

철제유물의 탈염처리 방법 및 부식생성물에 관한 연구

유재은 · 황현성 · 고경신*

국립문화재연구소 보존과학연구실

*중앙대학교 대학원 과학학과

The Study on Desalting Method for Removing Chloride Ions and Corrosion Products of Iron artifacts

Jae Eun Yu, Hyun Sung Hwang and Kyong Shin Koh*

Conservation Science Division, National Research Institute of Cultural Properties of Korea,
1-57 Sejong-no, Chongno-gu, Seoul 110-820, Korea

*Department of Science of Science, Graduate School Chung-Ang University,
221 Huksuk-dong, Dongjak-ku, Seoul 156-756, Korea

1. 서론

일반적으로 장기간에 걸쳐 땅속에 매장되어 있던 금속유물들은 끝없이 부식이 진행해 가는 것은 아니다. 금속의 부식이 어느 정도까지 진행하면 그 표면은 부식생성물로 덮여지게 되며 이때부터 평형상태에 이르게 되어 부식의 진행속도는 점차 느려지게 된다. 하지만 산업개발로 인하여 행해지는 구제 발굴이나 학문적 문제를 규명하기 위해 시행하는 학술발굴 조사에서 출토되는 수많은 철제 유물들은 급작스러운 환경변화에 노출되어 그 평형성을 상실하게 되는데 이러한 철제 유물들은 보존처리나 적절한 보관 조치를 취하지 않으면 원형 손상으로 이어지게 된다. 철제 유물은 유물 내부에 함유된 염소 이온과 금속이 반응하여 부식을 야기시킨다. 따라서 염소 이온을 제거하면 부식의 진행을 최대한 억제할 수가 있는데 이런 방법을 탈염처리라 부르고 있으며 철제유물 보존처리에서 매우 중요한 과정 중에 하나이다. 염소 이온은 철제유물에 있어 반드시 제거해야 하나 부식의 또 다른 원인이 되는 온도·습도와와의 상관관계로 인해 염소 이온 농도를 어느 정도까지 제거해야 하는 기준치를 정하기는 매우 곤란하다.

본 연구에서는 현재 한국에서 더 많이 사용되고 있는 습식방법(수산화나트륨(NaOH), 탄산칼륨(K_2CO_3), 세스키 탄산나트륨 이수화물($Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$: 이하 sodium으로 칭함), 순수 이온수법에 대해 비교·검토하였고, 철제 유물에 형성되어 있는 부식층을 탈염

전과 탈염후를 비교·조사하여 철제 유물의 부식 생성과정과 부식생성물 변화, 그리고 Cl⁻ 이온의 추출량에 대해서도 비교·검토하였다.

2. 재료 및 방법

2-1. 실험 재료

이번 시편들은 1980년부터 1984년에 걸쳐 국립문화재연구소 유적조사연구실에서 발굴한 경기도 양주군 대모산성(Area I)에서 출토된 철제유물 150여점 중 부식정도나 유물크기가 비슷한 18점의 철판과 철촉을 시료로 선정하였다. 또한 고려시대의 거창 둔마리 벽화고분(Area II)에서 출토된 17점의 철제 관정 중 몸체에 목질이 붙어 있지 않은 6점을 시

Table 1. 분석시료 일람표

실험	유물명 (시편번호)	처리용액	처리전 중량(g)	처리후 중량(g)	출토지 (Area)
A실험 ^{a)} (0.1 M) (단조/주조)	단조철탄(A단1)	NaOH	8.0	7.0	I
	단조철탄(A단2)	K ₂ CO ₃	9.5	9.5	
	단조철탄(A단3)	Sodium	4.5	4.0	
	단조철탄(A단4)	1차이온수/Sodium	14.0	13.5	
	주조철탄(A주1)	NaOH	22.0	20.0	
	주조철탄(A주2)	K ₂ CO ₃	36.0	36.0	
	주조철탄(A주3)	Sodium	34.0	33.5	
	주조철탄(A주4)	1차이온수/Sodium	69.0	68.5	
B실험 ^{b)} (0.1 M) (동일시편)	단조철탄(B단1)	NaOH	9.5	8.0	I
	단조철탄(B단2)	K ₂ CO ₃	6.5	6.0	
	단조철탄(B단3)	Sodium	6.0	5.5	
	주조철탄(B주1)	NaOH	9.5	8.0	
	주조철탄(B주2)	K ₂ CO ₃	5.0	5.0	
	주조철탄(B주3)	Sodium	4.5	3.5	
C실험 ^{c)} (0.2 M) (단조/주조)	단조철탄(C단1)	NaOH/Sodium	9.0	7.5	I
	단조철탄(C단2)	K ₂ CO ₃	8.0	8.0	
	단조철탄(C단3)	Sodium	7.5	6.0	
	단조철탄(C단4)	1차이온수/Sodium	6.5	6.0	
	주조철탄(C주1)	NaOH/Sodium	34.0	31.0	
	주조철탄(C주2)	K ₂ CO ₃	28.0	28.0	
	주조철탄(C주3)	Sodium	23.0	21.5	
	주조철탄(C주4)	1차이온수/Sodium	28.0	26.5	

