<연구논문>

한국표면공학회지
J. Kor. Inst. Surf. Eng.
Vol. 46, No. 5, 2013.

<http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2013.46.5.197>

청동 조형물의 인공 파티나 제거를 위한 Nd:YAG 레이저 적용 실험 연구

박창수^a, 조남철^{b*}

^a(주)팜클, ^b공주대학교 문화재보존과학과

Experimental Study for Removing Artificial Patinas of Bronze Sculpture by Nd:YAG Laser Cleaning System

Chang-su Park^a, Nam-chul Cho^{b*}

^aPharmcle. Co. Ltd, Seoul 135-802, Korea

^bDepartment of Cultural Heritage Conservation Sciences, Kongju National University,
Gongju 314-701, Korea

(Received October 7, 2013 ; revised October 22, 2013 ; accepted October 23, 2013)

Abstract

In the midst of increasing importance of modern cultural assets, especially, most modern bronze objects are exposed to outdoor environment, and as the objects are corroded steadily due to environmental factors the objects lost their original colors on the surface. We performed artificial patinas on the bronze sample per each color of red, black and green and checked cuprite and tenorite which are detected from actual bronze corrosion by analyzing the components. In addition, we applied the existing corrosion removal methods of grinder and sand blaster on a similar sample of bronze mirror per injection pressure and performed comparative analysis on the result with Nd:YAG laser. As a result of Nd:YAG laser cleaning artificial patina from bronze samples, all of the patinas were removed by laser wavelength 1064 nm better than 532 nm. Upon applying to a similar sample of bronze mirror, the artificial patina could be selectively removed from substrates without surface damage when Nd:YAG laser was conducted other than the existing removal method, and so it showed the possibility of application.

Keywords : Bronze, Patination, Artificial patina, Nd:YAG laser, Cleaning

1. 서 론

청동은 인류가 오랜 시간동안 사용해왔으며, 현대에는 주로 조형물 제작에 많이 사용하는 구리합금재료이다. 옥외에 전시된 청동 조형물은 땅 속에서 발굴된 청동유물에 비해 대기에 지속적으로 노출된 상태로 다양한 환경 요인에 의해 지속적으로 부식이 진행된다. 이 과정에서 생성된 부식물을 파티나(patina)라고 부르며, 조형미를 위해 인위적으로 부식 환경을 부여하여 원하는 색상의 안정적인 파티나층이 형성되도록 강제 부식시키는 방법을 파티네이션(patination)이라고 한다. 이러한 기법은 청동

표면 위에 화학용액을 반응시켜 얇은 층 형태의 피막을 형성하도록 하는 부식착색의 원리를 이용한 것이다¹⁾. 인공 파티나(artificial patinas)는 투명하거나 불투명할 수 있으며, 많은 부식층을 겹치게 하여 다양한 효과를 만들어낼 수 있다²⁾. 인위적으로 형성시킨 파티나는 미적 효과를 가져오기도 하지만 앞으로 진행될 부식을 억제하기도 하므로 부식의 진행을 억제할 목적에서 파티네이션을 실시하기도 한다.

그러나 파티네이션이 시행된 청동 조형물의 표면 역시 오랫동안 야외에 설치되어 있어 환경오염으로 인해 인공 파티나가 손상되어 색상이 변하게 된다. 깨끗한 구리 표면일 경우 대기 중에서 부식되면 어두운 갈색 표면으로 변화하고 점차 검은 색으로 변

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

한 후 결국 푸른색 파티나를 형성한다. 청동 조형물에 형성된 파티나 층 중 녹색을 띠는 것은 황화물인 브로칸타이트와 앤틀라이트이고 검은색을 띠는 것은 테노라이트, 붉은색은 커프라이트이다³⁾.

