

석조문화재 보수물질로의 적용을 위한 무기질 바인더 안정성 연구

A Study on Stability of Inorganic Binder for Application as Conservation Material for Stone Monuments

김 대 식(Dae Sik Kim)¹ · 도 진 영(Jin Young Do)¹ · 조 현 구(Hyen Goo Cho)^{2,*}

¹경주대학교 문화재보존학과

(Department Conservation science of cultural properties, Gyeongju University, Gyeongju 780-712, Korea)

²경상대학교 지구환경과학과 및 기초과학연구소

(Department of Earth and Environmental Sciences and Research Institute of Natural Science, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea)

요약 : 석조문화재 보수물질로서의 적용을 위해 무기질 바인더를 시험하였다. 순수 무기질 바인더와 첨가제를 배합한 3종을 시편으로 제작하였고 거창화강석에 무기질 바인더 시편들을 부착시켜 무기질 바인더가 암석에 미치는 영향을 분석하였다. 무기질 바인더와 반응시킬 pH 4.0과 pH 5.6 수용액을 국내 강우의 산성도와 함유이온을 토대로 제조하였다. pH 8.0 약알칼리수와 pH 6.85 탈이온수를 준비하여 산성수의 대조군으로 적용하였다. 물반응 후 무기질 바인더 시편의 무게 감소는 시편의 종류에 따라서는 컸지만 물의 산성도와 상관성은 적었다. 순수 무기질 시편의 압축강도가 가장 컸으나 물반응 후 감소율이 가장 크다. 큰 흡수율은(6.72-12.44 kg/m² · t^{1/2}) 무기질 바인더로부터 용출된 이온 함량과 상관성이 크다. 모든 액성의 수용액이 무기질 바인더와 반응 후 pH 9.0-10.0로 변화하였으며, 수용액에서는 무기질 바인더에서 용해된 Mg²⁺와 K⁺이 다량 검출되었다. 용해된 이온들은 수용액 내 음이온들과 결합하여 높은 용해도를 지닌 MgSO₄ · nH₂O 및 KNO₃와 같은 백색염을 형성하였다. 암석강화제와 발수제를 처리한 무기질 바인더 시편에서는 이온량이 급격하게 감소하였다.

주요어 : 석조문화재, 백화현상, 무기질 바인더, 산성비, 강화제, 발수제

ABSTRACT : Inorganic binders were studied in order to apply a conservation material for stone monument. A pure inorganic binder and 3 species of inorganic binder which contain additives on the basis of a pure inorganic binder were selected as test samples. Through the application of inorganic binders on *Geochang granite* investigate their influences on stone. pH 4.0 and 5.6 acid solution, respectively were manufactured on the basis of the acidity of domestic rainfall. Alkaline water with pH 8.0 and deionized water with pH 6.85 were prepared as control group. Changes in weights of inorganic binders were not definite according to the acidity of water while weight losses in inorganic binder type were greater after reaction with the water. The compressive strengths of pure inorganic binder was largest before the test but its decrease rate were larger after reaction with the water. Water absorption rate of inorganic binders are 6.72 to 12.44 kg/m² · t^{1/2} after reaction with the water. Such high absorption was considered that it forced water to move deep into inorganic binder and made the components

*Corresponding author: +82-55-772-1474, E-mail: hgcho@gnu.ac.kr

of inorganic binder dissolve. Acidities of the water of pH 4.0, 5.6, 6.85 and 8.0, respectively were changed to pH 9.0-10.0 after reaction with the inorganic binders. Ion concentrations in the water changed after reaction with the inorganic binders and Mg^{2+} , and K^+ significantly increased, dissolved from the binder. The high concentration of ions detected showed that the binder reacted with water and formed white salts with high solubility such as $MgSO_4 \cdot nH_2O$, KNO_3 . Ion concentrations significantly decreased from the binder after treatment with consolidant and water repellent.

Key words : Stone Monuments, Efflorescence, Inorganic Binder, Acid Rain, Consolidant, Water Repellent

서 론

파손된 부재의 접합, 균열, 이격부위의 충전, 약화된 암질의 강화 그리고 수분출입의 저지를 위한 보수처리와 같이 훼손된 석조문화재에 효과적인 보존처리를 위하여 다양한 보존처리제가 연구되어 적용되고 있다. 그러나 시간이 지날수록 보존처리제가 오히려 문화재를 손상시키는 원인물질이 되고 있음이 각개에서 보고되고 있다(Backbier and Rousseau, 1993, Siedel, 1994, Do, 2005). 특히 Fig. 1에 제시된 몇 문화재의 예에서 살펴볼 수 있는 것과 같이 보수물질로 사용한 석회나 시멘트모르타르에 의한 2차적인 손상이 우리나라 석조문화재에서도 대대적으로 발생하고 있기에 이에 대한 대책이 절실한 상황이다(Do and Lim, 2008).

석조문화재 분야에서뿐만 아니라 근대건축 분야에서도 시멘트모르타르와 콘크리트의 적용으로 인한 백화현상 등의 심각한 문제들이 이미 거론되어 이러한 문제점을 해결하기 위해 대체물질에 대한 연구가 최근 활발히 이루어지고 있다(Hwang and Kim, 1990; Kim *et al.*, 2005; Hwang *et al.*, 2008). 이를 통해 무기질 바인더의 한 종류인 친환경적인 플라이 애시나 고로슬래그 등과 같은 산업 부산물의 재활용을 통한 연구를 바탕으로 무기질 바인더의 성질이 안정적이라는 결과가 발표되었다. 바인더란 결합재라고도 불리며 이는 응집력이나 접착력이 있어 물질을 결합하는 데 쓰는 고화제 입자끼리 뭉쳐, 기계적 강도, 균질 접합성, 표면 피복 시 접착성을 향상하며 다른 물질을 고착시키는 물질의 총칭으로 재료로는 점토, 시멘트, 석회와 수지 등이 있다. 무기질 바인더(inorganic binder 또는 mineral binder)의 무기질 바인더는 적용방법과 용도가 시멘트와 유사하지만, 독성이 없는 제품으로 중금속과 유기물이 들어 있지 않으며, 단시간 내에 고강도의 물성을 나타내며 제품 성형 후 1일

후의 강도가 시멘트 성형 후 1주일 후의 강도를 능가하는 물성을 지닌다.