Table 1. 계속

실험	유물명 (시편번호)	처리용액	처리전 중량(g)	처리후 중량(g)	출토지 (Area)
D실험 ^{a)} (0.1/0.2 M) (출토지별, 단조/주조)	단조관정(D단1-1)	NaOH/Sodium (0.1 M)	20.0	18.0	II
	단조관정(D단2-1)	K ₂ CO ₃ (0.1 M)	12.0	12.0	
	단조관정(D단3-1)	Sodium (0.1 M)	10.5	10.0	
	단조관정(D단1-2)	NaOH/Sodium (0.2 M)	5.5	3.5	
	단조관정(D단2-2)	K ₂ CO ₃ (0.2 M)	13.0	13.0	
	단조관정(D단3-2)	Sodium (0.2 M)	8.0	5.0	
D실험 ^{b)} (0.1/0.2 M) (출토지별, 단조/주조)	주조관모(D주1-1)	NaOH/Sodium (0.1 M)	1.0	0.5	III
	주조관모(D주2-1)	K ₂ CO ₃ (0.1 M)	2.0	2.0	
	주조관모(D주3-1)	Sodium (0.1 M)	1.5	0.5	
	주조관모(D주1-2)	NaOH/Sodium (0.2 M)	1.5	0.5	
	주조관모(D주2-2)	K ₂ CO ₃ (0.2 M)	1.5	1.5	
	주조관모(D주3-2)	Sodium (0.2 M)	1.0	0.5	

a) Area I에서 출토된 시편을 철기제작별로 구별하여 0.1 M의 탈염용액 농도로 탈염

b) Area I에서 출토된 동일시편을 철기제작별로 구별하여 0.1 M의 탈염용액 농도로 탈염

c) Area I에서 출토된 시편을 철기제작별로 구별하여 0.2 M의 탈염용액 농도로 탈염

d) Area II, III 지역에서 출토된 시편을 출토지별, 철기제작별, 농도별로 구별하여 탈염

료로 선정하였으며, 끝으로 고려시대의 경기도 파주 서곡리 벽화고분 (Area III)에서 발견된 철제 관모 26편 중 부식 정도가 비슷하고 접합 가능한 6점을 선정하여 실험하였다 (Table 1).

2-2. 분석 방법

2-2-1. 고온고압 탈염처리기(Auto Clave)

금속유물 내부에 잔존해 있는 염소이온을 비롯한 부식인자를 탈산소고온고압 상태에서 제거하는 진공탈염기(Auto Clave, DSM-421K, JAPAN)를 사용하였다. 탈염처리 전 먼저 1차 이온수와 탈염용액을 정량한 후 유물중량의 10배 용액을 제조 후 121 °C, 120 min으로 가열하여 단시간 내에 염소이온을 추출하는 방법을 사용하였다. 단, 알칼리 용액으로 처리한 시편들은 유물내부의 알칼리 용액을 제거하는 탈알칼리처리를 거쳐야 하는데 일반적으로 pH가 7~8 정도의 중성이 되면 완료한다.

2-2-2. 이온 크로마토그래피 분석기(Ion Chromatography)

시료는 진공탈염처리장치 내에서 가온 전·후를 비교하여 측정 하였는데 시료 내부에 포함되어 있는 부식 인자인 염소, 황화물 등의 음이온량(F⁻, Cl⁻, NO₂⁻, Br⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻,

SO₄²⁻)을 정량하였다. 측정 장치는 이온 크로마토그래피 분석(DX-500, DIONEX, USA)장치를 이용하여 Flow 20 ml/min으로 측정하였다.

2-2-3. pH 측정기(pH Meter)

발굴할 때 유물의 대기환경 및 토양성분을 파악하기 위해 탈염 전·후 용액을 pH 측정기(SA-520A, Orion Research, USA)로 측정하였다.

