

# 철제유물 부식인자 용출법에 대한 효율성 연구

남주연 · 김수기

기전문화재연구원 보존과학실 · 용인대학교 문화재보존학과

## A effectiveness study on removing method for corrosion factor of iron objects

Ju-Youn Nam, Soo-ki Kim

*Gijeon Institute of Cultural Properties Conservation science Lab.*

*Gyeonggi Cultural Foundation suwon 442-835, Korea,*

*Dept. of Conservation of cultural Properties, Yong-in University*

### 1. 연구목적

매장된 철제유물 내부에 부식성이온이 존재하는 경우 부식이 더욱 촉진되어 부식인자 제거가 시급히 요구된다. 현재 철제유물 보존처리 중 부식인자를 제거하는 과정을 ‘탈염처리’라 하는데 이것은 유물 내부에 존재하는 염을 제거하는 의미로 실제 처리과정 중  $Cl^-$  이외 기타 부식인자가 함께 추출되므로 본고에서는 ‘부식인자용출과정’이라는 용어를 사용하고자한다.

국·내외 연구에서 부식인자용출에 효율적 방법으로 제시되어 현재 주로 사용되는 방법은 강알칼리성용액을 사용한 Sodium Hydroxide (NaOH)법과 Sodium Sesquicarbonate ( $Na_2CO_3 + NaHCO_3$ )법이다. 그러나 최근 약알칼리성인 수침목재 방부처리제(Disodium tetraborate decahydrate (Borax,  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ))를 금속유물 부식인자용출방법으로 활용하는 방안이 제시되어 본 연구에서는 Sodium Hydroxide 법과 Sodium Sesquicarbonate법과 함께 Borax법을 유물에 적용하여 손상 정도를 비교하고 적용 여부를 제시하고자 한다. 또한 Sodium -Sesquicarbonate법에 초음파를 적용하여 파장에너지가 가열법과 동일한 확산력 촉진효과가 있는지 여부를 확인하였다.

## 2. 연구방법

### 2-1. 실험방법

본 연구에서는 실험용액에 따라 Sodium Hydroxide (NaOH)법과 Sodium Sesquicarbonate ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ )법, Disodium tetraborate decahydrate (Borax)법의 부식인자용출량과 유물상태를 비교하며, Sodium Sesquicarbonate 법에 가열 후 초음파를 적용하여 발생하는 부식인자용출량 변화를 확인하였다. 4가지 실험군 모두 개방계 항온수조를 사용하였으며 1일 1회 용액을 교체하였다. 용액의 농도는 0.1M이며 용액에 시료를 침적하여 60℃로 일정시간 가열 후 4℃ 환경에서 보관하였다. 음이온 정량분석은 Ion Chromatography 분석, pH측정은 전위차측정법을 이용 하였으며 용액제조에 사용된 2차이온수와 0.1M용액은 IC분석 결과 불순물이 검출되지 않았다.

이 후 실험군의 명칭은 NaOH법, Sesqui법, Borax법, 초음파법으로 줄여 명하였으며, 실험군 분류와 실험 조건은 Table 1과 같다.

[Table 1] 실험군 분류

| 실험군     | 부식인자용출용액                                  | 농도   | pH  | 가열<br>시간 | 가열<br>온도 | 초음파<br>적용 | 초음파<br>적용시간 |
|---------|---|------|-----|----------|----------|-----------|-------------|
| NaOH법   | NaOH                                      | 0.1M | 13  | 6시간      | 60℃      | ×         |             |
| Sesqui법 | $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ | 0.1M | 10  | 6시간      | 60℃      | ×         |             |
| Borax법  | Borax                                     | 0.1M | 9.4 | 6시간      | 60℃      | ×         |             |
| 초음파법    | $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ | 0.1M | 10  | 5시간      | 60℃      | ○         | 1시간         |

### 2-2. 실험시편

실험대상으로 선정된 시편은 경기도 여주군 고달사지에서 발굴출토 된 철제유물이다. 동일한 방법으로 제작된 단조철정, 경첩을 1차 선별하고 X-ray투과촬영을 통하여 내부 철소지의 존재여부와 균열, 부식상태를 조사하여 조건이 동일한 유물을 2차 선별하였다. 표면에 고착된 흙 등 이물질은 Air-brasive 작업으로 최대한 제거하였다.