건축 분야에서는 무기질 바인더가 안정적이라는 연구결과를 바탕으로 다양한 용도로 사용되고 있다. 건축분야의 연구결과를 바탕으로 석조문화재 보존분야에서도 보존처리제로 신물질인 무기질 바인더의 적용가능성을 염두에 두고 있다. 무기질 바인더를 석조문화재 보존처리제로 사용하기 위해서는 안정성 평가가 우선 이루어져야 하며, 특히 가장 큰 손상원인인 강우의 영향에 대한 연구가 필요하다.

본 연구에서는 강우에 의한 무기질 바인더의 변질과 이로 인한 암석에의 영향을 살펴보기 위해 무기질 바인더와 물반응 실험 및 인공풍화시험을 실시하여 무기질 바인더의 문제점과 그 대안을 토대로 대체 보수물질로서의 활용성을 가늠해보고자 하였다.

무기질 바인더 시편 제작, 시험, 분석방법

무기질 바인더 시편 제작

문화재 분야의 보존처리제로 적용 가능한 순수 무기질 바인더 1종과 이를 바탕으로 첨가제가 배합된 무기질 바인더 3종 등 총 4종의 무기질 바인더를 선정하였다(Table 1). 순수 무기질 바인더는 A, 무기질 바인더에 첨가제를 넣은 3종의 무기질 바인더는 B, C, D 시편으로 칭하였다.

물반응에 대한 측정방법을 고려하여 두 가지 크기의 원기둥 형태(무게, 강도, 조직 관찰용 : $\phi 30$, H 15 mm, 모세관물흡수율 측정 : $\phi 30$ H 50 mm)로 제작하였다. 제작된 시편은 실외에서 3주간, 60°C에서 24시간 동안 충분한 건조와 양생시간을 거쳤다.

물반응으로 인한 무기질 바인더의 변화가 암석

Table 1. The contents of inorganic binder samples

Inorganic Binder Samples	Inorganic Binder + Stone Samples	Contents on Inorganic Binder Samples
A	A-1	MB2 (MgO, SiO ₂ , K ₂ O base mineral binder)
B	B-1	MB2, silica, sand, white clay
C	C-1	MB2, silica, white clay
D	D-1	MB2, sand



National Treasure No.9
Five-story Stone Pagoda at
Jeongnimsa Temple Site, Buyeo



National Treasure No.30
Stone Brick Pagoda at
Bunhwangsa Temple, Gyeongju



National Treasure No.187
Five-story Stone Brick Pagoda
in Sanhae-ri, Yeongyang



Fig. 1. Efflorescence and its influence in stone monument applied with binder such as cement mortar, lime mortar.



Fig. 2. Before and after the sampling by coring of stone samples.

에 미치는 영향을 조사하기 위해 거창화강암(밀도: 2.61-2.67 g/cm³, 흡수율: 0.24-0.53%, 공극률: 0.64-1.39%, 압축강도: 1591-2723 kgf/cm², 함유광물: 석영 22.6-42.8%, 사장석 37.9-57.9%, 알칼리장석 10.0-23.8%, 운모 1.4-6.8%, 녹니석 0.1-2.3%) (50 (L) × 20 (W) × 50 (H)mm) 위에 무기질 바인더를 5 mm 두께로 처리하였다.

물과 반응한 무기질 바인더가 암석에 미치는 영

향을 알아보기 위해 무기질 바인더가 처리된 암석에 수용액을 처리하였다. 시험 후 무기질 바인더를 제거하고 무기질 바인더가 처리되었던 암석면을 0.3 cm, 0.5 cm 깊이로 코어링하여 암석가루를 채취하였다(Fig. 2). 채취한 가루를 분말화한 후 증류수에 넣어 녹아 나온 이온을 측정하여, 무기질 바인더 성분이 암석내부로 어느 정도까지 스며들었는지를 파악하였다.

수용액의 제조와 반응시험

무기질 바인더에 적용할 수용액은 우리나라 강우의 산성도와 함유이온을 바탕으로 가장 극한 산성에 해당하는 pH 4.0와 한계산성비인 pH 5.6 수용액을 제작하였다. 산성비와 비교하기 위하여 약 알칼리성 pH 8.0 수용액도 제작하였으며, 이온을 함유하지 않는 중성 pH 6.85 탈이온수를(J.T.Baker 사 제조) 적용하여 산성도와 함유이온에 따른 무기질 바인더의 변화를 비교하였다. 제작 수용액의 산성도, 함유 이온성분과 함량, 반응량 등은 기존에 발표된 논문을 참고하였다(Do and Cho, 2010).

무기질 바인더 시편 및 무기질 바인더 적용 암석시편을 각 수용액에 1시간 동안 침수시킨 후 40°C에서 건조시키는 과정을 40일간 시행하였다.

분석방법

X-선형광분석기(XRF-1700, Shimadzu)를 이용하여 무기질 바인더 시편의 화학성분을, X-선 회절 분석(D/MAX 2000, Rigaku)을 통해 광물 성분을 확인하였다.

