수용성 염에 의한 암석의 강도와 수증기확산저항도 변화에 관한 연구

임권웅 | 도진영* 경주대학교 부설 문화재연구원, *경주대학교 문화재학부

Study on the Change of Strength and Water Vapour Diffusion Resistant of Stone by Soluble Salt

Kwonwoong Lim | Jinyoung Do*

Institute of Cultural Assets, Gyeongju University, Gyeongju, 780-210, Korea *School of Cultural Assets, Gyeongju University, Gyeongju, 780-210, Korea

Corresponding Author: crsw96@hanmail.net, +82-01-2975-9575

초록 경주지역 석조문화재의 주요 부재로 사용된 화강암과 응회암을 대상으로 수용성 염에 의한 풍화초기 암석의 강도와 수증기확산저항도 변화를 연구하였다. 수용성 염으로는 석조문화재에서 자주 검출되며, 용해도가 다른 Na₂SO₄ 와 CaSO₄·2H₂O를 사용하였다. 휨강도는 응회암시편에서는 염종류와 무관하게 증가했으며, 화강암에서는 감소하였다. 일축압축강도는 응회암을 CaSO₄·2H₂O로 처리 했을 때 증가하였고, Na₂SO₄로 처리 했을 때 감소하였으며, 화강암은 CaSO₄·2H₂O 처리 시 약간의 감소가, Na₂SO₄ 처리 때에는 증가경향이 나타났다. 수증기확산저항도는 응회암에서 염 종류와 상관없이 증가했고, 화강암은 CaSO₄·2H₂O로 처리했을 때 증가했다. 연구결과, 염의 집적에 의한 풍화의 초기단 계에서는 기계적 강도와 수증기확산저항도가 증가될 수 있음이 확인되었다.

중심어: 석조문화재, 수용성 염, 겉보기 밀도, 휨강도, 일축압축강도, 수증기확산저항도

ABSTRACT The change of strength and water vapour diffusion resistant by soluble salts was investigated in the tuff and granite used in many stone monuments of Gyeongju area. With Na₂SO₄ and CaSO₄ \cdot 2H₂O were treated the rock samples to understand the difference of solubility. The densities of the tested rocks were increased by the impregnation of CaSO₄ \cdot 2H₂O and Na₂SO₄. The flexural strength was increased in the tuff samples but decreased in the granite as the salts increased in the pore. In the tuff, the uniaxial compressive strength was increased by CaSO₄ \cdot 2H₂O, but decreased by Na₂SO₄. In the granite, it was decreased slightly by CaSO₄ \cdot 2H₂O, but increased by Na₂SO₄. The water vapour diffusion resistant was increased by the salts in both rocks. As results, it was cleared that the mechanical strength colud be increased in early stage of weathering by the accumulation of salt and water vapour diffusion resistant.

Key Words: Stone monument, Soluble salt, Bulk density, Flexural strength, Uniaxial compressive strength, Water vapour diffusion resistant

1. 서 론

석조문화재는 노출되어 있는 환경에 따라 다양한 원인 에 의해 풍화가 진행된다. 특히 석조문화재의 주된 손상원 인인 수용성 염에 의한 석조문화재의 풍화는 공극 내에서 의 수용성 염의 결정성장에 따른 물리적인 원인, 미생물과 의 상호작용, 구성광물과의 화학반응 등 다양한 경로를 통 해서 촉진된다.

수용성 염에 의한 석조물의 풍화에 관한 연구는 이미 19 세기부터 시작되어 그 당시 쾰른 대성당 부재의 손상이 근 처 쾰른역에서 발생된 황산화물에 의한 것이라는 사실을 자연과학적인 분석을 통해 밝혀내었다.^{1,2} 수용성 염과 석 조문화재의 풍화와 관련된 연구는 염의 화학적 특성과 암 석의 특성을 바탕으로 한 이론적 모델연구와^{3,4} 인공풍화를 이용한 환경요소와 암석에 따른 풍화양상 및 메커니즘 규 명 그리고 대상물에서 수집된 시료분석을 통한 연구 등으 로 세분화되어 수행되고 있으며, 각 부분별 연구성과는 탈 염처리 시에 보존처리 전문가에 의해 종합적으로 활용되 고 있다.

