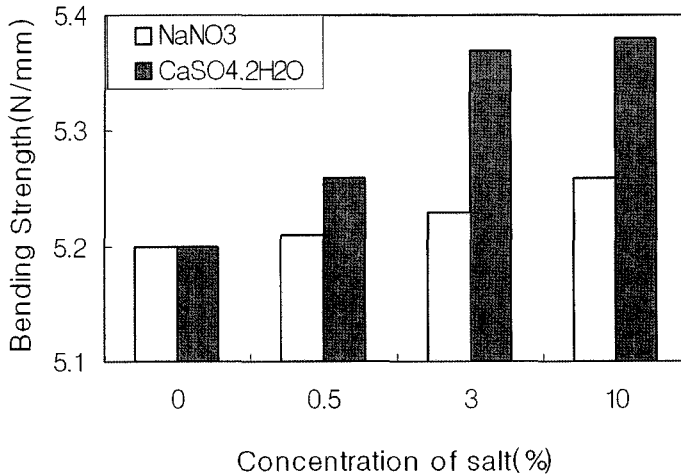


Figure 2. Bending strength of samples soaking with various salt concentrations by capillary rising.

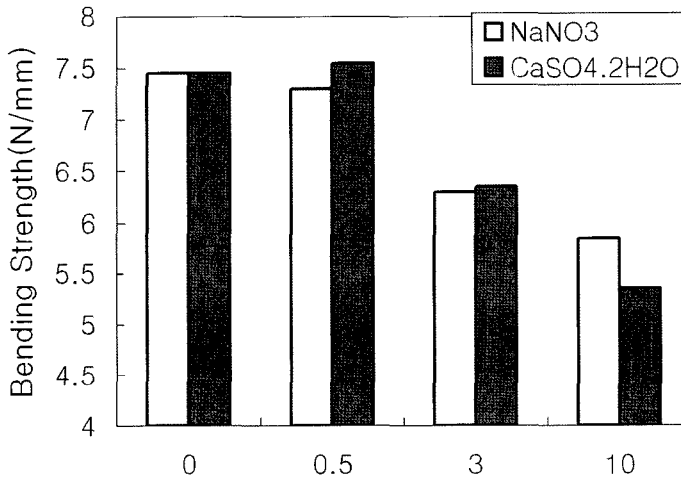


Figure 3. Bending strength of samples, consolidated by ethyl silicate basis consolidants(Wacker BS OH 100) after soaking with various salt concentrations.

두 염의 서로 다른 용해도에서 기인된 것으로 보인다. 일반적으로 NaNO_3 를(20°C , $148\text{g}/100\text{ml}$ water) 비롯하여 질산염은 높은 용해도로 인하여 암석내부로 들어가기 전에 표면에서 결정화되어서 백화(efflorescence) 현상을 야기시키는 것으로 알려져 있으며, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (gypsum)는 낮은 용해도(20°C , $0.2\text{g}/100\text{ml}$ water)로 인해 암석의 내부로 들어가 내부의 공극안에서도 잘 형성되는 것으로 알려져 있다.⁹⁾

따라서 질산나트륨 용액으로 처리된 암석에서도 염용

액이 암석의 내부에까지 들어가지 전에 결정화되어 염이 표면에 집중적으로 분포하고 내부의 공극까지는 채워지지 못하여, 내부의 공극까지 도달한 침식에 비해 낮은 강도 값을 나타낸 것으로 보인다.

함염처리를 한 시료와 신선한 시료를 Wacker BS OH 100 강화제로 처리한 후에 측정된 굽힘 강도를 Figure 3에 도시하였다. 염을 함유하지 않은 시료를 강화제로 처리하였을 때 2배에 가깝게 증가된 굽힘 강도를 보였다($6.85 \sim 8.05\text{N}/\text{mm}^2$). 염의 종류에 상관없

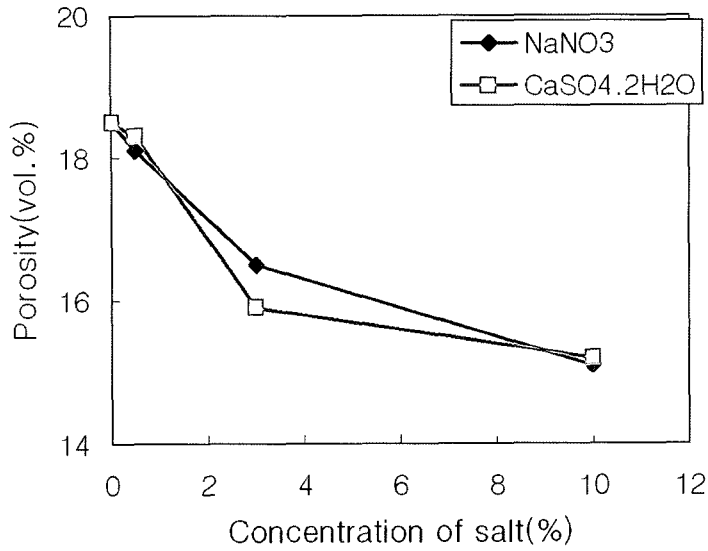


Figure 4. Porosity of samples soaking with various salt concentrations by capillary rising(vol.%).

