

# 해저 인양 구리 유물의 보존처리 연구

## Conservation of copper objects in marine sites

文煥哲, 黃振周, 金善德, 姜大一, 鄭起正\*, 鄭永東\*\*

Moon, Whan Suk, Jin ju Hwang, Sun Duk Kim, Dai Ill Kang,  
Ki Jung Jung\* and Young Dong Jung\*\*

□**ABSTRACT** : Several comparisons of treatment methods for stabilizing corroded Chinese coins at Shin-an marine sites were investigated. In aqueous solution, these examination were performed to show whether chloride ions are gradually removed, patination changes are acceptable and archaeological details are identified. The six desalting methods showed that the orders of removal of chloride ions were ranked electrolysis (electolyte : 0.1M sodium sesqui.) > 5% sodium dithionite(1M NaOH) > 5% sodium dithionite(0.1M sesqui.) > 5% citric acid > 0.1M sodium sesquicarbonate > deionized water. As the examinations of moisture absorption to the relative humidity has compared for bronze disease, all of desalted coins for the R.H 53% and R.H 75% except to R.H 95% are showed serious bronze disease.

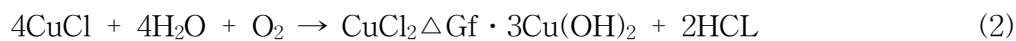
### I. 서 언

염화이온은 육지권 해저의 지역이든지 대부분의 고고학적인 지역에서는 도처에 존재한다. 이같은 염화이온은 부식 반응의 기본적인 성질인 산화반응에 영향을 주며, 부식물의 형성을 돕게 되며, 금속 유물의 부식은 염화이온을 포함하는 환경에서 더욱 빠르게 일어날 수 있다.<sup>1,2)</sup> 인양후 유물은 공기중의 증가된 산소와의 접촉, 갑작스런 온·습도의 변화와 잔여 염화물의 흡습성 등의 주위 환경 변화에 민감하게 반응하게 된다. 일반적으로 구리유물은 철제유물보다는 눈에 띄는 손상을 쉽게 받지 않기 때문에 부식의 문제는 상대적으로 주의를 덜 받는 경향이 있다.

구리 유물은 보통 전체적으로 부식을<sup>3,4)</sup>을 느리게 하는 cuprite(Cu<sub>2</sub>O)인 산화(I)구리의 산화막에 의해 덮여져 보호되고 있다. 하지만 염화이온의 존재에서 공식(pitting corrosion)은 산화막이 깨어지고 표면의 성질의 변화로 표면에 부식물이 쌓여질 때 일어난다.<sup>5)</sup> 구리 유물의 안정성은 염화이-

온의 농도의 증가에 의해 뚜렷하게 변한다.<sup>2,6)</sup> 'bronze disease'는 유물내의 염화물과 공기중의 습기에 의해 부식이 가속될 때 쉽게 보여진다.

해양에서 구리 유물의 부식은 MacLeod와 다른 연구자들에 의해 이미 보고되었다.<sup>7-10)</sup> 해수에서 일반적인 전기 화학적인 부식반응은 아래의 단계로 이루어진다는 것이 Organ에 의해 보고되고 있다.<sup>11)</sup>

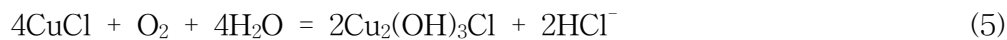


{copper(I)chloride}          {basic copper(II) chloride}

산소와 해수에 의해 결합된 염화(I)구리는 염산과 basic copper(II) chloride를 만들기 위해 가수분해가 될 것이다. 그런 다음 염산은 부식되지 않는 구리를 공격하여 더많은 염화(I)구리를 형성한다.



이같은 반응은 주석과 같은 합금 성분이 존재할 때 일반적으로 atacamite,  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ 와 paratacamite  $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ 와 같은 전형적인 구리 부식물을 형성한다고 Scott<sup>12)</sup>는 보고했다.



$\Delta\text{Gf}$ 의 값이  $-360.9\text{kJmole}^{-1}$ 일 때 atacamite와 paratacamite의 혼합물은 염화물을 함유하는 매장 환경에서의 가장 일반적인 부식물이라는 것이 알려져 있다. 또한 North와 MacLeod는 서호주 해변의 침몰 지역의 경우에서 이같은 것을 확인했다.<sup>13)</sup>

본고에서는 한 지역에서 인양되고 거의 부식 정도가 비슷한 상태의 유물을 대상으로 각 탈염처리 방법에 따른 염화이온의 추출 정도를 비교하였고, 이같은 탈염처리 시료와 미처리 시료에 대해 흡습실험을 실시하여 청동병의 발생을 관찰한 결과를 서술하고자 한다.

## II. 수용액속에서 탈염 비교실험

유물에 따라 부식의 다양성에 대한 문제를 최소로 하기 위해 사용된 각 처리 용액 별로 사용된 시료를 8개로 하여 일련의 6가지 탈염처리 방법이 실시되었다. 거의 비슷한 중량별로 시료를 분류하여, 플라스틱 용기속에 2개의 동전과 500ml의 용액을 채우고 밀봉시켰다. 처리기간중 탈염용액을 채취한 시간을 정확히 기록하여 처리시간대 염화이온의 추출 정도를 측정하였고, 처리완료 후 용액속의 납, 주석, 아연, 구리의 농도에 대해서도 분석하였다. 염화이온의 분석은 Ion chromatography (DIONNEX Model DX-500)를 이용 실시했고, 처리전 시료의 성분분석과 처리용액속의 금속이온의 용해 정도는 ICP(Seiko Model SPS 1500R)를 이용하여 분석하였다. 용액의 pH와

부식 포텐셜(corrosion potential)의 측정은 Selective Ion Analyzer(Fisher Model 750)를 이용하여 pH전극과 Ag/AgCl reference 전극을 사용 측정하였다.

### 1. 실험대상 시료

1976년부터 1980년까지 신안 앞바다에서 약 28톤에 달하는 많은 양의 중국동전이 인양 되었으며, 현재 동전은 보존처리가 완료된 후 국립중앙박물관에 소장되고 있다. 본 실험에 사용된 시료는 인양된 동전의 상태를 보여주기 위해 우리 실험실에 전시되고 있던, 동전덩어리로부터 날개로 분리하여 시료로 사용하였다. 분리된 동전은 전체적으로 심한 빨 고착물과 부식물로 엉키어 유물의 상태 뿐만 아니라 명문의 관찰도 불가능하였다.

### 2. 실험방법

동전을 이용한 실험의 종류는 각 탈염용액에서의 염화이온의 추출율을 비교하는 것과 처리후 흡습실험을 통한 유물의 상태를 관찰하는 것이었다.