물반응 전·후의 시편의 무게를 측정하여 시험에 따른 손실량을 계산하였으며, 시편의 무게는 105°C에서 24시간 건조한 후 소수점 넷째 자리 저울을 이용하여 측정하였다.

초음파탐상기(PUNDIT Plus with exponential probe TX-RX)를 이용하여 시험 전후 시편의 초음파속도를 측정 후 경험식에 대입하여 평균값을 일축압축강도로 추정하였다. 각 시편의 높이 방향에서 3포인트를, 무기질 바인더가 부착된 암석 시편은 10포인트를 측정하여 평균을 내었다.

경험식 1: $Co=66.039 \exp^{(0.000578598xVp)}$

경험식 2: $Co=82.23 \exp^{(0.000422xVp)}$

Co: 일축압축강도 Vp:초음파전달속도

물반응에 따른 무기질 바인더의 흡수율 변화는 1시간 동안 일정면적을 통해 흡수된 수분의 양을 측정하여 아래의 식에 대입하여 모세관흡수계수(ω)로 도출하였다.

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

W: 표면으로 흡수된 모세관흡수량 kg/m², t : 시간-hour

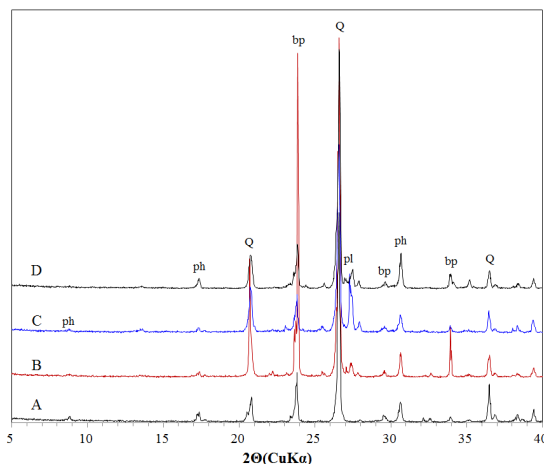


Fig. 3. X-ray diffraction pattern of inorganic binder samples A to D. Q, quartz; ph, phlogopite ($K_2Mg_6Si_8O_{20}(OH)_4$); bp, biphosphammite ($K_{0.11}(NH_4)_{0.89}(H_2PO_4)$); pl, plagioclase.

물반응으로 인한 무기질 바인더 표면조직의 미세한 변화와 암석 접착면의 변화를 관찰하기 위해 실체현미경을(DG-2, Scalar) 이용하여 100배의 배율로 조사하였다.

시편과 반응한 수용액의 산성도 변화와 함유 이온성분 변화를 측정하여 무기질 바인더의 변화를 간접적으로 확인하였다. 산성도는 pH 미터(HM-20P, TOADKK), 함유 이온은 이온크로마토그래피를(Dionex IC 2000, USA) 사용하여 분석하였다. 시험전, 무기질 바인더 시편을 수용액에 넣은 직후, 20일 경과 후 그리고 최종 시험 후 수용액으로부터 일정량을 채취하였다.

연구 결과와 토의

무기질 바인더 시편

화학성분 분석 결과, 순수 무기질 바인더인 A 시편의 주 구성성분은 MgO (40.18%), SiO₂ (21.34%), K₂O (24.75%)이며, 그 외 P₂O₅ (5.60%) Al₂O₃ (2.17%)를 포함하고 있다. 순수 무기질 바인더는 Mg, Si, K의 3성분계이며 Al₂O₃는 합성 중 필러에 의해 첨가된 성분이다. 실리카와 모래, 백색점토를 첨가제로 배합한 B 시편에서는 Si, Al의 함량이 순수 무기질 바인더에 비해 높으며, 상대적으로 순수 무기질 바인더 성분인 Mg와 K의 함량

Table 2. Chemical composition of inorganic binder samples (wt.%)

Inorganic Binder	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	L.O.I	Total
A	40.18	2.17	21.34	5.60	24.75	-	-	5.75	99.79
B	22.86	24.52	32.47	2.36	12.06	0.54	0.38	4.79	99.98
C	27.56	13.09	37.55	2.94	11.80	0.51	0.48	6.02	99.95
D	38.67	-	31.63	3.53	22.02	-	-	3.95	99.80

Table 3. Weight loss and reducing rate of compressive strength of inorganic binder samples after reaction with the water

Inorganic Binder Sample	Acidity of Water (pH)	Weight Loss (%)	Compressive Strength (kg/cm ²)		Reduction of Strength (%)
			before	after	
A	4.0	12.78	136	130	4.42
	5.6	11.85	133	129	3.41
	6.85	12.43	131	129	2.13
	8.0	10.89	134	128	4.15
B	4.0	4.65	126	125	0.76
	5.6	5.30	124	123	1.29
	6.85	4.46	120	118	1.34
	8.0	4.97	121	119	1.41
C	4.0	2.95	103	102	0.88
	5.6	2.13	101	100	0.54
	6.85	2.80	102	102	0.05
	8.0	3.18	104	104	0.43
D	4.0	11.26	137	119	12.87
	5.6	11.09	138	116	15.77
	6.85	10.97	137	120	12.23
	8.0	10.86	143	122	14.33

은 낮고, Ca와 Fe가 소량 검출된다. 실리카와 백색 점토가 첨가제로 배합된 C 시편에서는 Si가 가장 많고, 순수 무기질 바인더 성분인 Mg과 K, 점토에서 기인된 Al이 주를 이루며, Ca과 Fe를 미량 함유한다. 모래와 순수 무기질 바인더가 배합된 D 시편에서는 더 높은 Si 성분을 제외하고는 A 시편과 유사하다(Table 2).