선별된 시편은 세부출토위치, 시료무게, 점수를 감안하여 4개의 실험군으로 분류하였다. 실험군 당 14점~16점의 시료를 포함시켰으며 무게는  $185.0 \pm 0.3\text{g}$ 으로 차이를 최소화하였다.

### 3. 결과

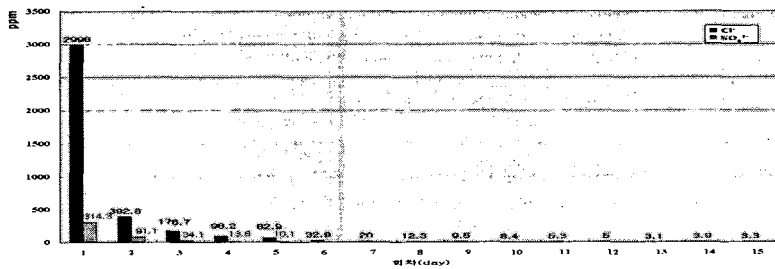
#### 3-1. 회차별 부식인자 용출량

실험결과 각 실험군별 이온의 종류와 용출량 차이는 있겠으나  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ 이온 뿐 아니라  $NO_3^-$ ,  $F^-$ ,  $Br^-$ ,  $PO_4^{3-}$ 이온이 미량 검출되었다.

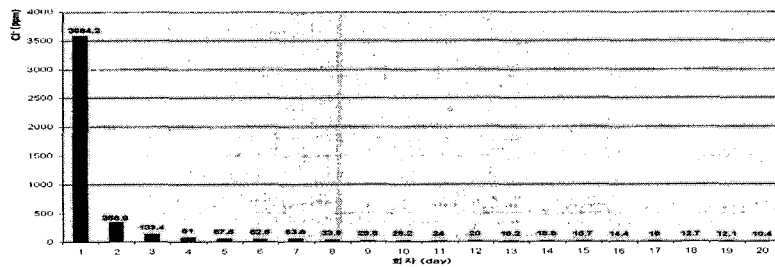
$Cl^-$ 이온은 NaOH법, Sesqui법, Borax법은 전체용출량의 78.3, 78.4%가 1회차에 용출되었으나 초음파법의 경우 83.6%로 용출비율이 높았다. 2, 3회차 NaOH법, Sesqui법, Borax법 용출비율은 각각 7~10%, 2~4%이었으나 초음파법의 경우 2, 3회차에 각각 5.3%, 2.3%로 용출비율이 감소된다.

$SO_4^{2-}$ 이온의 경우 본 실험에서는 NaOH법, Borax법에서만 용출되었으며 1회차에 각각 64%, 75%, 2회차는 18%, 15%, 3회차에 7%, 8%용출되었다.

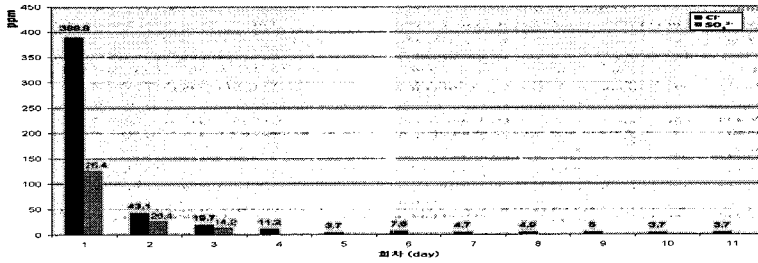
회차별  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ 이온의 용출량과 용출비율은 Fig. 1~4, Table 2와 같다.



