<연구논문>

한국표면공학회지

J. Kor. Inst. Surf. Eng.

Vol. 45, No. 4, 2012.

<http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2012.45.4.143>

Nd:YAG 레이저를 이용한 금속유물에 코팅된 아크릴수지의 제거 및 표면 특성 연구

이혜연^a, 조남철^{b*}^a국립문화재연구소 복원기술연구실, ^b공주대학교 문화재보존과학과

Experimental Study of Nd:YAG Laser Cleaning System for Removing Acrylic Resin and Surface Characteristic

Hye Youn Lee^a, Nam Chul Cho^{b*}^aNational Research Institute of Cultural Heritage, Daejeon 305-380, Korea^bDepartment of Cultural Heritage Conservation Science, Kongju National University, Gongju 314-701, Korea

(Received July 26, 2012 ; revised August 29, 2012 ; accepted August 30, 2012)

Abstract

Laser cleaning have been found to be a useful cleaning tool to remove contaminants without inducing damage to the substrate and making secondary pollutant. In this study, the effect of Nd:YAG laser cleaning system, emitting at 1064 nm and 532 nm, on acrylic resin applied onto copper coupons and pieces of bronze was investigated. The samples after laser cleaning tests were examined using microscopy, FT-IR, SEM-EDS. As a result, the acrylic resin could be removed from most of the samples at low laser energy density. Laser wavelength 532 nm was more effective than 1064 nm because of using lower laser energy density, which could reduce heat damage to substrates. Although the acrylic resin was easily removed, it revealed melted surfaces and removed bronze patina which must remain. The problems should be solved by future studies using different laser system or laser wavelengths.

Keywords: Laser cleaning, Acrylic resin, Nd:YAG Laser, Cleaning, Artefacts

1. 서 론

레이저클리닝이란 레이저빔을 표면에 조사하여 오염 물질을 제거하는 세정공정 기술이다. 기존의 화학적·기계적 클리닝과 다른 점은 레이저의 주요 특징인 단색성(monochromaticity)으로 인하여 모재의 손상 없이 선택적으로 오염층만을 제거하는 것이다. 특히 클리닝 과정 중 어떠한 오염물도 배출하지 않은 환경 친화적인 건식세정 방식이다. 레이저클리닝은 1972년 미국의 John Asmus에 의해 문화재의 적용 가능성이 제시된 후 현재 유럽의 많은 나라에서 문화재 복원을 위한 레이저의 응용연구가

활발하게 진행 중에 있다¹⁾. 초기의 레이저클리닝은 석재에 주로 적용되었으나 최근에는 스테인글라스, 가죽, 종이, 유화 등 표면 오염물 제거에 적용하여 많은 성공 사례들이 발표되고 있다. 국내에서 레이저클리닝을 문화재에 적용한 사례로 국립문화재연구소(1995~2005)는 경천사십층석탑의 일부 흑색 오염물을 레이저클리닝으로 제거하였다²⁾. 그러나 국내에서는 석재문화재에 비해 금속문화재에 대한 레이저클리닝 사례는 거의 없다. 이는 금속문화재의 경우 표면 오염물이 금속산화물, 부식물 등으로 금속 모재와 오염물간의 경계가 불분명하고 표면이 불균일하여 레이저클리닝을 적용하기 어렵기 때문이다. 그러나 국외에서는 철, 청동, 금, 은과 같은 금속문화재표면의 부식물, 왁스, 잉크 등 표면 이물

*Corresponding author. E-mail : nam1611@kongju.ac.kr

질 제거에 레이저클리닝의 적용 연구가 진행되고 있다³⁻⁵⁾.