본 연구에서는 석조문화재에서 나타나는 수용성 염에 의한 강도증가 현상에 대해 첫 단계연구로 수용성 염이 풍 화에 미치는 여러 영향과 단계 중에서 초기단계에서 발생 하는 강도와 수증기확산저항도의 변화에 국한하여 고찰하 였다. 이를 위해 석조문화재에서 주로 발견되는 수용성 염 성분을 석조문화재를 구성하는 암석에 집적시켜 강도와 수증기확산저항도의 변화와 수용성 염의 관계를 유추하였 지만 시편들의 불균질성으로 인해 정량화된 수치로 제시 하는 것에는 한계가 있었다.

2. 연구방법

2.1. 시편제작

연구를 위하여 안산암질 응회암과 화강암을 경주시 장 항리와 경주시 남산 인근에서 채취하여 두 가지 형태로 시 편을 가공하였다. 강도측정을 위해서 직육면체 형태 (2×2 ×8cm)로 그리고 수증기확산저항도 측정을 위해서 원반형 (∅ 5cm, 두께 0.9cm)으로 각각 제작하였다 (Figure 1(a), (b)). 시편은 60℃에서 24시간 건조시켰으며, 건조가 완료 된 시편은 상온상태 (20℃, RH 40%)에서 염처리를 한 후 강도와 수증기확산저항도에 대한 측정을 진행하였다. 암 석 종류별로 시편은 5개씩 3개 그룹으로 나눠 한 그룹은 염 수용액으로 처리하지 않고, 다른 두 그룹은 5.0 wt.%의 Na₂SO₄와 0.2 wt.% CaSO₄ · 2H₂O 수용액으로 처리하였 다. 시편의 염처리에 사용된 Na₂SO₄와 CaSO₄ · 2H₂O는 일반적으로 석조문화재 뿐만 아니라 벽화와 벽돌로 건축 된 근대문화유산에서도 흔히 관찰되는 수용성 염으로 다 공성 무기질 건축 재료의 풍화에 중요한 역할을 하며, 특성 중에서 용해도¹)와 평형상대습도²)에 큰 차이가 있어 석조 문화재 풍화에서 주변의 기상조건에 따라 상이한 영향을 주므로 실험에 사용할 수용성 염으로 선정하였다.

직육면체 형태의 암석시편은 수용액 속에 넣고 진공펌 프를 이용해서 진공상태에서 한 시간 동안 함침(Figure 1(c))을 실시한 후 60℃에서 30분간 건조시키고, 상온에서 의 냉각과정을 거친 후 다시 진공함침을 실시하는 과정을 6회 반복하였다. 원반형 암석시편은 의료용 주사기를 이용 해서 1ml씩 시편의 표면에 염수용액을 도포한 후 수분이 증발하면, 다시 도포하는 방식으로 총 40회를 반복하였다 (Figure 1(d)).

2.2. 측정방법

수용액 상태의 수용성 염을 암석시편에 집적·결정화시 킨 후에 시편의 휨강도와 압축강도를 측정하였고, 수용성 염에 의한 암석의 수증기확산저항도를 측정하였다. 겉보 기밀도는 처리시편과 공시체 비교한 것이 아니라 염 수용 액 처리 전후의 값을 시편별로 직접 비교하였다. 다른 측정 값들은 공시체와 비교하여 수용성 염의 영향을 파악하였다.

