

古代 出土 鐵製 遺物의 環境 變化에 따른 考察

The Study of Environment Change for Iron Antiquities after Excavation

文煥哲, 金炳堇, 魏光徹, 黃振周*

Moon, Whan suk, Byoung gun Kim, Koang chul Wi
and Jin ju Hwang*

ABSTRACT : The way of prevention for the continuous corrosion progress in iron antiquities after excavation and conservation treatment have been studied. The corrosion occurring have been found the oxidation of ferrous ions in the presence of chloride. The consideration to control the activity of chloride is important of controlling relative humidity for the stable environment of the storage.

One of the method that keeps archeological iron antiquities recommend the storage of special vinyl film(poly-vinyl alcohol film) with silica gel to control the relative humidity. Although this method is not permanent, it's very well efficiency of economy and convenience at present.

I. 序 言

출토 철제유물에서 발생되고 있는 문제는 보관장소 및 전시장 주변 환경변화에 의해 부식이 진행되는 것이다. 출토된 철제유물에 있어서 화학적 변화의 발생은 제1철이온이 산화되는 동안에 일어난다는 것은 널리 알려져 있다. 이같은 반응은 20%이하의 상대습도에서도 일어날 수 있다는 것이다.

출토된 철제 유물의 보관은 상당히 주의를 필요로 하나 현재까지 만족할 만한 방법이 보고되어 있지 않으며, 또한 출토후 발생하는 부식생성물의 변화에 대한 연구도 미비한 상태이다.

본고에서는 출토 철제유물의 발굴전후 부식생성물의 변화 과정을 소개하고, 보존처리가 완료된 유물에 대해 보관환경에서 습도가 유물에 어떤 영향을 주는가를 고찰함으로써 철제유물의 재부식을 방지하는 방법을 살펴보았다.

II. 鐵製遺物의 腐植

2.1 腐植生成物の 同定

고대 철제유물의 부식 생성물에 대한 성분과 화학적 조성을 밝히기 위한 연구가 계속

이루어 지고 있다.^{1~3)} Argo는 부식 생성물의 동정을 위해 유물에 대한 X-ray diffraction(Co K- α radiation)의 회절곡선과 표준곡선의 JCPDS(Joint Committee on Power Diffraction Standards)와 비교를 통하여 akaganeite와 ferric Oxychloride의 회절 라인에서 대부분의 d값이 중첩되거나 α -FeOOH의 d=7.40, 5.25와 FeOCl에서 d=8.0의 라인에서 쉽게 구별됨을 알아냈다.⁴⁾ 또한 North 등에 의해 추천된 alkaline sulfine method⁵⁾에 의한 탈염처리시 가수분해에 의해 탈염처리 동안에 oxychloride의 β -FeOOH의 전환을 확인하였으며, β -FeOOH의 존재 부분에서 부식이 활동적으로 이루어지고 있음을 지적했다. 이것은 Argo에 의해 실제 유물에서 분석한 결과 부식이 발생되는 부분에서 akaganeite가 관찰되었고, 부식이 일어나지 않는 부분에서 magnetite와 goethite가 함유되어 있음을 관찰했다. 이같은 것에서 akaganeite의 존재는 활동적인 부식을 한다는 것을 알 수 있다.

Emoto의해 밝혀진 고대철제유물을 대상으로 회절 분석된 시편들에서 magnetite와 goethite는 시편의 90%에서 lepidocrocite는 70%, akaganeite는 50%에서 검출되었으며 이는 대부분의 출토 유물이 iron oxyhydroxide를 함유하고 있으며, 매장 동안에 물과 산소에 의해 크게 영향을 받았다는 것을 알게 해준다.⁶⁾