고분자수지는 금속유물의 보존처리 과정에서 표면을 보호해주고 취약한 구조를 강화 및 지지하는 역할을 수행하고 있다. 고분자수지 중 아크릴수지는 금속문화재 보존처리에 광범위하게 사용되고 있다. 그러나 아크릴수지는 시간이 경과함에 따라 자외선, 습도, 온도 등의 환경요인과 광산화 반응이 일어나 그 결과 풀리며 결합이 파괴되고 새로운 가교결합이 형성되어 용제로 제거되지 않는 구조를 형성한다. 또한 이러한 구조적 변화는 표면 변색과 수지 기능의 손실을 가져온다⁶⁾. 따라서 금속유물의 재처리를 위해서는 노화된 수지를 제거하여야 한다. 현재 노화된 아크릴수지는 화학적 용제로 제거하고 있으나 이는 작업자와 주변 환경에 유해하며 유물에 손상을 줄 수 있으므로 현재 아크릴수지를 안전하게 효과적으로 제거할 수 건식세정방식이 요구되고 있다. 그러므로 본 연구에서는 다양한 산업현장의 클리닝 공정에서 사용되고 있는 Nd:YAG 레이저기기를 이용하여 아크릴수지 제거에 적용하고 실제 금속문화재 보존처리의 적용 가능성을 알아보고자 한다.

2. 실험방법

2.1 시편 제작

레이저클리닝을 실험할 아크릴수지는 현재 금속유물보존처리에서 많이 사용되고 있는 Paraloid NAD10, Paraloid B72으로 선정하였다. Paraloid NAD10은 Rohm & Hass Co.에서 개발한 아크릴수지로 나프타(naphtha)에 용해된 비수용성 에멀전이다. 용액상태에서 유백색을 띠고 점착력이 있으나 건조 후 투명하며 광택이 있다. 또한 보호피막을 두껍게 형성하기 때문에 철제유물의 강화처리제로 많이 사용되고 있다. Paraloid B72는 Rohm & Hass Co.에서 개발한 상품으로 poly methyl acrylate와 poly ethyl methacrylate(MA/EMA)의 공중합체물질이다. 톨루엔, 아세톤 등의 다양한 용제에 용해가 가능하고 가역성이 뛰어나 석재, 금속, 목재 유물의 강화 및 코팅제로 사용되고 있다^{7,8)}.

선정된 아크릴수지는 각각의 용제, 즉 Paraloid NAD10은 나프타에, Paraloid B72는 아세톤에 10·20·30 wt%의 농도로 용해하여 준비하였다. 아크릴수지를 코팅할 대상은 동(Cu)판과 청동유물편이다. 동판의 크기는 세로 60 mm가로 ·35 mm ·두께 2 mm이며 실험 전 표면에 흡착된 불순물을 제

거하고 균일한 코팅을 위하여 연마지 #100부터 #800까지 연마하였다. 연마 후 표면의 이물질을 제거하기 위하여 에탄올에 침적시켜 5분 동안 초음파 세척기로 세척하였으며 세척이 완료된 시편을 에어-블라우워(blower)를 이용하여 건조하였다. 아크릴수지 코팅 방법은 건조된 동판을 용액에 침적시켰다가 일정한 속도로 꺼내는 Dip-coating 방식으로 코팅하였으며 24시간 동안 자연 건조시켜 코팅을 완료하였다.

아크릴수지의 노화 전·후 레이저클리닝 효과를 알아보기 위하여 코팅된 동판을 60일간 자외선에 노출시켜 노화시켰다. 실험에 사용된 자외선 조사기는 Ultraviolet Fluorescence Analysis Cabinet (Model CL-150, Spectroline Co.)이며 파장 254 nm와 365 nm를 출력한다. 시편사진은 그림 1과 같으며 실험 목록은 표 1로 정리하였다.

2.2 레이저클리닝 기기

본 실험에서 사용한 Q-Switch가 부착된 Nd:YAG 레이저기기(IMT社 iMT800MV)는 두 가지 레이저 파장, 즉 1064 nm와 532 nm 모드를 가지며, 1064 nm는 160~800 mJ, 532 nm는 50~350 mJ의 레이저에너지를 출력한다. 또한 단일 레이저 펄스의 지속 시간을 의미하는 펄스 길이는 10 nanosecond이다.

Fig. 1. Samples of laser cleaning for removing acrylic resin: (a) a plain copper coupon, (b) a piece of bronze artefact.