#### 가.탈염 비교실험 종류

Desalting Method	Data Identification
1) Electrolysis method(Electrolyte - 0.1M sodium sesqui.)	DE
2) 5% Sodium dithionite method(1M NaOH)	DN
3) 5% Sodium dithionite method(0.1M sodium sesqui.)	DS
4) Deionized water method	DW
5) 0.1M Sodium sesquicarbonate method	DB
6) 5% Citric acid method	DC

#### 나. 흡습실험

##### 1) 노출 습도 종류(기간 6주간)

- R.H 33%(MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O)      - R.H 53%(Mg(NO<sub>3</sub>) · 6H<sub>2</sub>O)
- R.H 75%(NaCl)                      -R.H 93%(KNO<sub>3</sub>)

##### 2) 시료 전처리

- 탈염처리후 1% BTA(In water)
- 탈염처리후 3% BTA(In Ethyl Alcohol)
- 탈염처리 시료
- 미탈염처리 시료

## 다. 측정방법

측정기기	실험내용	측정성분
플라즈마염분석기(ICP)	· 처리전 시료 주성분 분석 · 처리용액별 주성분 분석	Cu, Sn, Pb, Fe Cu, Sn, Pb, Fe
이온크로마토 그래피(IC)	· 처리용액별 염화이온 분석	Cl <sup>-</sup>
Selective Ion Analyzer	· 처리용액별 pH변화 측정 · 처리용액별 부식포텐셜 측정	pH 측정 volt 단위측정

## III. 결과 및 고찰

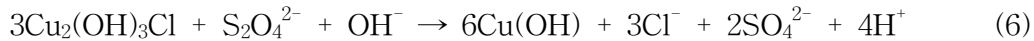
### 1. 탈염용액의 특성

수용액속에서 유물을 침적시켜 염화이온을 제거하는 여러 자료중에서 부식된 구리, 황동과 청동에 대한 sodium dithionite 처리방법은 증류수나 sodium sesqui와 같은 처리가 매우 긴 탈염 시간을 요구하는데 비하여, 짧은 시간내에 염화이온을 제거하여 안정화하는 방법으로서 효율성은 이미 보고되었다.<sup>14)</sup> sodium dithionite 처리는 본래 은유물의 보존을 위해서 개발된 것이다.<sup>15)</sup> MacLeod는 뒤이어 구리와 청동유물의 처리를 위해 sodium dithionite를 추천하였으며,<sup>16)</sup> 이는 Greco-Roman 동전의 처리 방법의 비교연구에서 sodium dithionite 방법이 가장 짧은 시간에 염화이온을 제거했으며, 또한 처리후 심하게 부식된 동전이 경화되고 원래의 표면이 재형성됨을 보고하였다.

일반적으로 해저에서 인양된 구리 유물의 탈염처리는 유물의 상태에 따라 청동녹을 보존하지 않아도 되는 유물에서 citric acid를 이용한 처리와<sup>17)</sup> citric acid로 화학적인 녹제거를 실시한 후 sodium sesqui로 탈염처리하거나 또는 증류수나 sodium sesqui용액으로 처리되고 있다. 또한 전기분해 방법은 유물이 금속심을 가져 양호한 전기적인 접촉이 되고 균일한 DC를 공급하는 전력공급장치, 양극으로 이용되는 철망과 전해질이 필요하며, 이같은 처리는 CuO, Cu(OH)<sub>3</sub>Cl, CuCl과 같은 구리 부식물의 구리금속을 환원하여 금속성의 구리 표면을 이루게 하고, 염화이온은 갈라진 틈에서 대부분 전해용액으로 확산되어 추출되어 진다. 하지만 처리해야 하는 유물이 많다면 이때는 용액속에 유물을 침적시켜 탈염처리 하는 방법이 일반적으로 더 빠르며, 이는 전기분해 방법이 동시에 많은 처리를 그렇게 쉽게 할 수 없기 때문이다.

sodium dithionite 용액속에서 blue-green Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>Cl가 yellow orange Cu(OH)을 통해 최종적으로 chocolate brown의 금속성 구리로 칼라의 변화가 수분내에 발생된

다. 유물에서 구리의 환원과 염화이온의 제거에 대한 전체 반응은 복잡하나 아래의 반응을 포함하는 단계적인 반응으로 추측될 수 있다.

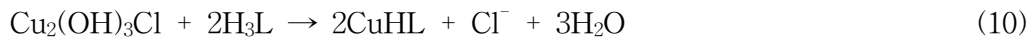


dithionite가 알칼리 상태하에서 강한 화학적인 환원제일대 아래와 같은 반응이 일어나며, 즉 반응에 대한 표준 환원 포텐셜은 표준수소전극 대 -1.12 volt 이다.<sup>19)</sup>



칼라의 변화는 구리(II)의 환원( $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}$ 로 환원되는 과정)에 의해서 일어남이 분명하다. dithionite는 sulphite( $\text{SO}_3^{2-}$ )와 같은 중간 물질로 변해서 황화물로 산화되어 진다.

citric acid 용액속에서 구리 유물은 수분내에 칼라를 변화하기 시작했다. 4주간의 처리후 유물 표면의 청동녹은 거의 제거가 되었고, 구리빛의 원형의 표면이 보여지기 시작했다. 산성의 성질로서 citric acid의 용액은  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ ,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ,  $\text{CuO}$ 와  $\text{Cu}_2\text{O}$ 와 같은 수많은 구리(I)과 구리(II) 부식물을 용해한다. 구리 부식물에서 염화이온의 제거는 citric acid의 착화력(complexing strength) 때문에 부식물에서 분리되어 용액속으로 유리되어질 것이다.<sup>16)</sup>



HL은 citric acid이며  $\text{HOC}(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{COOH}$ 이다.

0.1M sesquicarbonate와 증류수속에서 소량의 염화이온의 추출은 예상되었던 것이다. 이같은 용액에서 착화 또는 용해력(solvating)은 안정한  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ 의 빠른 분리를 일으키기에 충분하지 못하다.

