

불소 수지(V-Flon)를 이용한 금속유물의 코팅 형성에 대한 안전성 평가 연구

이정민 | 위광철*¹

국립문화재연구소 문화재보존과학센터, *한서대학교 문화재보존과학연구소

An Assessment Study on Stability of Various Coating Treatment of Metallic Artifacts Using V-Flon

Jung-min Lee | Koang-Chul Wi*¹

Cultural Heritage of Conservation Science Center, National Research Institute of Cultural Heritage,
Daejeon, 305-380, Korea

*The Research Center of Conservation Science for Cultural Heritage, Hanseo University, Seosan, 356-706, Korea

¹Corresponding Author: kcwi@hanseo.ac.kr, +82-41-660-1043

초록 금속 유물 코팅제로 사용되는 V-Flon은 함께 사용되는 용제인 YK-D80의 낮은 휘발성으로 작업에는 용이하나, 후처리로 유물을 접합하거나 복원처리 시, 코팅제가 완전 경화되지 않고 흘러나오는 문제점이 발생한다. 따라서 함침 처리 후에 코팅제의 경화 속도를 가속시키기 위해 열풍 건조기에서 경화시키는 경우가 대부분이다. 이러한 V-Flon의 용제 휘발 속도의 문제점을 보완하고자 적용시키는 열풍 건조에 대한 문제점을 알아보고, 용제와 농도에 따른 변화 정도를 살펴보고 가장 효과적인 용제와 그 조성을 찾고자 하였다. 6 종류의 용제를 선정하였고 농도는 10%, 20%, 30%의 세 가지 농도로 함침 처리하여 시편을 제작하였다. 그리고 시편의 상태를 알아보기 위해서 금속 표면의 색상 및 광택 변화, 코팅막 두께 측정, 코팅 후의 부식 실험, 접촉각을 통한 내수성 측정을 실시하여 코팅제의 안정성을 평가하였다. 자연 건조와 열풍 건조의 비교 실험 결과, 열풍 건조는 외부의 강제 건조로 데이터 값이 불안정하여 균일하고 안정한 코팅막 형성에는 문제가 있음을 확인할 수 있었으며, 용제의 농도에 따른 실험 결과 V-Flon을 Xylene 용제를 이용하여 10% 용액으로 제조하여 사용할 경우, 얇은 코팅막에도 불구하고 높은 수분 차단성을 가지고 있었으며, 낮은 광택과 색변화를 나타내는 안정된 코팅막을 형성할 수 있었다.

중심어: V-Flon, 용제, 금속문화재, 코팅제

ABSTRACT One of resins, V-Flon is useful as a coating material because YK-D80, which is a solvent for V-Flon, is not highly volatile. However, it can not completely harden and can flow out when metal artifacts are joined and restored in the process of the treatment. Therefore, after the impregnation process in order to accelerate the hardening speed of a coating material, usually a dry oven was adopted. This study focused on finding the problems on the dry oven which is employed to increase the speed and investigating the most effective solvent and its composition by checking any change occurred depending on the concentration of solvents. Six different types of solvents were selected and samples were prepared in a manner that they were impregnated with solvents in three concentrations respectively (10%, 20%, 30%). To determine the condition of the samples, the stability evaluation was performed by measuring the change of color and the gloss, the thickness of coated layers, the corrosion after coating, the water resistance by contact angles. Through the

comparative experiments between the natural drying and the artificial drying using a dry oven, it was found that when the dry oven is used, some problems are identified on the point of forming a uniform and stable layer because of the unstable data collected from the forced artificial dry. The experiments performed using 3 different concentration rates (10%, 20%, 30%) presented that in the case of 10% V-Flon in Xylene (using as a solvent), its layer was thin as well as it showed the high water-barrier property, which allows it to form the stably coated layer with the lower gloss and color change.

Key Words: V-flon, Solvent, Metal artifacts, Coating material

1. 서 론

금속 유물들은 발굴 현장에서 상당 부분 부식이 진행된 상태로 출토되거나 손에서 손으로 전해졌다 하더라도 자칫 관리가 잘못되면 어김없이 그 순간부터 부식이 진행되므로, 어떤 상태로 우리에게 주어지던 금속 유물은 전해진 그 상태만으로는 보존이 힘든 경우가 대부분이어서 이에 대한 처리가 반드시 필요하게 된다. 더 이상의 부식진행을 막기 위해서 다양한 방법과 여러 가지 처리제들이 사용되어 지는데, 이에 대한 꾸준한 연구가 또한 근래에 들어서면서 금속 유물의 존재에 매우 필요한 사항이 되고 있다. 특히 금속의 부식을 환원시키는 방법이 가장 좋은 방법이겠지만 환원이 가능한 금속은 한정되어 있고, 환원이 불가능한 금속들에 있어서 가장 보편적이고 최상의 보존 처리 방법은 더 이상의 부식의 진행을 막는 산화 방지용 코팅법이라 할 수 있겠다.