Table 1. Details of acrylic resin and substrates

Acrylic Resin	Solvent	Concentration (wt%)		
		10	20	30
Paraloid NAD10	Naphtha	N10	N20	N30
Paraloid B72	Acetone	B10	B20	B30

Substrates	Ageing	
Copper coupon	no ageing	ageing
Brozne artefact	no ageing	

Table 2. Laser irradiation condition for this study

Laser Wavelength (nm)	1064							532					
Laser Energy (mJ)	200	300	400	500	600	700	800	100	150	200	250	300	350
Laser Energy Density (J/cm ²)	0.67	1.00	1.33	1.67	2.00	2.33	2.67	0.33	0.50	0.67	0.83	1.00	1.17

2.3 실험 및 분석방법

아크릴수지를 코팅한 동판과 청동유물편에 레이저 파장 1064 nm와 532 nm 별로 레이저에너지를 증가시키며 1회(1 pulse) 조사하였다. 레이저에너지 밀도는 레이저빔이 시편에 조사되는 면적과 레이저 에너지로 조절하였다. 레이저에너지밀도(energy density)는 레이저 공정시 널리 사용되는 단위 중 하나로 이는 단위 면적당 입사되는 펄스 에너지이며 단위는 J/cm²이고 레이저 플루언스(Fluence)라고도 한다. 본 논문에서는 레이저에너지(mJ)와 레이저에너지밀도(J/cm²)를 함께 사용하였다. 본 실험에서 사용된 레이저파장 1064 nm는 0.67~2.67 J/cm², 532 nm는 0.33~1.17 J/cm²의 레이저에너지밀도가 적용되었으며 이 때 레이저빔이 조사되는 면적은 0.3 cm²으로 타원형이다. 실험의 레이저에너지밀도 간격은 표 2에 나타내었다.

레이저 조사 전·후 시료의 표면을 비교하기 위해 실체현미경(MZ75, LEICA)과 금속현미경(DM2500M, LEICA)으로 확대하여 관찰하였으며 디지털 카메라(D200, Nikon)로 촬영하였다. 레이저 조사 전·후 아크릴수지의 성분변화 및 잔류 여부를 FT-IR (Spectrum 100, Perkin Elmer) 분석으로 500~4000 cm⁻¹ 파장영역을 측정하고 흡수 피크의 변화 양상을 관찰하였다. 또한 레이저클리닝 후 표면의 미세형태 및 수지 잔류 여부를 SEM-EDS(JSM-7401F, JEOL·QUANTAX800, Burkert) 분석으로 알아보았다.

3. 결과 및 고찰

3.1 동판에 코팅된 아크릴수지 제거

3.1.1 동판에 코팅된 아크릴수지의 두께 측정

아크릴수지 코팅 후 농도별 두께를 알아보기 위하여 SEM으로 단면 3곳을 측정, 평균을 계산하였다. 측정결과 Paraloid NAD10의 경우 10 wt%에서 3.68 μ m, 20 wt%에서 16.37 μ m, 30 wt%에서 17.34 μ m로 측정되어 20 wt%와 30 wt%는 두께의 차이가 거의 없으나 10 wt%와는 큰 두께 차이를 보여주었다. Paraloid B72의 경우는 10 wt%에서 1.43 μ m, 20 wt%에서 7.78 μ m, 30 wt%에서 6.84 μ m로 측정되어 Paraloid NAD10과 유사하게 10 wt%와 20·30 wt%는 두께 차이가 크게 코팅되었으나 20 wt%와

30 wt%의 두께 차이는 거의 없음을 확인할 수 있었다.

