

金屬遺物の 腐植化合物(I)

- 鐵製遺物を 中心으로 -

李午喜*

I. 머리말

古代 使用되었던 金屬은 自然界에 存在하는 安定된 酸化物狀態의 鑛石을 強制的으로 에너지를 가하여 製鍊시켜 얻어진 金屬塊를 가지고 갖가지 形態의 器物을 製作하여 使用하였다. 따라서 金を 除外한 모든 金屬은 에너지를 방출함으로써 보다 安定된 狀態인 酸化物로 되돌아가려는 性質을 가지고 있다. 이러한 현상을 腐蝕發生이라 할 수 있다. 어쨌든 腐蝕은 金屬 固有의 性質이라 볼 수 있다.

金屬遺物は 단일 金屬으로만 使用된 것이 아니고 여러 金屬을 적절히 合金하여 使用하였다.

이들 金屬遺物は 오랜 세월속에 各各 다른 環境下에서 서서히 또는 급작히 複雜한 腐蝕物이 形成된다.

考古學者(Archaeologist), 美術史學者(Arthistorian), 保存技術者(Conservator), 復元技術者(Restorer) 등은 金屬遺物에 대한 知識이 요구될 것으로 생각되어 一般의 人 腐蝕進行過程과 腐蝕物에 대하여 言及하고자 한다.

II. 鐵製遺物の 腐蝕過程

鐵製遺物は 보통 研究室 環境下에서도 쉽게 腐蝕되는 傾向이 있다.

우리는 鐵製遺物の 保存에 앞서 出土鐵製遺物에 形成되는 典型的인 腐蝕構造를 알아 둘 必要가 있다.

그림1과 같이 바깥 表面層은 Soil mineral (흙과 鑛物混合)로 混合된 게타이트(Goethite : α -FeOOH)로 이 層은 대체로 푸석푸석한 粉末狀態와 같이 되어 있으나 內部로 들어가면 아주 치밀한 마그네타이트(Magnetite : Fe_3O_4)로 되어 있다.

이 Goethite 層과 아래의 Magnetite層은 赤褐色과 黑色의 色變化 觀察로서 서로 잘 區分할 수 있다.

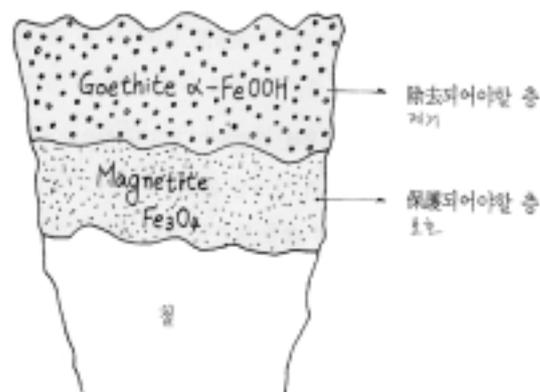
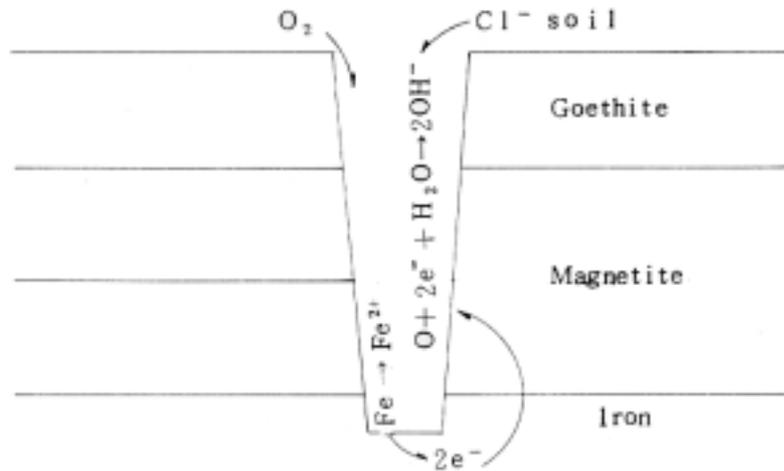


그림 1. 出土鐵製遺物에 形成되는 腐蝕層

金屬遺物の 모든 象嵌은 Magnetite層에 保護되어 있음을 우리는 알아야 할 것이다. 따라서 金屬遺物の 녹 除去 目的은 Goethite를 除去하고 Magnetite層을 保護하는 데 있다.