금속 유물의 코팅을 위해서 오래 전부터 천연 wax류¹가 사용되었으나, 이들의 효능의 문제가 지적되며 같은 시기에 석유화학공업이 발달하기 시작하여 사용하기 편리하고, 가격적이며, 약화된 유물을 강화하고 부식 인자를 차단하는데 적합한 합성 수지가 많이 개발되어 이들이 대체 이용되고 있다. 일반적으로 사용되는 금속 코팅제로는 아크릴 수지(acryl resin)가 주를 이루게 되는데, 이 수지는 투명성, 내후성, 내약품성, 내산성, 내알카리성이 우수하여 이를 유기 용제에 용해하여 코팅제로 사용하는 것이 일반적이다. 코팅제로는 Paraloid B-44, Paraloid B-72, Inralac, V-Flon 등이 대표적인 예이며, 용제로는 Acetone, MEK, Naphtha, Toluene, Xylene 등이 대표적이라 할 수 있다. 이 중에서 특히 V-Flon은 본래 건물 외장 도료용으로 사용되던 것을 보완하여 문화재에 적용한 것으로 fluoro-olefin과 alkyl vinyl ether가 공중합된 탄화불소 코팅제이며 아크릴 수지의 단점인 비교적 약한 내마모성에서도 향상된 결과를 나타내는 물질로 알려져 있어 가장 안정한 처리 방법으로 인

정을 받고 있다^{2,3}. 하지만 현장에서 직접 V-Flon을 이용하여 금속 유물을 복원할 경우에 같이 사용되는 YK-D80⁴ 용제의 늦은 휘발도로 인하여 함침 후에 매우 많은 경과 시간이 필요하고, 이후 접합과 복원 중에도 이 문제로 인하여 복원 작업성에 문제가 있는 것으로 보인다. 특히, 이러한 문제의 해결을 위하여 함침 처리 후 코팅제의 완벽한 경화를 위하여 열풍 건조기를 이용하는 경우가 대부분이지만 이에 대한 문제점의 연구나 열풍 건조 후에 이들의 확실한 물리적 데이터가 없는 실정이다.

이런 이유로 본 연구는 금속 유물 보존 처리에 사용되고 있는 V-Flon에 있어, 용제의 느린 휘발성을 보완하고자 사용하는 열풍 건조에 대한 문제점을 살펴보고자 하였으며, 문제점의 해결을 위하여 자연 건조에 가능한 용제를 선택하고 조성을 조정함으로써 금속 유물 복원 처리에 조금 더 안정성을 부여함을 목표로 하고 있다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기기

V-Flon은 大日本塗料사의 제품을 사용하였으며, 용제로 사용된 Acetone (by GC 99.7%), MEK (by GC 99.0%), Naphtha, Toluene (by GC 99.5%), Xylene (by GC 80.0%)은 Aldrich사의 제품을 사용하였다. YK-D80 용제는 SK케미칼사의 제품을 사용하였으며, 이외의 모든 시약들은 특급 시약을 사용하였다. 광택도와 색상 변화는 BYK-Gardner사의 spectro-guide를 이용하였으며 코팅막의 두께는 LANDTEK사의 CM-8828를 이용하였고 접촉각은 SEO사의 PHX300을 이용하였다.