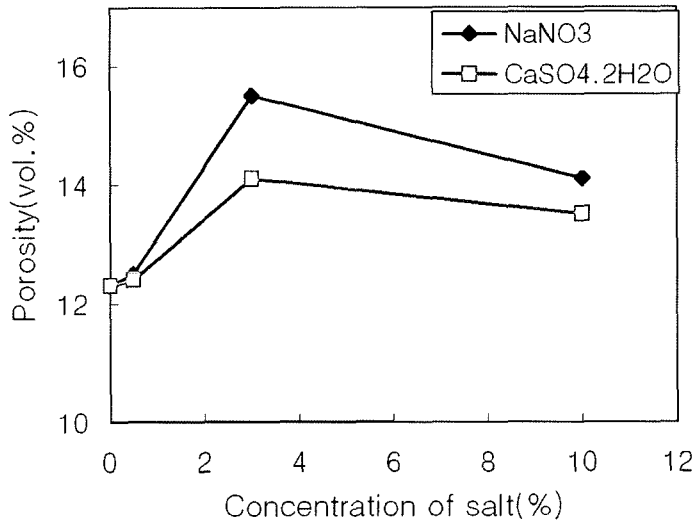


Figure 5. Porosity of samples, consolidated by ethyl silicate basis consolidants(Wacker BS OH 100) after soaking with various salt concentrations(vol.%).

이 저 농도로 염처리된 시료에서도 강화제를 처리하였을 때 증가된 굽힘 강도 값을 보이거나(6.85~7.55N/mm²), 염의 농도가 진해짐에 따라 강도의 증가정도가 적어지며 염의 농도가 10%에 이르러서는 급격히 줄어들었다(5.35~5.85N/mm). 특히 CaSO₄ · 2H₂O를 10%이상

함유하고 있는 암석시편의 강도는(5.35N/mm²) 강화제를 처리하지 않았을 때(5.38N/mm²)와 거의 유사한 값을 보였다. 이 연구결과는 석조문화재가 다량의 염을 함유하고 있을 때, 에틸실리케이트 계열의 강화제가 강화 효과를 주지 못할 것임을 의미한다.

4.2. 공극률

처리된 염농도에 따른 암석시료의 공극률의 변화를 Hg-porosimeter로 측정하여 그 결과를 Figure 4에 나타내었다. 예상한 바대로 염을 처리하지 않은 시료에 비해 염을 처리한 시료에 대해서는 공극률이 많이 감소하는 결과를 보였다(18.5vol.%에서 15.1vol.%로 감소). 염이 함유되지 않은 시료에 강화제를 처리하였을 때 공극률은(18.5vol.%에서 12.3vol.%로 감소) 현저하게 낮아진 반면, 염처리된 시료에 강화제를 처리한 경우 염의 농도가 높을수록 공극률의 변화값은 적음을 Figure 5에서 살펴볼 수 있다(염농도 10%때, 15.2vol.%에서 13.1vol.%로 감소). 이는 석조문화재가 많은 염을 함유하고 있을 때에는 강화처리를 하더라도 내부의 공극에 강화제가 충분히 들어가지 못할 것임을 입증해준다.

4.3. 암석에 처리된 강화제의 양

염을 함유하고 있는 석조문화재에 강화처리할 때 얼마만큼의 강화제가 암석내부로 들어가는 가를 알아보기 위해 염처리된 시편과 신선한 시편을 강화제에 함침시킨 후 무게를 재어 암석내로 들어간 강화제의 양을 계산하였다.