아크릴수지 간의 차이를 비교하면 Paraloid NAD10의 수지 두께가 Paraloid B72의 수지 두께보다 2~3배 두껍게 측정되었다. 이는 수지의 용제 증발율(evaporation rate)과 관계가 있다. 고분자 수지의 코팅 두께는 대체로 용액의 농도, 점도, pulling-up speed 등에 의해 결정된다. 본 실험에서 pulling-up speed는 일정하게 유지하였으므로 용액의 농도, 점도, 증발율(evaporation rate)과 관계가 있다. 일반적으로 박막두께는 용액의 농도가 증가할수록 두께와 점도가 증가한다⁹⁾. 본 실험의 용제 증발율은 25°C에서 ether를 1로 보았을 때 나프타는 43이며 아세톤은 2.1이다¹⁰⁾. 박막의 두께는 용제의 증발속도가 빠르고 점도가 클수록 두껍게 형성한다. 그러므로 본 실험에서는 점도를 측정하지 않았으나 아세톤보다 증발율이 약 21배나 빠른 나프타를 사용한 Paraloid NAD10의 박막 두께가 더 두껍게 코팅됨을 확인할 수 있었다. 두께 측정결과와 표 3에 정리하였으며 그림 2는 두께 측정한 SEM 사진이다.

3.1.2 레이저 조사 전·후 실체현미경 관찰

동판에 코팅된 Paraloid NAD10의 경우 레이저파장 1064 nm를 사용하였을 때 노화전 10 wt%에서는 2.33 J/cm²부터 일부분이 제거되었으며 2.67 J/cm² 이상에서 레이저빔과 동일한 면적의 수지가 제거되었다. 동일 면적이 제거된 경우 수지가 완전히 제거되었다고 보았다. 20 wt%와 30 wt%는 2.00 J/cm²에서 일부분이 제거되었으며 2.67 J/cm²에서 완전히

Table 3. Thickness of acrylic resin film (ageing) in terms of resin concentration (wt%)

Acrylic Resin	Thickness (μ m)	Concentration (wt%)		
		10	20	30
Paraloid NAD10 (in Naphtha)	1	3.94	18.56	18.28
	2	3.84	15.75	17.44
	3	3.28	14.81	16.31
	average	3.68	16.37	17.34
Paraloid B72 (in Acetone)	1	1.78	7.50	7.55
	2	1.36	7.59	6.47
	3	1.17	8.25	6.52
	average	1.43	7.78	6.84

Fig. 2. SEM image for thickness of acrylic resin film (ageing) on the copper in terms of resin concentration (wt%).

제거되었다. 노화 후 10 wt%와 20 wt%는 1.00 J/cm^2 에서 일부분이 제거되었으며 1.67 J/cm^2 에서 완전히 제거되었으며 30 wt%의 경우는 2.00 J/cm^2 에서 완전히 제거되었다. 532 nm의 레이저파장을 사용한 경우는 노화 전 10 wt%에서는 0.50 J/cm^2 에서 일부분이 제거되었으며 0.83 J/cm^2 에서 완전히 제거되었다. 20 wt%와 30 wt%에서는 0.67 J/cm^2 에서 일부 제거되었으며 1.00 J/cm^2 에서 완전히 제거되었다. 노화 후에는 10 wt%와 20 wt%에서 0.50 J/cm^2 에서 일부 제거되었으며 0.67 J/cm^2 에서 완전히 제거되었으며 30 wt%에서는 0.50 J/cm^2 에서 제거되기 시작하였으며 0.83 J/cm^2 에서 완전히 제거되었다.

Paraloid B-72 수지는 레이저파장 1064 nm를 사용한 경우 노화 전 10 wt%와 20 wt%의 농도에서는 약 1.00 J/cm^2 이상부터 반응이 시작되었으며 2.33 J/cm^2 에서 완전히 제거되었다. 그러나 30 wt%의 경우 본 실험에서 사용된 가장 높은 레이저에너지밀도인 2.67 J/cm^2 에서도 거의 반응이 일어나지 않았다. 노화시킨 경우는 10, 20, 30 wt%에서 약 1.00 J/cm^2 에서 제거되기 시작하였으며 10 wt%와 20 wt%는 1.67 J/cm^2 에서, 30 wt%는 2.00 J/cm^2 에서 완전히 제거되었다. 레이저파장 532 nm를 사용한 경우 노화 전 10, 20, 30 wt%에서 0.50 J/cm^2 에서 제거되기 시작되었으며 10 wt%는 0.83 J/cm^2 , 20 wt%와 30 wt%는 1.00 J/cm^2 에서 완전히 제거되었다. 노화된 후에는 10 wt%, 20 wt%, 30 wt%는 0.50 J/cm^2 에서 일부 제거되기 시작하였으며 10 wt%는 0.83 J/cm^2 , 20 wt%와 30 wt%는 1.00 J/cm^2 에서 완전히 제거되었다.