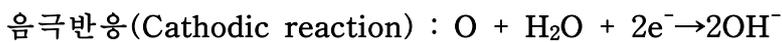
이러한 層에 可溶性塩이 存在하지 않는다면 保管條件에 관계없이 거의 完壁하게 安定할 것이다.



윗 그림은 腐蝕過程에서 自然的으로 發生되는 것으로 鐵製遺物이 땅속에 묻혀 있을 때 鐵의 陽極性 分解는 鐵芯의 活性點 즉 表面이 갈라진 틈(Crack)에서 잘 일어나는 反應으로 이 틈사이에 물이 고이게 된다.

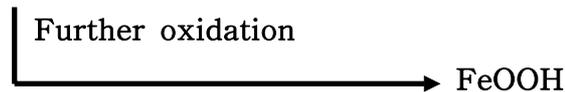
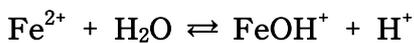


이 反應은 鐵芯 表面에서 發生하며 Fe^{2+} 이온은 틈(Crack)에 스며든 물이 擴散되어 전자(Electron)는 鐵芯을 통해 Magnetite層(전기 전도도가 좋음)으로 전도되어 酸素는 水酸基Ion으로 還元되면서 陰極地城으로 되어 버린다.

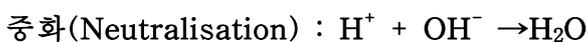


水酸基 Ion은 틈(Crack)사이에 있는 물로 擴散한다. 그러면 Fe^{2+} 이온과 OH^{-} 이온은 一次 腐植生成物이며 계속 反應이 進行되면서 二次 生成物로 形成된다.

양이온 가수분해(Cation hydrolysis) :



이 反應으로서 틈 사이에 있는 水分의 pH를 감소시킨다.



이 反應이 일어나는 정도는 陽極과 陰極地城 사이의 거리에 따른다.

陽極과 陰極이 멀리 떨어져 있다면 양이온(Fe^{2+})과 陽極地城에 있는 음이온 사이의 전하는 不均衡을 이룰 것이다. 그러므로 Cl^- 과 같은 토양수의 음이온은 틈(Crack)에 확산되어 전하를 중성화시킨다. 그 결과 틈사이에 있는 용액은 Fe^{2+} , H^+ , Cl^- 을 함유하고 있을 것이며 이것을 ferrous chloride의 酸性溶液이라고 할 수 있다.

遺物이 땅속에 매장되어 있는 동안 腐蝕過程의 速率因子(律速因子)는 토양 및 토양수를 통하여 酸素가 Magnetite表面의 陰極으로 확산되는 속도라 할 수 있다. 이 反應은 아주 서서히 進行되므로 腐蝕速度는 낮고 陰極的 條件下에서 이루어진다.

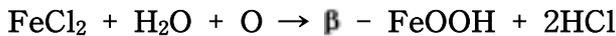
出土鐵製遺物은 분명히 酸素의 接近이 쉬우며 腐蝕程度는 증가될 것이다.

두가지 方法으로 腐蝕速度 증가를 막을 수 있다.

첫째 : 遺物은 密閉된 容器에 넣어 흠속에 다시 묻어 산소와의 접촉을 막아 주는 것이다.

둘째 : 遺物을 完全히 乾燥시킴으로서 틈(crack)사이로부터 전해질용액을 除去시켜 주는 것이다. 이것이 우리가 遺物을 Silicagel과 함께 密閉容器속에 保管하고자 하는 이유인 것이다.

遺物이 乾燥되었을 때 틈 속의 용액에서 $FeCl_2 \cdot 6H_2O$ 의 沈澱物을 볼 수 있는데 이 沈澱物은 吸濕性 鹽으로 相對濕度 18% 以上에서 水分을 吸收한다. 이것은 鐵製遺物을 이 보다 높은 상대습도에서 방치한다면 "Sweeting"현상을 보게된다. 이 褐色 $FeCl_2$ 용액 방울은 後에 Akaganéite(β - $FeOOH$)로 變化된다.