2.2 腐植生成物の 形成

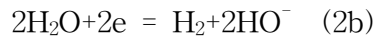
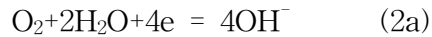
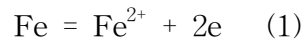
발굴된 철제유물의 부식생성물의 성분과 구조는 부식생성물이 만들어지는 과정에 따라 고려되어야 한다. 철의 부식에서 초기의 부식 생성물은 제1철이온이며, 알려진 다른 생성물은 음극에서 만들어지는 수산기 이온과 주변의 다른 이온들이 제1철이온의 다음 반응에 의해 만들어진다. 유물내의 固體와 용액 모두에 주의를 해야하고 발굴전에 만들어진 화합물은 발굴후에 만들어지는 것들과 구별된다. 유물내에 함유되어 있는 염화이온의 성질과 존재에 대한 이유를 부식과정에서 다루어져야 한다.

현재 다양한 환경에서 출토된 고대 철제유물에 대한 부식생성물의 많은 연구가 이루어지고 있으며, 몇가지는 이론적인 설명을 시도하고 있다. Turgoose에 의해 보고된 부식생성물의 구조는 <표 1>과 같다.⁸⁾

(표 1) 고대 철제유물의 부식생성물

compound	mineral	compound	mineral
α -FeOOH	goethite	FeOCl	
β -FeOOH	akaganeite	Fe ₃ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O	vivianite
γ -FeOOH	lepidocrocite	FePO ₄ ·2H ₂ O	strengite
σ -FeOOH		FeS	pyrrhotite
Fe ₃ O ₄	magnetite	FeCO ₃	siderite
FeCl ₂	lawrencite	FeSO ₄ ·4H ₂ O	rozenite
FeCl ₃	molysite	NaFe ₃ (OH) ₆ (SO ₄) ₂	jarosite

철의 부식은 전기화학적인 반응에 의해서 이루어진다.⁷⁾ 양극반응인 식(1)에서 철의 용해는 음극반응으로 산소환원인 식(2a) 또는 수소발생인 식(2b)처럼 같은 위치에서 일어나지는 않는다.



중성의 용액에서 수소발생 반응의 비율은 매우 낮으며, 비록 낮은 비율이라도 오랜 매장기간 동안에 심한 부식을 일으키게 할 수 있으나, 유물구조의 확인에서 이같은 반응이 오랜 매장기간 동안에서 가장 중요하지는 않다고 제시되었다. 철제유물의 부식반응은 음극과 양극 사이의 고체에서 전기적인 전도도가 있어야하고, 용액에서 이온성 전도도가 있어야 함이 요구된다. 자연적인 환경에서 양극부분으로 염화이온과 황이온, 음극환원으로부터 수산기와 음극부분으로 향하는 공간적으로 분리되어 있다면, 이것은 양극영역에서 음이온이 쌓일 된다. 용액의 어떤 부분이 전기적으로 중성이 될 때 음이온에 전하는 양이온의 존재에 의해 평행이 되며, 이것들은 부식과정에 의해 만들어진 제1철이온들이다. 각각의 이온은 이온성 전류를 흐르게 하며, 양극영역에서 축적되어지는 크기는 이온의 농도와 이동도에 의존하며, 염화물의 이동도는 황화물의 이온보다도 훨씬 높다.

2.2.2 固體 腐蝕 生成物의 形成

부식과정에서 고체 부식생성물이 이루어지는단계는 다음과 같은 과정을 거치게 된다.⁸⁾

- a. 금속의 용해
- b. 금속 이온의 이동
- c. 제2철이온으로 제1철이온의 산화
- d. 부식 생성물의 침전

산화단계는 생략되어 지거나 그렇지 않으면 침전과 함께 일어날 수 있다.

초기의 부식물은 산화하는 상태인 goethite와 상호작용이 적은 상태인 magnetite인 단지 두 개의 안정한 고체 부식생성물이 나타난다. 이같은 두 화합물은 바깥층이 산소의 접근에 벽이 되는 것으로 red-brown goethite 아래에 검은 magnetite를 가지는 이제까지의 가장 일반적인 고대 철의 특성을 갖게 된다. 산성의 용해에서 제1철이온의 용해도는 감지할 수 있는 정도로 높아지게 된다.