저농도의 염이(~0.5%) 함유되어 있을 때에는, 강화제의 처리량에 있어 염을 함유하지 않은 암석과 별반 차이가 없게 나타난다(6-6.5%). 그러나 염의 농도가 높아질수록 처리되는 강화제의 양이 분명하게 줄어들고 있음을 Figure 6에서 잘 살펴볼 수 있다. 이는 침적된 염이 암석내부로 향하는 모세관을 차단하여 겔이 암석의 공극내로 이동하여 쌓이는 것을 방해하는 것을 의미한다. 암석표면부위에서 결정화가 일어나는 NaNO_3 는 염의 함유량이 커질수록 표면에 치밀하게 결정화되어 강화제가 암석내부로의 흘러들어가는 것을 더욱 차단하는 역할을 하는 것으로 보인다. 같은 염함량이라도 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 로 처리된 시료에 비해 강화제의 처리량이 적은 것도 이와 같은 이유로 설명되며, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 로 처리된 시료에서는 염의 농도가 커질수록 내부의 더 많은 공극이 염으로 채워져 강화제가 들어갈 자리가 없어져 낮은 처리량으로 나타나는 것으로 해석할 수 있다.

연구결과 본 연구의 대상인 석조문화재가 함유하고

있는 염들은 암석 내의 공극을 채움으로 해서 강화제가 내부로 충분히 들어가지 못하는 차단작용을 하는 것으로 판단된다. 질산나트륨염과 집섬염에서 차이를 보이면서 나타나는 강도, 공극률 및 강화제 처리량 등의 연구결과 는 강화제와 각 염의 반응에서 일어나는 상황이라기 보다는, 이들 염들의 특성에서 기인한다고 할 수 있다. 높은 용해도를 가진 질산염은 농도가 진해질수록 암석의 표면에서 결정화되어 암석내부로 연결되는 모세관을 막아 강화제가 내부로 이동하여 겔을 형성하는 원천적인 길을 폐쇄하는 역할을 한다. 그러나 집섬염은 낮은 용해도로 인해 염용액이 암석의 내부로까지 이동하여 내부의 공극에서 결정화를 이룬다. 이러한 집섬은 암석의 표면에서 내부로 연결된 모세관을 폐쇄하지 않는 반면에 암석 내부의 공극을 이미 차지하고 있어서 염의 함량이 높을수록, 열려진 모세관을 통해 들어온 강화제가 들어갈 충분한 공간이 없어지게 된다. 염은 암석의 표면이든 내부든 간에 빈공간을 차지함으로써 강화제가 내부로 들어가 겔을 형성되는 것을 방해하여 결과적으로는 강화효과를 저해시킨다고 할 수 있다. Grassegger는 연구를 통하여 일반적으로 염이 ethyl silicate 계열 강화제의 경화를 가속화시켜, 다공성의 겔을 형성시키는 것으로 보고하였다.⁶⁾ 염이 있는 상태에서 형성된 강화겔의 높은 공극률 때문에 유해물질의 침투가 용이해져 새로 생성된 결합물질을 손상시킬 가능성도 커진다. 또한 겔 내의 증가된 공극부분은 염결정의 성장을 가능하게하여 부피의 팽창효과를 가져올 수 있다. 이러한 현상은 강화처리 전에 석조문화재가 함유하고 있던 염에 의해서 발생할 수도 있고, 처리 후에 형성된 새로운 염에 의해서도 일어날 수 있다. 염이 겔형성을 억제시킴으로 인해서, 또는 형성된 겔구조에 영향을 주어서 강화효과를 저해한다는 연구결과도 살펴볼 수 있다.⁷⁾ 이와 같이 많은 연구들에서도 염을 함유하고 있는 암석에 ethyl silicate 계열의 강화제로 처리하면, 새로 형성된 SiO_2 -겔의 저항성과 역학적 안정성이 저하된다고 밝히고 있다. 그러나 점토성의 결합물질을 함유하고 있는 Sander Schilfsandstone과 Ebenheider Sandstone을 대상으로 다양한 종류의 강화제로 실험한 연구에서는 앞에서 거론된 연구결과와는 차이가 있는 결과를 도출하였다.⁸⁾ Sander Schilfsandstone에서는 ethyl silicate 계열 강화제의 강화작용에 염이 부정적인 영향을 미치는 결과가 도출되었

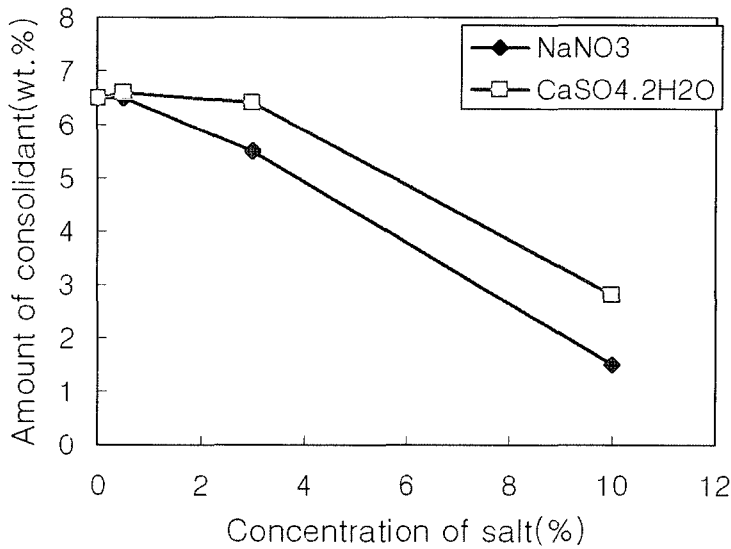


Figure 6. Amounts of consolidant in various salt concentrations(wt.%).