탈염용액별 염화이온의 추출량의 결과가 Table. 1에 보여지고 있다. 처리시간에 따른 염화이온의 추출 정도는 아주 뚜렷한 차이를 보여준다. 추출 염화이온의 데이터를 비교하기 위한 편리한 방법은 시간 대 염화이온 농도의 그래프를 그려 알아보는 것이다. 증류수와 sodium sesquicarbonate 용액에서 처럼 가장 일반적으로 사용되는 탈염용액에서 추출된 염화이온 농도가 처리시간의  $\sqrt{T} = (t^{1/2})$ 에 선형으로 의존함을 보여줬다.<sup>18, 21)</sup> Table. 1의 결과로부터 탈염방법에서 염화이온의 추출율이 많았던 처리방법의 순서는 electrolysis > 5% sodium dithionite > citric acid > 0.1M sesquicarbonate > deionized water이다. 탈염용액별 염화이온의 추출량 대 처리시간  $\sqrt{T}$ 의 그래프가 Fig. 1, 2, 3에 나타나고 있으며, Fig. 4, 5는 탈염처리초기에 염화이온의 추출 정도를 확인하기 위해 재차 측정된 결과로 dithionite나 electrolysis 방법은 다른 처리방법과 비교하여 초기에 다량의 염화이온이 제거됨을 알게 해준다. 이는 다른 방법과 비교하여 단시간에 염화이온을 제거하는 방법임을 나타내 준다. 결국 dithionite의 강하게 작용하는 환원 환경과 전기분해시 외부에서 공급되는 전자가 부식된 금속에 겹쳐진 단단한  $\text{Cu}_2\text{O}$  막을 제거할 때 염화 이온이 빠르게 제거되는 것은 놀라운 일이 아니다.

Fig. 1, 2에서 보여 주듯이 염화이온의 추출양이 평행하게 측정되었을 때, 처리용액의 교환시기를 지적해 주는 것이다. 이것은 탈염처리시 일반적으로 용액의 교환을 1주일 간격으로 교환했던 것과 비교하여 정확한 용액의 교환시기를 나타내는 것이다.

## 2. 탈염처리 방법선택

부식된 구리 유물에 대한 어떤 안정화 처리방법을 선택할 것인가를 고려할 때 우리는 여러 가지 추천된 방법을 접하게 되지만, 다양한 상태의 유물을 처리해야 하는 보존처리자에게 처리된 모든 유물이 얼마간 안정화시킬 수 있는가 하는 문제에 직면하게 된다. 간단히 citric acid로 표면 부식물만의 제거는 청동 유물에 오랜 기간(7년 이상) 안정화에 대해 그같은 처리만으로는 충분하지 않을 뿐만 아니라 에탄올 용액 속에 benzotriazole을 용해시켜 진공함침시켰던 유물도 때때로 안정하지 못하다는 것이다. 위의 문제로 5wt% sesquicarbonate 용액속에 유물의 침적은 citric acid로 부식물을 제거한 후 잔존하는 염화이온을 제거하는 처리를 한다. 이것은 단지 염화이온을 제거하고 산을 중화시키는 것 뿐만 아니라 식(10)과 같은 착화물<sup>16)</sup>의 제거에 대한 적당한 환경을 제공하기도 한다.

탈염처리 방법의 선택은 각 처리방법의 모든 장단점을 고려하여 선택해야 한다. ‘이와같은 처리가 청동병을 방지할 것인가?’에 대한 대답은 가속되는 부식 형태의 전기 화학적인 성질을 얼마간 이해해야만 한다. 염화이온이 구리를 불안정하게 하는 것에 대한 자세한 토론은 이미 보고되었다.<sup>6)</sup>

만약 유물에 patina가 거의 없고 적당한 밀봉 그릇이 이용될 수 있다면 sodium dithionite의 사용은 가장 짧은 시간에 전체 총 염화이온을 효과적으로 제거할 수 있는 양호한 선택이 될 것이다. 이같은 기술은 아주 심하게 부식된 다량의 동전 덩어리를 처리하는데 이용하면 효과적일 것이다. dithionite의 처리후 잔존하는 부식물층은 브러쉬하여 본래 표면 문양을 나타낼 수 있을 정도로 부드러운 파우더로 환원되어진다. 처리기간 동안 유물의 부식포텐셜의 측정은 pH 13.0에서 Ag/AgCl reference 전극으로 -1.041volt의 값에서 점점 절대값이 감소된다. sodium dithionite 처리는 다시 증착하는 층을 세척하는 주의가 요구될 수 있지만, 부식된 청동 유물을 고화시킬 수 있고 원래의 명문을 발견하게 되었다. 이 방법으로 신안 동전과 같은 다량의 유물을 처리한다면 드럼통에 먼저 유물과 0.1M sesquicarbonate 용액을 넣고, 5% dithionite 정량해 넣은 후 밀봉하여 평평한 지면에 주기적으로 굴리면 표면에 반응물의 증착도 방지되면서 다량의 유물을 동시에 처리할 수 있다고 본다. dithionite 처리 후 유물의 일반적인 처리는 잔여 용액을 제거하기 위해서 충분히 증류수로 세척해야 한다.

다양한 농도의 sodium sesquicarbonate 용액은 현재까지 부식된 구리를 안정화 하는 가장 실제적인 방법중의 하나로 남아 있다. 5wt% sesquicarbonate의 용액이 염화이온을 제거하는데 최적이라는 것을 보고하고 있다.<sup>10)</sup> 만약 본래의 patina를 유지하

는 것이 중요하다면 저농도의 sesquicarbonate 용액을 만들어 제거한다. 이때는 염화 이온의 농도를 주기적으로 체크하는 것과 탈염처리 후 유물에 잔존하는 탄산과 중탄 산의 제거를 위한 탈알카리 처리가 또한 필요하다.

distilled 또는 deionized water는 유물의 patina를 변화시키지 않고 부식된 청동과 황동의 유물로부터 염화이온을 점진적으로 제거한다. 그러나 많은 양의 염화물을 제거하기 위한 충분한 유도력을 가지지 못한다. 결과적으로 유물은 차후에 청동병이 발생될 수 있는 잠재력을 민감하게 가지고 있게 된다. 이온수에서 적당한 온도(19.5± 5.5℃)와 2~4년의 탈염기간이 사용되었다면 효과적인 안정성을 얻어질 수 있으나 이에 앞서 장기적인 유물의 침적에 따른 손상도 감수해야 한다.