아크릴수지에 대한 레이저클리닝 결과를 실체현미경으로 관찰한 결과 1064 nm는 노화 전에 $2.33 \sim 2.67 \text{ J/cm}^2$, 노화 후에는 $1.67 \sim 2.00 \text{ J/cm}^2$ 의 레이저에너지밀도로 제거되었으며 532 nm는 노화 전에 $0.83 \sim 1.00 \text{ J/cm}^2$, 노화 후에는 $0.67 \sim 1.00 \text{ J/cm}^2$ 로 제거되었다. 따라서 레이저 조사에 대한 반응성은 노화 전보다 노화 후가 더 높았으며 농도가 높아질수록 제거에 필요한 레이저에너지는 약간 증가하였다. 또한 1064 nm보다 532 nm를 사용할 때 더 낮은 레이저에너지밀도로 제거가 가능하였다. 이는 자외선에 노출된 수지의 폴리머 간 결합력이 약화되어 레이저빔에 의해 쉽게 파괴되기 때문이며 짧은 파장을 사용할수록 레이저의 에너지가 증가하기 때문에 1064 nm보다는 532 nm가 더 낮은 레이저에너지밀도로 제거가 가능한 것으로 판단된다.

아크릴수지의 두께에 따른 레이저 조사 결과 두 아크릴수지 모두 10 wt%에 비해 20·30 wt%의 두께가 약 46배 이상이지만 제거에 필요한 레이저에너지밀도의 차이는 크지 않았다. 또한 Paraloid B72의 경우 20 wt%와 30 wt%의 두께차이는 거의 없었으나 30 wt% 노화전 수지의 경우 레이저에 거의 반응하지 않았다. 따라서 아크릴수지를 제거하는데 필요한 레이저에너지밀도는 두께보다는 농도나 밀도, 접착력 등의 변수가 있음을 알 수 있었다.

표 4의 값은 실체현미경 관찰 결과 조사된 레이저빔 면적과 동일하게 제거된 경우의 레이저에너지밀도이며 그림 3은 제거된 표면의 실체현미경 사진이다.

Table 4. Ablation thresholds of copper coupon coated with acrylic resin (Unit : J/cm², - : no reaction)

Laser Wavelength (nm)	Ageing	Palaroid NAD10			Paraloid B72		
		10 wt%	20 wt%	30 wt%	10 wt%	20 wt%	30 wt%
1064	non-ageing	2.67	2.67	2.67	2.33	2.33	-
	ageing	1.67	1.67	2.00	1.67	1.67	2.00
532	non-ageing	0.83	1.00	1.00	0.83	1.00	1.00
	ageing	0.67	0.67	0.83	0.83	1.00	1.00

(a) 1064 nm, 1.67 J/cm² (b) 532 nm, 0.67 J/cm² (c) 1064 nm, 2.67 J/cm² (d) 1064 nm, 1.67 J/cm²

Fig. 3. Optical microscopy of copper coupon after laser irradiation; (a),(b) Paraloid NAD10 after ageing (removed), (c) Paraloid B72 before ageing (not removed), (d) Paraloid B72 after ageing (removed).