변색된 파티나 층의 제거에는 물리적인 방법과 화학적인 방법이 함께 적용되고 있다. 물리적인 방법에는 치과용 소도구, 샌드블라스트, 그라인더 등이 이용된다. 샌드블라스트는 미세마모입자를 분사하여 표면의 이물질을 제거하는 것으로 치과용 소도구나 메스로 제거하지 못하는 부분을 제거할 때 유용하다. 그리고 그라인더는 표면을 고르게 연마하여 파티나 층을 제거하는 것으로 소지금속을 노출시키는 방법이다. 그러나 샌드블라스트와 그라인더를 사용할 경우 숙련된 보존과학자가 아니면 청동 소지 표면에 손상을 야기할 수 있으며, 미세마모입자에 의한 환경오염과 처리자의 건강에 유해해야 한다. 그러므로 본 연구는 이러한 단점을 보완하기 위해 현재 산업분야에서 사용되고 있는 친환경적 첨단 표면 세척 장비인 Nd:YAG 레이저를 이용하여 청동 조형물에 유해한 파티나 제거에 대한 가능성을 알아보고자 하였다.

레이저 클리닝이란 레이저빔을 표면에 조사하여 오염 물질을 제거하는 공정 기술이다. 레이저 클리닝의 가장 큰 특징은 모재의 손상 없이 선택적으로 오염층만을 제거한다는 점이다. 이는 레이저가 가진 고유 특징인 단색성에 기인한다. 만일 모재와 오염층의 물성 차이가 크지 않고 레이저 빔의 흡수능(absorptivity)이 모재보다 오염층에서 크다고 가정하면 레이저빔 조사 시 오염층 표면은 효과적인 레이저 에너지의 흡수로 빠른 온도 증가가 발생하며, 오염물질의 증발온도 이상으로 온도가 상승하면 오염층이 제거된다(그림 1). 표면 오염층의 제거 후 다시 인입되는 레이저 빔은 모재가 갖는 작은 흡수능으로 인해 대부분의 레이저 에너지는 단순히 표면으로부터 반사되며, 흡수된 레이저 에너지는 모재 표면에서 미약한 온도의 증가를 가져오게 된다. 결과적으로 레이저 빔은 모재의 손상 없이 선택적으로 오염층만을 제거할 수 있다. 이와 같은 현상

을 “자기제어효과(self-limiting nature)”라고 부르며, 이는 레이저 세정이 가지고 있는 독특한 성질이다.

또한 레이저 빔의 광열적 효과(photo-thermal effect)는 레이저 클리닝의 기본적 원리이며 레이저 세정시 발생하는 기본 현상이나, 사용되는 레이저의 종류 및 반응 재료의 종류에 따라 다양한 세정 메커니즘이 나타나고 있다. 그리고 매우 짧은 레이저 펄스를 사용하므로 정밀한 오염층 제거가 가능하다. 비접촉식이므로 원부재 표면에 영향을 주지 않고 접촉 마모를 발생시키지 않는 동시에 레이저의 고온으로 인해 표면에 존재하는 유기물을 박멸하는 표면 살균효과까지 가지고 있다. 그리고 오염물질을 배출하지 않는 건식 세정공정이기 때문에 환경친화적인 방법이라 할 수 있다^{4,5)}.

2. 실험방법

2.1 시편 제작

청동 파티나 제거 실험을 위해 가로·세로가 50 mm, 두께가 2 mm인 동제시편 표면을 100 mesh로 균일하게 연마하여 표면의 거칠기를 일정하도록 한 후 XRF 분석을 통하여 연마된 순수한 청동표면의 조성(Cu 91.41%, Sn 8.59%)을 확인하였다. 또한 실제 부식물의 색상과 유사하도록 인위적으로 파티네이션을 실시하였다. 청동부식물에서 많이 관찰되는 색상인 흑색, 녹색, 적색의 색상을 선정하고

Table 1. The recipe of patination⁶⁾

Colors	Sample	Thickness of Patina (μm)	Recipe
Black	B60	0.63~1.30	Ammonium Persulphate 10 g Sodium hydroxide 30 g Water Boiling immersion 30 min
Green	G5	12.79~17.26	Copper nitrate 2% (in water) Heating
Red	R30	1.13~5.27	Copper nitrate 80 g Ammonia 3~5 g Water 1 L Boiling immersion 30 min

Fig. 1. Basic principle of laser cleaning⁴⁾.

Fig. 2. The samples before laser irradiation. (A) Patinated bronze coupons, (B) The back side of bronze mirror sample, (C) The front of bronze mirror sample.