Table 1. Chloride release data from corroded Chinese coins

Method	LD	1	2	3	4	5	6	Remark
Electrolysis	DE T = (t <sup>1/2</sup> )	128 T=2	242 T=5	216 T=13.9	106 T=23	89(교) T=29.4	8* T=31.9	
Dith(NaOH)	DN T = (t <sup>1/2</sup> )	91 T=7	131 T=9.8	92 T=14.6	91 T=32.9	6* T=44.4		
Dith(sesqui)	DS T = (t <sup>1/2</sup> )	94 T=7	96 T=9.8	89 T=14.6	82(교) T=32.9	5* T=44.4		
Deionized W	DW T = (t <sup>1/2</sup> )	6 T=5.1	11 T=9.8	15 T=14.6	19 T=27.2	22 T=31.7		
Sodium ses	DB T = (t <sup>1/2</sup> )	11 T=5.1	16 T=9.8	38 T=14.6	65 T=27.2	68 T=31.7	82 T=46.5	
Citric acid	DC T = (t <sup>1/2</sup> )	33 T=5.1	43 T=9.8	53 T=14.6	81 T=27.2	85 T=31.7		
Dith(NaOH)	DN T = (t <sup>1/2</sup> )	6 T=1	18 T=2	83 T=5	96 T=7	91 T=8.4		Re-exami.
Dith(sesqui)	DS T = (t <sup>1/2</sup> )	6 T=1	8 T=2	127 T=5	174 T=7	162 T=8.4		"
Electrolysis	DE T = (t <sup>1/2</sup> )	22 T=1	337 T=2	348 T=5	363 T=5.7	360 T=6.8		"
Electrolysis	DE T = (t <sup>1/2</sup> )	18 T=1	145 T=2	149 T=5	156 T=5.7	147 T=6.8		"

\* : Change of desalting solution

(unit : ppm)

### 3. 탈염용액속의 Corrosion potential-pH 측정

유물을 안정화하기 위한 탈염처리시 각 용액별 안정성을 확신하기 위해서 용액과 유물을 관찰하는 것은 중요하다. 추출된 염화 이온의 농도, 용해된 소지 금속 이온의 정도와 용액의 pH와 같은 매개 변수를 측정함으로써 유물의 ‘안정’을 판단하게 하는 안내자 역할을 한다. 탈염 용액별 유물의 부식 포텐셜은 Ag/AgCl reference 전극을 이용하여 측정할 수 있다. 이같은 탈염용액속에서 양극의 산화반응(금속 부식)과 음극의 환원반응(산소 소비)의 비율은 같게 일어난다. 각 탈염용액의 금속의 부식포텐셜과 pH의 값이 Table. 2에 주어졌으며, 순수 구리에 대한 Eh-pH Pourbaix diagram(Cu1M, 25°C)을 Fig. 6에 나타내었다.

Pourbaix diagram은 용액속에서 금속 부식의 연구에 널리 이용되어 진다. 이것은 용액의 Eh(포텐셜)와 pH에 따라 금속 부식의 상태를 나타내 주는 그래프이다. Pourbaix diagram은 일련의 Eh와 pH 의존/무의존선에 의해 경계를 이루는 많은 별도의 영역을 가진다. 금속 부식을 고려할 때 이같은 영역은 세가지 형태 : 면역 영역(Fig. 6에서 b라인 아래 영역), 소극적 영역(a와 b라인 사이 영역)과 적극적 영역(a라인 위 영역)으로 구분되어 진다.

일반적으로 가장 낮은 Eh인 면역 영역은 금속 그 자체가 가장 안전한 영역으로서 부식이 발생되지 않는 영역이다. 소극적인 영역은 약간의 초기 표면 부식막이 밑의 금속을 보호하기 위해서 발생될 것이다. 금속에 대한 소극적인 영역은 금속 부식을 고려할 때 열역학적으로는 불안하고, 동역학적으로는 부식되지 않는 것으로 구분한다. 적극적인 영역에서 금속은 부식되어지며, 금속이 완전히 소모될때까지 계속될 것이다.

알칼리 상태에서 dithionite의 환원작용과 전기분해 처리시 외부에서 공급되는 전류에 의해 부식물이 환원되어지는 환경은 다른 탈염용액과 주된 차이로 Table. 2에 보여 주듯이 부식포텐셜이 -0.653volt ~ -1.103volt의 값을 가진다는 것이다. 비교시험된 다른 탈염용액들은 +0.027 ~ +0.250volt의 영역의 부식 포텐셜을 가진다. 5% dithionite(0.1M sesqui.)의 측정된 부식포텐셜을 Fig. 6에 표시하면, b라인 아래의 영역에 위치되어, 탈염용액속에서 구리가 환원되어짐을 알 수 있게 된다. 용액속에서 부식 포텐셜은 많은 매개변수에 의존하며, 이미 보존처리자가 유물의 처리에 측정해야만 하는 매우 유의한 정보로 접근되었다. 즉 처리용액의 부식포텐셜-pH의 도표를 그림으로써 처리용액속에서 금속이 안정한 환원상태인가 부식이 진행되는 산화상태인가를 점검하게 되고, 금속의 종류에 따라 다른 처리방법을 적용하게 된다. 금속의 부식포텐셜-pH의 도표의 관계는 이미 다른 자료에 자세히 소개되어 있다.<sup>13,20)</sup>



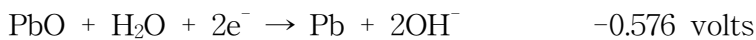
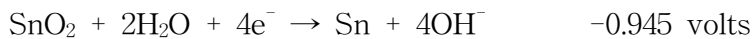
Table 2. Mean values of corrosion potential and pH after 20 days washing

Washing solution	<i>E</i> <sub>corr.</sub> volts	pH	Remark
5% dithionite(1M NaOH)	-1.043	13.10	
5% dithionite(0.1M sodium sesqui.)	-0.653	11.59	
0.1M sodium sesquicarbonate	+0.027	9.61	
5% citric acid	+0.250	2.07	
deionized water	+0.135	7.75	
Electrolysis(0.1M sodium sesqui.)	-1.103	9.58	DC 3volt,290mA

(1) volts vs Ag/AgCl(4M KCl) reference electrode  
 (2) Mean of eight sets of each solution

#### 4. 탈염용액속의 금속이온의 용해

염화 이온의 제거와 함께 처리 완료후의 각 탈염용액중의 구리, 주석, 납과 철 성분의 양을 측정했으며, 그 결과를 Table. 3에 나타내고 있다. 5% sodium dithionite(1M NaOH)의 용액속에서 다른 용액과 비교하여 주석과 납의 양이 많이 검출되는 이유는 신안 동전의 성분분석결과(Table. 4) 주성분으로 함유되어 있는 주석과 납의 산화물에서 주석과 납이 환원되기 때문이며, 주석산화물과 납산화물의 표준환원포텐셜<sup>19)</sup>(Volts versus hydrogen at 25°C)은



로 이같은 환원현상은 Pourbaix diagram의 pH와 전위도표에 위의 값을 그려봄으로써 쉽게 확인할수 있다. 즉 dithionite 용액의 부식포텐셜 -1.043volts는 주석산화물과 납산화물의 환원포텐셜보다 절대값이 크기 때문에 주석과 납은 환원되어 용액속에서 검출되게 된다. 또한 탈염 용액중에서 많은 양의 구리, 납과 주석성분이 검출되는 용액은 citric acid로 처리한 용액이다. 납성분을 함유한 동전은 Cu<sub>2</sub>O, Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl, SnO<sub>3</sub>, PbSO<sub>4</sub>, Pb(OH)<sub>3</sub>Cl, Pb<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)와 같은 부식물을 함유하며, 산성의 citric acid 용액은 이같은 금속부식물을 용해하여 시트릭착화물<sup>16)</sup>을 형성하고 hydroxy chloride와 hydroxy carbonate를 용해할 것이다. 즉 이같은 원인 때문에 Table. 3에서처럼 citric acid용액 속에서 주석, 납과 구리의 양이 많이 검출되어지게 된다. 결국 우리가 인식해야하는 중요한 정보는 탈염처리기간 동안에 염화이온의 추출정도 뿐만