불용해성의 철화합물과 함께 음이온의 존재에서 다른 화합물을 기대할 수 있다. 그러나 안정된 제2철화합물은 항상 goethite이며, 그리고 이들 음이온을 함유하는 고체는 단지 제1철화합물이 될 것이다. 몇가지 즉 phosphate, vivianite와 carbonate, siderite, FeCO_3 로 잘 입증되었다. 또한 황화물을 함유한 환경에서 황환원박테리아가 활동하는 혐기성 상태하에서 황화제1철이 만들어질 수 있다.

이같은 부식생성물에서 발굴후 우리가 주목을 해야하는 부식생성물은 부식이 진행되는 부분에서 많이 나타나는 $\beta\text{-FeOOH}$ 로 본래 부식생성물은 아니나 발굴후 건조되면서 공기중의 산화에 의해서 일반적으로 생성됨이 Mark에 의해 보고되었다.¹⁰⁾ $\beta\text{-FeOOH}$ 는 염화처리된 철을 물속에 침적시키거나 sodium chloride의 용액에 침적시켜 공기중에 노

출시했을 때 일반적으로 생성되는 부식생성물이다.¹¹⁾ 이것은 ferric chloride나 ferric fluoride 용액의 가수분해에 따라 FeOOH가 만들어진 다음 ferric oxychloride의 가수분해에 의해 생성되고, ferrous chloride tetrahydrate가 습한 산화에 의해 만들어진 다. 또한 유물이 철심을 가지고 있고 습한 상태라면 β -FeOOH는 공기중에서 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 의 반응에 의해 만들어진다. 결국 β -FeOOH의 생성에는 염화물이나 플로르화합물과 습기의 존재가 필수적이라는 추론을 할 수 있다. Mark에 의하면 자연상태로 β -FeOOH가 염화물이나 플로르화합물 없이도 존재함이 보고되었으나, β -FeOOH의 염화이온의 함유 정도는 2.28~6.4%로 함유되어 있다고 보고하고 있다. 이는 우리가 강알칼리 상태로 탈염 처리를 한다고 해도 완전히 염화물을 제거할 수 없는 결합상태를 가진다는 것이다. 그러므로 철제유물은 재부식을 촉진시키는 잔존하는 염화물을 항상 유물내에 가지게 된다. β -FeOOH는 α -FeOOH보다 흡수성으로 인해 불안정하며, 습기가 많은 상태에서 金屬 蕊을 가진 유물에서 magnetite로 전환된다고 보고하고 있다.¹²⁾

2.3 發掘後 腐蝕 生成物

발굴후 일어나게 되는 화학적인 변화는 유물이 받게되는 환경적인 변화에 의존하게 된다. 일반적으로 발굴후 유물은 주로 실내에 보관하게 되고, 그 환경은 대부분의 매장 환경이 습한 상태엔데 반하여 상대습도가 감소되는 결과를 나타내고, 산소와 접촉하는 비율도 증가하게 된다. 그러므로 유물속에 함유된 용액이 건조되므로, 발굴시 나타나지 않았던 제2철화합물을 만드는 제1철이온의 산화에 의한 고체들이 나타난다.

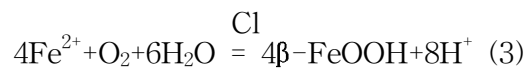
염화제1철과 황화제1철은 이들 이온을 함유하는 용액이 건조됨으로써 형성된다고 여겨지며, 반면 염화제2철(ferric chloride), ferric phosphate, basic ferric sulphate, β -FeOOH와 lepidocrocite는 발굴후 제1철화합물의 산화에 의해서 대부분 형성된다. β -FeOOH의 형성은 염화물의 존재가 요구되고, 산화는 산성용액에서 진행된다. lepidocrocite는 거의 중성의 용액에서 제1철이온의 산화에서 형성된다. 그러므로 탄산제1철(ferrous carbonate)을 함유하고 있는 유물에서 관찰된다. <표 2>는 발굴후 부식생성물의 변화가 개괄적으로 형성되는 시점과 화합물이 나타내는 구조를 보여준다⁹⁾.