이 反應은 유물내부에서 일어 나므로 보통 관찰할 수 없으나 $FeCl_2$ 용액이 固體(Akaganéite)로 변환됨으로서 遺物內部에 충격을 주게되어 그 결과 깨져버리거나 층상으로 떨어져 遺物을 損傷시키게 된다. 보통 板狀으로 떨어진 鐵製遺物의 內部에서 노란분말을 볼 수 있는데 이것이 바로 Akaganéite이다.

그러므로 이것은 두가지 方法으로 保護할 수 있다.

첫째 : 遺物을 silicagel로 乾燥시켜 相對濕度가 높아지지 않게 한다.

이러한 方法은 保管庫內에서는 충분히 실행할 수 있으나 博物館에 진열된 鐵製遺物에는 어려운 문제점이 따른다. 왜냐하면 $FeCl_2$ 가 아직 含有되어 있으므로 항상 破壞될 소지를 가지고 있기 때문이다.

둘째 : $FeCl_2$ 를 溶解시키는 세척방법이다. 이에 따른 方法으로도 따뜻한 증류수에 자주 교체하는 方法, Sodium sesquicarbonate용액으로 처리하는 方法, Alkaline Sulphite용액으로 處理하는 方法 등이 있다.

鐵製遺物이 保管庫內에서 破損되는 形狀은 크게 3가지 形으로 區分할 수 있다.

1) 썩기形(그림 2), 2) 板狀形(그림 3), 3) 접시形(그림 3).

完全히 鐵物化되어 鐵芯이 없는 것은 썩기形으로 되고 鐵芯이 남아 있는 것은 板狀形 또는 접시形으로 들떠 일어난다. 특히 板狀形으로 들떠 일어나는 것은 Akaganéite(β - $FeOOH$)에 의한 것이 대부분이다.

이러한 狀態로 破損되는 鐵製遺物은 되돌릴 수 없게 되어 遺物의 圓形을 잃게 되는 것이다.