문헌을 참조하여 파티네이션 기법을 적용해 시편을 제작하였다(그림 2A). 표 1은 색상별 파티나 제작 방법 및 시편명을 나타내었다. 실험 시편을 제작할 경우 파티네이션이 진행되는 공간의 환경 및 작업자의 실력에 따라 파티나의 색상 및 고착상태가 달라질 수 있음을 고려해야 한다.

위와 같이 각 색상별로 제작된 시편으로 Nd:YAG 레이저의 적용 가능성과 기존 세척 방법인 그라인더 및 샌드블라스터를 조건별로 유사시편인 동경에 적용하여 비교 실험을 하였다(그림 2B, 2C). 동경 표면에는 녹청색의 부식이 생성되었고, 부식물 위에 고착된 흙이나 먼지는 메스 및 치과용 소도구로 제거한 후 실험에 이용하였다. 실험목표는 표 1에 정리하였고 시편 사진은 그림 2와 같다.

2.2 레이저클리닝 기기

Nd:YAG 레이저는 활성매질로 Neodymium 이온이 도핑된 Yttrium Aluminum Garnet 결정을 사용한 가장 대표적인 고체 레이저이다. 발진 레이저의 기본 파장은 근적외선 영역의 1064 nm이며 주파수 조화 결정을 사용하여 532 nm 가시광선 레이저빔을 출력하며 Q-switch(electro-optic Q-switch)를 부착하여 수십 nanosecond(10^{-9} sec) 이하의 매우 짧고 강력한 펄스를 발생시킨다⁴⁾.

본 연구에 사용한 레이저 기기는 Nd:YAG 레이저로 (주)IMT 레이저 그룹의 iMT800MV이다. iMT800MV는 두 가지 레이저 파장, 즉 1064 nm와 532 nm를 가지며 1064 nm는 160~800 mJ, 532 nm는 50~350 mJ의 에너지를 출력한다. 또한 단일 레이저 펄스의 지속 시간을 의미하는 펄스 길이는 10 nanosecond이며 단위 초당 조사되는 펄스 수(Hz)는 1·2·5·10 Hz이다. 레이저 에너지 밀도(energy density)는 단위 면적당 입사되는 펄스 에너지로 단위는 J/cm^2 이며 레이저 플루언스(Fluence)라고 부른다.

2.3 실험 및 분석방법

2.3.1 파티네이션 청동시편

청동시편에 색상별 파티네이션을 적용하여 시편을 제작한 후 Nd:YAG 레이저를 적용하였고 실험 조건은 레이저 파장이 1064 nm 파장인 경우 $0.3 cm^2$ 타원형의 레이저빔으로 설정하였고, 532 nm 파장의 경우 $0.13 cm^2$ 원형의 레이저 빔으로 각각 사이즈를 적용하였다. 레이저 밀도는 $0.5\sim2.5 J/cm^2$ 의 범위이고 표면 파티나의 상태에 따라 1064 nm의 경우 약 1~2회, 532 nm의 경우 1, 3, 6, 9회 레이저를 조사하여 인공 파티나가 제거될 때까지 실험하였다. 파티네이션 청동시편에 적용한 Nd:YAG 레이저 실험 조건을 표 2에 나타내었다.

2.3.2 동경 유사시편 적용

선행실험으로 진행된 파티네이션 청동시편에 적용한 Nd:YAG 레이저 실험을 기준으로 유사시편인 동경에 적용하여 기존의 부식물 제거방법으로 사용된 그라인더와 미세마모 입자를 이용한 샌드블라스트를 4 bar, 5 bar, 6 bar의 분사압력별로 동경에 분사하여 비교 실험하였다. Nd:YAG 레이저를 실험에 적용한 조건은 레이저 파장 1064 nm(빔 사이즈 $0.3 cm^2$)을 적용하여 $1.0\sim1.5 J/cm^2$ (300 mJ~460 mJ)의 레이저 밀도로 약 3~5회로 설정하여 레이저를 조사하였다. 미세마모 입자를 이용한 샌드블라스트 4 bar, 5 bar, 6 bar로 분사 압력을 설정하여 표면의 인공 파티나 제거 실험을 하였고, 그라인더는 미세마모 팁을 이용하여 하였다. 실험을 위해 동경 표

Table 2. Laser energy density of laser cleaning test (Unit : J/cm^2)