(표 2) 보고된 고대 철부식생성물의 기원

present at excavation	α -FeOOH Fe ₂ O ₃ Fe ₂ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O FeS FeCO ₃
formed by drying	FeCl ₂ FeSO ₄ ·4H ₂ O
formed by oxidation	β -FeOOH γ -FeOOH σ -FeOOH FePO ₄ ·2H ₂ O NaFe ₂ (OH) ₆ (SO ₄) ₂
formed by oxidation and drying	FeCl ₂

2.3.1 發掘後 腐蝕生成物の 變化

발굴후 부식생성물의 변화는 <표 2>에 언급되었다. 이같은 부식생성물의 변화는 금속 심의 부식을 촉진시킴으로써 유물이 손상을 일으키게 하는 원인이 된다. 일반적으로 손상 부분은 금속표면에 밀접해 있다. 더욱이 dark red-brown 파우더의 增着은 깨어진 표면에서 종종 보여지고 때때로 yellow solution의 작은 방울(droplet)이 보여질 수 있다. 이같은 작은 방울은 종종 "ferric chloride solution"으로 표현되며, 이 방울은 제1철이온을 주로 함유하고 있으며, 전하의 평행에 따라 약간의 제2철이온과 염화이온을 함유하고 있다.⁸⁾ 이들 작은 방울의 pH는 1이하가 될 것이다. 육안으로 볼 수 있는 reddish-brown 고체는 염화제1철의 산화에 의해 합성되어지는 β -FeOOH이다. 이같은 산화는 pH를 떨어뜨리는 원인이 되고, 식 (3)처럼 나타낼 수 있다.



pH가 떨어짐으로써 β -FeOOH의 용해도는 증가되고, 결국 어떤 단계에서 약간의 제2철이온이 용액속에 남아 있는 곳에 이르게 되면, yellow solution의 작은 방울이 일어나게 된다. 그러므로 발굴후 나타나는 빠른 변화는 다음 부식에서 일어나는 화학적인 산화 과정에 기여할 수 있다. 물론 용액내에 함유한 산성의 염화물은 재부식의 발생을 가능하게 할 것이고, 유물의 계속되는 부식은 처음에 가지는 제1철이온의 모두가 산화되어진 후에도 계속 될 수 있다.

철제 유물이 염화물을 함유한다면, 이같은 산화과정의 결과는 2배 이상이 된다. 만들어진 고체 β -FeOOH는 부식생성물을 밖으로 떨어뜨리게 하는 내부 응력을 주게하고 더불어 제1철이온의 산화에 의해 만들어지는 이같은 산성의 상태는 magnetite 용해율을 증가시킬 것이고, 크랙이 확산되는 것을 돕게 된다.

만약 용액이 이온성 전도도의 영향이 받아지는 조건이라면 부식반응은 더욱 빠르게 일어난다. 유물내에 염화물이나 황화물과 같은 또다른 음이온은 자연상태에서 변화되는 것이 아니라 사실 공기중에 습기를 흡수하여 유물속 미세한 역상의 상태를 요구하게 된다. 결국 음이온의 존재는 "critical relative humidity(임계상대습도)"에 영향을 준다. 염화제1철의 산화는 상대습도 50%이상에서 일어나며, 염화제1철의 고체는 용액성을 주는 물을 포착하여 고습도를 지니게 된다.