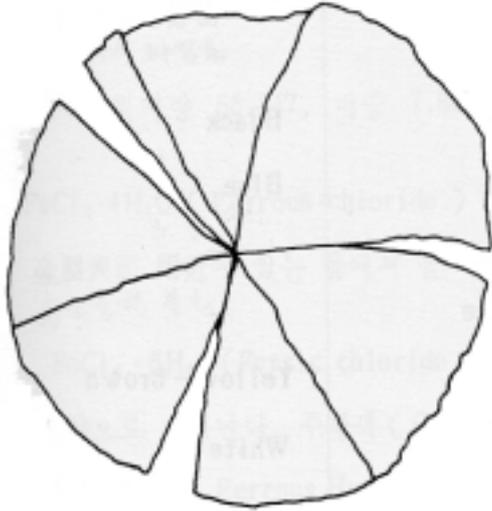


그림 2 鑛物化된 遺物의
쇄기形 破損

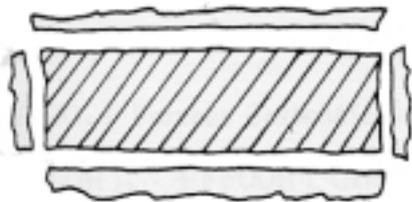


그림 3 板狀形으로 破損



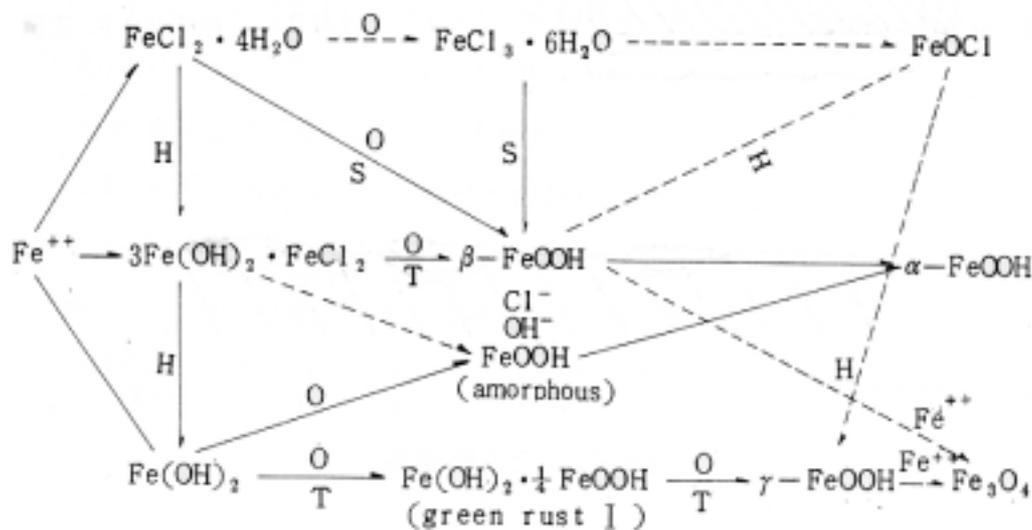
그림 4 점식形 破損

表 1. 考古鐵에 生成되는 腐蝕物

Compound	Mineral Name	Colour
$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Hematite	Red-Brown
$\alpha\text{-FeOOH}$	Goethite	Red-Brown
$\beta\text{-FeOOH}$	Akaganéite	Light red-brown. yellow.
$\gamma\text{-FeOOH}$	Lepidocrocite	Red-Brown
$\delta\text{-FeOOH}$	—	—
Fe_3O_4	Magnetite	Black
$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Vivianite	Blue
$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Strengite	—
FeS	Pyrrhotine	—
FeCO_3	Siderite	Yellow-brown
FePO_4	—	White
$\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Limonite	—

腐蝕化合物은 위 表 1 과 같은 腐蝕物들이 있으며 이 腐蝕物은 各 環境條件에 따라 腐蝕變形된다.(表 2)

表 2. 主要 腐蝕物 變形圖



- = Major Routes
 ----- = Minor routes
 H = hydrolysis
 O = oxidation
 T = topotactic transformations
 S = formation from solution

III. 鐵의 腐植化合物

[Fe : 원자량 55.847, 비중 7.86]

1. $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Ferrous chloride) : 수용성이며 산성용액에서 안정, 腐蝕鐵의 金屬表面 附近에 있는 틈에서 볼 수 있다. 담록색(Pale green)

2. $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Ferric chloride) : 수용성이며 腐蝕된 鐵製遺物 表面에 방울 모양으로 나타난다. 주황색(Orange Brown)이며 强酸化劑 역할을 한다.

3. $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (Ferrous Hydroxide) : 담록색(pale green)이며 空氣中에서 급격히 酸化된다. 알카리, 저 Cl 농도에서 腐蝕進行中 遷移狀態로서 形成된다.

4. $3\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot \text{FeCl}_2$ (Basic ferrous chloride) : 불용성이며 담록색(pale green)

5. FeCO_3 (Ferrous Carbonate) : 담록색 (pale green)

6. $\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot \frac{1}{2}\text{FeOOH}$ (Green rust) : 녹색(green)으로 불용성이며 空氣中에서 極히 불안정하며 Cl을 含有하는 腐蝕物로 복합된 酸化狀態로서 대략 $\text{Fe}(\text{II})_1 \cdot 95 \cdot \text{Fe}(\text{III})_2 \cdot 55 (\text{O}, \text{OH}, \text{Cl})_9$ 이다.

7. $\alpha\text{-FeOOH}$ (Goethite) : 불용성이며 赤褐色(Red-Brown)이다. 가장 安全한 Iron oxyhydroxide이다.

8. $\beta\text{-FeOOH}$ (Akaganéite) : 불용성이며 옅은 적갈색(light red-Brown)을 띄며 hollandite ($\text{BaMn}_8\text{O}_{16}$)構造를 가지고 있다.

$\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_2$ 와 $\text{Fe}_8\text{O}_{16}(\text{OH})_{16}\text{Cl}_2$ 構造사이에 음이온교환(Cl^- , OH^-)이 이루어질 수 있다. 대략 2.3~6.4% Cl^- 을 含有하고 있으며 세척으로서 完全히 除去시킬 수 없다. Cl이온 대신 불소(F)가 들어 갈 수 있다.

9. $\gamma\text{-FeOOH}$ (Lepidocrocite) : 불용성이며 적갈색(Red-Brown)이다. 發掘된 鐵製遺物의 主要 腐蝕生成物이며 海洋鐵에서는 거의 볼 수 없다. Fe^{++} 이온과 쉽게 反應하여 Fe_3O_4 (magnetite)를 形成한다.

