

철제유물의 부식억제를 위한 부식억제제에 관한 연구

김혜선 | 허윤현* | 김수기**,¹

(재)겨레문화유산연구원, *인천광역시립박물관 보존과학실, **용인대학교 문화재학과

A Study on Corrosion Inhibitors for applying to Iron objects

Hye Sun Kim | Yoon Hyun Hur* | Soo ki Kim**,¹

Gyeong Institute of Cultural Heritage, Goyang-si, 412-825, Korea

*Conservation Science Lab, Incheon Metropolitan City Museum, Incheon, 406-050, Korea

**Department of Cultural Properties, Yong-in University, Yongin-si 449-714, Korea

¹Corresponding Author: skkim@yongin.ac.kr, +82-31-8020-2680

초록 철제유물의 안정화처리는 부식인자 용출 처리하는 방법에 중점을 두고 있으나 탈염 처리 등 부식인자의 제거 여건이 안 갖춰진 경우 부식억제제를 투입하여야 한다. 하지만 철제유물에 적용하는 대표적인 부식억제제가 없으며 이에 대한 연구도 부족한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 철제유물의 부식억제제의 실효성을 검증하고 이에 적합한 부식억제제를 제시하는데 그 목적이 있다. 본 연구에서 부식억제제는 BTA, DAN과 MEA, TEA를 선정하였고 분극 시험, 접촉각, XPS 등의 분석기기를 이용하여 비교 실험을 하였다. 그 결과 분극시험과 접촉각 실험에서 모든 시편이 소수성의 피막을 형성하며 부식저항성이 높아지는 현상을 통해 부식억제제의 실효성을 검증하였다. 또한 부식억제제의 농도가 높을수록 부식억제 효과가 좋아지는 것을 확인할 수 있었다. BTA는 XPS실험에서 부식성물질을 차단하는 성분인 C-H 결합 peak의 함량이 높게 검출되었으며 분극시험에서 부식전위가 매우 높게 측정되어 철제에도 부식억제 효과를 보이는 것으로 판단된다. 에탄올아민에서 TEA보다는 MEA가 더욱 우수하였으며 MEA는 소수성 피막을 형성하여 야외 철제유물의 부식억제제로 제시할 수 있다.

중심어: 철제유물, 부식억제제, 부식저항성, BTA

ABSTRACT Stabilization of iron artifacts is focused on desalination than corrosion inhibitors. However artifacts are not condition of desalination treatment must be applied to corrosion inhibitors. But iron artifacts is not representative of inhibitors which drug is most effective qualities have not been identified. Therefore in this study validates the effectiveness of existing inhibitors and its purpose is to suggest corrosion inhibitors for iron artifacts. In this study, Comparative experiment of corrosion inhibitors is selected BTA, DAN and MEA, TEA. This study was studied using Corrosion resistance test, Contact angle, XPS. As a result, all the samples treated with corrosion inhibitors was formed hydrophobic coating and was rising corrosion resistance. Also, the concentration of corrosion inhibitors was 3% better than 0.3%. BTA in the XPS experiment, the corrosive material to block the CH bond of the peak concentration was highly. This is considered corrosion potential is very high to see out the effect in the polarization experiment. Ethanolamine was superior to the MEA rather than in the TEA. MEA is likely to be appropriate in an outdoor iron artifacts seem to be suitable as corrosion inhibitors.

Key Words: Iron Artifacts, Corrosion Inhibitors, Corrosion Resistance, BTA

1. 서 론

매장된 금속유물은 각종 이온의 영향으로 부식이 발생하지만 파손되지 않는 것은 어느 정도 부식이 진행되면 평형상태를 유지하기 때문이다. 그러나 발굴조사로 인해 갑작스러운 환경변화를 맞게 되면 빠른 속도로 부식이 일어나 결국 파손된다. 따라서 문화재의 형태를 유지하기 위해서 부식진행을 억제하는 처리는 매우 중요하다.

철제유물의 보존처리 과정 중 안정화처리는 부식인자 용출 방법과 부식억제제 투입 방법으로 구분할 수 있다. 안정화처리는 대부분의 보존처리자들이 부식인자 용출 방법이 더 효과적이라고 판단하여 부식억제제 투입 보다는 부식인자 용출처리에 중점을 두고 있다. 하지만 야외금속유물이나 입계부식이 심한 주조품 등과 같은 철제유물은 부식인자 용출처리가 어렵기 때문에 부식억제제 투입처리를 해야 한다.

현재까지 부식억제제 투입처리는 청동제유물을 중심으로 이루어져 청동제유물의 대표적인 부식억제제인 1,2,3-Benzotriazole (이하 BTA)에 관한 연구(Bae *et al.*, 2013)는 다수 이루어졌으나 철제유물의 부식억제제(Kim, 2012)는 청동유물과 비교하여 대표적인 부식억제제가 없는 실정이다. 다만 문헌자료에는 철제유물에 적용되는 부식억제제로 KR-TTS(상품명)를 Xylene으로 희석하거나 Dicyclohexyle Ammonium Nitrite(이하 DAN)을 Ethyl Alcohol에 희석하여 사용한다고 나와 있다(David, 1990). 그러나 철제유물에 적용하는 대표적인 부식억제제가 없으며 어떤 약품이 가장 효과가 좋은지 밝혀진 바가 없다. 또한 현재 문화재 분야에서는 부식억제 처리에 대한 실효성이 완전히 검증되지 않은 상태이다.

본 연구에서 비교실험한 부식억제제는 BTA, DAN과 금속문화재보존 분야에서는 생소한 Monoethanolamine(이하 MEA), Triethanolamine(이하 TEA)을 선정하였다. 이 부식억제제의 피막을 생성시킨 후 부식억제제 종류에 따른 부식저항성 및 부식억제특성을 비교하였다. 실험은 부식저항성 비교를 위한 분극시험과 피막의 특성을 알아보는 접촉각 실험, 부식억제제의 피막의 화학결합상태를 알아보기 위한 XPS분석을 실시하였다. 이를 통하여 철제유물의 부식억제제의 실효성을 검증하고 부식억제제의 선택에 있어서 기초자료로 활용되며, 적합한 부식억제제를 제시하고자 한다.