2.3.2 相對濕度에 따른 腐蝕生成物の 影響

우리가 접할 수 있게 되는 보관환경을 고려해서 부식이 발생되거나 더 심각하게 발생되지 않게하는 상태를 파악하는 것이 중요하다. 이같은 결과를 Turgoose이 의해 연구되었으며 이에 대한 결과를 정리하면 다음과 같다⁹⁾.

상대습도는 포화염수용액(saturated salt solution)의 사용으로 통제했으며, 염화제1철, 철, 염화제1철과 철의 혼합물에 대한 공기중의 산화에서 상대습도의 영향이 연구되었다. 단지 염화제1철로 실험한 결과는 44%와 보다 아래의 습도에서, 3개월 동안 중량변화가 없었으나, 더 높은 습도에서 습기의 흡습으로 인한 중량 증가는 계속되었다. 즉 20%~

44%RH에서 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 는 안정된 상태를 주며, 55%RH 이상은 용액이 형성된다.

철의 대기중 부식은 자연적으로 전기화학적 반응에 따라 이루어지며 만약 액상이 금속 표면에 나타나지 않는다면 발생되지 않을 것이다. 염화물이 금속과 접촉하게 되어질 때, 일반적으로 부식은 염화물의 포화용액에서 평행되거나 그 이상의 상대습도에서 일어난다. 그러므로 위의 결과로부터 염화제1철과 접촉하는 철은 55%와 그 이상의 습도에서 부식되어지며, 44%RH와 그 이하에서는 부식이 일어나지 않는다고 예상할 수 있다. (안정한 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 와 용액의 생성사이에서 정확한 분계라인은 여기에서 결정되지는 않는다.)

또한 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 와 철과우다 혼합물에 노출시킨 결과는 단지 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 가 안정하게 되는 상대습도의 영역 위에서 중량증가와 $\beta\text{-FeOOH}$ 가 형성되어 있는 것을 볼 수 있었다. 상대습도 20%~44%의 영역의 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 와 철의 혼합물에서 중량은 2개월 후까지 증가했으나 육안으로 확인할 수 있는 변화기 중량 증가만큼 나타나지 않았다.

20%~44%RH영역고 부식반응이 일어나는 mechanism은 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 결정과 철의 접촉하는 점에서 $\beta\text{-FeOOH}$ 가 초기에 만들어지며, 이같은 $\beta\text{-FeOOH}$ 는 흡습성을 가진다는 것이다. 이같은 경우에 흡착된 얇은 물의 막은 44%RH 아래에 나타나고, 이같이 흡착된 물은 유물내에서 부식을 일으키는 액체의 상태를 제공하게 된다. 상대습도 15%이하에서 이같은 물은 제습제로 작용하는 $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 의 작용에 의해 제거 될 것이다.^{8, 10} 결국 염화물이 존재하는 경우에서의 부식과정은 상대습도 20% 이상에서 유물에 영향을 주게 된다는 사실이다.

III. 保存處理後 相對濕도에 影響

출토 철제유물에 대한 보존처리를 효과적으로 실시했다고 하더라도 전술했듯이 부식생성물은 보관환경의 변화에 따라 유물의 상태변화를 수반하게 된다. 철제유물의 보존처리는 각각의 유물의 재질과 상태에 따라 차이는 있으나 철제유물의 부식인자 제거와 재부식 방지를 주로하여 실시되고 있다. 그러나 보존처리를 실시한 철제유물이라도 보관환경을 고려해주지 않으면 재부식이 발생되어 점점 유물의 형태를 손상하게 된다. 이같은 변화의 과정은 상대습도의 통제하에서 실제 유물에 대한 육안 및 중량의 변화를 비교 관찰하여, 상대습도의 영향에 따라 보존처리 되어진 유물의 변화정도를 관찰하였다.