2.2. 시험편 제작

실험 시편은 한국 표준 산업 규격(KS)에 준하여 철판

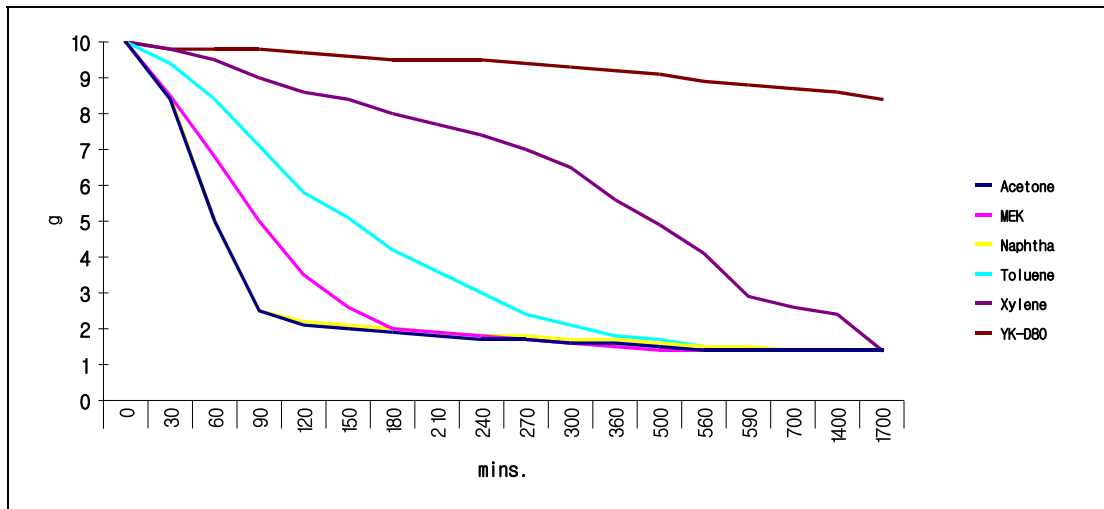


Figure 1. Variation of hardening time of V-Flon solution with various solvent.

60 × 30 × 2 mm로 제작하였으며 표면 처리 과정을 거친 후에 각각의 용제에 농도별로 제조된 V-Flon 용액에 함침 처리하였다. 건조는 25℃ 항온조 내에서의 자연 건조와 60℃에서 열풍 건조 두가지 방법으로 건조하였다. 코팅제는 Acetone, MEK, Naphtha, Toluene, Xylene, YD-K80의 6가지 용제를 이용하여 V-flon을 각각 10%, 20%, 30%가 되도록 제조하였으며 코팅이 완료된 후 시편의 크기와 동일한 크기로 제작된 고정 틀을 이용하여 동일한 위치에서 각각의 물성을 측정하였다.

2.3. 물성 검사

고정 틀에 고정된 시편의 물성은 광택도 측정 (KS L2405), 색상 변화 측정 (KS A0063 & KS A0066), 코팅막 두께 측정 (KS D8544), 수분 접촉각 측정 (KS L2110), 인공 대기에서의 부식도 측정 (KS D IOS 7384, KS D ISO 11474 & KS D ISO 8407)을 시험법에 준하여 측정하였으며, 5 개의 시험편을 이용하여 시험편 당 5 회씩 측정하여, 각 측정치의 최고와 최소를 제외한 결과치로 평균과 표준편차를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

V-Flon의 용제에 따라 나타내는 건조 방법적 문제점과 조성별 용액의 코팅성과 안정성을 평가하였다. 사용한 용제는 Acetone, MEK, Toluene, Naphtha, Xylene, YK-D80

였으며, 이들이 나타내는 광택도, 색도, 접촉각, 코팅막의 두께, 부식성을 측정하였다. 건조 속도는 V-flon 20%를 용제별로 제조하여 10 cm²의 면적에 10 g의 중량을 20 ± 2℃의 대기 중에 노출시켜 시간별로 변화하는 중량으로 측정하였다. 용제별 기화속도는 Acetone >Naphtha > MEK > Toluene > Xylene >YK-D80 순이었으며, YK-D80의 경우, 약 20080분이 지난 후에 완전히 건조됨을 알 수 있었다 (Figure 1).

3.1. 광택도

광택도 측정 결과는 자연 건조 시에는 각각의 용제의 농도에 따라 총 변화량이 1 미만의 차이를 보였으나 (Figure 2), 열풍 건조 시에는 각각의 용제의 농도에 따른 총 변화량이 자연 건조 보다 높게 측정되었다 (Figure 3). 그 중 Xylene의 경우가 가장 적은 수치 변화를 (10% 용액에서 0.1%) 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

3.2. 색도측정

색도 측정의 결과는 Figure 4에서 Figure 7에 보이듯이, 자연 건조의 CIE L*a*b* 표색계의³⁾ 결과를 보면, L*인 명도는 전체적으로 어두워지는 경향이 있으나 Xylene 10% 용액에서는 0.5 미만의 작은 변화지만 미약하게 밝아진 것을 확인할 수 있다. a*은 Acetone을 제외한 나머지 용제에서 근소한