2. 이론적 배경

2.1. 부식억제제

부식억제제는 금속 자체만으로 내식성이 부족한 경우 소량 첨가하여 부식을 억제하는 화학물질이다. 또한 금속이 주변환경과 반응하여 일어나는 부식 경향을 줄여 녹 형성을 미연에 방지할 수 있다. 그러나 억제제의 pH, 온도 등의 조건은 각각의 금속에 다른 영향을 미칠 수 있다(Kang and Kim, 2005; Lee, 1999). 이하에서는 본 연구에서 선정된 부식억제제의 특성과 억제제의 메커니즘에 대하여 조사하였다.

2.1.1. 유기화합물 억제제

유기화합물 억제제는 흡착형 억제제로 금속표면에 흡착하여 부식성 물질의 침입을 방지한다. 전기음성도가 큰 O, N, S, P 등의 원소를 함유하는 극성의 친수성 원자단과 금속표면에서 용액을 향해 위치하는 알킬기 C_nH_{2n+1} 의 원소를 함유하는 비극성의 소수성 원자단의 두 부분으로 구성된다. 극성기는 부식억제제가 금속에 흡착하는데 사용되며 금속 표면의 전하상태를 변화시켜 부식 반응의 활성화 에너지를 높여 반응이 일어나기 어렵게 한다. 비극성기는 금속 표면 바깥쪽으로 배열하여 생긴 피막이 부식인자의 침투를 저지하여 부식을 억제한다(Jung, 2002).

2.1.2. 기화성 억제제

기화성 억제제는 증기압이 상대적으로 높은 부식억제제를 말하며 이를 VPI(Volatile Phase Inhibitor)라고 한다. 이는 유물의 균열과 틈에 접근이 용이하여 부식억제 효과를 높일 수 있으며 밀폐된 공간 내에서 부식방지에 유용하다. 이 억제제의 방식 작용은 기화하여 대기 중의 수분이 금속표면에 응결하면 곧 그 안에 용해되어 양극반응과 음극반응을 지체시켜 부식억제 작용을 하는 것으로 추정된다. 이러한 역할은 주로 증기압이 큰 지방족 혹은 환상(cyclic) 아민류($-NH_2$)나 아질산염(NO_2) 등이 하게 된다. 기화성 억제제는 철제에는 부식억제 효과가 있으나 비철재료에는 효과가 거의 없는 단점이 있다(Lim, 2006).

2.2. 부식억제력 측정

2.2.1. 분극시험(Polarization test)

전기저항에 대한 금속의 일반적인 거동은 Figure 1과 같다.

이러한 금속의 거동은 3개의 영역 즉, 활성영역(active region), 부동태영역(passive region), 부동태 통과 영역(transpassive region)으로 나누어진다. 활성영역에서는 용액의 산화력이 조금만 증가되어도 부식 속도는 급격히 증가한다. 하지만 부동태 전위 이후부터는 부동태 피막이 형성되어 부식 속도가 급격히 감소하는 현상이 일어나지만 산화제의 농도가 높아지면 부식 속도는 다시 활성상태로 되돌아간다. 이 영역을 부동태 통과영역이라 하며, 이것의 발생 원인은 부동태 피막이 파괴되기 때문이다(Lee, 2004).

탈기된 수용액에서 부식전위(corrosion potential; E_{corr})와 부식전류(corrosion current; i_{corr})는 금속의 산화곡선($M \rightarrow M^+ + e^-$)과 환원곡선($M^+ + e^- \rightarrow M$)이 일치하는 접이며 이 접점이 부식지점이 된다. 부식전위 이하의 전위에서는 금속 표면에서 환원반응이 산화반응보다 더 빠르게 일어나며, 부식전위 이상에서는 산화반응이 우세하게 일어난다. 부식저항성은 부식 지점이 Figure 1의 화살표 방향대로 부식전위가 높은 곳과 부식전류가 낮은 곳에 위치할수록 좋다고 할 수 있다. 즉, 부식지점은 대각선 화살표의 방향인 왼쪽 상단으로 갈수록 부식저항성이 높다.

2.2.2. 접촉각(Contact angle)

접촉각이란 Figure 2에서와 같이 액체가 고체 표면의 표면장력보다 클 때 액체의 방울이 고체의 표면에서 이루는 각(θ)이다. 접촉각은 고체-액체, 액체-기체, 기체-고체 간의 표면장력에 의해 결정된다. 이 3가지의 표면장력(γ) 즉, 대기에 대한 고체의 표면장력(γ_{SV}), 액체에 대한 고체의 표면장력(γ_{SL}), 대기에 대한 액체의 표면장력(γ_{LV})들과의 관계에 의해 결정된다.

액체의 표면장력이 고체의 표면장력보다 작을 때 접촉각은 0° 가 되어 고체 표면 위에 퍼지는 현상이 일어난다. 일반적으로 Figure 2에서와 같이 액체가 고체 위에서 접촉

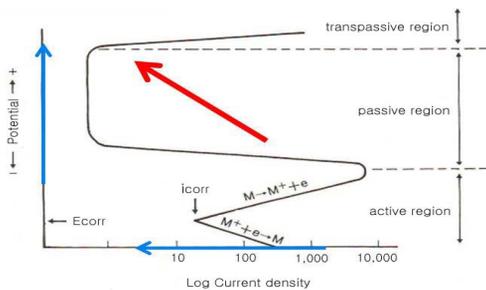


Figure 1. Corrosion properties of metals(Lee, 2004).

각 θ 가 $0 \sim 90^\circ$ 을 이룰 경우 젖음(wetting)을 이루고, θ 가 90° 보다 크다면 액체는 젖음을 형성하지 않는다.

철 시편 위에 생성된 부식억제제의 피막의 접촉각이 크게 측정될수록 소수성에 가까운 피막이 형성되어 부식억제의 효과가 더욱 향상될 것으로 판단할 수 있다.

2.2.3. XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)

X-선 영역의 광자를 시료에 조사하여 광자와 원자의 내부 전자의 상호작용으로 광자의 전체 에너지가 내부전자로 에너지 전이가 일어나고, 광자의 에너지가 내부전자의 결합에너지(BE) 보다 크면 시료 표면으로부터 전자가 방출된다. 방출된 전자는 전자의 운동에너지에 따라 분리되고 계수되어 전자의 수를 도시하면 XPS 스펙트럼이 얻어진다. 이를 이용하여 아주 작은 차이의 chemical shift를 가지고 표면의 구성원소와 화학적 결합 상태까지도 알아낼 수 있다. 조사된 광전자의 에너지가 일정하기 때문에 원자내에서의 전자의 결합에너지(BE)가 계산된다. 이 결합에너지는 원자의 고유한 값을 갖기 때문에 표면에서 방출되는 광전자의 spectrum을 관측함으로써 표면의 조성, 화학적 결합 상태 및 구성원소를 정량분석할 수 있다(Kim, 1992).