3.1.3 레이저 조사 전·후 표면의 FT-IR 분석

노화된 아크릴수지의 레이저 조사 후 표면의 수지 잔류 여부를 FT-IR 분석으로 알아보았다. Paraloid NAD10와 Paraloid B72의 FT-IR 분석결과 3600~3200 cm⁻¹ 넓은 영역 파장범위에서 나타나는 -OH와 3000~2850 cm⁻¹에서 나타나는 날카로운 피크인 methylene group의 C-H가 검출되었으며 아크릴계 수지의 특징인 C=O이 1740~1720 cm⁻¹ 밴드에서 강한 피크와 1475~1450 cm⁻¹와 1000~950 cm⁻¹ 밴드에서 약한 피크가 검출되었다⁶⁾.

레이저파장 1064 nm으로 Paraloid NAD10와 Paraloid B72를 조사한 경우 실체현미경 관찰시 약 1.67~2.00 J/cm²에서 제거되었으나 FT-IR 분석결과 레이저 에너지밀도가 높아질수록 흡수피크의 강도는 약해지지만 아크릴계 수지의 흡수피크가 검출되었다. 따

라서 1064 nm를 사용한 경우 아크릴수지가 완전히 제거되지 않았음을 확인할 수 있었다(그림 4a).

레이저파장 532 nm를 사용한 경우 Paraloid NAD10 수지 제거 후 실체현미경으로 관찰시 10 wt%와 20 wt%에서 0.67 J/cm², 30 wt%에서는 0.83 J/cm²에서 제거되었다. FT-IR 분석 결과 10 wt%(그림 4b)와 20 wt%에서는 실체현미경 관찰보다 낮은 레이저 에너지밀도인 약 0.50 J/cm²부터 아크릴계 수지의 흡수 피크가 검출되지 않았으며 30 wt%에서 약 0.83 J/cm²부터 흡수피크가 검출되지 않아 실체현미경과 유사한 결과가 확인되었다. 그러나 Paraloid B72를 532 nm로 조사한 경우는 1064 nm의 결과와 유사하게 실체현미경 관찰 시 0.83~1.00 J/cm²에서 제거되었으나 FT-IR 분석결과 흡수피크의 강도는 약해지지만 동일한 흡수밴드에서 피크가 검출되어

(a) 1064 nm 30wt% Paraloid NAD10

(b) 532 nm 10wt% Paraloid NAD10

Fig. 4. FT-IR of copper coupon coated with acrylic resin after laser irradiation.

아크릴수지가 완전히 제거되지 않았음을 확인하였다. 따라서 FT-IR 분석결과 Paraloid NAD10 제거하는데 레이저파장 532 nm를 사용하는 것이 가장 효과적임을 알 수 있었다.

3.1.4 레이저 조사 전·후 표면의 SEM-EDS 분석

레이저 조사 전·후 동판 표면의 미세형태 변화를 SEM-EDS로 분석하였다. 먼저 소지금속에 대한 레이저빔의 영향을 알아보기 위하여 수지를 코팅하지 않은 동판에 레이저빔을 조사한 후 표면 변화를 알아보았다. 레이저파장 1064 nm의 경우 약 2.00 J/cm²부터 표면에 미세하게 용융현상이 발생하였으며 532 nm의 경우에는 약 1.00 J/cm²부터 용융현상이 발생하기 시작하였다. 따라서 1064 nm는 2.00 J/cm² 미만, 532 nm는 1.00 J/cm² 미만의 레이저에너지밀도를 사용하는 것이 소지금속에 안전한 레이저에너지 조건임을 확인하였다(그림 5a,b).

실체현미경으로 수지가 제거된 것으로 관찰되지만 FT-IR 분석결과 수지의 흡수피크가 검출된 표면을 SEM-EDS로 분석하였다. 그림 5의 (c)는 레이저 조건 1064 nm 2.67 J/cm²로 30 wt% Paraloid NAD10을 조사한 후 SEM-EDS 분석한 결과로 표면에 잔류물이 확인되었다. 잔류한 물질 Fig. 5(c)-①을 EDS로 분석한 결과 78.30 wt% C가 검출되어 잔류한 수지임을 알 수 있었으며 (c)-②는 86.74 wt% Cu와 소량의 O와 C가 검출되어 동판 소지임을 확인하였다(표 5). 따라서 SEM-EDS 분석결과 일부 소량의 수지가 잔류하고 있는 경우 실체현미경에서 제거된 것으로 관찰되나 FT-IR 분석에서 수지가 검출되고 있음을 확인하였다.