암석과 같은 불균질성 재료는 시편 제작용으로 같은 암 체에서 채취했어도 대조군들 사이에 강도나 다른 물성에 서 큰 차이를 나타내기도 한다. 이런 경우에 수용성 염 혹 은 강화처리제 등으로 처리한 대조군과 공시체의 특성을 단순 비교하면 시편들이 가지고 있던 기존의 차이로 인해 결과가 왜곡되는 경우가 발생한다. 본 연구에서는 이와 같 은 오류를 방지하기 위해서 실험에 필요한 시편의 3배수에 시편을 제작하여 염처리 전에 밀도와 공극률, 총물흡수도 를 측정한 후 유사한 값을 갖는 시편들을 선정하여 5개의 시편을 같은 그룹으로 하였다. Table 1에 그룹별 평균값과 염처리 후에 시편에 집적된 수용성 염의 중량을 평균값으

황산칼슘(CaSO₄·2H₂O)는 20°C에서 증류수 100ml에 0.24g 이용해되며, 황산나트륨(Na₂SO₄)는 같은 조건에서 5g이 용 해된다.

²⁾ 황산칼슘은 20℃ 측정이 불가능 하며, 황산나트륨은 같은 조 건에서 82%이다.



Figure 1. The tested rock samples and accumulation methods of soluble salt in the rock samples. (a) Rectangular parallelepiped type for the measurement of flexural strength, (b) circular plate form for the measurement of water vapour diffusion resistant, (c) accumulation of soluble salt in vacuum chamber and (d) accumulation of soluble salt by injector.

로 제시하였다. 일축압축강도와 휨강도를 측정한 후에 표 준편차를 가장 적게 나타내는 시편 3개를 평균하여 특성 변화와 염의 상관관계를 고찰하였다.

홈강도와 일축압축강도는 Universal Test Machine (YL Tech corporation)을 이용하여 측정하였다. 암석의 휨강도 와 일축압축강도는 부재의 응력에 따라 결정된다. 석조문 화재에 집적된 수용성 염은 종국적으로 암석 내부 응력을 약화시켜 풍화를 진행시킨다. 수용성 염으로 처리된 시편 에 대한 휨강도와 일축압축강도의 측정은 염에 의한 시편 의 응력변화 양상을 측정하기 위한 것으로 휨강도는 한국 산업규격(KS규격) F2408을 참고하였으며 독일공업표준 DIN 52112에 따라 중앙 점재하 방식으로 측정하였다 (Figure 2(a)). 휨강도 (f_b) = 3pl/2hb, p: 최대하중(N), l: 지간(mm), b: 시편너비(mm), h: 시편높이

석재의 일축압축강도는 석재가 압축력에 저항하는 강 도로, 어떤 부재에 가해지는 하중을 견디는 내부응력을 의 미한다. 본 연구에서 일축압축강도 측정은 독일공업표준 DIN 52105에 의거해서 실시하였다 (Figure 2(b)).

일축압축강도 (Fe) = w/a, w: 최대하중, a: 시편면적

수증기확산저항도(μ)는 일정한 두께와 면적을 갖는 다 공성 시편을 통과하는 수증기 형태의 수분량을 측정한 것 으로 모세관물흡수계수와 함께 다공성 재료 공극의 상태 를 추정할 수 있는 측정법이다. 측정은 독일공업표준 DIN

Sample	Density	(g/cm3)	Porosity	Water absorption	Impregnated salt in samples (g)		
group*	bulk	true	(vol%)	(wt%)			
T1N.T.	2.13	2.48	13.91	5.83	0		
T2CaSO ₄	2.15	2.48	13.29	5.89	4.21		
T3Na ₂ SO ₄	2.16	2.49	13.51	5.99	1.73		
G1N.T.	2.59	2.62	0.76	0.34	0		
G2CaSO ₄	2.59	2.62	0.74	0.39	0.32		
G3Na ₂ SO ₄	2.60	2.62	0.72	0.37	0.12		

Table 1	۱.	The	phy	vsical	pro	perties	s of	`the	tested	rock	samp	le	groups	and	amount	of sa	alt in	sample	S.
			· · · ·	,	P • •						Deerinp	· • ·	H C G P C			U 1 U		Dear pre-	~ •

* 그룹 명칭에서 T와 G는 각각 응회암(tuff)과 화강암(granite)을 의미하며, 약어 뒤의 숫자는 그룹의 순서를 의미한다. 숫자 뒤의 N.T.는 non-treated를, CaSO4와 Na₂SO4는 처리에 사용된 수용성 염의 종류를 나타낸다.