XPS는 부식억제제의 화학적 결합 특성이나 결합 상태 등을 분석하기 위해 실험하였다. 탄소와 질소는 부식억제제의 흡착과 부식성 물질의 차단에 밀접한 관련이 있는 원소이기 때문에 탄소와 질소의 peak를 중점적으로 보았으며 이 원소의 감도가 높게 나오면 피막형성이 잘 되는 것으로 주석배(2008)는 판단하였다. XPS의 Spectrum을 curve fitting 했을 때 탄소 peak에서 비극성의 소수성 원자단인 C-H 결합은 금속에 접근하는 부식성 물질을 반발시켜 금속에 접근하지 못하게 하는 작용을 한다(Jung, 2002). 따라서 C-H 결합 peak의 감도가 높게 나오면 부식성 물질의 차

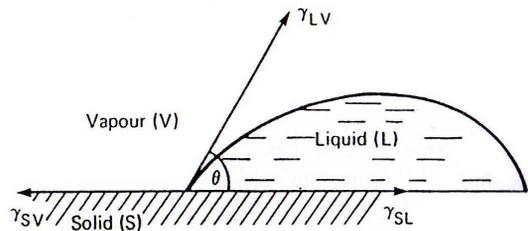
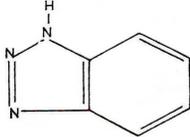
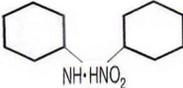
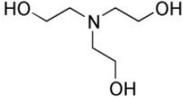


Figure 2. The surface between the solid and the liquid(C.V. Horie, 1987).

Table 1. Characteristics of Corrosion inhibitors(TCI, 2009).

Corrosion inhibitors	BTA	DAN	MEA	TEA
Nature				
Structural formula				
Chemical formular	C ₆ H ₅ N ₃	[(C ₆ H ₁₁) ₂ NH ₂]NO ₂	C ₂ H ₇ NO NH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	C ₆ H ₁₅ NO ₃ N(CH ₂ CH ₂ OH) ₃
Molecular Weight	119.14(g/mole)	228.33(g/mole)	61.08	149.19
Melting point	94℃	183℃	10℃	17~22℃
Boiling point	350℃	no data	170℃	335~360℃
Vapor pressure	0.04mmHg/20℃	0.4kPa/25℃	0.48mmHg/20℃	0.01mmHg/20℃
Physical state	Solid		Liquid	
Appearance	Crystalline powder		Having a colorless viscous	
Solvent	Alcohol, Acetone Toluene, Benzene	Water, Alcohol Acetone	Water, Alcohol, Acetone	Water, Alcohol

단이 용이한 것으로 판단하였다.

질소 peak에서 C-N 결합은 흡착성과 정도에 영향을 미치는 것으로(Jung *et al.*, 2002) 함량이 높게 나오면 부식억제제와 금속이 흡착을 단단히 하는 것으로 보았다.

3. 실험 재료 및 분석 방법

3.1. 실험 재료

본 연구에서 비교 실험한 부식억제제는 금속유물 보존 처리에 가장 많이 사용되는 부식억제제로 BTA, DAN과 금속문화재 보존 분야에서는 현재까지 적용되지 않은 MEA, TEA를 선정하여 비교 분석하였다. 이들 약품이 철재에도 부식억제 효과가 있는지 알아보기 위하여 선정하였으며 부식억제제의 물성은 Table 1에 나타냈다.

3.1.1. BTA

BTA는 흡착억제제로 아졸(azole)기의 질소가 흡착에 관여하게 된다. 질소 내의 비공유 전자쌍의 존재로 인하여 금속 표면에서 화학 흡착이 매우 용이하며 이로 인하여 부식이나 오염을 방지하는 역할을 한다.

BTA는 Cu의 부식억제제로 알려져 있으나 다른 금속에 적용할 수 있다. Fe에 BTA를 적용 시 Fe이온과 BTA의 화학결합은 Fe가 질소의 비공유전자쌍을 포함하는 배위결합

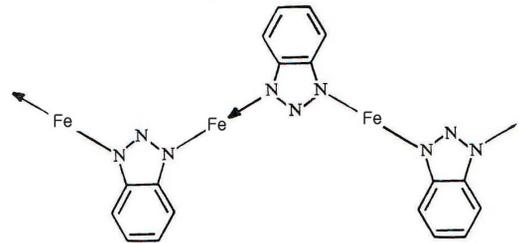
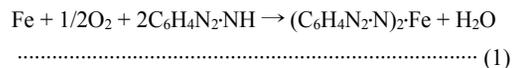


Figure 3. Fe-BTA complex(H. Brinch, 1985).

과 -NH기로부터 수소원자가 치환되어 이루어진 공유결합을 거쳐 치밀성이 좋고 연속성인 polymer상의 구조를 가지며 이를 도식적으로 나타내면 Figure 3과 같다.

아래의 (1)식은 BTA의 부식억제 메커니즘을 나타낸 식으로 흡착된 BTA complex film의 구조는 BTA가 철 표면에 화학흡착하며 기타의 공격적인 화합물을 차단하여 철을 산화와 부식으로부터 보호하게 되는 것을 나타낸 것이다(Cho, 1998).



3.1.2. DAN

DAN은 기화성 부식억제제로 대기 중의 수분이 금속면에 응결하는 경우 Figure 4와 같이 서서히 기화되어 금속

Table 2. Sample List.

Corrosion inhibitors	Experiment	Corrosion Resistance		Film properties		Chemical bonding state		Totals
		Polarization test(P)		Contact angle(C)		XPS(X)		
		10×10×1mm		60×30×1mm		10×10×1mm		
	Blank	PX	1	CX	1	XX	1	3
BTA	0.3%	PB1	1	CB1	1	XB1	1	3
	3%	PB2	1	CB2	1	XB2	1	3
DAN	0.3%	PD1	1	CD1	1	XD1	1	3
	3%	PD2	1	CD2	1	XD2	1	3
MEA	0.3%	PM1	1	CM1	1	XM1	1	3
	3%	PM2	1	CM2	1	XM2	1	3
TEA	0.3%	PT1	1	CT1	1	XT1	1	3
	3%	PT2	1	CT2	1	XT2	1	3
Totals			8		8		8	27

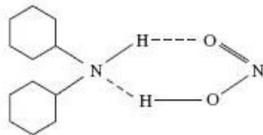


Figure 4. Vaporization state of DAN.