3.2 청동유물에 코팅된 아크릴수지 제거

3.2.1 레이저 조사 전·후 현미경 관찰

아크릴수지가 코팅된 청동유물편에 레이저를 조사한 후 표면의 변화를 실체현미경과 금속현미경으로 관찰하였다. Paraloid NAD10의 경우 1064 nm의

Table 5. EDS results of copper coupon coated with acrylic resin after laser irradiation

SEM-EDS		Chemical composition (wt%)		
		Cu	O	C
Fig. 5(c)	①	3.45	18.25	78.30
	②	86.74	11.18	2.08

레이저파장을 사용한 결과 약 1.00~1.33 J/cm², 532 nm의 경우는 약 0.50~0.67 J/cm²의 레이저에너지밀도로 조사하였을 때 표면의 아크릴수지가 제거되었다. Paraloid B72 수지는 1064 nm의 경우 약 1.67~2.00 J/cm², 532 nm의 경우 약 0.67~1.00 J/cm²의 레이저에너지로 제거되었다. 그러나 레이저조사 후 표면에 코팅된 아크릴수지만 제거되는 것이 아니라 청동 파티나 층까지도 함께 제거되어 소지금속이 노출되었다.

레이저 조사 후 청동유물편의 단면을 금속현미경으로 관찰하였다. 그림 6은 30 wt% Paraloid B72로 코팅한 청동유물편을 레이저파장 532 nm, 0.50 J/cm²로 조사하여 코팅면이 완전히 제거되지 않은 부분(그림 6a)과 532 nm, 0.67 J/cm²로 조사하여 소지금속이 일부 노출된 부분(그림 6c)의 단면을 관찰하였다. 0.50 J/cm²로 조사한 부분의 단면(그림 6b) 관찰결과 청동 소지금속 위의 파티나 층이 확인되며 코팅된 아크릴수지가 레이저조사에 의해 소지로부터 약간 들떠 있는 것이 관찰된다. 0.67 J/cm²의 경우(그림 6d) 레이저 조사에 의해 아크릴수지가 완전히 제거되었으나 파티나 층과 부식물 덩어리도 함께 제거되었다. 청동 파티나는 다공성이며 소지금속에 단단하게 고착되어 있지 않아 아크릴수지가 파티나 층에 스며들고 경화되어 레이저에 의해 아크릴수지와 함께 제거된 것으로 보인다.

3.2.2 SEM-EDS 분석

레이저파장 532 nm으로 0.50 J/cm²를 조사하여 표면의 아크릴수지가 약간 들떠있는 상태를 SEM으

Fig. 5. SEM images of copper coupon after laser irradiation : (a),(b) plain copper coupon, (c) 30 wt% Paraloid NAD10.

Fig. 6. Optical microscopy (a,c) after laser irradiation and metallurgical microscopy (b,d) of cross-section; (a),(b): 532 nm, 0.50 J/cm², (c),(d): 532 nm, 0.67 J/cm².

Fig. 7. SEM images of bronze artefact samples after laser irradiation.

Table 6. EDS results of bronze artefact samples after laser irradiation (-: not detected)

SEM-EDS		Chemical composition (wt%)							
		Cu	Sn	O	C	Si	Fe	Al	P
Fig. 7(a)	①	0.61	17.05	6.55	73.04	0.44	1.16	0.64	0.52
	②	40.37	36.80	13.12	8.86	0.84	-	-	-
Fig. 7(b)	①	70.51	22.24	-	6.96	-	-	-	-
	②	3.79	47.43	33.83	10.01	1.47	1.34	2.12	-