2-2-4. 미소부 X-선 회절 분석기(Micro-Area X-Ray Diffraction System)

철제 유물 표면에 있는 부식생성물의 종류를 조사하기 위해 시료표면의 흙을 제거한 후 시료 표면의 녹만을 측정하였다. 측정기(MXP 18VA, MAC Science, JAPAN)로서 X선회절분석의 Target은 Cu를 사용하여 동정하였다. 일반적으로 정확한 시료분석을 위해서는 각각의 시료를 채취하여 200 mesh 이하로 분쇄하여 측정하여야 하나, 탈염 전·후의 부식생성물을 비교하기 위해서는 시편을 분쇄하지 않은 채 원형의 시료상태로 분석하였다. 일반적으로 시료의 양이 적을 경우 미소부 영역으로 측정해야 하나, 이번 실험은 원형의 시료상태에서 측정해야 하기에 Wide-Angle을 이용하여 Power 30 KV, 100 MA, 4°/min로 측정하였다. 측정 후 분석데이터는 피이크 매칭(peak matching) 프로그램을 이용하여 각 피이크를 동정하였다.

2-2-5. 주사 전자 현미경-에너지 분산형 분광기

철제 유물 내부의 결정구조 및 부식생성물의 변화를 관찰하고 염소 이온의 추출량을 측정하기 위해 시료를 탈염 전·후로 각각 비교·관찰하여 분석하였다.

주사 전자 현미경(JSM-5410)과 에너지 분산형 분광기(OXFORD, LINK ISIS-300)로 분석하였는데, 조건은 가속전압 20 KV, 촬영거리 21 mm로 측정하였다. 일반적으로 에너지 분산형 분광기를 사용하여 시편을 분석할 때에는 시편의 일부를 절단한 뒤 mounting하여 연마한 후 측정하는 것이 정확하나, 탈염 전·후의 음이온 추출량 및 부식 생성물 변화를 관찰하기 위해서 원형의 시편상태로 측정할 수 밖에 없었다.

3. 결과

3-1. A실험

실험 결과 NaOH 용액은 1차 탈염에서만 염화이온이 많이 추출되었고, 2차 탈염부터는 다른 탈염용액에 비해 추출량은 적었다. 또한 다른 음이온들 중에서 특히 PO₄⁻ 이온을 많이 추출 시켰다. 하지만 유물 중량변화에서는 이 용액이 가장 많이 감소하였다(Table 1).

K_2CO_3 용액은 NaOH 용액보다 염화이온을 고르게 추출 시켰으며, 특히 유물 중량에서는 거의 변화가 없었다. 다만 다른 용액에 비해 음이온들의 추출량이 다소 적은 편이었다. Sodium 용액은 다른 탈염 용액에 비해 염화이온 추출량이 가장 많았으며 다른 음이온들을 고르게 추출시켰다. 다만 유물에 중량변화가 약간 있었다. 1차 이온수 용액은 다른 탈염 용액에 비해 염화이온을 가장 적게 추출시켰다. 하지만 pH가 다른 탈염 용액에 비해 낮아 전위차에 의한 유물 파손 및 중량변화는 거의 없었다.

3-2. B실험

본 실험은 A실험의 결과를 확인하기 위해 서로 다른 시편이 아닌 같은 시편만을 가지고 실험하였다. 실험결과 A실험과 동일한 결과를 보였다.

3-3. C실험

본 실험결과 0.1 M의 농도에서 0.2 M로 농도를 증가 시켜 탈염처리를 해 본 결과 염소이온의 추출량은 큰 변화가 없었다. 다만 농도를 증가 시켜 탈염처리를 했을 때 일부 시편에 중량 감소가 있었으며 유물 가장자리에 미세한 균열이 발생하기도 하였다(Table 1).

3-4. D실험

본 실험은 지금까지 실험하던 Area I 지역의 시편과는 다른 Area II과 Area III 지역의 시편을 가지고 출토지, 철기제작, 농도별로 비교 실험을 하였다. 실험결과 염화이온의 추출 정도는 큰 차이를 보이지 않았다. 다만 0.2 M의 농도에서 처리된 유물들이 0.1 M에서 처리된 유물들보다 유물감소량이 매우 컸다(Table1). 염화이온을 제외한 다른 이온들 중에서 Area III 지역에서 출토된 주조관모만이 PO_4^- 이온을 많이 추출되었다.

3-5. 부식 실험

3-5-1. 인위적 부식

본 실험은 철제 유물의 매장 환경에 따른 부식생성물 변화에 대해 살펴보기 위한 것이었다. 시편은 경기도 이천 설봉산성(Area IV)에서 출토된 철제 밀낫과 철술 뚜껑의 부식 파편들과 Area I에서 출토된 철제 도끼의 주조편들을 강제적으로 부식 시켜 보았다.

부식은 각 시편들을 0.5 M의 Na_2SO_4 , NaCl 용액과 수돗물 용액에 4주일간 침적 시켰다. 침적결과 각 부식용액에 침적 시킨 시편들 중 NaCl과 수돗물 용액에 부식 시킨 시편에서는 표면에 붉은 녹인 부식물이 생성되었다. 그러나 Na_2SO_4 용액에 부식 시킨 시편들은 전혀 부식이 진행되지 않은 채 하얀 약품만이 표면에 침적되어 있었다.