으나, Ebenheider Sandstone에서는 염이 강화제의 종류에 따라 강화작용에 부정적인 영향을 끼치는 것도 있기도 하고(epoxy 계열의 강화제), 대부분의 강화제의 강화작용에는 거의 영향을 끼치지 않는다고 하였다. 또한 염의 종류에 따라 강화제의 강화효능이 저하되는 것도 있는 반면, 강화효과를 향상시킬 수도 있음을 보고하였다(KNO₃를 함유한 Ebenheider Sandstone를 ethyl silicate 계열 강화제로 처리하였을 때, 염을 함유하지 않는 시료를 강화처리하였을 때 보다 굽힘 강도가 약간 더 높게 측정됨).

5. 결론

본 연구가 특정 사암, 두 종류의 염, 그리고 ethyl silicate에 기반을 둔 강화제에 대해서만 국한하고 있다는 점에서 일반적인 염과 강화제와의 결론을 이끌어 낼 수는 없지만, 연구를 통하여, 적어도 강화처리 대상의 석조문화재에 대해서는 이들 둘 간의 상관관계가 설명되었다.

위의 결과들을 종합해보면, 모든 염에 동일하게 적용

되는 강화제는 없다고 결론내릴 수 있다. 또한 같은 종류의 염을 함유하고 있고, 동일한 강화제를 처리하였다고 하더라도, 암석의 종류에 따라라도 강화성질이 달라질 수 있음도 살펴보았다. 그러므로 염을 함유하고 있는 석조문화재에 손상을 악화시키지 않고 강화제를 적용하기 위해서는 우선 정확한 염을 파악하여 그 위해성 여부를 고려하고, 암석, 염과 강화제의 상관관계를 시험한 후 적절한 강화제와 사전처리법을 찾는 일련의 선행연구가 필수적으로 시행되어야 할 것이다. 본 연구결과에 따라, 네브라 사암으로 구성된 Nationalgalerie 건물의 강화처리에 에틸실리케이트 계열의 강화제를 사용하고자 한다면 우선 표면오염층에 함유되어 있는 높은 함량의 염을 줄이거나 없애는 작업을 강화처리 전에 선행하여야만 효율적인 강화효과를 거둘 수 있을 것이다.

참고문헌

- 1) Arnold. A. Zehner K., Salt weathering on monuments, *Analytical methodologies for the investigation of damaged stones*, 14-21

(1990).

- 2) Lotzmann, S., Schwamborn, B., Mechanische Kennwerte polymerimpraegnierter Natursteine, *Jahresberichte Steinzerfall-Steinkonservierung*, Verlag Ernst & Sohn, Berlin, 95-103 (1995).
- 3) Sattler, L., Steinfestigung and salzbelasteten Gesteinen, *Jahresberichte Steinzerfall-Steinkonservierung*, Verlag Ernst & Sohn, Berlin, 165-169 (1992).
- 4) 도진영, 석조기념물 흑색표면층에 존재하는 염의 특성과 기원, *보존과학회지*, 12, 1, 15-25 (2003).
- 5) Backbier, L., Rousseau, J., Analytical Study of salt migration and efflorescence in a medi-aeval cathedral, *Analytica Chimica Acta*, 283, 855-867 (1993).
- 6) Grassegger, G., Adam, S., Untersuchungen zur Entwicklung der mikroskopischen Gefuege von Kiselaeureester-Gelen in Porenraeumen mit und ohne Salz-, Feuchtestoereffekte, *Jahresberichte Steinzerfall-Steinkonservierung*, Verlag Ernst & Sohn, Berlin, 127-133 (1994).
- 7) Snethlage, "Steinkonservierung, Forschungsprogramm des Zentrallabors fuer Denkmalpflege 1979-1983", *Arbeitshefte des Bayerischen Landesamtes fuer Denkmalpflege*, 22 (1984).
- 8) Littmann, K., Pleyers, G., Riecken, B., Impraeagnierung und Injektion salzkontaminiierter Natursteine, *Jahresberichte Steinzerfall-Steinkonservierung*, Verlag Ernst & Sohn, Berlin, 87-96 (1994).