52615에 제시된 wet cup 방식에 따라 실시되었다.

수증기확산저항도 (µ) = k/(WDD×s), k: 기압에 따른 변수, WDD: 수증기확산기류의 밀도, s: 시료두께(m)

3. 연구결과 및 고찰

3.1. 겉보기 밀도 변화

겉보기 밀도의 변화는 비파괴로 측정이 가능하기 때문 에 대조군(non-treated : N. T.)과 비교하지 않고 처리전과 처리후를 직접 비교하였다. 이러한 비교를 통해서 대조군 과 처리 시편의 불균질성에 의해서 나타날 수 있는 오차를 줄일 수 있다.

수용성 염 처리 후 암석시편의 겉보기밀도는 모두 증가 하였다. 이것은 가장 큰 증가를 보인 것은 CaSO4 · 2H2O 로 처리한 응회암시편으로 4.32% 증가했다. 가장 낮은 증 가율은 0.1%의 증가율을 보인 Na₂SO₄로 처리 한 화강암 시편이었다. 응회암-Na₂SO₄ 시편은 1.04%의 증가율을 나 타냈으며, 화강암-CaSO₄ · 2H₂O의 겉보기밀도는 0.28% 증 가했다 (Figure 3).

수용성 염의 집적량에 따른 겉보기밀도의 변화는 암석 종이나 염종류에 상관없이 비례관계에 있는 것으로 나타 났다. 특히 CaSO₄ · 2H₂O로 처리 된응회암시편들은 CaSO₄ · 2H₂O의 집적량이 증가함에 따라 급격한 겉보기밀도의 증가 경향을 보였고, 화강암에서 보다 높은 증가율을 보 였다 (Figure 4). Na₂SO₄도 화강암 보다 응회암의 밀도변 화에 더 큰 영향을 주는 것으로 나타났다. 이것은 CaSO₄ · 2H₂O와 Na₂SO₄가 응회암과 화강암에 집적되는 경향과 동일하다. 응회암이 화강암에 비해 공극에 집적된 염으로 인해 밀도변화에 영향을 더 많이 받았고, Na₂SO₄보다 CaSO₄ · 2H₂O가 밀도변화에 더 많은 영향을 주었다. 이 것은 응회암이 화강암 보다 공극률이 크기 때문인 것으로 추정된다.⁵



Figure 3. Increase of bulk density by accumulation of the soluble salt.



Figure 4. Influence of soluble salt on change of the bulk density of the rocks.

3.2. 휨강도 변화

염에 의한 시편의 응력변화 양상을 파악하기 위해 측정 한 휨강도와 일축압축강도 측정결과는 다음과 같다.

 휨강도는 측정결과 응회암에서는 염의 종류에 상관없 이 CaSO₄ · 2H₂O처리 시 24.11% 증가했고, Na₂SO₄ 처리 경우 18.50% 증가했다. 화강암 시편은 CaSO₄ · 2H₂O로 처리 했을 때 휨강도가 16.35% 감소했고, Na₂SO₄로 처리 된 시편은 8.29%의 증가를 보였다 (Figure 5). 이러한 결과 는 일반적으로 수용성 염이 암석의 풍화를 가속시켜 강도 를 약화시킨다는 결과에 다소 위배된다. 그러나 용해도가 낮은 염의 경우 부재의 표면에 피각을 형성하면서 강도를 증가시키기도 하며, 보존처리제에 대한 염의 영향에 관한 연구에서도 염 처리 후 일부 시편에서 강도가 증가하는 현 상이 보고되고 있으므로, 수용성 염이 공극에 집적되어 풍 화현상이 나타나지 않는 초기단계의 휨강도가 증가된 것 은 가능한 결과로 볼 수 있다.⁶ 이와 유사한 결과로서 CaSO₄ · 2H₂O가 표면에 집적되어 있는 것으로 확인된 쾰 른 대성당 부재의 풍화부위에 강화처리 전(Figure 6의 unbehandelt)에 드릴링저항도를 측정하였을 때 표면의 저 항도(7.64)가 풍화되지 않은 내부의 저항도(7.04) 보다 높 게 나타났다. 이러한 연구 결과들은 수용성 염이 공극내부 에 집적되는 초기단계나 결정부위와 특성에 따라 강도가 증가 할 수 있다는 것을 보여준다(Figure 6).⁷