본 연구에서 다루는 무기질 바인더는 MgO, SiO₂, K₂O를 기반으로 인산마그네슘, 마그네슘 실리케이트 인산염 등의 분말을 적절한 비율로 혼합하여 이온 반응을 통하여 결합시킨 무기화합물이다. 무기질 바인더와 첨가물을 시편으로 제작하여 양생한 후, 분말화하여 X-선 회절분석을 실시한 결과, A 시편과 D 시편의 구성 물질은 금운모(phlogopite, K₂Mg₆Si₈O₂₀ (OH)₄), biphosphammite (K_{0.11}(NH₄)

0.89(H₂PO₄)), 석영 등이며, B 시편과 C 시편에서는 사장석(앨바이트)이 추가로 검출되었다(Fig. 3).

물반응에 따른 무기질 바인더 시편의 물성변화

무게와 강도

물반응에 따른 무기질 바인더 시편의 무게와 강도 변화를 Table 3에 정리하였다.

시편 전부에서 물반응 이후에 무게가 감소하였으며, 감소율은 2.13-12.78%이다. 동일 시편 내 수용액의 산성도에 따른 무게감소율 차는 적으며 시편별로 수용액의 산성도에 의한 감소율이 달라서,

Table 4. Capillary water uptake coefficient of inorganic binder samples after reaction with the water at pH 4.0

Inorganic Binder Sample	Capillary Water Uptake Coefficient ($\text{kg/m}^2 \cdot \text{t}^{1/2}$)		
	Before	After	Increase (%)
A	2.36	8.79	73.15
B	3.17	6.72	52.83
C	9.71	12.44	21.95
D	1.38	7.42	81.40

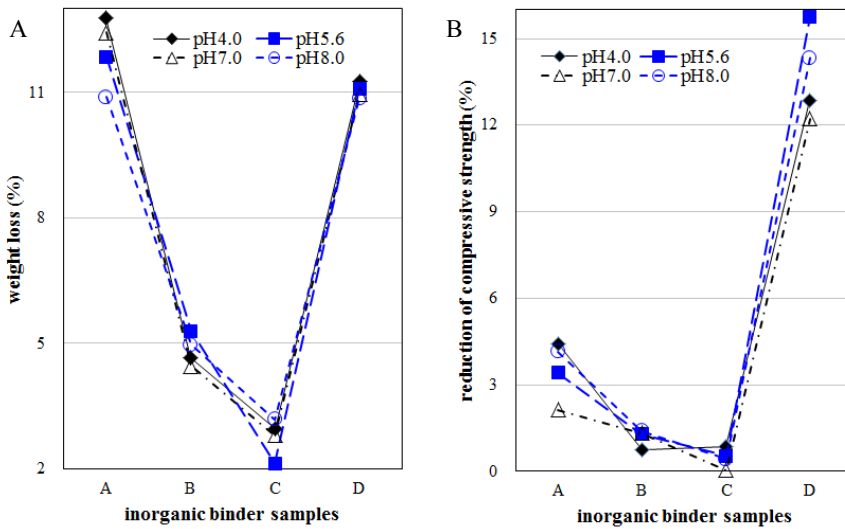


Fig. 4. Weight loss and reduction of compressive strength of inorganic binder samples after reaction with the water.

수용액의 산성도에 따른 무게 감소 경향은 찾아보기 어렵다. 시편의 유형에 따른 차이는 큰 편으로 A와 D 시편의 무게 감소율이 B, C 시편에 비해 2 배 이상 크며, 수용액의 적용에 의해 C 시편의 무게 감소율이 가장 낮았고, 특히 수용액의 산성도가 pH 5.6일 때 2.13%로 가장 낮았다. 이 모든 결과는 무기질 바인더 시편이 수용액과 반응하여 용해되거나 구성입자가 이탈됨을 의미한다.

양생 후 무기질 바인더 시편의 강도는 $D \approx A > B > C$ 순이나 수용액과의 반응 후에는 $A > B > D > C$ 순으로 변화하였다. 시편별 강도 변화폭은 크며, B, C 시편에 비해 D 시편은 10배 정도의 큰 감소율을 보였다. 그러나 무게 변화율이 가장 컸던 A 시편의 강도 감소는 Fig. 4에서 보는 바와 같이 B, C 시편에 비해서는 높지만 D 시편에 비해서는 3배 정도 낮은 결과를 보여 무게 감소와 강도 감소가 일치하지 않음을 나타내었다. 무게 변화의

결과와 마찬가지로 수용액의 산성도에 따른 동일 시편 내 추정압축강도는 큰 차이를 보이지 않았고, 시편별로 적용 수용액의 산성도에 의한 강도변화가 달라서(A, C 시편 : pH 4.0, B 시편 : pH 8.0, D 시편: pH 5.6) 강우에서 강도감소율이 가장 큼, 수용액의 산성도에 의한 강도 감소의 경향성은 보이지 않는다.

모세관흡수율

물반응에 따른 무기질 바인더 시편의 모세관흡수율 변화를 Table 4에 나타내었다.