아니라 처리되는 유물의 주성분의 용해정도를 측정하여 탈염동안 유물의 안정성을 고려하여야 한다. 결국 알칼리 상태에서 dithionite로의 탈염처리는 NaOH를 사용하는 것보다 sesquicarbonate 용액을 사용함으로써, 동전의 주성분의 용해성을 줄일 수 있다는 것이다. 또한 이같은 관점에서 안정한 방법으로 전기분해방법도 처리용액에서 염화이온의 추출과 비교해서 주성분이 낮게 검출되었다.

**Table 3. Analysis of washed solution(unit : ppm)**

Method	Sn	Pb	Fe	Cu
5% sodium dithionite(1M NaOH)	108	128	1	34
5% sodium dithionite(0.1M sesqui.)	5	9	4	122
electrolysis(0.1M sesqui.)	7	14	2	29
5% citric acid	114	272	28	665
deionized water	4	2	n.d*	1
0.1M sodium sesquicarbonate	nd	17	1	43

\* n.d : Below dection limit

**Table 4. Main component of corroded Chinese coins (unit : %)**

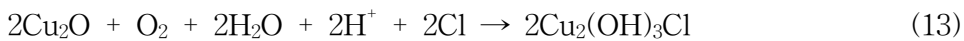
Sample I. D.	Cu	Pb	Sn	Fe	Remark
DB-7	64.9	22.4	10.9	0.97	99.2
DC-7	64.0	24.7	10.0	0.86	99.6
DE-7	75.3	17.3	6.2	0.95	99.7
DN-7	64.2	25.9	10.1	0.66	98.8
DS-7	62.0	19.1	13.8	1.32	96.2
DW-7	59.6	26.7	9.1	0.62	96.0

## 5. 탈염처리후 흡습실험

구리유물에 대한 표준적인 흡습실험의 하나는 유물을 몇주동안 100% RH의 밀봉백에 놓고 유물의 표면에 '푸른 점'이 일어나는가를 보는 것이다. 미탈염처리된 시료와 탈염처리된 시료의 상대습도에 따른 영향을 관찰하기 위해서, 데시케이토속에 R.H 93%(KNO<sub>3</sub>), 75%(NaCl), 53%(Mg(NO<sub>3</sub>)·6H<sub>2</sub>O), 33%(MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O)의 포화수용액을 만들어 1주일 간격으로 6주동안 중량 변화와 청동병의 발생을 관찰하였다. 실험전 초기의 중량대 증가된 %중량의 측정 결과는 Table. 5에 보여주고 있으며, 이에 대한 그래프가 Fig. 7, 8, 9에 나타내고 있다.

청동병과 관계가 있는 특징적인 푸른-초록색의 반점의 발생은 R.H 93%에 넣어졌던 동전을 제외하고 탈염처리를 실시한 유물과 미실시한 유물 모두에서 관찰되었다. 청동병의 발생이 가장 심한 상태를 나타내는 상대습도는 R.H 75%에서 발생되었으며, citric acid로 처리했던 시료에서 청동병의 발생정도가 다른 시료와 비교하여 더 약하게 발생했음이 관찰되었다.

탈염처리전에 시료중에 함유하고 있는 염화이온의 양을 측정하였으며, 유물에 붙었던 부식층은 무게비 0.87%의 염화이온 농도를 가지고 있었으며, 부식층을 제거한 동전의 소지금속에서 0.30%와 소지금속과 부식층을 함께 용해하여 측정한 결과 0.69%의 염화이온을 함유하고 있었다. 이같은 시료에 함유하고 있는 염화이온은 탈염처리를 실시하더라도 부식물로 결정구조를 이루는 결합을 하고 있기 때문에 용액속에 유리시키는 방법에 의한 처리만으로는 완벽하게 제거하기 어렵다는 것이다. 이같이 유물내에 잔존하는 염화이온은 흡습실험시 중량증가의 원인이 되며, 모든 시료에서 중량증가는 습기를 흡수하는 성질의 염화(I)구리 종류에서 흡습된 물의 미세한 반점의 발생 때문이다. 즉 아래와 같은 산화반응은 부식된 동전의 중량 증가의 원인이 될 것이다.



또한 고습상태에서 식(11)과 같은 반응이 일어나며, Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl가 흡습성이 아니기 때문에 상대적인 중량증가로 초과된 물의 구리(II)부식물이 제거하기에 중량증가가 다른 상대습도에서보다 R.H 93%에서 작게 일어나는 결과가 나타나게 된다.

우리는 이번의 흡습실험을 통해서 고습도(R. H 93%)에서 청동병이 심하게 발생할 것이라는 추측을 수정하게 하는 결과를 얻었다. 일반적으로 부식된 구리유물이 청동병을 받지 않고 있는 이유와 데시케이터 속에 MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O의 포화수용액으로 R.H 33%로 조절된 환경에서 탈염처리된 시료와 BTA로 안정화 처리한 시료 모두에서 청동병의 발생을 관찰했다. 그러나 실험실에 자연상태로 놓아둔 같은 종류의 시료는 다른 어떤 부식현상이 발견되지 않은 것과 비교함으로써 이같은 청동병의 발생을 규명하기 위한 부식반응의 다른 접근이 요구되어진다고 본다. 즉 이같은 원인을 풀기 위

한 접근은 바로 동적인 부식반응과 열역학적인 부식반응에 놓여 있게 되면, 대부분의 구리 유물은 청동병을 발생하지 않는다고 보고하고 있다.<sup>16)</sup>

Table 5. Result of increased weight in each relative humidity after six weeks

Sample I. D.	R.H(%)	Method	DE	DN	DS	DW	DB	DC	US*
1	33	1% W	5.287	3.493	1.893	0.866	1.768	2.274	5.125
2	53	1% W	1.008	1.041	0.746	1.010	0.629	0.991	1.315
11	75	1% W	1.094	0.547	0.525	0.680	0.734	0.413	0.835
12	93	1% W	0.199	0.132	0.376	0.330	0.542	0.281	0.392
9	33	3% A	7.889	2.966	3.942	3.088	2.810	3.756	2.861
10	55	3% A	2.001	1.756	0.952	1.086	1.001	2.230	1.446
3	75	3% A	0.835	0.449	0.551	0.437	0.463	0.909	0.947
4	93	3% A	0.106	0.107	0.114	0.138	0.171	0.170	1.685
5	33		4.927	2.714	2.247	0.842	1.990	2.453	0.425
6	53		2.714	0.833	0.689	0.863	0.631	1.044	0.565
7	75		0.865	0.550	0.390	0.498	0.463	0.464	0.465
8	93		0.250	0.384	0.229	0.235	0.516	0.154	0.442