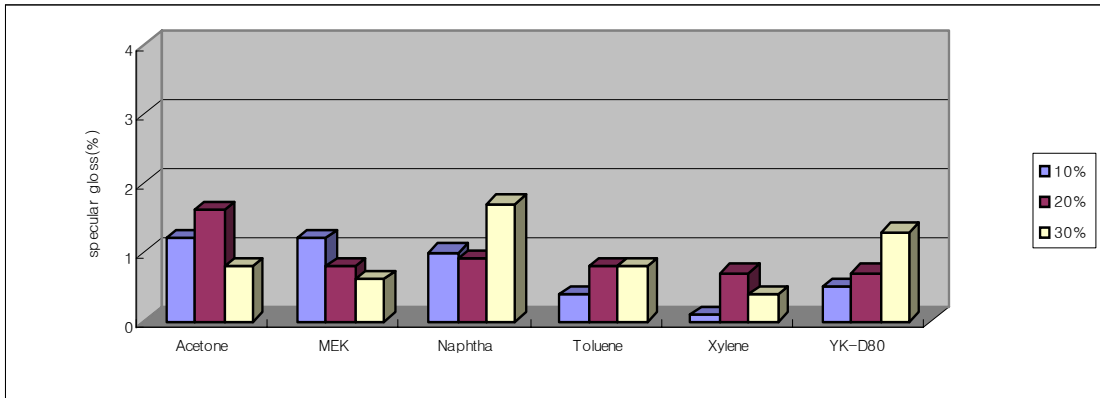


Figure 2. Variation of gloss in sample surface that is dried at 25 °C after dipping in V-flon solution with various solvents.

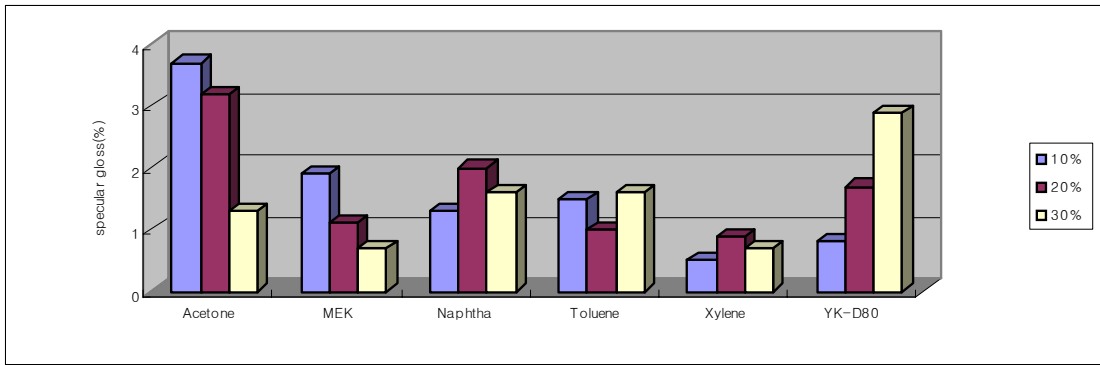


Figure 3. Variation of gloss in sample surface that is dried in oven after dipping in V-flon solution with various solvents.

변화가 확인되었으며, b*은 전체적으로 Blue로 변화하였음을 확인할 수 있다. 종합적으로 보면, 색상 변화에 있어, 현재 사용 중인 YK-D80보다 Xylene의 변화가 가장 적었으며, 가장 많은 색변화를 나타낸 용제는 Acetone으로 확인하였다. 열풍 건조 CIE L*a*b* 표색계의 결과를 보면, Figure 8에서 Figure 11에 보이듯이 자연 건조시보다 높은 색상 변화의 수치를 나타내고 있었다. L*인 명도는 전체적으로 어두워지는 경향이 있으나 Toluene 10%와 Xylene 20%에서는 0.5 미만의 변화로 미약하지만 수치가 상승하는 것을 확인할 수 있다. 이는 열풍 건조 시, 외부 환경의 급격한 변화로 명도와 채도 수치의 변화가 나타나는 결과로 볼 수 있으며, 색상 변화의 측정값들 간의 불안정한 변화도 확인할 수 있었다.

3.3. 접촉각 측정

접촉각 측정은⁶ 수분에 대한 저항성과 금속 표면의 고른

피막 형상을 확인하기 위하여 측정하였으며, 그 결과들을 Table 1과 2에 나타내었다. 자연 건조시의 접촉각은 Acetone에서 약 78°, MEK 83°, Naphtha 57°, Toluene 82°, Xylene 88°, YK-D80 57°의 평균값을 나타내고 있어, Naphtha, YK-D80이 가장 낮은 접촉각 수치를 나타내고, 90°에 가까운 Xylene 10% 용액에서 가장 안정된 피막이 형성되는 결과를 볼 수 있었다. 열풍 건조의 측정 결과는 모든 농도에서 Acetone에서 약 71°, MEK 79°, Naphtha 52°, Toluene 81°, Xylene 83°, YK-D80 52°의 평균값을 나타내어, 자연 건조보다 대체로 2 ~ 7°의 낮은 접촉각의 결과를 보이고 있었다. 사용한 용제에 따라 접촉각이 변화하기도 하지만, 그 보다 열풍 건조로 강제 건조된 코팅제가 보다 낮은 수분 저항성을 가지게 되는 결과로 보이며, 열에 의한 빠른 건조로 인해 표면의 균일 피막 형상이 방해를 받는 결과로 볼 수 있었다.