로 관찰한 결과 일부 수지가 잔류하고 있었으며 소지금속이 노출되었다(그림 7a). EDS 분석한 결과 잔류한 수지는 73.04 wt% C, 17.05 wt% Sn, 6.55 wt% O 등이 검출되었으며 소지금속은 40.37 wt% Cu, 36.80 wt% Sn, 8.86 wt% C 등이 검출되었다(표 6). 532 nm 0.50 J/cm² 보다 높은 레이저에너지밀도인 1.17 J/cm²로 조사하여 소지금속이 일부 노출된 표면을 SEM-EDS로 분석한 결과 아크릴수지와 함께 청동 파티나가 제거되었으며 용융현상도 관찰되었다(그림 7b,c). 또한 덩어리 형태의 결정물들이 관

찰되는데 EDS 분석 결과 47.43 wt% Sn, 33.83 wt% O와 Cu, Si 등이 소량 검출되어 산화주석화합물임을 확인하였다(표 6). 이러한 결정물들은 레이저 조사에 의하여 덩어리로 떨어져 표면에 crater를 남겼다.

4. 결 론

본 연구에서는 금속유물에 코팅된 아크릴수지를 Nd:YAG 레이저기기를 이용하여 제거하고 그 활용

가능성을 알아보았다. 레이저파장별 제거효과를 비교하면 532 nm를 사용하였을 경우 1064 nm 보다 낮은 레이저에너지에서 수지가 제거되었다. 또한 코팅하지 않은 동판에 레이저를 조사한 결과 1064 nm는 2.00 J/cm², 532 nm는 1.00 J/cm² 미만의 레이저에너지밀도를 사용하였을 경우 표면의 용융현상이 관찰되지 않았다. 따라서 아크릴수지에 대한 가장 효과적인 레이저클리닝 조건은 532 nm를 사용하여 1.00 J/cm² 미만의 레이저에너지밀도로 1~2회 조사하는 것으로 확인된다.

청동유물편에 아크릴수지를 코팅하고 레이저클리닝을 실험한 결과 비교적 낮은 레이저에너지에서 제거되었으나 코팅된 아크릴수지만 제거되는 것이 아니라 청동 파티나도 함께 제거되었다. 청동 파티나는 소지금속을 보호하고 청동유물의 고유 색상을 띠고 있어 보호해야 할 중요한 층이다. 따라서 청동유물에 코팅된 아크릴수지를 제거하는데 Nd:YAG 레이저의 한계성을 보이므로 다른 레이저기기나 다른 파장대의 레이저 실험 연구가 필요할 것으로 본다.

후 기

본 연구는 문화재청 국립문화재연구소의 지원을 받아 문화재보존기술연구개발(R&D) 사업의 일환으로 이루어졌다.

참고문헌

1. J. M. Lee, Lasers and Cleaning Process, Hanrimwon, Seoul (2002) 53-62.
2. 국립문화재연구소, 경천사십층석탑 I. 해체에서 복원까지, 국립문화재연구소, 대전 (2005) 94.
3. Roberto Pini, Salvatore Siano, Renzo Salimbeni, Marinella Pasquinucci, Marcello Miccio, J. Cul. Heritage, 1 (2000) 129.
4. Stefanie Scheerer, Meg Abraham, Odile Madden, J. Cul. Heritage, 4 (2003) 223.
5. M. P. Mateo, T. Ctvrtnickova, E. Fernandez, J. A. Ramos, A. Yez, G. Nicolas, Appl. Surf. Sci., 255 (2009) 5579.
6. M. Favaro, R. Mendichi, F. Ossola, U. Russo, S. Simon, P. Tomasin, P.A. Vigato, Polym Degrad Stab, 91 (2006) 3083.
7. Velson Horie, Materials for Conservation, Routledge, New York, 2nd cd, (2010) 153-165.
8. Rohm & Hass Company, Acryloid Thermoplastic Solution Grade & Solid Grade Acrylic Resins for Solvent-borne Industrial Finishing, Rohm & Hass, (1992).
9. H. K. Cho, A Study on Characterization of Consolidants for Bronze Artifacts Conservation Using Surface Analysis, unpublished MA thesis, Kongju National University (2009) 44-48.
10. 윤능민, 용제포켓북, 대광서림 (2000).