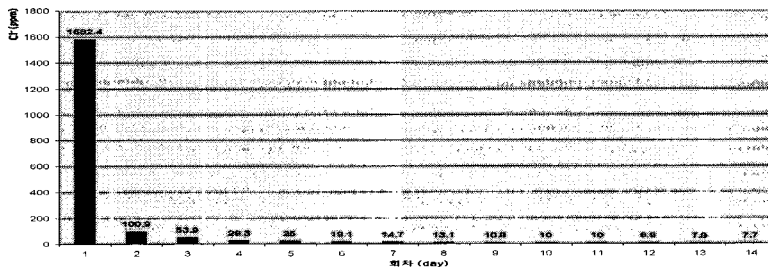
[Fig. 1] NaOH법 적용 회차별  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ 이온 용출량 비교



[Fig. 2] Sesqui법 적용 회차별  $Cl^-$ 이온 용출량 비교



[Fig. 3] Borax법 적용 회차별 Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>이온 용출량 비교



[Fig. 4] 초음파법 적용 회차별 Cl<sup>-</sup>이온 용출량 비교

[Table 2] 회차별 Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>이온 용출량 비율

(단위 : %)

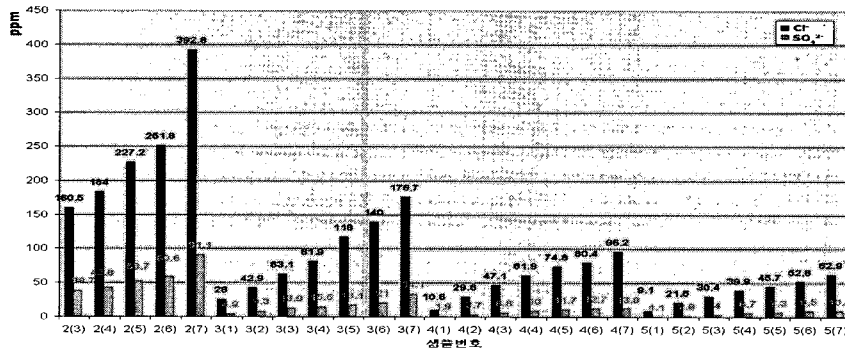
| 실험군<br>회차 | NaOH법           |                               | Sesqui법         | Borax법          |                               | 초음파법            |
|-----------|-----------------|-------------------------------|-----------------|-----------------|-------------------------------|-----------------|
|           | Cl <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | Cl <sup>-</sup> | Cl <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | Cl <sup>-</sup> |
| 1         | 78.3            | 64.4                          | 78.4            | 78.4            | 75.7                          | 83.6            |
| 2         | 10.3            | 18.7                          | 7.8             | 8.4             | 15.8                          | 5.3             |
| 3         | 4.6             | 7.0                           | 2.9             | 4.0             | 8.5                           | 2.8             |

### 3-2. 시간별 부식인자용출량

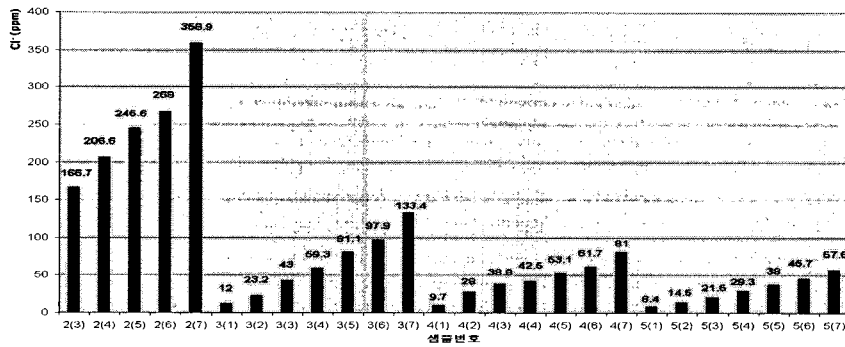
60°C 가열 6시간 동안 매시간 Cl<sup>-</sup>이온 용출량 측정 결과 실험방법 모두 시간이 경과함에 따라 용출량은 점차 증가하였으나 2회차의 경우 4°C 18시간 보관 후 가열법에 비하여 부식인자 용출량이 많았다. 이것은 60°C 침적시간에 비하여 4°C 침적시간이 3배 길기 때문에 시간 단위별 용출량은 4°C보다 60°C의 경우 월등히 많았다. 이러한 결과는 가온상태가 유물과 용액사이의 활동도를 높여 염화물을 용액내로 더 빠르게 확산시키기 때문이다.