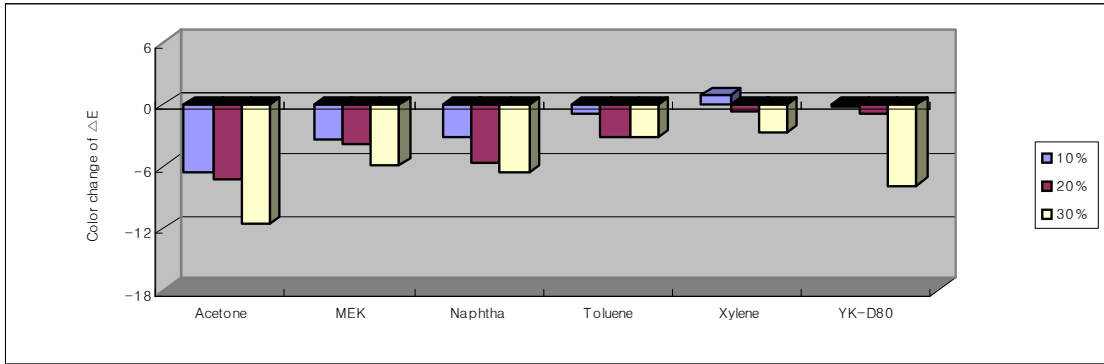


Figure 4. Variation of ΔE in sample surface color that is dried at 25°C after dipping in V-flon solution with various solvents.

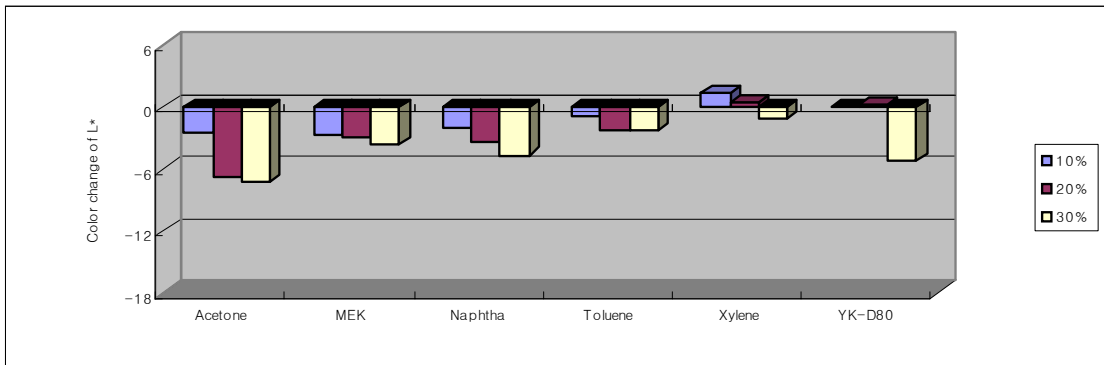


Figure 5. Variation of L^* in sample surface color that is dried at 25°C after dipping in V-flon solution with various solvents.

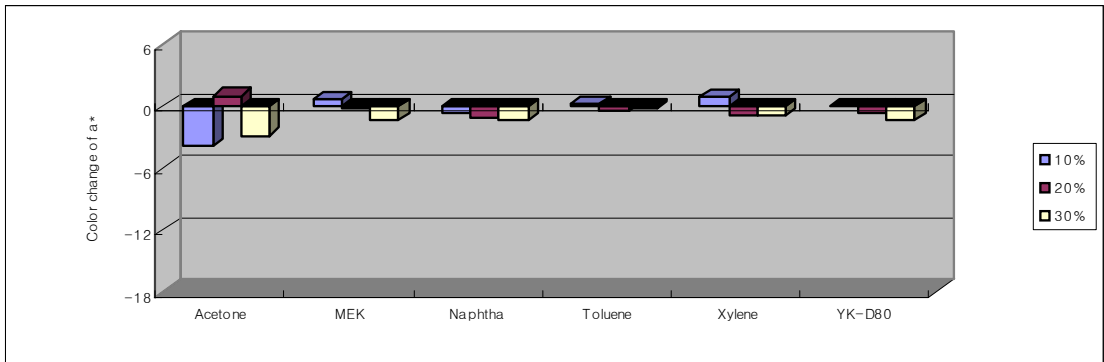


Figure 6. Variation of a^* in sample surface color that is dried at 25°C after dipping in V-flon solution with various solvents.