3.3. 일축압축강도 변화

CaSO₄ · 2H₂O로 처리 한 응회암 시편의 일축압축강도 는 5.83% 증가했지만, Na₂SO₄ 처리 시편은 16.66% 감소 를 보였다. 화강암 시편은 CaSO₄ · 2H₂O로 처리했을 때 1.12%의 감소경향을 보였고, Na₂SO₄로 처리했을 때 29.83%의 증가가 나타났다 (Figure 7). 응회암 시편들의 염과의 관련성은 측정된 강도변화 경향과 일치했다. 그러 나 화강암에서는 CaSO₄ · 2H₂O로 처리된 시편 그룹의 경우, 압축강도는 감소했지만 개별 시편의 강도변화 경 향은 염 집적 양에 따라 증가하는 경향을 보였고, Na₂SO₄ 로 처리된 시편 그룹(G3)은 강도변화와 염의 집적과는 관련성이 없는 것으로 나타났다. CaSO₄ · 2H₂O로 처리







Figure 6. Drilling resistance of construction material on Cologne Cathedral⁷.

한 화강암 시편에서 나타난 일축압축강도의 약화는 공시체 그룹과 처리시편 그룹간의 불균질성에 의해 나타나는 강도차 이에 따른 것일 가능성을 완전히 배제할 수는 없다(Figure 8).

3.4. 수증기확산저항도 변화

수증기확산저항도는 염의 공극 내 집적이 공극의 특성 에 어떤 영향을 주는지 파악할 수 있게 해준다. 특히 수증 기확산저항도의 증가는 석재 공극에 있는 수분의 증발 속 도를 감소시킨다. 수용성 염 처리 후 수증기확산저항도는 암석과 염의 종류에 관계없이 최저 12.91% (CaSO4 · 2H₂O 처리 응회암시편)에서 최고 100% (Na₂SO4 처리 응회암시편)까지 증가를 보였다 (Figure 9). 염과 수증기 확산저항도의 관계에서 응회암 시편의 경우 염의 집적에 따라 급격한 증가 경향을 보였다. 화강암 시편도 전체적 으로 염에 의해 수증기확산저항도가 증가하는 경향을 보 였다. Na₂SO₄로 처리된 시편 중에서 하나가 매우 낮은 압 축강도를 나타내고 있으며, 공시체인 G1N.T. 그룹과 비 교했을 때 이것은 시편들 간의 불균질성에 의해 초래된 결과로 추정된다(Figure 10).

수용성 염에 의한 수증기확산저항도 증가는 수용성 염 이 특정부위의 공극내부에 집적되어 있을 경우에 그 부위 보다 안쪽에 놓여 있는 부분의 수분증발을 방해하여, 염의 집적도를 높일 수 있다. 이와 같은 특정 부위에서 나타날 수 있는 수분증발 속도의 저하현상과 수용성 염의 증가는 풍화속도를 증가시키게 된다.

4. 결 론

수용성 염에 의한 석조문화재의 풍화 메커니즘을 이해







Figure 8. Influence of soluble salt on compressive strength of rocks.