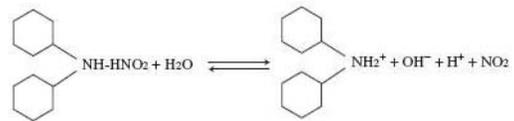
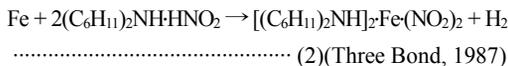


Figure 5. A process that DAN is dissolved in water.

이 산소와 물과 반응하여 부식되는 것을 방지한다. 또한 DAN은 Figure 5와 같이 금속에 응결된 수분에 용해되어 부식억제작용을 하며 흡착피막이 형성되어 방식 작용을 한다(Linda G, 1985).

(2)식은 DAN과 Fe가 흡착하는 DAN의 피막 형성으로 인한 부식억제의 메커니즘을 보여주고 있다.



기화성 부식억제제는 금속 표면에 분자 단위의 피막 (barrier film)을 형성하고 금속표면에 흡착된 산성 물질을 중화함으로써 방식 효과를 보인다(Lee, 1999).

3.1.3. Ethanolamine계

Ethanolamine은 흡착형 부식억제제로 억제제의 분자가 금속 표면에 화학흡착을 하여 보호 피막을 형성함으로써 부식성 물질을 차단한다. 아민기의 수소분자와 치환된 알킬기 혹은 alkyl hydroxyl기 등의 전자 수용성 또는 전자 유도성에 따라 흡착 중심의 전자 밀도에 영향을 주어 부식억제 효과에 차이가 나타난다(Shon *et al.*, 1991). Ethanolamine

은 에틸렌 옥사이드(EO, C₂H₄O)와 암모니아와의 반응에 의해 생성되며 알코올의 개수와 형태에 따라 MEA, DEA, TEA 세 가지로 나뉜다.

MEA와 TEA는 중이 노화의 주요 원인인 산(acid)을 제거하기 위해 탈산처리제로 실험한 결과 효과가 있는 것으로 밝혀진 사례가 있다. 또한 MEA는 알루미늄의 부식억제제로 이용하여 좋은 효과를 나타낸 것으로 밝혀졌으며, TEA는 염화물이온을 제거하는 부식억제제로 사용된 예가 있다(Yoon *et al.*, 2002; Suzane, 1991).

3.2. 시편 준비

모든 실험의 시편은 #320~1200까지의 sand paper를 이용하여 단계적으로 grinding한 후, polishing하여 시편의 표면거칠기의 영향을 최소화 하였다. 그 후 시편의 표면을 아세톤과 알콜로 탈지 및 세척한 후 열풍건조 하였다.

부식억제처리 약품의 용제는 Ethyl alcohol로 하여 4종류의 부식억제제(BTA, DAN, MEA, TEA)를 0.3%와 3% 용액으로 제조하였다. 시편을 시료용액에 2시간 감압침침 후에 상압 상태에서 일주일 간 침적하여 부식억제제의 피막이 생성되도록 하였다. 이후 용액에서 꺼낸 시편은 24시

간 동안 자연건조 하였다.

다음 Table 2는 실험 종류와 약품에 따른 시편을 목록으로 정리한 것이다. 시편의 기호는 분극시험(Polarization test), 접촉각(Contact angle), XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)와 약품의 영문 앞글자를 표시했으며, 0.3%는 1번, 3%는 2번으로 표기하였다.

3.3. 분석 방법

3.3.1. 분극시험

분극시험은 부식저항성 측정을 하기 위한 것으로 철 시편을 10×10×1mm 크기로 제작하였다. Figure 6과 같이 납

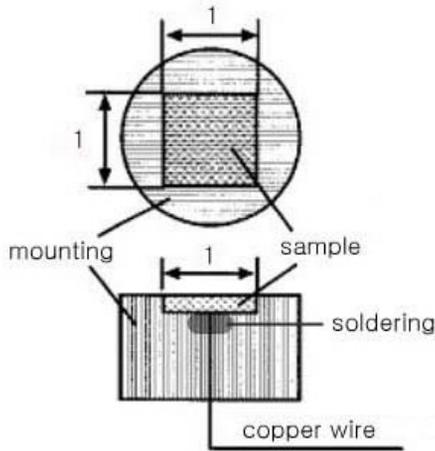


Figure 6. Sample for a Polarization test(unit : cm).

뿔을 하여 구리선 연결을 하였으며 에폭시 수지로 mounting하여 유효 노출 면적을 1.0cm²로 하였다.

분극시험은 정전압 장치 Potentiostat(EG&G Model 273A)로 실험하였으며 표준전극은 SCE(Saturated Calomel Electrode)를, 상대전극은 백금 전극을 사용하였다. 실험용액은 3% NaCl 수용액을 사용하였으며 작업전극의 scan rate는 5.0mV/sec이고, potential range는 -1.0~1.6V로 하였다.

3.3.2. 접촉각

접촉각 실험은 부식억제제 피막의 특성을 알아보기 위해 실시하였으며 시편은 Figure 7에서와 같이 60×30×1mm 크기의 철판으로 하였다. 접촉각 측정은 FTA 200을 사용하였고 5회 측정하여 평균값을 내었다. 마이크로미터 주사기로 일정량의 액체 방울을 떨어뜨린 후 액체 방울과 고체 표면이 만났을 때의 화상을 CCD 카메라를 이용하여 촬영하였다.

3.3.3. XPS

XPS 실험은 부식억제제 피막의 화학 결합 상태를 알아보기 위하여 실시하였으며, 시편은 Figure 8과 같이 10×10×1mm 크기로 하였다.