\* US : Untreated sample

(unit : %)

#### IV. 결 언

신안해저에서 인양된 동전을 시료로 하여 일련의 탈염비교 실험이 수용성의 처리 용액에서 이루어졌다. 같은 지역과 부식의 정도가 비슷한 유물에서 탈염의 정도를 비교한 결과는 염화이온의 추출이 많이 되었던 방법으로부터 electrolysis (Electrolyte:0.1M sodium sesqui.)> 5% sodium dithionite(1M NaOH)> 5% sodium dithionite (0.1M sesqui.)> 5% citric acid> 0.1M sodium sesquicarbonate> deionized water의 순이었다. 알칼리 상태에서 dithionite의 환원성을 이용한 탈염처리는 단시간에 다량의 염화이온과 표면에 고착된 부식물을 제거해주는 효과와 더불어 다른 탈염처리에서는 확인하기 힘든 고고학적인 명문도 나타내준다는 것이다. 전

기분해의 방법 역시 처리유물이 금속심을 가지고 있다면 단단한 부식층의 제거와 탈염처리에 매우 효과적이라고 생각되어 진다.

탈염처리후 용액속에 잔류하는 유물의 주성분인 구리, 주석과 납의 성분을 측정하여 금속의 용해정도를 조사한 결과, 동전의 dithionite 처리시 NaOH보다 sesquicarbonate를 사용하여 알칼리 상태로 만들 때 주성분이 덜 검출되었다. 즉 구리유물이 주성분으로 주석과 납을 함유되고 있을 때, 알칼리 상태로의 용액은 sesquicarbonate를 사용하는 것이 주성분의 용해를 줄일 수 있는 방법이라고 생각된다.

장차 유물의 보관환경에 따른 상태변화를 관찰해보고자 탈염처리시료와 미처리시료를 이용한 흡습실험을 실시한 결과, 이제까지 염화물을 함유한 구리유물이 습도가 높은 환경에 놓여질 때 청동병이 더 심하게 발생될 것이라는 추측은 수정을 해야하는 결과를 얻었다. R.H 93%에 놓여진 유물은 다른 습도에서보다 눈에 띄게 작았다. 이는 앞으로 구리유물의 보관환경에 따른 부식원인을 규명하기 위해 더 많은 연구를 해야할 것으로 생각된다.

끝으로 본 실험이 이루어지도록 염화이온의 측정을 위해서 실험실 기기를 사용할 수 있게 도와준 인성하이텍(주) 윤근하이사님, 학술부 오승호차장님과 반승연선생님께 지면을 통하여 진심으로 감사드립니다.

#### □ 參考文獻 □

1. Gilbert, D.L., A review of recent work on corrosion behaviour of copper alloys in sea-water, Materials performance, 21 pp.47-53, 1982
2. Ozeki, T., Wantanabe, I., & Ikeda, S., Analysis of copper(I) ion in chloride solution with cyclic-voltammetry, J. Electroanal. Chem. 152, pp.41-54, 1983
3. Roy, S K., & Sircar, S. C., Tarnishing behaviour of copper in humid atmospheres, Br. Corros. J., 13, pp.191-192, 1978
4. Bjordahl, W. S., & Nobe, K., Copper corrosion in chloride media-effect of oxygen, Corrosion 40, pp.82-87, 1984
5. Mattson, E., Localized corrosion, Br. Corros. J., 13, pp.5-12, 1978
6. MacLeod, I. D., Bronze disease an electrochemical explanation ICCM Bulletin, 7, pp.16-26, 1981
7. MacLedd, I. D., Identification of corrosion products on non-ferrous metal artifacts recovered

from shipwrecks, *Studies in Conservation*, 36, pp.222-234, 1991

8. Nord, A. G., Lindahi, K., & Tronner, K., A note on spionkopite as a corrosion product on a marine copper find, *Studies in Conservation*, 38, pp.133-135, 1993
9. Selwyn, L. S., Rennie-Bisaillon, D. A., & Binnie, N. E., Metal corrosion rates in aqueous treatments for waterlogged wood-metal composites, *Studies in Conservation* 38, pp. 180-197, 1993
10. Oddy, W. A., & Hughes, M. J., The stabilization of active bronze and iron antiquities by the use of sodium sesquicarbonate, *Studies in Conservation*, 15, pp.183-189, 1970
11. Organ, R. M., Aspects of bronze patina and its treatment, *Studies in Conservation*, 8, pp.1-9, 1963
12. Scott, D. A., Bronze disease : a review of some chemical problems and the role of relative humidity, *Journal of the American Institute for Conservation*, 29, pp.193-206, 1990
13. North, N. A., & MacLeod, I. D., 'Corrosion of metal' in book *Conservation of Marine Archaeological Objects*, ed. Pearson, C., Butterworths, London, pp. 68-90, 1987
14. Georgia, L. F., A note on the use of alkaline dithionite for treating ancient bronze artifacts, *Studies in Conservation*, 40, pp. 139-142, 1995
15. MacLeod, I. D., & North, N. A., Conservation of corroded silver, *Studies in Conservation*, 24, pp.165-170. 1979
16. MacLeod, I. D., & Conservation of corroded copper alloys : a comparison of new and traditional methods for removing chloride ions, *Studies in Conservation*, 32, pp.25-40, 1987
17. Horanyi, G., Rizmayer, E. M., & Joo, P., Radiotracer study of adsorption phenomena on copper electrodes. Study of the adsorption of chloride ions and thiourea on 'copperized' electrodes, *J. Electroanal. Chem.* 149, pp. 221-235, 1983
18. MacLeod, I. D., Conservation, applied science and why treatments must be monitored, *ICCM Bulletin*, 10, pp. 19-41, 1984
19. Weast, R. C., *Handbook of Chemistry and Physics*, 55th, ed, CRC Press, Cleveland, 1974
20. Bianchi, G. & Longhi, P., Copper in sea-water, potential-pH diagrams, *Corrosion Science*, 13, p853-864, 1973
21. North, N. A., & Pearson, C., Washing method for Cl removal from marine iron, *Studies in Conservation*, 23, pp. 174-186, 1978