10. 무정형 FeOOH : 불용성이며 X-선회절분석(X-ray diffraction)으로 pattern을 찾을 수 없다는 점에서 이 物質은 무정형이다. 이것은 미세결정 $\alpha\text{-FeOOH}$ 와

무질서한 FeOOH相의 混合物로서 구성되었으리라 본다.

11. FeOCl(Ferric oxy chloride) : 불용성이며 보라빛(Violet) 結晶으로 주요 腐蝕生成物이라 볼 수 없으나 어느 pH조건하에서 저농도의 중간 생성물로서 나타난다.

12. Fe₃O₄(Magnetite) : 불용성이며 검은빛(Black)을 띄고 있으며 실온에서 생성되는 철의 유일한 酸化物이다.

한정된 酸素條件下에서 β - FeOOH이나 γ - FeOOH이 Fe⁺⁺과의 反應으로 腐蝕物과 金屬表面사이에 密集된 검은층을 形成한다. 이것은 Goethite와는 별도로 실제 安定한 鐵腐蝕生成物이며 Alkaline Sulphite 처리같은 여러 化學的 安定法은 이 Magnetite를 形成시키는 것이 目的이다.

IV. Alkaline Sulphite法

앞에서 言及한 FeCl₂를 溶解(脫鹽)시키는 方法中 증류수교체법(일명: Intensive washing)과 Sodium Sesquicarbonate法, NaOH法, LiOH法 등은 여러 차례에 걸쳐 紹介된 바 있어 本章에서는 지금까지 紹介되지 않았던 脫鹽方法인 Alkaline Sulphite法을 간단히 言及하고자 한다.

이 方法은 1975年 N.A.NORTH, C.PEARSON에 의해 發表된 Alkaline法은 바다에서 引揚된 鐵製遺物을 脫鹽하기 위해 採擇된 方法으로 現在에는 古墳(육지)에서 出土된 遺物에 폭넓게 使用되고 있으며 다른 脫鹽處理方法에 비해 짧은 期間內 脫鹽할 수 있다는 長點과 鐵製遺物에서 가장 安定한 腐蝕物인 Fe₃O₄(Magnetite)로 還元시키는 長點을 가지고 있다. 그러나 이 方法은 金屬性이 完全하지 않은 鐵製遺物에는 使用에 어려움이 있다는 短點이 있다.

脫鹽方法

Alkaline Sulphite 용액제조 : 0.5N(20g/ℓ) NaOH와 0.5N(31.5g/ℓ) Na₂SO₃의 混合液을 使用한다.

密閉容器에 담겨진 混合液에 遺物을 完全히 잠기게 하여 60℃의 일정한 온도를 維持하는 항온기 내에서 7일간 沈漬하여 둔다. 이 期間中 溶液은 짙은 褐色으로 變化된다.

이러한 過程을 약 6~7회 반복하면 된다. 단 용액을 교체할 때 Alkaline 용액은 반드시 60℃로 따뜻하게 미리 準備한 후 遺物을 담그어야 한다. 만일 溫度의 變化가 일어날 경우 遺物이 破損될 위험이 있다.

유물이 Alkaline용액에 담겨져 있는 동안 空氣中の 酸素가 침입하게 되면 역시 遺物에 破損이 일어날 수 있기 때문에 반드시 密閉시켜야 한다.

약 6~7회(7일간씩)에 걸쳐 실시된 용액의 빛깔은 탁한 적갈색에서 점차적으로 색깔이 얼어져 나중에는 無色으로 된다. 이 때를 종말점으로 보면 될 것이다.

이러한 處理가 끝나면 遺物을 溶液에서 꺼내어 증류수 또는 이온교환수로 洗滌한

후 0.1N(15.8g/l) Ba(OH)₂ · 8H₂O 용액에 약 1時間정도 담가두었다가 꺼낸다. 만약 表面에 白色沈澱物이 附着되었을 경우 솔(Brush)이나 바늘(Needle)로 除去시킨다. 그리고 다시 증류수에 세척한 후 아세톤이나 메칠알콜 같은 溶媒에 담그었다 꺼내어 乾燥시키면 빨리 乾燥된다.