XPS 기기는 KRATOS사에서 제작한 것으로 AXIS-HSi model이다. X-ray는 Mg-Kα(1253.6 eV) 파장을 이용하였으며 pass 에너지는 20eV, Power는 150W 이다. Wide scan에서 energy range를 0~1200eV로 해서 표면에 존재하는 모든 원소를 1차적으로 조사한 다음 Narrow scan을 하

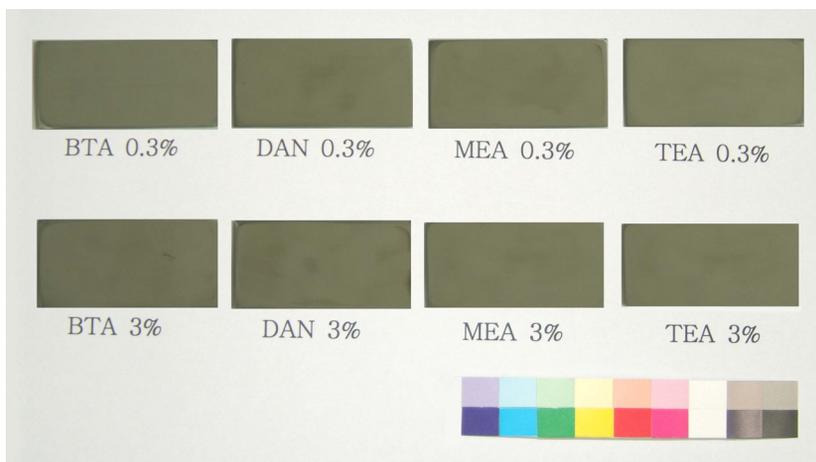


Figure 7. Sample for a Contact angle experiment.

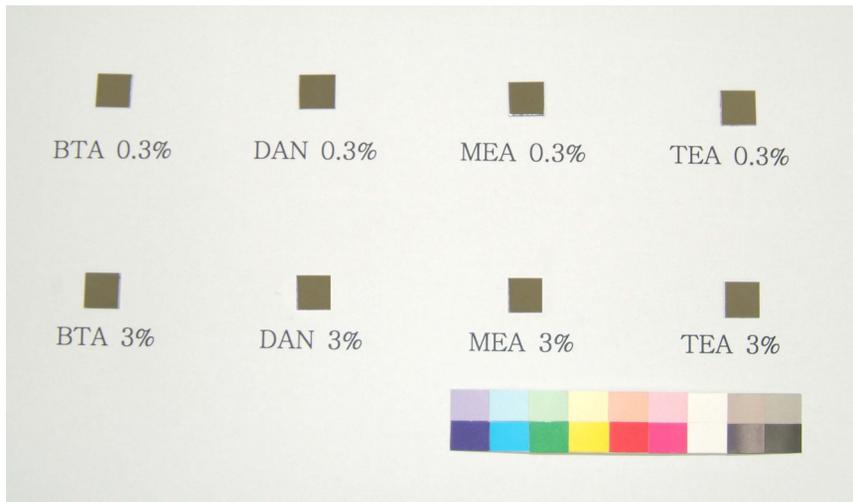


Figure 8. Sample for XPS experiment.

여 각 원소에 대한 정보를 얻었으며 Curve fitting program을 이용하여 화학 결합 상태를 조사하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 분극시험

분극시험에서 측정된 양극분극 곡선과 음극분극 곡선의 교차점의 전극 전위를 부식전위(E_{corr})라고 하는데 이 값이 낮을수록 산화 경향이 커 부식이 빨리 일어나며 부식 전류(I_{corr})는 클수록 전류가 많이 흘러 부식이 많이 일어난다. 따라서 부식전위는 높고 부식전류가 낮을 수록 부식 저항성이 크다고 할 수 있다.

Figure 9는 부식전위와 부식전류의 교차점을 표시한 것으로 부식전위와 부식전류를 종합적으로 비교하여 부식억제제의 부식저항성을 판단하였다. 이 교차점이 좌상단으로 갈수록 부식억제 효과가 뛰어나다. 따라서 대부분의 부식억제제가 0.3%보다 3%의 부식저항성이 높은 것을 알 수 있다. 또한 3% 용액의 A1 그룹이 부식 저항성이 가장 높으며 그 중에서도 DAN과 MEA가 가장 뛰어나다. A2 그룹의 BTA가 부식전위와 부식전류가 높게 나온 것은 Fe-BTA피막이 가장 치밀한 보호막을 형성하여 부식이 늦게 시작되지만 전위가 계속 높아지면 피막이 깨져 부식 속도가 증가되어 부식이 많이 일어나는 것으로 사료된다. 0.3% 용액의 시편이 속한 A3 그룹에서도 마찬가지로 BTA가 부식이 늦게 시작되지만 많이 일어난다.

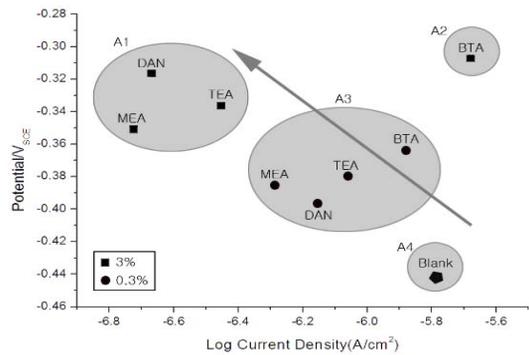


Figure 9. The intersection of corrosion potential and corrosion current display.

Blank sample은 부식억제 처리한 다른 시편들과는 동떨어져 부식이 가장 빨리 시작되며 많이 되는 것을 확연히 알 수 있다.

4.2. 접촉각

에탄올에 용해시킨 0.3%와 3%의 농도로 피막을 입힌 각 부식억제제의 접촉각의 측정 결과는 Figure 10에 그래프로 정리하였다. BTA를 제외한 다른 부식억제제의 피막 표면의 접촉각은 60~80° 사이에 분포하였다.

0.3%에서는 MEA>TEA>DAN>BTA의 순으로 접촉각이 높으며 이 순서로 피막형성이 잘 되었다. 또한 3%에서도 MEA>TEA>BTA>DAN의 순으로 피막 형성이 잘 되

있음을 알 수 있다. MEA와 TEA는 BTA와 DAN에 비해 더욱 뛰어난 소수성 피막이 형성되는 것을 알 수 있었다. 따라서 MEA와 TEA는 야외 금속유물의 부식억제제로 적합할 것으로 보인다.