하기 위해 수용성 염을 화강암과 응회암 시편에 진공함침 시킨 후 겉보기 밀도, 수증기확산저항도, 휨강도, 일축압축 강도를 측정하여, 처리 전과 측정치와의 비교를 통해 수용 성 염에 의한 암석의 물성 변화를 연구하여 다음과 같은 결 론을 얻었다. 1. 같은 조건 하에서 공극률이 큰 응회암이 화강암 보다
염 집적도가 높은 것이 밀도 변화관찰을 통해 확인되었다.
2. 응회암 시편의 휨강도는 수용성 염 종류에 무관하게
공극 내 수용성 염이 증가함에 따라 강도가 증가하였으며,
일축압축강도는 CaSO4 · 2H₂O로 처리된 시편의 경우 증



Figure 10. Influence of soluble salt on water vapour diffusion resistant.

가 경향을 Na₂SO₄ 처리 시편에서는 감소경향을 나타냈다.

3. 화강암 시편은 휨강도에서 CaSO4 · 2H₂O처리 시편 은 강도가 감소, Na₂SO₄ 처리 시편은 증가한 것으로 측정 되었다. 압축강도는 CaSO₄ · 2H₂O 처리 시편에서 감소된 것으로 측정되었지만, 염의 증가에 따라 상승하는 경향이 나타났다. Na₂SO₄로 처리된 시편은 강도가 증가한 것으로 나타났지만, 염의 집적에 의한 변화가 아니라 암석의 불균 질성에 의한 것으로 판단된다.

 4. 수증기확산저항도는 암석이나 염 종류와 관련 없이 증가하는 것으로 측정되었다.

5. CaSO₄ · 2H₂O와 Na₂SO₄가 석조문화재의 공극에 집 적되는 풍화의 초기단계에서는 강도가 증가 하는 경우가 관찰되었다.

본 연구에서는 수용성 염에 의한 강도와 수증기확산저 항도의 변화에 대해 살펴보았다. 하지만 본 연구에서는 석 조문화재에 나타나는 수용성 염에 의한 강도증가 현상을 실험적으로 재현하고 변화를 고찰하였을 뿐이고 특정한 경향성이나 이론적으로 변화메커니즘을 설명하는데 한계 가 있었다.

이와 같은 현상에 대한 이론적인 설명은 유럽에서도 정 립되어 있지 않은 실정이다. 앞으로 진행되는 연구에서 시 편제작 시에 보다 정밀한 제어를 통해서 수용성 염이 집적 된 시편을 제작하여 수용성 염에 의한 암석의 특성변화를 측정한다면 메커니즘을 보다 자세히 규명할 수 있을 것으 로 생각된다. 또한 수용성 염에 의한 강도증가 현상에 대한 이론적이고 실증적인 이해는 석조문화재 보존을 위해 이 론적 기초가 될 것이라고 생각된다.

사 사

본 연구는 2007년도 국립문화재연구소 R&D 연구비의 지원으로 이뤄졌으며, 실험에 도움을 준 경주대 문화재학 부 정성윤, 이덕민군에게 감사드립니다.

참고문헌

- Gruen, R., "Bericht an Dombaumeister Gueldenpfennig vom 12.10.1929 und 13.12.1932". *Dombauarchiv Koeln*, (1929/32).
- Kaiser, E., "Berichte über die Versuche der Verwitterung von vulkanischen Tuffen und eines Trachytes vom Drachenfels in der schwefelig-sauren Atmosphaere, Giessen". *Dombauarchiv Koeln*, (1910).
- Duttlinger, W., Knoefel, D., "Salzkristallisation und Salzschadensmechanismen". *Jahresberichte Steinzerfall-Steinkonservierung 1991*, p197-213, (1993).
- Naegele, E. W., "Die Rolle von Salzen bei der Verwitterung von mineralischen Baustoffen". WTA- Schriftenreihe, 1, (1992).
- 도진영, 임권웅, "수용성염이 석조문화재 표면 박리현상 에 미치는 영향". 보존과학회지, 22, p119-133, (2008).
- Rupp, K. M., "Die Einfluss Bauschaedlicher Salze auf die Wirksamkeit moderner Steinkonservierungsmittel, Diss. Uni. Saarbrueken, (1993).
- Lim, K. W., Konservierung von Drachenfels-Trachyt am Kölner Dom, Diplom, University of Applied Sciences Cologne, (2006).