초음파법의 경우 5시간 가열 후 1시간 초음파를 적용하여 Cl<sup>-</sup>이온 용출량을 비교한

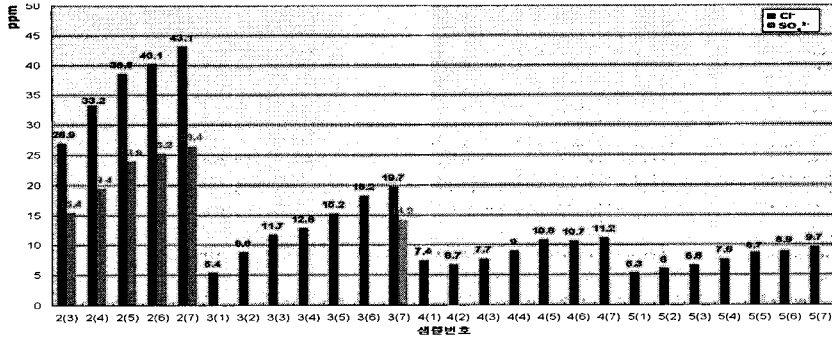
결과 가열 중 증가 비율은 다른 실험결과와 동일하였으나 초음파 적용 후 용출량은 월등히 많았다. 회차를 거듭할수록 가열법과 초음파적용 후 용출량 차이는 근소해졌다. 이러한 결과를 통하여 유물의 확산력이 강한 부식인자용출과정 초반 초음파의 파장에너지가  $\text{Cl}^-$ 이온 용출에 효과적이라는 사실을 확인하였다. 시간별  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ 이온의 용출량은 Fig. 5~8과 같으며 채취된 샘플 번호는 앞부분에 용액교환회수, 뒷부분에 가열시간을 기입하였다.  $4^\circ\text{C}$  냉장보관고에 18시간 보관 후 채취된 시료는 뒷부분에 샘플 마지막번호인 7번을 부여하였다.



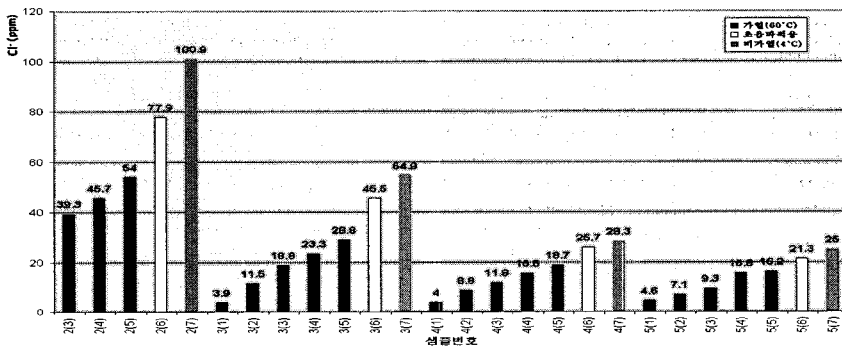
[Fig. 5] NaOH법 적용 시간별  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ 이온 용출량 비교



[Fig. 6] Sesqui법 적용 시간별  $\text{Cl}^-$ 이온 용출량 비교



[Fig. 7] Borax법 적용 시간별 Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>이온 용출량 비교