Figure 10에서 모든 부식억제제가 0.3% 보다 3%의 접촉각이 높은 것을 확연히 알 수 있다. BTA의 경우 0.3%와 3%의 접촉각의 차이가 많이 나는 것과 0.3%의 값이 매우 낮은 것으로 보아 BTA는 농도가 저농도 일때는 효과가 떨어지며 최소한 3% 이상이 되어야 피막형성이 잘 되는 것으로 확인되었다. 접촉각의 결과로만 봤을 때는 MEA는

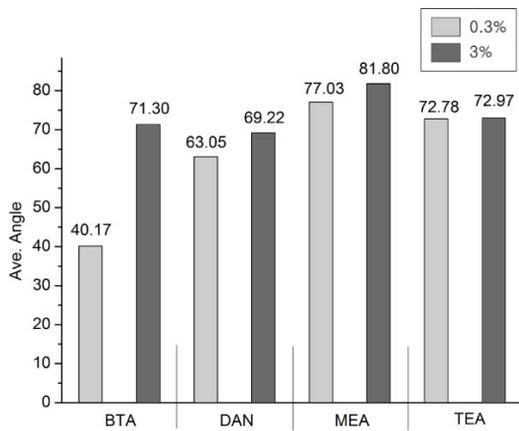


Figure 10. The Contact angle of samples treated with inhibitors.

0.3%와 3% 모두 접촉각의 수치가 높으므로 피막형성이 가장 잘 되는 것으로 보인다. TEA의 경우 0.3%와 3%의 접촉각의 결과는 큰 차이가 없으므로 저농도에서도 피막형성이 잘 되는 것으로 판단된다.

4.3. XPS

시료 표면에 존재하는 모든 원소를 확인하기 위해서 wide scan을 실시하였으며 narrow scan을 하여 각 원소의 화학결합 상태를 살펴보았다. 모든 시료를 wide scan한 결과 주성분은 C, N, O, Fe로 동일하였다. 본 연구에서는 부식억제제의 특성을 나타내는 C1s와 N1s의 peak를 증점적으로 살펴보았다.

Figure 11은 4가지 약품의 0.3%와 3%의 C1s spectrum을 나타낸 것이다. 네 약품에서 모두 0.3% 보다 3%의 탄소의 양이 높게 검출된 것을 알 수 있었으며 표면에 탄소의 양이 많을수록 두터운 피막이 형성되었음을 알 수 있다. BTA와 TEA는 농도에 따른 탄소함량의 차이가 비교적 크며, 이것은 농도가 높을 수록 부식억제제의 피막이 두텁게 형성되는 것을 의미한다. 반면에 DAN과 MEA는 농도에 따른 탄소함량의 차이가 거의 없어 탄소 함량에서 농도의 영향은 미미한 것으로 보인다.

4가지 약품의 N1s spectrum을 나타낸 것은 Figure 12이다. TEA를 제외한 나머지 세 약품에서는 3%의 질소의 양이 높게 검출되었다. 따라서 표면에 질소의 양이 많을수록

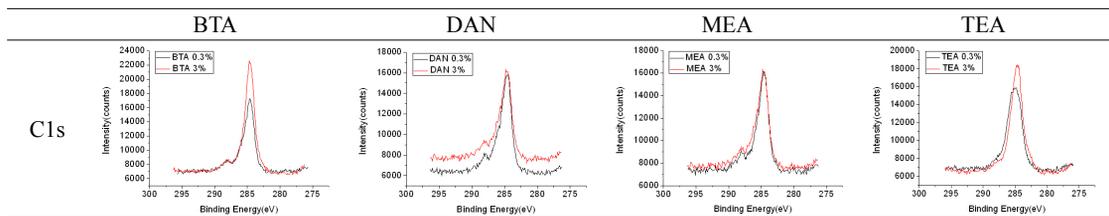


Figure 11. C1s XPS spectrum of sample treated with inhibitor of 0.3% and 3%.

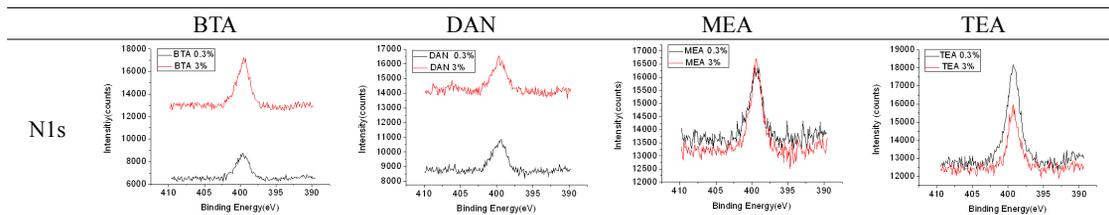


Figure 12. N1s XPS spectrum of sample treated with inhibitor of 0.3% and 3%.

두터운 피막이 형성되었음을 알 수 있다. BTA와 DAN의 농도별 질소의 함량 차이가 많이 나는 것으로 보아 BTA와 DAN은 농도 3% 이상이 되어야 질소함량이 높아져 피막 형성을 하는 것으로 보인다. 또한 MEA와 TEA는 농도에 따른 차이가 크지 않으며 저농도에서도 피막 형성을 잘 하는 것으로 판단된다.

High resolution XPS spectrum에 있어서 curve fitting에 의한 peak 분리 작업을 하였다. Figure 13에서 0.3%와 3%의 탄소 spectrum은 2가지의 결합상태를 가짐을 알 수 있다. C1s의 가장 중심이 되는 1 peak에서 부식성 물질을 차단하는 성분인 C-H 결합(284eV)과 2 peak의 C-N 결합(286eV)으로 분리되었다. 2 peak의 C-N 결합은 질소 spectrum에서 다시 나오는 결합이기 때문에 탄소 spectrum에서는 제외 하였다. C-H 결합에 해당하는 1 peak의 크기에서 0.3%는 BTA>MEA>TEA>DAN의 순이며, 3%는 BTA>TEA>DAN>MEA의 순으로 검출되었다.

1 peak의 크기가 0.3%와 3%에서 BTA가 모두 높게 나

왔는데 이는 BTA의 벤젠고리에 의한 것으로 판단된다. 따라서 BTA의 보호 피막은 염화물과 황화물 같은 유해물질을 차단하는 능력이 뛰어난 것으로 보이며 때문에 분극시험에서도 부식전위가 가장 높게 나온 것으로 사료된다.