3.4. 코팅막 두께 측정

코팅막 두께⁷ 측정 결과를 Table 3과 4에 나타내었다. Table 3에 보이듯이 자연 건조 시에는 10%의 Xylene과

YK-D80이 $3.8 \mu\text{m}$ 로 가장 얇게 코팅막이 형성되었으며, 30%의 Acetone이 $7.7 \mu\text{m}$ 로 가장 두꺼운 피막을 형성하였다. 코팅막 두께는 예상대로 농도가 높아짐에 따라 두꺼워졌으며, 용제의 증발 속도에 따라 코팅막의 두께가 형성되

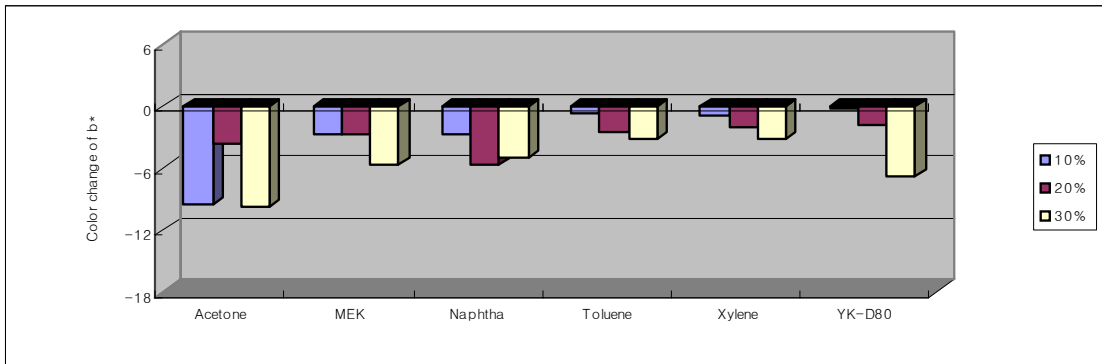


Figure 7. Variation of b^* in sample surface color that is dried at 25 °C after dipping in V-flon solution with various solvents.

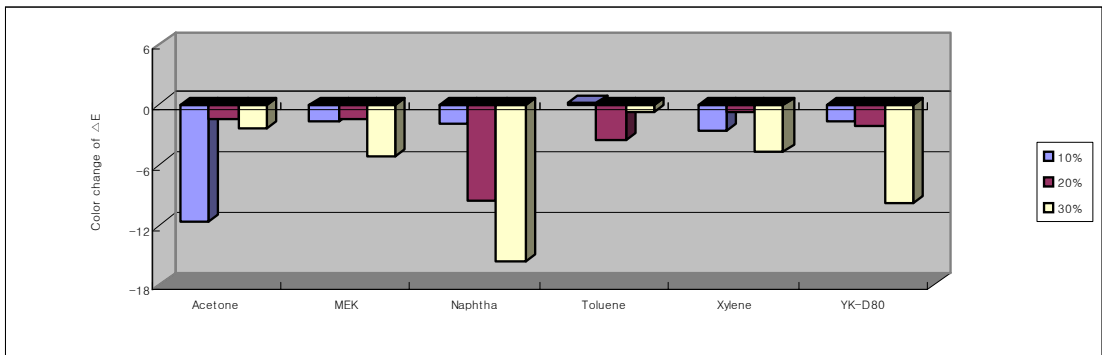


Figure 8. Variation of ΔE in sample surface color that is dried in oven after dipping in V-flon solution with various solvents.

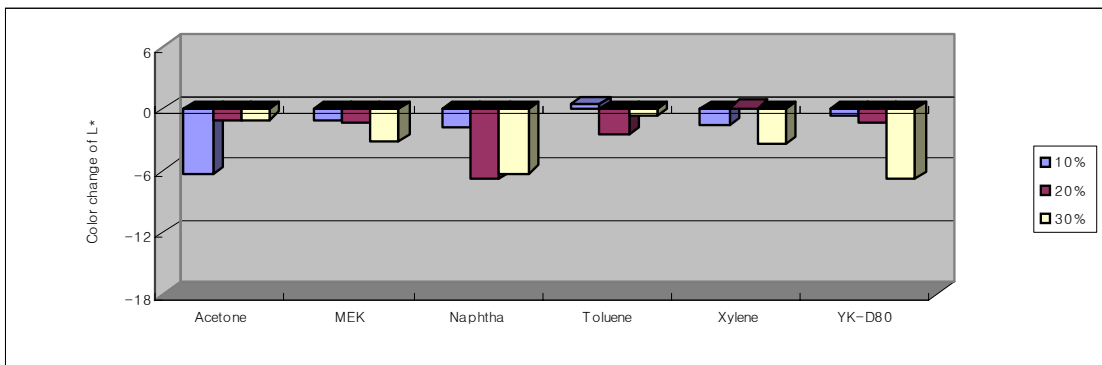


Figure 9. Variation of L^* in sample surface color that is dried in oven after dipping in V-flon solution with various solvents.