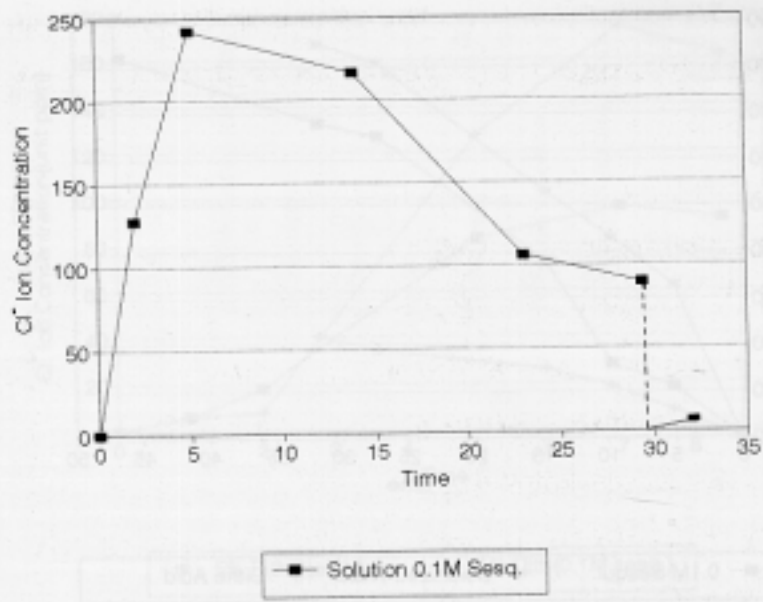


Fig 1. Plot of chloride concentration vs the square root of time (--- : solution exchange, Electrolysis method)

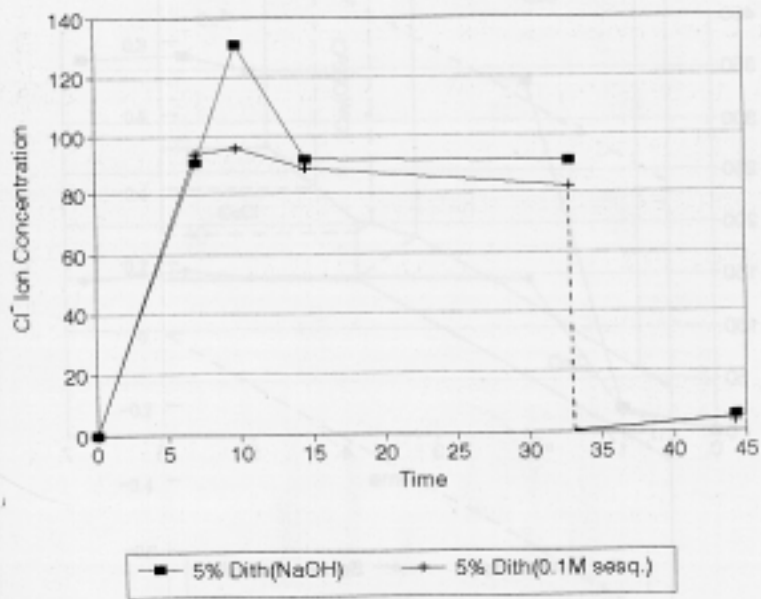


Fig 2. Plot of chloride concentration vs the square root of time (--- : solution exchange, 5% Dithionite method)

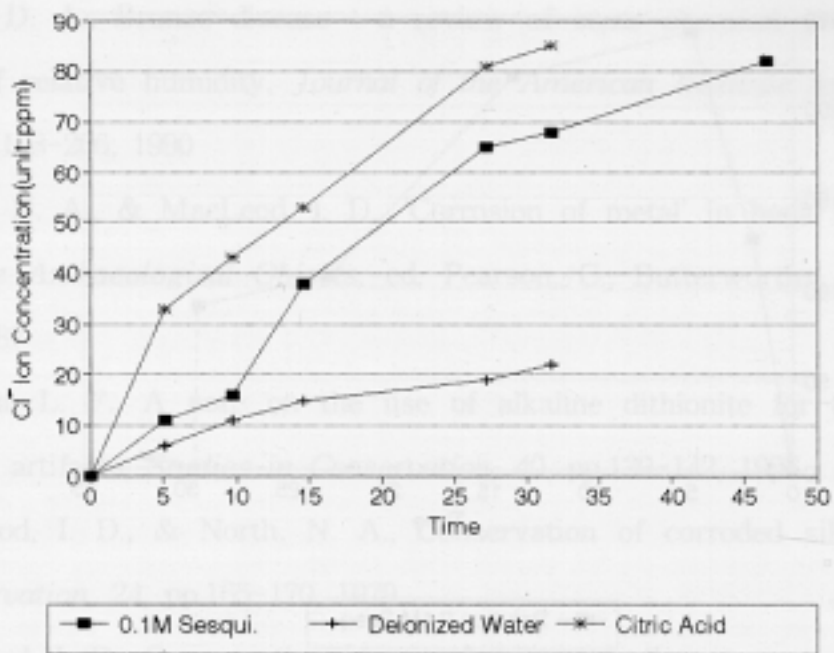


Fig 3. Plot of chloride concentration vs the square root of time

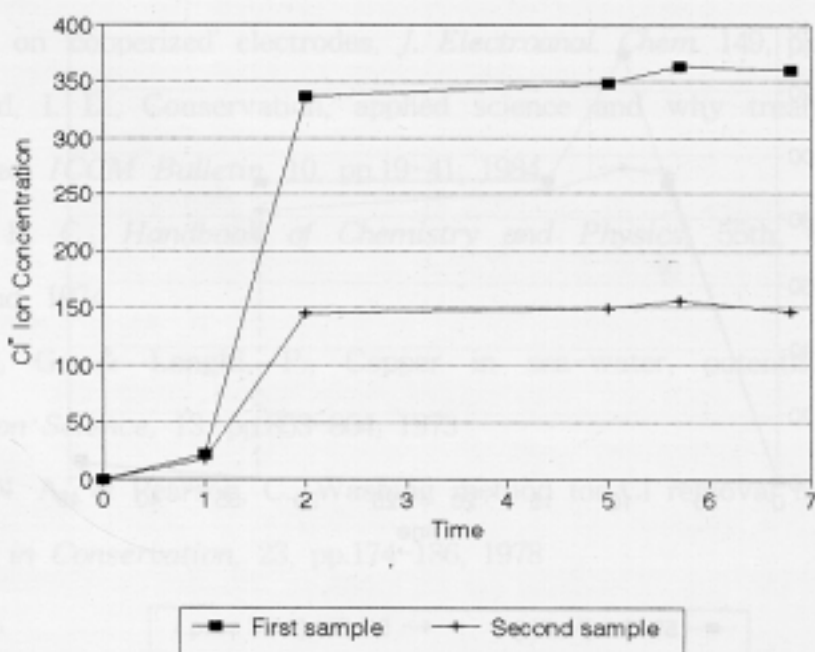


Fig 4. Plot of chloride concentration vs the square root of time (Re-examination result, Electrolysis method)