Laser Wavelength	Pulses	Laser Energy						Beam Size	Repetition rate
1064 nm	1~2	mJ	160	300	460	600	760	$0.3 cm^2$	1 Hz
532 nm	1, 3, 6, 9	mJ	70	130	200	260	330	$0.13 cm^2$	
Laser Fluence		J/cm^2	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5		

Table 3. Laser condition for cleaning test of bronze mirror

Nd:YAG laser	Sandblast	Grinder
1064 nm - 1.0~1.5 J/cm ² 3~5 Pulses (Beam size : 0.3 cm ²)	4 bar, 5 bar, 6 bar	microwear tool

면의 흠이나 먼지 등 이물질을 메스 및 치과용 소도구를 이용하여 1차적으로 제거한 후 Nd:YAG 레이저 및 기존의 제거 방법을 적용하여 파티나 제거 실험을 하였다. 표 3는 제거 실험 조건을 나타낸 것이다.

2.4 분석방법

인공 파티네이션을 실시하기 전 연마된 청동 시편 표면의 조성을 알아보기 위해 X선 형광 분석기(SII Nano Technokogy Inc., SEA 1000A)를 이용하였다. 색상별로 파티네이션 한 시편의 화합물은 X선 회절분석기(X-Ray Diffractometer, X'Pert, PRO MPD)와 Raman 분광분석(Raman spectroscopy, LabRam HR, Horiba Jobin-Yvon)을 이용하여 알아보았다. 또한 실체현미경(LEICA社, MZ75)을 이용하여 레이저 조사 전·후의 표면을 확대하여 관찰하였고 디지털 카메라(Nikon社, D200)로 촬영하였다. 레이저 조사 후 시편 표면의 미세형태 및 성분 변화를 알아보기 위하여 SEM-EDS(MIRA3 Tescan, Quantax-SDD type, Bruker AXS Korea) 분석을 실시하였다. 또한 인공 파티나 제거 전·후 청동시편의 표면 상태를 비교하기 위해 비접촉 표면 조도 측정기(NV6300, ZYGO)를 이용하였다. 비접촉 표면 조도 측정기는 백색광 간섭계를 이용하여 3차원 표면 형상을 측정하는 장비로 청동시편의 PV(형상 정도 : Peak to Valley, 측정된 가장 높은 점과 가장

낮은 점의 높이 단차를 나타낸 값), rms(제곱근 평균 거칠기), Ra(중심선 평균 거칠기 : Centerline Average Roughness)를 측정하였고, 본 실험에 측정된에 사용된 배율은 $\times 50$ 이다⁷⁾. 청동시편의 인공 파티나가 제거된 면적에 대한 제거율(%)을 수치화 하여 정량적으로 나타내기 위해 Auto-CAD를 이용하여 제거율(%)을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 인공 파티네이션 청동 시편 실험결과

3.1.1 표면 분석 결과

파티네이션이 실시된 표면 성분을 알아보기 위해 XRD 분석을 실시하였고, 흑색의 경우 부식물 채취가 어려워 Raman 분광분석을 추가로 실시하였다(그림 3). 성분 분석결과 흑색은 XRD 분석과 Raman 분광 분석을 통해 청동 부식물인 테노라이트가 검출되었고 적색도 청동부식물인 커프라이트가 검출되어 실제 부식물의 성분과 동일하게 검출된 것을 확인하였다. 녹색은 Copper nitrate hydroxide가 검출되어 일반적인 청동부식물의 화합물과는 차이가 있으나 색상이 유사하므로 함께 실험을 실시하였다. 즉 실험을 위해 파티네이션을 실시하여 시편을 제작한 결과 흑색과 적색은 실제 청동부식물과 유사한 성분으로 확인되었다.

3.1.2 실체현미경 관찰

청동시편에 파티네이션을 색상별로 실시하여 레이저 파장(1064.532 nm)별로 에너지 및 조사 횟수를 증가시키면서 표면 변화를 살펴보았다. 시편 색상별로 비교한 결과 흑색(B60) 표면을 1064 nm 파장으로 사용한 경우 약 1.5 J/cm² 이상의 레이저 밀도로 1 Pulse 이상 조사하였을 때 인공 파티나가 제

(a) XRD

(b) Raman spectroscopy

Fig. 3. XRD and Raman spectroscopy of patination bronze coupons.