Figure 14는 0.3%와 3%의 질소 spectrum이다. N1s peak의 경우 흡착성과 경도를 나타내는 1 peak의 C-N 결합(400~401eV)이 나타났다. C-N 결합을 나타내는 0.3% 1 peak의 검출량은 TEA>MEA>DAN>BTA의 순이다. 0.3%의 농도에서 흡착성과 경도에 있어서 MEA와 TEA가 DAN과 BTA에 비해서 뛰어난 것으로 판단된다. 3%의 1 peak의 검출량은 BTA>DAN>MEA>TEA 순으로 높게 나왔다. MEA와 TEA는 저농도에서 1 peak의 검출량이 더 높거나 차이가 없는 것으로 보아 저농도에서도 피막 효과가 잘 나타나고 있는 것을 알 수 있다. 하지만 BTA와 DAN은 3%의 1 peak의 감도가 더 높은 것으로 보아 농도 3% 이상이 되어야 흡착을 잘하며 경도가 높아져 단단한 피막을 형성할 것으로 판단된다.

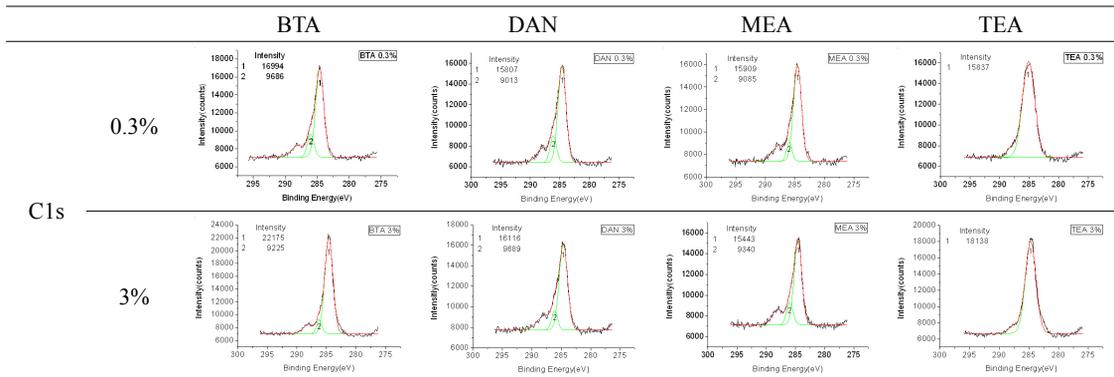


Figure 13. Curve fitting of C1s XPS spectrum of sample treated with inhibitor of 0.3% and 3%.

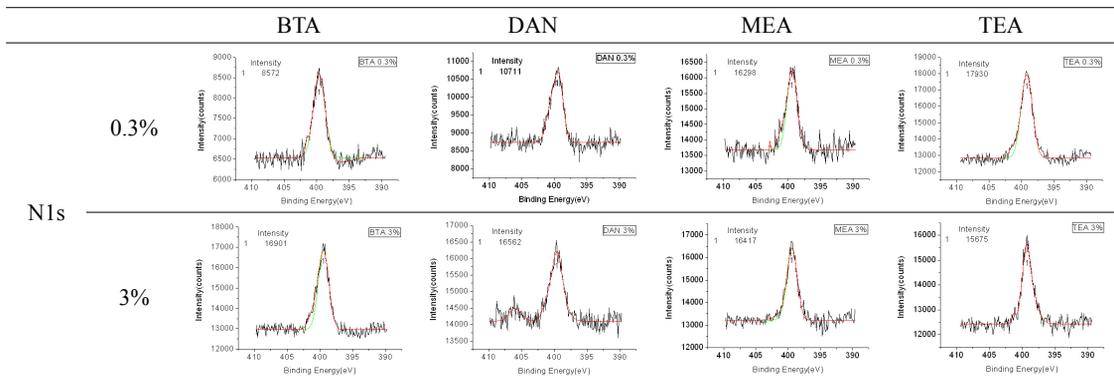


Figure 14. Curve fitting of N1s XPS spectrum of sample treated with inhibitor of 0.3% and 3%.

5. 결 론

현재 철제유물의 안정화처리 시 부식인자 용출 처리에 중점을 두기 때문에 부식억제제 처리를 하지 않는 경우가 많다. 하지만 입계부식이 심각한 주조유물과 크기가 큰 야외유물과 같이 탈염처리 등의 부식인자 용출처리가 불가능한 상황에서는 유물을 부식억제 처리하여 보존성을 높여야 한다. 그러나 철제유물의 부식억제제에 대한 실효성 및 안정성에 관한 연구가 미흡해 적용하지 못하는 경우가 많다. 따라서 본 연구는 철제유물에 사용되었던 기존 부식억제제의 실효성을 검증하고 새로운 부식억제제를 제시하고자 하였고 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

첫째, 분극시험의 경우 부식억제 처리한 모든 시편이 부식억제제의 농도 0.3% 보다 3%가 부식저항성이 높게 나타났다. 분극시험에서 부식전위와 부식전류를 종합한 결과 DAN과 MEA가 부식저항성이 높은 것으로 판단된다.

둘째, 접촉각 실험 결과 부식억제제의 농도 0.3% 보다 3%의 시편에서 접촉각이 높게 나와 농도가 높을수록 소수성을 띠는 피막 형성이 잘 되어 부식억제 효과가 좋아질 것으로 판단된다. 또한 MEA가 가장 우수한 것을 알 수 있었다. BTA의 경우는 농도 3% 이상이 되어야 피막 형성이 잘 되며, TEA는 농도에 따른 접촉각이 큰 차이가 없어 0.3%의 저농도에서도 피막형성을 잘 하는 것을 알 수 있다. 따라서 MEA와 TEA는 야외 철제유물의 부식억제제로 적합할 것으로 판단된다.

셋째, XPS 실험 결과 BTA와 DAN은 0.3%보다 3%의 C1s, N1s peak의 함량이 높게 나와 농도가 높을수록 피막 형성이 잘 되며, MEA와 TEA는 농도가 높더라도 함량이 적어지는 경우가 있어 농도차에 따른 효과는 적은 것으로 보인다. C1s spectrum에서 C-H 결합을 나타내는 1 peak에서 0.3%와 3% 모두 BTA가 가장 높게 나와 이는 벤젠고리의 영향 때문인 것으로 보인다. N1s spectrum에서 BTA와 DAN은 3%가 되어야 질소 함량이 높아져 흡착성과 경도가 높아지는 것으로 보이며, MEA와 TEA는 농도별 차이가 없어 0.3%의 저농도에서도 우수한 효과를 보이는 것으로 판단된다.