※注意事項 : Alkaline Sulphite은 强알카리성이며 Barium hydroxide는 약간 毒性이 있기 때문에 피부와, 直接的인 接觸을 피하는 것이 좋다.

Alkaline Sulphite용액을 버릴 때는 4배의 물과 함께 흘려보내야 한다.

V. 맺는말

鐵의 腐蝕化合物은 그 種類만도 多様하다. 이러한 腐蝕物은 短時日內에 形成되는 것이 아니고 長期間에 걸쳐 形成되는 것인 만큼 靑銅의 patina와 같이 鐵製遺物에 있어서도 좋은 녹, 나쁜 녹을 구별할 줄 아는 지식과 안목이 必要하다고 본다.

물론 腐蝕化合物에 대한 調査는 X - 線 회절분석(XRD)과 같은 器機를 이용하여 正確한 調査가 되어야 겠다.

本稿에서는 이미 發表된 鐵의 腐蝕化合物에 대한 論文과 筆者가 London에 있는 Ancient Monuments Lab.에서 연수중 DR. B. KNIGHT에게 敎示받은 內容을 부분적으로 添加하였음을 밝혀둔다.

參 考 文 獻

1. MARK R. GILBERG and NIGEL J. SEELEY "THE IDENTITY OF COMPOUNDS CONTAINING CHLORIDE IONS IN MARINE IRON CORROSION PRODUCTS: A CRITICAL REVIEW" STUDIES IN CONSERVATION 26 (MAY, 1981.)pp. 50~56.
2. B. KNIGHT "WHY DO SOME IRON OBJECT BREAK UP IN STORE?" 'CONSERVATION OF IRON' (NATIONAL MARITIME MUSEUM) pp.50-51.1982.
3. S. TURGOOSE "THE NATURE OF SURVIVING IRON OBJECTS" CONSERVATION OF IRON (NATIONAL MARITIME MUSEUM) pp.1-7. 1982.
4. N. A. NORTH and C. PEARSON 'ALKALINE SULFITE REDUCTION TREATMENT OF MARINE IRON' ICOM COMMITTEE FOR CONSERVATION 4TH TRIENNIAL MEETING, VENICE, 75/13/3 pp.-1-14.
5. N. A. NORTH and C. PEARSON 'METHODS FOR TREATING IRON' ICOM COMMITTEE FOR CONSERVATION 5TH TRIENNIAL MEETING ZAGREB, 1978.
6. 秋山隆保 '金屬製遺物のサビと保存' 保存科學研究集會-研究發表要旨集-, 奈良國立文化財研究所, pp.35-39. 1985.
7. 孫雲澤 '金屬腐蝕學', 南榮文化社 1981.
8. 尹勝烈 '慶州 98號古墳 鐵製遺物の科學的인 保存處理', 漢陽大學校産業科學研究所, 1985.
9. 井上勝也 '鍍との戦い', 三省堂新書 54.

SUMMARY

This report described the corrosion structure of excavated iron artifacts in terms of simple model based on the knowledge of the corrosion process. (Fig. 1)(Table 1,2)

In storing the objects, there are basically three ways in which they either break in wedges, flakes and dish-shaped flakes. Completely mineralized objects or those with only a small iron core tend to break into wedges and more solid objects either split small dish-shaped flakes or large flat ones. (Fig. 2,3,4)

There are two ways, therefore, to prevent this from happening. One is to keep the artifacts rigorously dried in Silica-gel, never allowing the relative humidity to rise. This is feasible while the artifacts are in store but causes great difficulty if they are wanted for museum display. Because they still contain FeCl_2 they are always at risk ; they contain the seeds of their own destruction. The other alternative is to use of washing process to dissolve out the FeCl_2 . In this connection, many different methods to stabilize the artifact have been employed; boiling iron in frequent changes of water, soaking in Na-sesquicarbonate solution, soaking in alkaline Na-sulphite solution. In this report, introduced the alkaline sulphite method by the N.A. North and C. Pearson.

Finally, Let me extend my thanks to Ancient Monument Lab., Museum of London Conservation Lab., British Museum Conservation Div. and National Maritime Museum Conservation Lab. who have helped me and made many valuable suggestions.