3.1. 실험방법

실험에 적용된 유물은 우리연구소에서 보존처리중인 김해 양동리 출토 철정과 부소산성 출토 철촉을 사용했으며, 포화수용액별 습도조절은 <표 3>에 따라 이루어졌다. 각각의 조건에 7일동안 ①노출시킨 유물, ②Silcagel+밀봉, ③질소가스충진 유물과의 중량변화 및 육안으로 yellow solution 발생여부를 조사했다. 유물의 밀봉시 사용된 비닐(poly-vinyl alcohol film)은 두께 $15\mu\text{m}$, 水蒸氣透過量 $6\text{g}/\text{m}^2(24\text{h}, 40^\circ\text{C}, 90\%\text{RH})$, 酸素가

스投過量 0.5~2cc/m²(24h, 20°C, 0~100%RH고 특수밀봉용 비닐이다.

〈표 3〉 포화수용액별 상대습도

Saturated salt Name	Chemical Name	용 해 도 g/100gH ₂ O	Relative Humidity				표준 습도
			10	15	20	23	
Lithium chloride	LiCl·H ₂ O	83	12	12	12	12	12
Magnesium chloride	MgCl ₂ ·6H ₂ O	54	34	34	33	33	33
Magnesium nitrate	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	71	57	56	54	53	53
Sodium chloride	NaCl	36	75	75	75	75	75
Barium chloride	BaCl ₂	32	93	92	91	90	90

3.2 實驗結果 및 考察

실험된 유물의 탈염은 Sodium sesquicarbonate method(0.1mole)에 따라 일주일 간격으로 처리 용액을 교환해주는 과정을 10차례 실시하였다. 또한 탈알칼리처리를 위하여 가압멸균기에 유물을 넣고 1.5기압 120°C로 6시간동안 유지시킨후 자연 냉각후 이온의 측정값은 10ppm이하를 나타내고 있다. 이때 추출된 염화이온 함량은 <표 4>에 보이고 있다. 이같은 처리방법은 잔존 염화이온의 제거를 위해서는 가압 고온처리가 동반함으로 유물의 상태에 따라서 심하게 부식된 유물에 적용하는 것은 유물의 손상이 우려되기 때문에 세심한 주의를 해야한다.

보존처리 완료 유물에 대한 습도에 따른 유물의 중량변화 결과가 <표 5, 6>에 보이고 있다. 우리가 쉽게 예상했고, 실제 유물 보관에서 어려움을 겪고있는 고습 환경에서의 유물의 변화를 인지하게 해준다. 6차까지의 탄알칼리 처리에서도 계속해서 잔존하고 있는 염화물이 추출되듯이 유물내에 남아 있는 염화물의 흡습성으로 인하여 보관환경에 따라 염화물의 재활동이 유물의 중량변화에 뚜렷한 영향을 미치고 있음을 알 수 있게 지적해 준다. 즉 보존처리후 실내에 보관중인 유물속에 염화물은 실내의 보관환경의 영향에 의해서 습기를 유물속에 포착하고 있음을 알 수 있다. 이는 노출유물과 Silicagel+밀봉 유물에서 보여주는 반대의 중량변화를 관찰함으로써 인지하게 된다. 노출상태에서 상대습도 12%에서 보여주는 계속된 중량감소는 보존처리후 보관중에 대기중의 습기를 포착한 상태에서 저습의 환경 변화로 포착된 습기가 유물속에서 제거됨을 보여준다.

우리는 습기의 포착이 심하게 발생하는 부분을 자세히 관찰해야할 필요성이 있다. 주로 크랙이 발생되어 금속심이 보이는 부분과 우리가 녹혹이라고 부르는 부분, 즉 유물표면에서 다른 부분보다 부식이 심하게 표면으로 돌출된 녹덩어리를 제거한 부분에서 yellow solution이 심하게 발생된다는 것이다. 이는 유물이 완전히 부식이 되어 철심이 없이 무기물화된 유물은 보관에 별 어려움이 없다는 것과 일치하게 된다. 녹혹을 제거한