넷째, 분극시험과 XPS 실험을 종합한 결과 BTA는 부식성 차단 물질의 함량이 높아 구리합금의 부식억제제 뿐만 아니라 철제유물에도 부식억제제로서 적용이 가능할 것으로 사료된다. 분극시험과 접촉각 실험을 종합한 결과 MEA가 가장 우수하였다. MEA는 소수성인 피막을 가져

야외 철제유물의 부식억제제로 적합하며 알칼리를 띄어 환원 분위기를 조성하여 부식을 방지할 것으로 보인다.

본 연구에서는 철제유물에서 부식억제 처리의 실효성과 필요성을 제시하였다. 모든 실험을 종합하였을 때 실내에 위치한 철제유물은 BTA가 적합하며 실외에 위치한 철제유물은 MEA를 적합한 부식억제제로 제시할 수 있다. 하지만 MEA와 TEA는 외관이 액상으로 유물에 부식억제제로 적용 시 건조가 잘 되는지, 강화코팅제 처리 시 방해작용은 없는지에 관한 연구가 필요하다. 마지막으로 철제유물의 부식억제제와 코팅강화제가 결합했을 때의 효과와 부식억제제의 농도와 침적시간은 좀 더 다양한 조건으로 실험한 연구가 추가적으로 수행되어야 할 것으로 사료된다.

본 실험은 제한된 조건에서 단편적으로 진행되어 제시된 실험결과만으로 유물에 직접 적용될 수 있다고 확언하기에는 미흡한 부분이 존재한다. 또한 부식억제제를 부식된 유물에 적용했을 때 어느 정도의 효과가 있을지는 미지수이다. 그러나 현재 철제유물에 적용하는 부식인자 용출처리 만으로는 처리 완료 후에도 재부식이 진행되는 등 탈염의 효능에 문제점이 지적되고 있다. 재부식이 발생하는 이유는 강화처리, 온습도, 밀폐 여부 등의 주변환경과 같은 여러 가지가 있지만 weeping에서 염화이온이 높게 측정되는 것으로 보아 탈염 과정에서 염화이온의 제거가 제대로 이루어지지 않은 것으로 추정할 수 있다. 따라서 본 연구의 목적은 재부식이 발생할 가능성이 있는 유물과 탈염처리할 여건이 안되는 유물의 경우 부식억제 처리를 하여 재부식을 방지하고자 하는데 있다. 이번 연구에서 부족한 부분은 보다 과학적이고 체계적인 연구를 통해 계속적으로 보완하고 지속할 것이다.

REFERENCES

- Bae, G.W., Park Y. K. and Chung K.Y., 2013, Corrosion Behavior and Conservation Effect for Bronze Using B.T.A., The 38th Conservation Science for Cultural Heritage. (in Korean)
- Cho, K.H., 1998, Corrosion Inhibition Study on Cu by Volatile Phase Inhibitor(BTA), The Korean Institute of Surface Engineering, Autumn Conference Journal, 70. (in Korean)
- David Burgess., 1990, Chemical science and conservation,

- MACMILLAN, 52-54.
- H. Brinch Madsen., 1985, Benzotriazole: a perspective, Corrosion Inhibitors in Conservation, The United Kingdom Institute for Conservation of Historic and Artistic Works of Art, No.4, 19.
- Joo, S.B., Lee, H.S. and Jeong H.D., 2008, Analysis of Cu CMP according to the Variation of Corrosion Inhibitor Concentration, KSMPE Spring Conference Journal, 123. (in Korean with English abstract)
- Jung, B.G., 2002, A study on Schiff Base as Corrosion Inhibitors for Copper by AC Impedance Spectroscopy, Master's Thesis in Mokpo University, 10-11. (in Korean with English abstract)
- Jung, H.S., Kang, M.G. and Park, H.H., 2002, Materials Research using XPS, Ceramist Vol.5, No.3, Korean Ceramic Societies, 66. (in Korean)
- Kang, C.G. and Kim, Y.H., 2005, Study on Corrosion Inhibitor of Metal artifact, Journal of Leeum, Samsung Museum of Art, 1, 149. (in Korean)
- Kim B.H., 2012, An Effect of Corrosion Inhibitors On Iron Artifacts, Graduation School of Culture and Arts, Myongji University. (in Korean with English abstract)
- Kim, Y.M., 1992, Surface analysis using ESCA(XPS), Journal of the Korean Society of Analytical Sciences Vol.5, No.2, 67. (in Korean)
- Lee, U.H., 1999, Principles of corrosion and inhibitor, Donghwa techniques, 622-623, 628. (in Korean)
- Lee, H.L., 2004, Metal Corrosion Engineering, Yunkyung moonhyasa, 65. (in Korean)
- Linda G. Scheffler., 1985, Vapour phase inhibitors, Corrosion Inhibitors in Conservation, The United Kingdom Institute for Conservation of Historic and Artistic Works of Art, No.4, 36.
- Lim, W.J., 2006, Corrosion and inhibitor of Mechanical Materials, Hyungseul Publish, 139. (in Korean)
- Shon, T.W., Kim, H.B., Min, B.C. and Kwon, D.H., 1991, A study on the effect of adsorption characteristics by substituted group of amine alcohols as corrosion inhibitors for carbon steel, Journal of Science and Technology Studies, Vol.1, 122. (in Korean)
- Suzane Keene., 1991, Real-time Survival Rates for Treatments of Archaeological Iron, Ancient & Historic METALS, Conservation and Scientific Research, Getty Conservation Institute, 262.
- THREE BOND., 1987, Corrosion Inhibitor Mechanism of Volatile Corrosion Inhibitors, Volatile Corrosion Inhibitor(VCI), Three Bond Technical News Issued Jul. 1, Vol.18, 4.
- Tokyo Chemical Industry(TCI), 2009, Safety Data Sheet.
- Yoon, B.H., Lee, M.K. and Choi, K.H., 2002, Effect of Additives on Paper Aging, Forestry Energy Vol.21, No.2, 32. (in Korean)