시험 전 무기질 바인더의 흡수율은 $C > B > A > D$ 순이었으나, pH 4.0 수용액을 적용한 후 흡수율은 $C > A > D \approx B$ 의 순으로 높아졌다. 변화율은 $D > A > B > C$ 의 순이며, D 시편의 모세관흡수계수가 가장 크게 변화된 것이 확인하였다. 이는

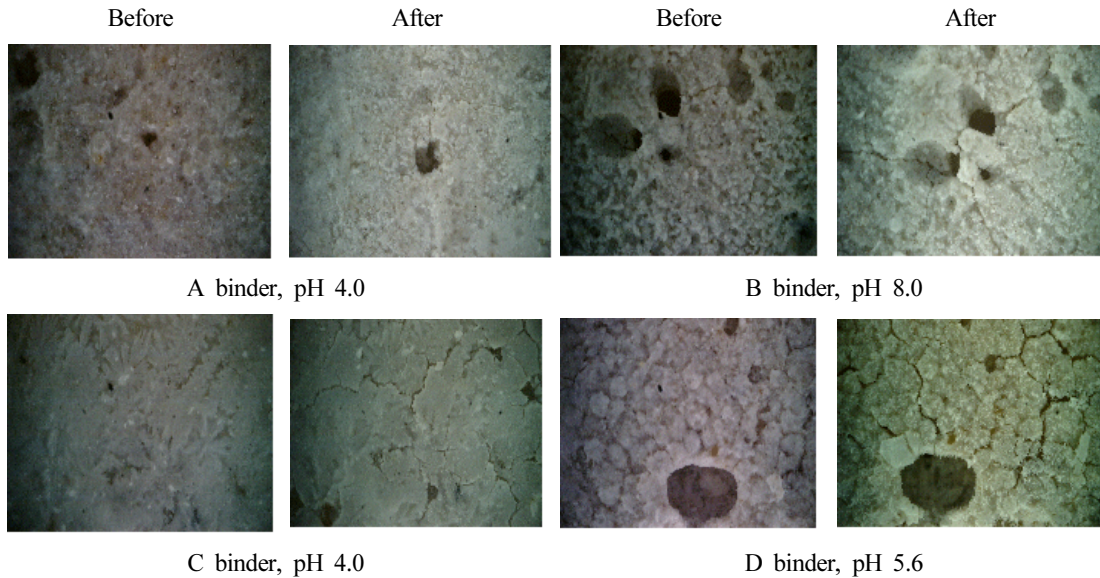


Fig. 5. Microstructures of inorganic binder samples after reaction with the water.

모든 무기질 바인더 시편에 형성된 공극이 수분을 다량 함유할 수 있음을 의미하며, 문화재에 처리된 무기질 바인더가 강우와 접촉 시 무기질 바인더 내에 강우가 다량 흡수되어 무기질 바인더와 물의 반응이 활발히 일어날 것임을 암시한다.

조직변화

물반응 전·후 무기질 바인더 시편 표면의 조직을 실체현미경으로 비교하여 조직의 변화가 큰 것을 Fig. 5에 정리하였다.

수용액과 반응한 모든 시편들의 미세조직에서 미세한 균열이 발생하였다. 수용액의 산성도에 따른 조직변화 정도는 시편별로 다르다. A, C 시편은 산성용액에서, B 시편은 약알칼리성 용액에서, D 시편은 약산성 용액에서 조직의 변화가 크다. A 시편은 pH 4.0 수용액과 반응 후 공극의 크기가 커졌으며, 미세균열도 새로 형성됨이 관찰된다. B 시편은 pH 8.0 수용액과의 반응에서 기존의 균열이 확장되거나 새로운 균열이 발생하였고, C 시편은 pH 4.0 수용액과의 반응에서 균열과 공극이 발생하였다. D 시편은 pH 5.6 수용액에서 입자간 결합이 분리되는 수준의 균열이 발생하였다.

무기질 바인더와 반응한 강우의 산성도와 함유 이온성분변화

무기질 바인더와 반응한 수용액의 산성도를 측정하여 Fig. 6에 나타내었다. 무기질 바인더 시편과 반응한 후 수용액의 산성도는 무기질 바인더 종류와 관계없이 pH 9.0 -10.0의 알칼리성으로 변화하였다.

무기질 바인더 시편과 반응 후 변화된 수용액 내 이온성분을 Table 5에 정리하였다. Na^+ , K^+ , Mg^{2+} 의 함량이 반응 초기보다 월등히 증가하였으며, pH 4.0과 pH 6.85 수용액에 없던 Mg^{2+} 는 무기질 바인더 시편과 반응 후 큰 값으로 증가하였다. 이 결과를 통해 무기질 바인더에는 다량의 수용성 K과 Mg 함유염이 존재함을 알 수 있다.

수용액에 가장 많은 이온량이 용해된 무기질 바인더 시편은 $\text{C} > \text{A} > \text{B} \approx \text{D}$ 순이며, 이 결과는 모세관흡수율 결과와 상관성이 크다. 즉 모세관으로 유입되는 수분의 양이 많으면 수분과 반응하여 용해되는 무기물 바인더 성분도 많다는 것이다. 이온함량은 $\text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+}$ 순으로 수용액의 산성도와는 무관한 결과를 보였다.