[Fig. 8] 초음파법 적용 시간별 Cl<sup>-</sup>이온 용출량 비교

### 3-3. 시편 상태 변화

부식인자용출 실험 후 각 실험군별 유물 중량 변화량을 측정된 결과 NaOH법 (pH13) -18.48g > Sesqui법(pH10) -16.62g > 초음파법(pH10) -14.47g > Borax법 (pH9.4) -2.13g 순으로 조사되었다. 이것은 각 용액의 pH와 동일한 순서로 Borax법 (pH9.4)에 비하여 NaOH법(pH13)과 Sesqui법(pH10)의 전위차가 상대적으로 높아 유물파손이 가중된 것으로 추정된다. 또한 총 용액교환 회수를 고려해 볼 때 Sesqui법에 비하여 초음파법의 중량감소가 많았는데 초음파의 물리적 힘에 의해 분말화 된 부식화합물이나 유물표면이 박락되었기 때문으로 추정된다. Borax법은 전체 부식인자용출량은 적었으나 시편의 용액 침적 직 후 발생된 부식물량과 중량 감소량이 적어 물리적 강도가 약한 유물에 적합하였다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 철제유물에 대한 부식인자용출 방법의 비교 실험을 실시하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 부식인자용출용액에 따른 전체 용출량은 차이가 있으나 용출 비율은 1회차에 비교적 일정한 75%~78%가 집중되었으며 2, 3회차에 2~8%로 급격히 감소되어 부식인자 확산력이 매우 저하되었다.

2. 실험군별 유물중량 변화량은 NaOH법(pH13) > Sesqui법(pH10) > 초음파법(pH10) > Borax법(pH9.4)순으로 용액의 전위차에 의한 손상으로 추정된다. 따라서 강알카리 용액인 NaOH법, Sesqui법은 상태가 양호한 유물에 한하여 적용하는 것이 바람직하며, Borax법은 전체용출량은 적었으나 유물이 비교적 안정한 상태를 유지함으로써 물리적으로 약한 유물에 적합하다.

3. 부식인자용출과정 초반 유물은 확산력이 강하여 비가열법에서도 많은 양의 부식인자가 용출되었으나 회차를 반복할수록 비가열법의 용출량이 현저히 감소되었다. 단위시간 당 가열법의 효율성이 비가열법에 비하여 높다는 것을 알 수 있다.

4. 초음파는 Borax법이나 Sesqui법과 병용할 수 있으나 유물의 물리적 손상을 야기할 수 있으므로 상태가 양호한 유물을 대상으로 실시해야 한다.

본 실험을 통하여 유물을 대상으로 한 실험 결과를 단순 비교하는 것은 매우 어려운 점이 있었으며, 향후 부식인자용출법에 대한 실험에서 다음과 같은 문제를 보완해야 할 것이다.

첫째, 사용 시료가 유물임으로 단순한 용출량 비교는 바람직하지 못하며 실험에 앞서 유물 상태와 부식화합물의 두께 등이 충분히 고려되어야 한다. 유물이 아닌 균일한 부식상태의 철제표준시편의 사용이 적합하다.

둘째, Borax법과 Sesqui법의 병용 방법은 국내 보고서에서 언급되었으나 처리 후 유물에 발생하는 화학적 영향과 용출 효율성에 대하여 깊이 있는 연구가 요구된다.

셋째, 부식인자용출용액에 유물 침적 직후 발생하는 부식물에 대한 정확한 화합물 분석과 부식원인이 조사되어야 한다.

#### Reference

1. Mark, R. et al. 1981. The identity of compounds containing chloride ions in marine iron corrosion products: A critical review. Studies in

conservation. Vol. 26.

2. North, N.A. et al. 1976. Thermal stability of cast and wrought marine iron. Studies in conservation. Vol. 21.

3. North, N.A. et al. 1978. Washing methode for chloride removal from marine iron artifacts. Studies in conservation. Vol. 23.

4. Turgoose, S. 1989. Structure, Composition, and Deterioration of unearthed iron objects : Current problems in the conservation of metal antiquities. Tokyo National Resesarch Institute of Cultural Properties.

5. 姜大一, 松井敏也 et al. 1995. 고대 철기 부식생성물에 관한 연구. 보존과학연구 16집. 국립문화재연구소.

6. 姜大一, 文煥皙 et al. 1991. 鐵製遺物 脫鹽處理의 影響因子와 比較實驗. 보존과학연구 12집, 국립문화재연구소.

7. 이의호 et al. 2002. 부식과 방식의 원리. 동화기술.

8. 文煥皙, 魏光徹 et al. 1993. 古代 出土 鐵製遺物の 環境變化에 따른 考察. 보존과학연구 14집. 국립문화재연구소.

9. 黃鉉盛. 2002. 철제유물의 탈염처리 방법 및 부식생성물에 관한 보존과학적 연구. 중앙대학교 대학원 석사학위논문.