거되기 시작하였다. 532 nm 파장을 사용한 경우 1.5 J/cm^2 이상의 레이저 밀도로 3 Pulses 이상 조사하였을 때 인공 파티나가 완전히 제거되어 소지가 표출됨을 관찰하였다(그림 4, 5). 녹색 (G5) 표면은 1064 nm의 파장으로 조사한 경우 1.0 J/cm^2 이상의 레이저 밀도로 1 Pulse 이상 조사하였을 때 인공 파티나가 완전히 제거되었고, 532 nm 파장으로 0.5 J/

cm^2 의 밀도에서 3 Pulses로 조사했을 때 제거됨을 관찰하였다(그림 6, 7). 적색(R30) 표면을 1064 nm 파장으로 조사한 경우 0.5 J/cm^2 밀도에서 1 Pulse 이상부터 제거되는 것을 관찰하였다. 532 nm 파장을 사용하여 레이저를 조사한 경우 표면의 붉은색 인공 파티나가 회색으로 변하고 완전히 제거되지 않았다(그림 8, 9). 레이저에너지 및 Pulses를 증가

Fig. 4. Surface of bronze coupon with black patina after laser irradiation ($\times 10$).

Fig. 5. Surface of bronze coupon with black patina after laser irradiation ($\times 10$).

Fig. 6. Surface of bronze coupon with green patina after laser irradiation ($\times 10$).

Fig. 7. Surface of bronze coupon with green patina after laser irradiation (×10).

Fig. 8. Surface of bronze coupon with red patina after laser irradiation (×10).

Fig. 9. Surface of bronze coupon with red patina after laser irradiation (×10).

시커도 인공 파티나가 완전히 제거되지 않고 잔류하고 있는 것이 관찰된다.

3.1.3 비접촉표면조도측정기

표면 손상 없이 제거된 시편 B60, G5, R30을 선정하여 표면의 인공 파티나 제거 전·후 표면 상태를 비접촉 표면 조도 측정기를 이용하여 비교하였다. 일반적으로 표면 거칠기는 ΔRa 값으로 나타내는 것으로 본 연구에서는 인공 파티나 제거 전·후 ΔRa 값의 차이를 비교하였다(그림 10). ΔRa 값의 차이가 클수록 인공 파티나 제거 전·후의 차이가 크다는 것을 의미한다⁷⁾.

레이저 조사 후 제거된 시편 표면을 중심으로 색상별 측정 결과 흑색(B60)은 파티네이션으로 시편

Fig. 10. ΔRa of bronze coupons with patinas before and after laser irradiation.

Fig. 11. Scanning White Light Interferometer Image of bronze coupons B60 before and after laser irradiation ; (A, B) Before laser irradiation, (C, D) After laser irradiation (1064 nm, 1.5 J/cm²).

Fig. 12. Scanning White Light Interferometer Image of bronze coupons G5 before and after laser irradiation; (A, B) before laser irradiation, (C, D) after laser irradiation (1064 nm, 1.0 J/cm²), (E, F) after laser irradiation (1064 nm, 1.5 J/cm²), (G, H) after laser irradiation (1064 nm, 2.0 J/cm²).

Fig. 13. Scanning White Light Interferometer Image of bronze coupons R30 before and after laser irradiation; (A, B) before laser irradiation, (C, D) after laser irradiation (1064 nm, 1.0 J/cm²), (E, F) after laser irradiation (1064 nm, 1.5 J/cm²).

을 제작할 때 매우 얇은 두께의 파티나가 형성되어 ΔRa 값의 차이가 크지 않았다. 그림 11의 3차원 표면 형상 이미지 분석 결과 파티네이션이 실시된 표면에 Nd:YAG 레이저를 적용하였을 때 표면의 균일한 거칠기가 관찰된다. 녹색(G5)은 레이저 조사 후 1.0 J/cm^2 , 1.5 J/cm^2 , 2.0 J/cm^2 의 밀도에서 제거되었으며 그 중 1.5 J/cm^2 밀도로 조사한 표면의 Ra 차이가 가장 많이 나는 것을 확인하였다. 또한 그림 12에서 관찰된 3차원 형상 이미지 결과 부식물 제거 전·후의 표면 거칠기가 뚜렷하게 나타나므로 부식물이 제거됨을 확인할 수 있었다. 적색(R30)은 인공 파티나 제거 전·후 Ra 차이가 관찰되며 레이저 에너지에 의해도 약간의 차이가 보임을 확인하였다. 또한 그림 13에서 관찰된 3차원 형상 이미지 결과 파티네이션으로 만들어진 표면 연마선이 일정한 방향으로 만들어짐을 확인할 수 있었으며, 레이저 조사 후 표면 거칠기의 높이가 감소하여 인공