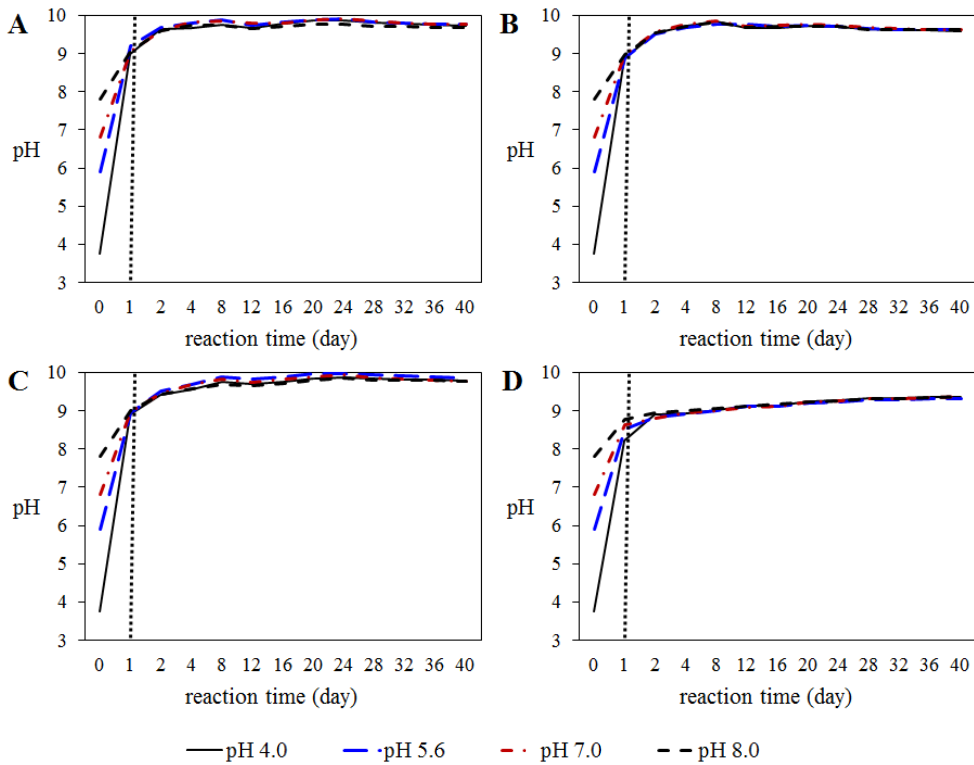


Fig. 6. Acidity (pH) change of water after reaction with the inorganic binder samples.

Table 5. Change of ion concentration in water after reaction with the inorganic binder samples (ppm)

Inorganic Binder Sample	Acidity of Water		pH 4.0				pH 6.85			
	Ion	Na ⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Ca ²⁺	
	Before test	33.88	-	6.09	0.36	1.67	-	0.71	0.18	
A	1 day	130	29	1018	4	18	18	717	4	
	22 day	160	1,794	11,890	8	76	1,971	13,037	9	
	40 day	165	1,920	13,253	5	75	2,131	13,991	5	
B	1 day	146	47	1,021	4	31	35	749	4	
	22 day	208	950	9,854	13	99	1,052	10,713	13	
	40 day	207	941	10,140	10	127	1,072	11,141	11	
C	1 day	149	103	1,719	5	23	133	1,673	7	
	22 day	252	1,977	20,284	8	168	2,040	20,616	9	
	40 day	294	1,471	21,060	8	196	1,457	20,750	8	
D	1 day	171	82	3,156	5	45	55	2,108	4	
	22 day	217	46	9,060	7	145	25	10,821	7	
	40 day	206	37	9,125	7	168	22	11,771	6	

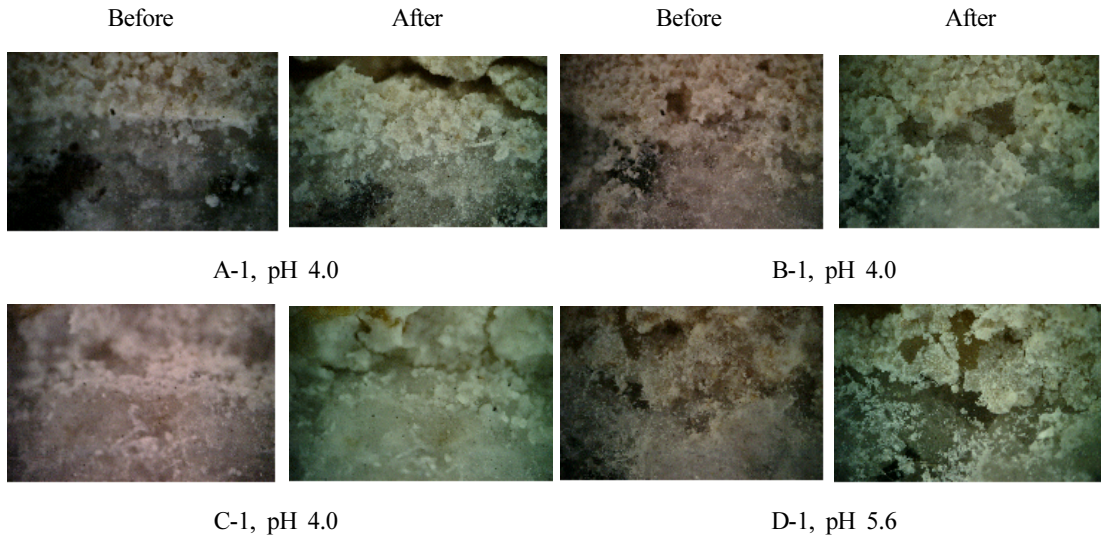


Fig. 7. Microstructures of interface of stone and inorganic binder samples after reaction with the water.

무기질 바인더를 부착한 암석 시편

무기질 바인더와 암석 경계면의 조직변화

물반응 이후 암석에 부착된 무기질 바인더 시편의 표면 조직 변화는 무기질 바인더만으로 제작된 것에서의 결과와 비슷하나 암석과 바인더의 경계면에서는 더 많은 균열이 발생하였다. B와 D 시편의 경계면에서 균열이 심하게 발생되었으며 균열이 확장되었거나 새롭게 형성된 것도 관찰된다. Fig. 7은 암석과 무기질 바인더와의 경계면 모습으로, 가장 심한 변화를 보인 시편과 적용한 수용액의 산성도를 정리하였다.

pH 4.0 수용액이 적용된 A-1 시편과 pH 5.6 수용액에서의 D-1 시편에서 무기질 바인더와 암석 간에 이격 또는 분리가 관찰되며 무기질 바인더의 입자들이 부분적으로 이탈되었음이 확인된다. 경계면에 발생된 균열은 무기질 바인더가 적용된 암석 근처에 수분의 유입을 더욱 용이하게 작용하며, 또한 유입된 수분에 무기질 바인더 성분이 용해되어 암석 내부로 들어가게 한다.