부분이나 크랙이 유물에서 발생하는 부분은 재부식 반응이 일어나는데 우선적인 영향을 받게 된다는 것이다. 이같은 영향에서 습기의 주된 역할을 고려해보면 고습의 상태 즉 상대습도 54%이상에서 관찰되는 yellow solution의 발생부분은 철심이 보여지는 부분에서는 습기의 결로에 의해 금속표면에 공기중의 물방울이 계속 출돌 됨으로써 생성되고, 녹혹이 제거된 부분에서는 잔존 염화물의 흡습성에 의해 β -FeOOH의 생성을 추론하게 된다. 이같은 재부식의 방지를 위해서는 실험에 나타나듯이 습기를 통제해주는 방법이 우선되어야 한다. 이는 질소가스와 같은 불활성 기체로 밀봉처리시 완벽한 밀봉을 유지하기 힘들고, 실험결과가 보여주듯이 유물의 중량증가를 관찰함으로써 앞으로 재부식 현상이 발생할 가능성이 있다는 것이다.

상대습도 54% 이상에서 발생된 yellow solution에 대한 전기전도도의 측정을 위해서 발생된 용액의 양이 작아 희석(0.4%농도)시켜 측정한 결과 전기전도도값이 3.16ms로 나타났으며, 상대적인 비교를 위해서 희석시킬 때 사용된 13.73ms의 값을 나타냈다. 측정된 값의 비교를 위해서 시제 yellow solution의 순수용액의 전도도 값은 용액내의 함유성분에 따라 차이는 있겠지만, 전기전도도 값을 비례적으로 추측해보면 700ms 이상이 될 수 있으며, 이는 NaCl 0.1mole의 전도도 값보다 매우 큰 값임은 틀림없다. 이같은 전도도 값을 수치만을 비교함으로써 부식영향에 심각한 영향을 줄 수 있다는 결론을 얻을 수 있는 것은 금속의 부식반응이 바로 전기화학적인 반응에 의해 일어나며, 전기전도도가 높을수록 부식은 빠르게 이루어 진다는 사실이다.

(표 4) 가압멸균기에 의한 염화이온 추출 정도

단 위	1차	2차	3차	4차	5차	6차
ppm	5.82	6.28	6.01	5.42	6.82	6.12

(표 5) 김해양동리 출토 철제 유물의 조습실험 결과 (단위 : g)

습도(%)	7일 후 중 량 변 화				
	12	33	54	75	91
노출상태	-0.3	+0.4	+0.5	+2.1**	+2.1**
Silcagel+밀봉상태	-0.5	-0.5	-0.3	-0.2	0.0
질소가스밀봉상태	+0.3	+0.4	+0.4	+0.4	+0.6

(표 6) 부소산성출토 철제 유물의 조습실험 결과 (단위 : g)

습도(%)	7일 후 중 량 변 화				
	12	33	54	75	91
노출상태	-0.2	+0.2	+0.4**	+0.7**	+1.6**
Silcagel+밀봉상태	-0.3	-0.1	-0.2	-0.2	-0.2
질소가스밀봉상태	0.0	0.0	+0.1	+0.1	+0.1

**yellow solution 발생

IV. 結 言

고대 철제유물은 수세기 동안의 매장환경에서 일어나는 부식반응으로 인하여 일반적으로 손상되어진 상태로 발굴되어지며, 발굴후의 환경 변화에 의해 재부식이 일어나는 것이다. 이같은 재부식의 발생은 보존처리가 완료된 후에도 계속해서 보관장소 또는 전시환경을 통제해 주지 못할 경우에는 계속해서 일어난다는 것이다. 이같은 손상반응은 20%보다도 낮은 상대습도에서도 발생할 수 있다는 것이며, 이상적인 보관환경은 습기와 산소를 제거하는 것이 필요하다.