파티나가 제거됨을 확인할 수 있었다(그림 11-13).

3.1.4 레이저 조사 후 인공 파티나 제거율 측정

Nd:YAG 레이저를 적용하여 청동시편의 표면 손상 없이 인공 파티네이션이 선택적으로 제거된 부분을 중심으로 Auto-CAD를 이용하여 제거율(%)을 계산하였다. 제거율은 빔 사이즈를 기준으로 레이저 에너지별로 제거된 면적에 대한 백분율로 계산한 후 정량화하여 그래프로 나타내었고(그림 14), Auto-CAD를 이용하여 도식화 하였다(그림 15). 색상별로 제거된 표면의 면적은 50% 이상의 높은 제거율을 보였다.

제거된 표면의 면적 제거율을 측정한 결과 흑색은 1.5 J/cm^2 의 밀도에서 표면 손상 없이 인공 파티나가 제거되었고, 제거된 면적은 약 52~55%의 제거율을 나타냈다. 녹색은 $1.0\sim 2.0 \text{ J/cm}^2$ 의 레이저 밀도에서 표면 손상 없이 인공 파티나가 제거되었으며, 제거된 면적은 약 74~83%의 제거율을 나타낸다. 적색은 표면의 인공 파티나는 $1.0\sim 1.5 \text{ J/cm}^2$ 의 레이저 밀도에서 표면 손상 없이 제거되었고, 제거된 면적은 약 76~77%의 제거율을 나타낸다. 전체적으로 면적에 대한 높은 제거율을 보여주고 있다(그림 15).

Fig. 14. The rate of removing patina.

3.2 동경유사시편 적용 실험결과

3.2.1 실체현미경 관찰

파티네이션을 적용해 색상별로 시편을 제작한 후 Nd:YAG 레이저를 적용하여 표면 손상 없이 인공

1064nm					
Energy Sample	0.5 J/cm²	1.0 J/cm²	1.5 J/cm²	2.0 J/cm²	2.5J/cm²
B60					
Removing rate (%)	—	—	55.4	60.2	66.4
G5					
Removing rate (%)	—	82.7	74.6	77.4	71.6
R30					
Removing rate (%)	35.5	76.5	77.5	77.0	74.2

Fig. 15. The area of removing patina by laser cleaning.

파티나가 제거된 결과를 바탕으로 실험 조건을 설정하였다. 기존의 제거방법인 그라인더와 미세마모입자를 이용한 샌드블라스트를 4 bar, 5 bar, 6 bar의 분사압력별로 적용하여 비교·분석하였다. 분석방법은 실체현미경 관찰 및 SEM-EDS로 분석하였다. 그림 16은 Nd:YAG 레이저 및 기존 제거 방법인 그라인더와 샌드블라스트 적용 전·후 사진으로 동경에 적용한 제거 방법을 나타내었다. 그림 16B의 (a)~(c) 구역은 샌드블라스트를 적용하였으며, 4 bar, 5 bar, 6 bar의 분사 압력 차이를 두어 실험을 실시하였다. 그림 16B의 (d) 구역은 표면을 마모시켜 부식물을 제거하는 그라인더를 적용하여 실험을 실시하였다. 그림 16B의 (e)와 (f) 구역은 선행실험을 통해 설정된 Nd:YAG 레이저를 적용하였으며, 레이저 조건은 1064 nm 파장을 이용하여 1.0 J/cm², 1.5 J/cm²의 에너지로 조사하였다.

Nd:YAG 레이저와 기존의 제거 방법인 그라인더

Fig. 16. Bronze mirror sample before (A) and after (B) cleaning.