는 것을 확인할 수 있었다. 결과에서 알 수 있듯이, 열풍 건조의 결과는 상승된 온도에 영향을 받아 용제의 기화 속도에 변화가 생겨 일정치 않은 피막이 형성됨을 확인할 수 있었다.

3.5. 부식도 측정

부식도 측정은 수지의 노화 현상을 관찰하기 위해 측정하였으며, 온도와 습도를 강제적으로 변화시켜 수지의 노화가 촉진됨으로 금속의 부식 속도가 가속되었다. V-Flon

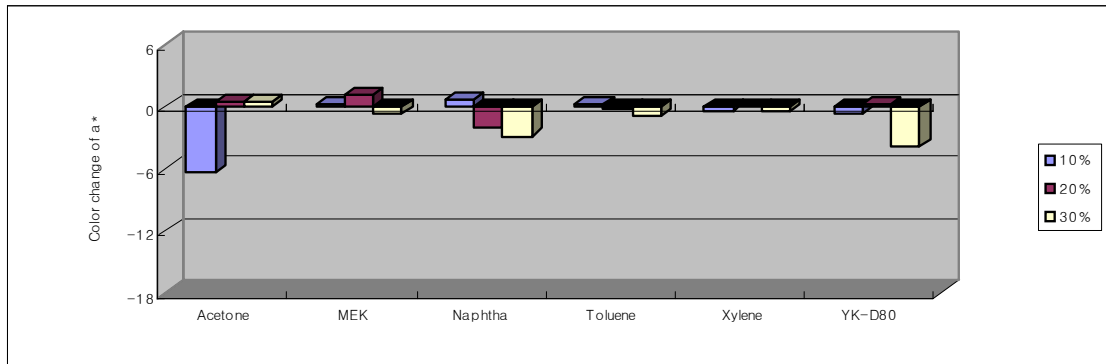


Figure 10. Variation of a* in sample surface color that is dried in oven after dipping in V-flon solution with various solvents.

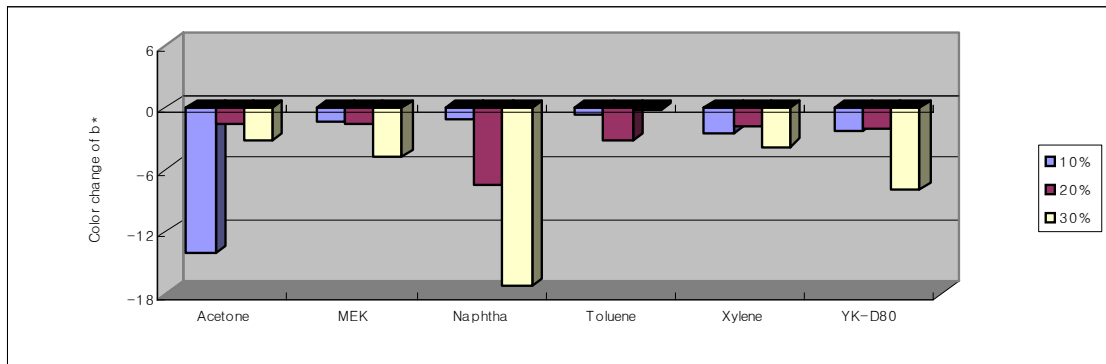


Figure 11. Variation of b* in sample surface color that is dried in oven after dipping in V-flon solution with various solvents.

Table 1. Average of contact angle of sample that is dried at 25 °C (unit: °).

	Acetone	MEK	Naphtha	Toluene	Xylene	YK-D80
10%	72.95	85.33	59.36	86.06	89.26	53.01
20%	80.90	83.15	58.73	79.82	87.88	58.61
30%	81.23	81.94	55.25	82.23	86.86	59.74

Table 2. Average of contact angle of sample that is dried with hot current (unit: °).

	Acetone	MEK	Naphtha	Toluene	Xylene	YK-D80
10%	65.99	81.64	54.14	84.38	80.21	48.56
20%	66.96	76.39	48.09	78.41	85.55	57.56
30%	81.18	79.28	56.25	80.55	83.36	50.31

의 유리 전이 온도인 45°C보다 낮은 온도의 40°C와 습도 90%로 설정하였으며, 1176 시간 동안 240 시간 마다 중량을 기록하여 중량 변화를 알아보았다. 자연 건조 시의 중량 변화 값은 10% 용액에서는 0.0001의 미세한 차이를 보이며 YK-D80와 Xylene이 매우 적은 중량의 변화를 보였고, 농도가 높아짐에 따라 YK-D80의 중량 변화의 폭은 커졌지

만 반대로 Xylene은 농도가 높아져도 미세한 변화만이 나타났다. 열풍 건조 시에는 역시 자연 건조보다 변화량이 많았지만, 큰 차이는 보이지 않았다. 하지만 상승된 온도의 영향으로 용제의 기화 속도의 변화 원인으로 보이는 일정치 않은 결과값을 확인할 수 있어 기화 속도에 따라 그 코팅막 형성의 문제점이 나타남도 확인할 수 있었다(Table 5, 6).