현재 철제유물의 보존처리 작업시 출토유물에서 부식을 촉진시키는 염화물의 제거만을 집중하여 처리하는 작업이 이루어지고 있으나, 결정구조적으로 결합이 이루어진 염화물의 완전한 제거는 어렵다는 것이다. 이에 대한 효율적인 보존처리 기술은 결합되어진 화합물의 활동성을 억제시키는데 보다 중요한 비중을 두어 보존처리와 보존환경을 고려한다는 것이다.

우리의 실험을 통하여 유물의 보관환경에서 고려해야 하는 중요한 성분이 공기중의 습기와 이 습기에 영향을 받고 있는 염화물에 대한 활동성을 중지시키는 간단한 방법으로 유물보관용 특수비닐로 제습제를 넣고 밀봉시켜 보관하는 방법을 추천하게 된다. 이같은 보관방법은 보존처리를 실시한 유물에서 뿐만아니라 발굴된 유물에 대해서도 발굴후 환경에 따라 유물의 갑작스런 손상을 방지할 수 있다는 것이다. 불활성 가스로 충전된 환경을 만들어 유물을 보관할 수도 있지만, 실험을 통하여 유물의 중량증가를 관찰하게 되었으며, 이같은 환경의 유지관리의 어려움을 고려한다면, 경제적인 측면과 유물의 관리 측면을 고려해보면 우리의 추천방법이 효과적이라고 사료된다.

철제유물의 발굴전후 변화와 상태를 간략하게 서술했으나 이는 발굴후 유물의 관리와 보존처리시의 우리가 직접 접하게 되는 상태의 고찰에 불과하다. 이같은 이해의 지식을 고찰함으로써 보존처리나 유물의 관리에 보다 발전적인 연구들이 이루어지고 있다고 보면 고대 금속유물의 부식에 관한 메카니즘과 보존처리 및 보관환경의 개선을 위한 방법들이 계속 연구되어야 할 것으로 사료된다.

V. 참고문헌

1. North N.A., 'Corrosion Products on Marine Iron', Studies in Conservation 27(1982)
2. Argo J., 'A Qualitative for Iron Corrosion Production', Studies in Conservation, 26(1981) 140-142
3. Pearson C., 'The Preservation of Iron Cannon After 200 Year Under the Sea', 17(1972) 91-110
4. Argo j., 'On the Nature of Ferrous Corrosion Products on Marine Iron' Studies in Conservation, 26(1981) 42-44

5. North N.A., & Pearson C., 'Alkaline Sulfite Reduction Treatment of Marine Iron', ICOM Committee for Conservation 4th Triennial Meeting, Venice(1975)
6. Aoki S., 'Conservation of Excavated Iron in Japan', Recent Advance in the Conservation and analysis of Artifacts(1987)
7. Turgoose S., 'The Conservation Archeological Iron During Burial and Treatment', Studies in Conservation, 17(1983) 13-18
8. Turgoose S., 'Structure, Composition, and Deterioration of Unearthed Iron Objects', Current problems in the Conservation of Metal Antiquities, Tokyo(1989) 20-41
9. Turgoose S., 'Post-Excavation Changes in Iron Antiquities', Studies in Conservation, 27(1982) 97-101
10. Mark R.G.,& Nigel J.S., 'The Identify of Compounds Containing Chloride Irons in Marine Iron Corrosion Product : A Critical Review', Studies in Conservation, 26(1981) 50-56
11. Molgad J., 'Corrossion of Cast Iron in Chlorinated Sea Water', Proceeding of the Fifth International Congress on Corrosion, Tokyo, (1974) 792-794
12. Keller P. 'Vorkommen, Entsehung und Phasenumwandlung von β -FeOOH in Rost' Werkstoffe und Korrosion, 20(1969) 102-108
13. 文煥哲 外 '鐵製遺物 脫鹽處理의 影響因子와 比較實驗', 保存科學研究, 12(1991) 17-31
14. DIN 50 008 'Standard Atmospheres over Aqueous Solutions