Fig. 17. Optical microscopy image of bronze mirror sample by cleaning (x10); (A) Sandblast 4 bar, (B) Sandblast 5 bar, (C) Sandblast 6 bar, (D) Grinder (E) Laser 1064 nm, 1.0 J/cm², (F) Laser 1064 nm, 1.5 J/cm².

및 샌드블라스트를 분사압력 별로 적용하여 실체현미경 관찰을 실시한 결과 샌드블라스트는 분사 압력별로 표면의 파티나가 완전히 제거된 것이 관찰된다. 하지만 동경 표면에 발생한 크랙이나 홈 부분에 미세마모입자인 유리가루가 잔류하고 있는 것이 관찰되었다(그림 17C). 그라인더를 이용한 경우 표면을 마모시켜 파티나를 제거하기 때문에 표면에 심각한 손상이 발생하였으며, 표면에 광택이 관찰되었다(그림 17D). Nd:YAG 레이저를 적용한 선행 실험 결과를 통해 설정된 레이저 조건인 1064 nm 파장에서 1.0~1.5 J/cm² 밀도로 3~4 Pulses 조사한 결과, 표면 부식물이 제거 되어 소지금속이 표출된 것을 관찰하였다(그림 17E, 17F).

3.2.2 SEM-EDS 분석결과

Nd:YAG 레이저와 기존의 제거방법인 샌드블라스트 및 그라인더를 유사시편인 동경에 적용해 실험을 실시하여 파티나가 제거된 표면을 SEM-EDS로 분석하였다. 레이저 조사 전 단면관찰을 통해 동경에 생성된 부식물의 두께 및 성분을 알아보았다(그림 18). 동경에 생성된 인공 파티나의 두께는 약 31.73~56.52 μm로 나타났다. 또한 파티나와 소지금속의 성분을 EDS 분석을 통해 알 수 있었다(표 4). 동경 소지금속에서는 5.92 wt% Sn이 검출되었으나 표면에 생성된 파티나를 EDS로 분석한 결과 Sn 성분이 검출되지 않은 것으로 보아 동경에 생성된 부식물은 인공적인 파티네이션으로 제작된 것으로 보인다.

동경에 샌드블라스트와 그라인더 및 Nd:YAG 레이저를 적용하여 SEM-EDS로 분석한 결과 샌드블라스트의 경우 4 bar, 5 bar, 6 bar의 분사압력에 차이를 두어 분사하였지만, 소지금속 표면에 미세마모입자인 유리가루로 인해 표면이 마모된 것을 확인하였고, 이로 인해 표면에 크레이터가 형성되었다. Nd:YAG 레이저의 경우 파티나 제거를 위한 레이저 조건은 1064 nm(빔 사이즈 0.3 cm²) 파장을 이용하여 1.0 J/cm²(300 mJ), 1.5 J/cm²(460 mJ)의 레이저 밀도에서 3~5 Pulses로 조사하였을 때, 표면 손상 없이 제거됨을 관찰하였다. 그라인더의 경우 표

Fig. 18. SEM Image of cross-section bronze mirror.

Table 4. EDS results of cross-section bronze mirror

Sample	Chemical Composition (wt%)									
	Cu	O	Sn	C	Pb	Zn	Cl	S	Al	Ca
(a)	42.23	21.89	-	28.19	-	-	4.43	2.16	-	1.10
(b)	82.12	2.57	5.92	3.72	2.91	2.75	-	-	-	-

Fig. 19. SEM Image of bronze mirror sample surface ($\times 500$); (A) Sandblast 4 bar, (B) Sandblast 5 bar, (C) Sandblast 6 bar, (D) Grinder (E) Laser 1064 nm, 1.0 J/cm², (F) Laser 1064 nm, 1.5 J/cm².

면을 마모시켜 제거하였기 때문에 파티나는 제거되어 소지금속 성분이 검출되었지만, 표면에는 심한 손상이 관찰된다(그림 19).

EDS 분석결과 파티나 제거 전에 검출되지 않았던 주석 함량이 표면의 파티나가 제거 후에 검출된 것이 확인된다. 이는 표면의 파티나가 제거되면서 소지금속의 성분인 주석이 검출된 것으로 판단된다(표 5).