암석 내 함유 이온성분 변화

무기질 바인더를 적용한 암석에 수용액을 반응시킨 후 변화된 암석 내의 수용성 이온성분을 Table 6에 정리하였다. 무기질 바인더가 적용되었던 암석 표면 밑 3 mm 뿐만 아니라 5 mm에서도

수용액 함유 Na^+ , K^+ , Mg^{2+} 이 다량 검출되었다. 이와 같은 결과는 무기질 바인더가 적용된 석조문화재가 강우와 접촉 시 무기질 바인더로부터 다량의 이온이 용해되어 암석 내부로 들어가고, 암석 구성 성분과 반응을 일으킬 수 있음을 의미한다. 수용액과 반응 후 수용성 이온이 가장 많이 검출된 암석시편은 $\text{B-1} > \text{D-1} \approx \text{A-1} > \text{C-1}$ 순이며, 이 결과는 앞서 무기질 바인더 시편이 용출하는 이온 함량 결과($\text{C} > \text{A} > \text{B} > \text{D}$)와는 다르다. 이온은 $\text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+}$ 순으로 산성용액보다 탈이온수인 pH 6.85 중성 수용액과 반응한 시편에서 더 많은 이온이 검출되었다.

무기질 바인더의 활용

위의 연구 결과에서 살펴보았듯이 광물을 주성분으로 하는 무기질 바인더라도 그 자체와 첨가제의 배합에 따라 물성이 달라지며 물과 반응 시 물의 산성도와 상관없이 성질의 변화를 보인다. 특히 물과 반응한 후 무기질 바인더 시편에서 용출되어 나오는 이온함량을 고려할 때, 현재까지 문화재 보수용 바인더의 큰 문제점인 백화현상이 무기질 바인더로 대체한다고 해서 나아질 것으로 보이지는 않는다. 실제로 시험 후 수용액을 건조시켰을 때 백색 피막을 이루며, 그 성분은 무기질 바인더 원래의 성분과 수용액 속에 함유되어 있던 이온과 결

Table 6. The soluble ion concentration in stone which applied inorganic binder after reaction with the water (ppm)

Acidity of Water		pH 4.0				pH 6.85				
Ion		Na ⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Ca ²⁺	
Before test	rain	33.88	-	6.09	0.36	1.67	-	0.71	0.18	
	stone	1,445	175	1,047	406	1,445	175	1,047	406	
A	A-1	3 mm	1,458	1,473	5,432	833	1,735	3,651	10,200	636
		5 mm	1,367	699	3,174	843	1,894	372	2,974	746
f	B-1	3 mm	1,025	3,990	12,483	407	2,343	4,838	15,651	1,028
		5 mm	1,031	492	1,757	466	820	1275	4,949	410
t	C-1	3 mm	1,456	3,330	4,842	1,015	1,435	5,175	5,511	621
		5 mm	871	260	2721	324	969	604	2,727	458
e	D-1	3 mm	1,167	1,566	7,161	598	1,273	2,519	8,070	604
		5 mm	1,176	1,169	3497	483	845	1099	2,607	387
40										
days										

합하여 생성된 Mg(OH)₂, KOH, KNO₃, K₃PO₄, MgSO₄ · nH₂O 등의 백색염들이다.

무기질 바인더가 시멘트 모르타르와 달리 Ca와 S을 함유하지 않아서 대표 유해염인 석고(CaSO₄ · 2H₂O)를 형성하지는 않지만, 대기 중에 존재하는 S성분이 강우에 함유 되어 석조물에 유입되었을 때 무기질 바인더 내 존재하는 다량의 양이온과 반응하여 epsomite (MgSO₄ · 7H₂O)와 같은 큰 결정압과(Winkler and Wilhelm, 1970) 수화압을 지닌 암석 유해염이 생성된다(Winkler, 1994). 즉 현재의 무기질 바인더도 정도의 차이는 있지만 시멘트 모르타르나 석회 등이 유발하는 미관상의 백화 현상이나 이로 인한 문화재의 손상을 야기시킬 수 있음을 말해준다.

시멘트 모르타르나 석회에 비해서 양호하기는 하지만 물과의 반응에서 물성저하, 그리고 다량의 용해물질 용출 등의 문제를 지닌 무기질 바인더의 성질을 보완하여 활용하는 방법을 시도하였다. 그 한 방법으로 무기질 바인더 시편에 암석 보존처리제인 강화제와 발수제를 적용하는 것이다. 무기질 바인더 시편을 제작하는 과정에서 처리제를 혼합하여 양생시키는 것과, 양생이 완료된 후 처리제를 침투시키는 방법으로 물반응시험과 인공풍화시험을 거쳤다. 이 부분은 차후에 좀 더 심화된 결과와 논의를 거쳐 정리할 것이나 우선 그 결과만을 언급하면, 양생이 완료된 후 처리제를 침투시킨 시험에서 우수한 결과를 보였다는 것이다. ①강화제 (SILRES BS OH100, Wacker) 처리, ②발수제(BS

1001, Wacker) 처리, ③강화제 처리후 발수제 처리를 거친 시편 모두에서 물과의 반응에 있어서 용해되어 나오는 이온함량이 현저히 줄었으며, 강화제와 발수제를 모두 처리한 시편에서 가장 효과가 컸다(Table 7).

강화제, 발수제 등의 암석 보존처리제의 맹점은 팽윤성 점토광물을 함유하는 대상에 효과적이지 못한 점이다(이상진 외, 2007). 다행히 본 연구에서 다른 무기질 바인더는 팽윤성 점토광물을 함유하고 있지 않으며, 첨가제로 백색점토가 들어간 시편에서도 검출되지 않아서 에틸실리케이트계 강화제를 적용함에 제약은 없다.