Table 3. Average thickness of coating on the sample surface that is dried at 25 °C after dipping (unit: μm).

	Acetone	MEK	Naphtha	Toluene	Xylene	YK-D80
10%	5.6	5.3	4.9	4.5	3.8	3.8
20%	6.4	6.6	6.8	5.7	5.0	5.2
30%	7.7	7.6	7.1	6.7	6.1	5.6

Table 4. Average thickness of coating on the sample surface that is dried with hot current after dipping (unit: μm).

	Acetone	MEK	Naphtha	Toluene	Xylene	YK-D80
10%	10.9	3.5	5.2	3.7	4.1	4.8
20%	7.0	6.5	6.0	7.4	5.6	6.0
30%	9.4	7.8	7.9	5.3	6.1	5.7

Table 5. Variation of weight of sample that is dried at 25 °C after dipping when it is exposed to a certain corrosion state (unit: g).

	Acetone	MEK	Naphtha	Toluene	Xylene	YK-D80
10%	-0.0165	-0.0137	-0.0148	-0.0124	-0.0099	-0.0098
20%	-0.0152	-0.0136	-0.0111	-0.0127	-0.0097	-0.0112
30%	-0.0124	-0.0131	-0.0104	-0.0129	-0.0096	-0.0133

Table 6. Variation of weight of sample that is dried with hot current after dipping when it is exposed to a certain corrosion state (unit: g).

	Acetone	MEK	Naphtha	Toluene	Xylene	YK-D80
10%	-0.0169	-0.0140	-0.0160	-0.0140	-0.0129	-0.0127
20%	-0.0155	-0.0154	-0.0132	-0.0130	-0.0143	-0.0107
30%	-0.0166	-0.0142	-0.0147	-0.0144	-0.0107	-0.0159

4. 결 론

본 연구는 금속 유물 처리에 사용되고 있는 V-Flon에 있어 용제 (YK-D80, SK케미칼)의 느린 휘발성으로 나타나는 문제점을 보완하고자 사용하는 열풍 건조에 대한 건조 방법적 문제점을 살펴보고, 용제를 교체하여 조성별 V-Flon 용액의 코팅성과 이들의 안정성 평가를 위하여 실험을 진행하였다. 사용한 용제는 6가지의 Acetone, MEK, Toluene, Naphtha, Xylene, YK-D80였으며 이에 V-flon 10%, 20%, 30%를 제조하여 열풍건조와 자연건조의 비교, 코팅 후의 금속 표면의 색상 및 광택 변화, 코팅막 두께 측정, 인공 대기에서의 부식실험, 접촉각을 통해 내수성 검사를 통하여 금속 유물의 처리의 안정성을 향상시킬 수 있는 기초 자료를 축적하고자 하였다. 시험 결과 열풍 건조는 자연 건조에 비하여 같은 용액 하에서도 색상과 광택도의 변화가 심하였으며 부식시험이나 접촉각 시험, 두께의 측정을 통하여 보더라도 매우 불안한 측정 결과들을 나타내고 있었다. 자연 건조와 열풍건조 모두에서 Xylene의 용제가 안정성이

있는 것으로 보이며 용액의 농도는 10%에서 변화가 없고 안정한 코팅막을 형성함을 알 수 있었다.

참고문헌

1. 박혜진, "야외 금속 코팅재료의 차단효과에 관한 연구". 한서대학교 대학원 석사학위논문, p22, (2006).
2. Dai Nippon Toryo Co., Ltd, "V-flon one component mild clear - Material Safety Data Sheet". (1995).
3. 文化財 科學の辭典, 朝倉書籍, p172, (2003).
4. SK Energy, "YK-D80 Material Safety Data Sheet". (2008).
5. 정수연, "연질토기 강화처리에 관한 연구". 한서대학교 대학원 석사학위논문, p15, (2008).
6. Y. Chujo, E. Ihara, S. Kure, K. Suzuki, and T. Saegusa, "ACS polym". *Prep*, 31, p59, (1990).
7. (주)세창인스트루먼트, "코팅 두께 측정 기술 자료". 10, p7, (2007).