4. 결 론

청동 표면의 인공 파티나 제거 실험을 위해 청동 시편에 파티네이션을 실시하여 색상별로 선행 실험 및 분석 후 유사시편인 동경에 Nd:YAG 레이저와 기존의 제거방법인 그라인더 및 샌드블라스트를 함께 적용하여 활용 가능성 여부를 알아보려고 하였다.

파티네이션 청동시편을 이용한 실험 결과 색상별 성분 분석을 통해 실제 청동 부식물과 유사한 커프라이트와 테노라이트가 검출되어 유사한 시편으로 제작되었음을 확인하였다. 실체현미경 관찰 결과 1064 nm 파장으로 조사한 할 경우 흑색은 1.5 J/cm²에서 제거되었고, 녹색은 1.0~2.0 J/cm²에 제거되었다. 적색은 1.0~1.5 J/cm²의 레이저 밀도에서 제거되었다. 비접촉 표면 조도 측정기를 이용하여 표면 손상 없이 제거된 표면을 중심으로 측정한 결과 레이저 조사 전·후의 ΔRa 값이 감소됨을 확인하고, 3차원 표면 형상으로 표면의 거칠기도 레이저 조사 후 표면의 균일한 연마선이 관찰되어 인공 파티나가 제거되었음을 알 수 있다. 인공 파티나가 제거된 면적에 대해 Auto-CAD를 적용하여 제거율을 계산한 결과 인공 파티나가 색상별로 약 50% 이상 제거된 것을 확인하였다.

유사시편(동경)에 적용한 실험 결과 기존의 제거방법인 그라인더는 표면 마모로 인하여 손상이 심하고, 미세마모입자를 이용한 샌드블라스트를 4 bar, 5 bar, 6 bar의 분사압력에 따라 파티나가 제거됨을 관찰하였다. 하지만 표면의 흠이나 크랙 부분에 미세마모 입자인 유리가루로 의한 2차 오염물질이 잔류하였고, 표면에 크레이터가 형성되어 표면이 손

Table 5. EDS results of bronze mirror samples surface

Sample		Chemical Composition (wt%)							
		Cu	O	Sn	C	Si	Pb	Zn	Cl
(A)	sandblast 4 bar	59.24	9.64	11.36	6.46	1.28	7.64	2.71	1.36
(B)	sandblast 5 bar	51.42	13.78	15.89	4.17	1.09	9.40	2.54	1.71
(C)	sandblast 6 bar	64.42	8.97	10.08	9.62	0.83	2.37	2.66	0.73
(D)	grinder	76.39	1.51	7.80	4.85	-	7.02	2.42	-
(E)	laser 1.0 J/cm ² (300 mJ)	68.36	7.33	9.36	9.52	0.43	2.02	2.48	0.49
(F)	laser 1.5 J/cm ² (460 mJ)	69.69	7.94	8.01	11.49	0.29	0.56	1.64	0.38

상된 것을 관찰하였다. Nd:YAG 레이저를 적용하여 조사한 조건은 1064 nm 파장을 이용하여 1.0~1.5 J/cm² 밀도에서 3~5 Pulses로 조사하였을 때 파티나가 소지의 표면 손상 없이 제거됨을 확인하였다.

후 기

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

References

1. H. M. Shin, A Preliminary Study of Reproduction Techniques to Artificial Patinas on Bronze Sculpture, unpublished MA thesis, Konkuk University (2012) 5.
2. Lyndusie Selwyn, Metal and Corrosion: A Handbook for the Conservation Professional, (2004) 51-71.
3. K. Kim, J. Natl. Mus. Contemporary Art, 1 (2009) 51.
4. J. M. Lee, Laser and Cleaning Process, Hanrimwon, Seoul (2002) 53-62.
5. J. M. Lee, J. Conservation Sci., 10 (2001) 10.
6. Richard Hughes and Michael Rowe, The Colouring, Bronzing and Patination of Metals, Watson-Guptill Publications: Whitney Library of Design (1991).
7. E. J. Lee, Application for Removing Products of Alteration on the Surface of Iron Artifacts by Dry Ice Snow System, Unpublished MA Thesis, Kongju National University (2012) 43-47.

1. H. M. Shin, A Preliminary Study of Reproduction