시멘트 모르타르와 석회가 지닌 여러 문제점을 보완하기 위해 개발된 무기질 바인더도 그 문제점이 완전히 해소하지 않았으나 암석 보존처리제를 적용하면 사용이 가능할 것으로 보인다.

결 론

문화재 보수물질로 거론되고 있는 무기질 바인더의 안정성 확인을 위해 무기질 바인더와 첨가제를 배합하여 시편을 제작하여 산성도가 다른 수용액을 적용한 후 인공풍화시험을 거친 결과 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1) 순수 무기질 바인더와 첨가제 배합에 따른 시편의 특성에 차이가 있으며 강도는 순수 무기질 바인더로만 제작된 것에서 가장 높았고, 흡수율은 실리카, 모래, 백색점토가 배합된 것이 가장 높았다.

Table 7. Change of ion concentrations in the water after reaction with the inorganic binder samples which treated with consolidant and water repellent (ppm)

Inorganic Binder Sample + consolidant + water repellent	pH 4.0					pH 6.85			
	Ion	Na ⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Ca ²⁺
	Before	35.21	0.33	6.25	0.30	1.67	-	0.71	0.18
A'		42	102	527	4	5	131	462	5
B'	After	50	230	320	5	10	155	417	6
C'	40 days	91	248	549	12	25	135	671	6
D'		62	53	530	13	12	52	423	3

2) 산성도가 다른 물과의 반응 후 무기질 바인더 시편의 무게는 줄었으며, 강도는 저하되었고, 흡수율은 증가, 미세조직에서는 공극과 균열이 발생한 결과를 보임으로서 무기질 바인더 시편의 구성물질이 물과의 반응에 의해 이탈됨을 확인하였다.

3) 물의 산성도와 무기질 바인더 시편의 변질과의 상관성은 적다.

4) 수용액에 무기질 바인더로부터 용해된 이온량은 실리카, 모래, 백색점토가 배합된 시편, 순수 무기질 바인더 시편에서 많았으며, 용출된 이온함량과 모세관흡수율의 상관성은 크다.

5) 물과의 반응에 의해 무기질 바인더로부터 용해된 이온은 $K^+ > Mg^{2+} > Na^+ > Ca^{2+}$ 순이며 이들은 건조시 무기질 바인더 원래의 성분과 수용액 속에 함유되어 있던 이온과 결합하여 생성된 $Mg(OH)_2$, KOH , KNO_3 , K_3PO_4 , $MgSO_4 \cdot nH_2O$ 등의 백색염을 형성한다. 이 물질들은 백화현상의 원인이 되며 석조물에 위대한 염이다.

6) 무기질 바인더를 암석시편에 적용한 상태에서 물과 반응시켰을 때 용해된 무기질 바인더 성분이 물과 함께 암석 내부 5 mm까지도 스며들어 축적됨이 확인되었다.

7) 무기질 바인더가 양생된 후 암석강화제와 발수제를 처리하였을 때 무기질 바인더로부터 용해되어 나오는 이온량이 월등히 감소함이 확인되므로 문화재에 적용하고자 할 시에는 강화제와 발수제를 함께 적용할 필요가 있다.

사 사

본 연구는 2010년도 국립문화재연구소 보존과학 R&D사업 지원에 의해 진행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

- Backbier, L. and Rousseau, J. (1993) Analytical study of salt migration and efflorescence in a mediaeval cathedral. *Analytica Chimica Acta*, 283, 855-867.
- Do, J.Y. (2005) Deterioration of granite in Bunhwangsaseoktap (Stone pagoda of Bunhwangsa Temple). *Journal of conservation science*, 17, 68-77 (in Korean with English abstract).
- Do, J.Y. and Cho, H.G. (2010) Modeling study on deterioration of stone monuments constructed with silicate rock by acid rain. *Journal of the Mineralogical Society of Korea*, 23, 63-71 (in Korean with English abstract).
- Do, J.Y. and Lim, G.W. (2008) Influence of the soluble salt on the exfoliation of the stone monument. *Journal of conservation science*, 22, 119-132 (in Korean with English abstract).
- Hwang, Y.B. and Kim, M.H. (1990) A Study on the factors of efflorescence on the brick masonry walls. *Journal of the architectural institute of Korea Structure & Construction*, 10, 635-640 (in Korean with English abstract).
- Hwang H.J., Lee, J.K., and Yang, J.H. (2008) An experimental study for basic properties of hwangto binder. *Journal of the architectural institute of Korea Structure & Construction*, 24, 79-86 (in Korean with English abstract).
- Kim, S.B., Park, S.G., Song, H.W., Byun, G.J., and Kim, J.Y. (2005) Permeability coefficient properties of mortar using natural inorganic minerals. *Concrete journal*, 17, 1976-0485 (in Korean with English abstract).
- Lee, S.J., Kim, J.H., and Do, J.Y. (2007) A study on the application of SILRES BS OH 100 consolidants for shale, *Journal of conservation science*, 21, 33-40

- (in Korean with English abstract).
Siedel, H. (1994) Dolomitic limemotar as orgin of stone harmful salt in the Tulpen kanzel Dom in Freiberg/Sachsen. Steinzerfall-Steinkonservierung, Ernst & Sohn, 173-180 (in German).
Winkler E.M. (1994) Stone in architecture, 3ed., Springer-Verlag, Germany, pp. 166.

Winkler E.M. and Wilhelm E.J, (1970) Saltburst by hydration pressures in architectural stone in urban atmosPH ere. Geological Society of America Bulletin, 81, 567-572.

Received November 21, 2014, Revised December 9, 2014, Accepted December 17, 2014, Responsibility Editor: YongMoon Chon