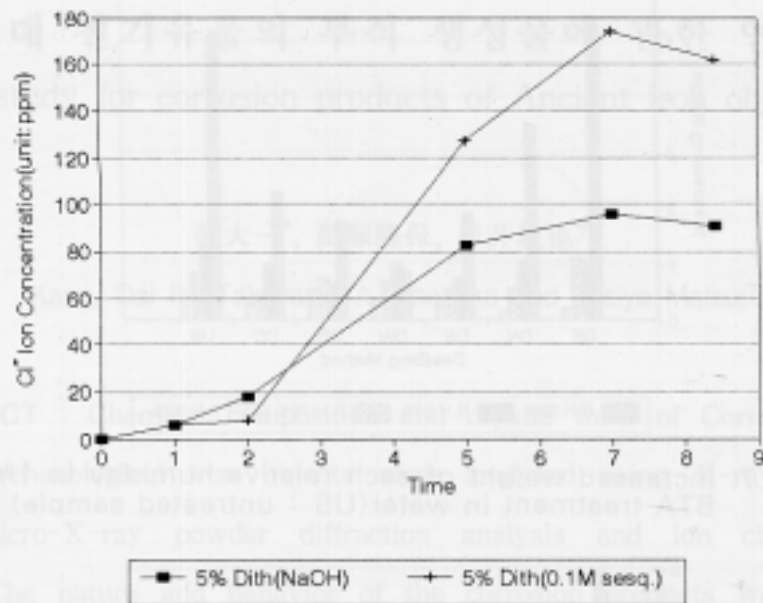


Fig 5. Plot of chloride concentration vs the square root of time (Re-examination result, 5% Dithionite method)

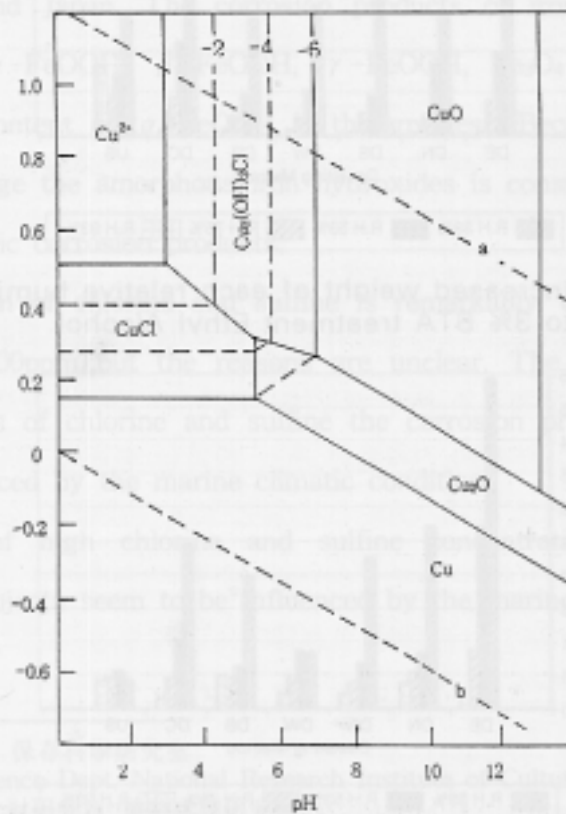


Fig 6. Pourbaix diagram for pure copper in sea-water(25°C, Cu 1M)

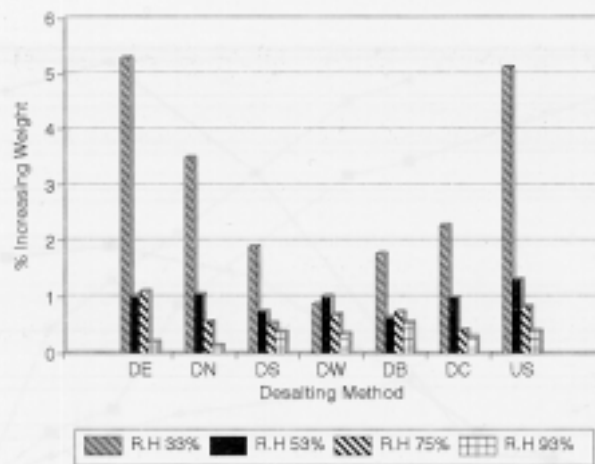


Fig 7. Increased weight of each relative humidity to 1% BTA treatment in water(US : untreated sample)

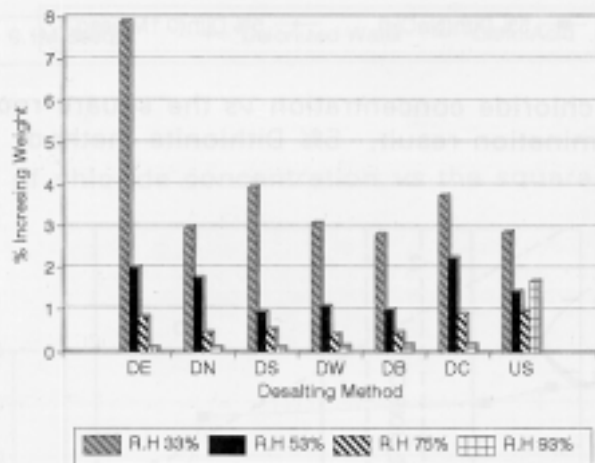


Fig 8. Increased weight of each relative humidity to 3% BTA treatment Ethyl Alcohol

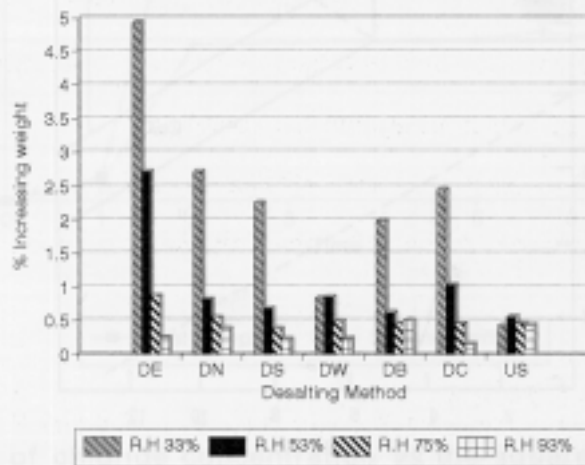


Fig 9. Increased weight of each relative humidity