이 시편 표면에 생성된 부식물을 XRD 분석을 한 결과 육안 관찰과 마찬가지로 NaCl과 수돗물 용액에서는 인철광이 새로이 동정 되지만, Na₂SO₄ 용액에 침적 시킨 시편에서는 어떠한 부식물도 동정되지 않았다.

3-5-2. 자연적 부식

본 실험은 Area I에서 출토된 시편 중 자연적으로 부식이 생성된 철판 4점을 X선 회절 분석기를 사용하여 탈염처리 전에 동정하였다. 4개의 시편 중 공식이 매우 심한 철판 1점이 있었는데 XRD 분석결과 적금광(β -FeOOH)으로 동정되었다. 나머지 3개의 시편은 전부 침철광(α -FeOOH)이었다. 이들 시편을 탈염 용액인 NaOH, K₂CO₃, Sodium 용액을 각각 0.1 M의 농도로 탈염처리를 끝내고 XRD로 재분석하였다. 그 결과 적금광으로 동정된 공식철판의 부식물은 없어진 채 자철광만이 동정되었으며 나머지 시편들은 침철광이 여전히 동정이 되었다.

3-5-3. SEM-EDS 관찰

이번 실험은 X선회절분석기를 이용하여 각각의 시편들의 부식물을 탈염전과 후로 구별하여 동정한 결과를 주사 전자 현미경을 사용하여 미세 관찰하였다.

3-5-3-1. 인위적 부식물

SEM 관찰 결과 XRD 분석 결과와 마찬가지로 0.5 M의 NaCl과 수돗물 용액에 침적 시켜 생성된 인철광은 0.1 M의 Sodium 용액으로 탈염처리 한 후에도 여전히 잔존하고 있었다.

3-5-3-2. 자연적 부식물

SEM 관찰 결과 XRD 분석결과와 마찬가지로 각 탈염용액 인 0.1 M의 NaCl, K₂CO₃, Sodium 용액으로 탈염처리를 하여도 침철광은 잔존하였다. 다만 적금광으로 동정된 시편은 0.1 M의 sodium 용액으로 탈염처리 한 후에는 적금광이 잔존하지 않았다.

3-5-3-3. 철기제작별 Cl⁻ 이온 추출량

본 실험은 이온 크로마토그래피와 X선 회절 분석기에 의해 얻어진 결과를 근거로 하여 에너지 분산형 분광기를 이용하여 단조와 주조의 철기 제작별로 탈염전·후의 Cl⁻ 이온 추출량을 비교 실험하였다. 실험 결과 단조시편이 주조시편보다 파장의 세기가 훨씬 강하였으며 탈염처리 후에도 Cl⁻ 이온이 전혀 검출되지 않았다.

4. 요약

본 연구에서는 NaOH, K₂CO₃, Sodium, 그리고 1차 이온수 용액의 Cl⁻ 이온 추출량과 부식생성물의 생성순서, 부식물 생성, 그리고 부식물 제거에 관하여 관찰하였으며 이 연구로 아래와 같은 결과를 얻었다.

Cl⁻ 이온 추출량에 대한 실험 결과 NaOH은 탈염 초기에는 Cl⁻ 이온을 잘 추출시켰으나 탈염 횟수가 증가하면서 Cl⁻ 이온의 추출량이 급감하였다, 또한 유물 중량 변화에서도 감소 폭이 가장 심하였다. K₂CO₃은 NaOH나 1차이온수 용액과 비교해 보면 이 방법은 탈염처리 동안 Cl⁻ 이온을 꾸준히 추출시켜 주었으며 다른 탈염용액에 비해 유물 중량변화가 거의 관찰되지 않았다. Sodium 용액은 K₂CO₃ 용액과 마찬가지로 탈염처리 동안 Cl⁻ 이온을 꾸준히 추출시켰으며 다른 탈염 용액에 비해 Cl⁻ 이온 추출량이 가장 많았다. 하지만 이 용액은 약품 내에 불순물인 Cl⁻ 이온을 3~5 ppm을 가지고 있어 보존처리자가 탈염처리를 할 때 좀 더 신중하게 생각해야 할 것 같다. 1차 이온수 용액은 부식인자인 Cl⁻ 이온을 완전하게 제거해주지는 못하였지만, pH가 7.5~7.9로 다른 탈염 용액에 비해서 전위차가 낮으며, 별도로 탈알칼리 처리를 하지 않아도 되기 때문에 유물손상은 극소화할 수가 있다. 따라서 이 용액은 부식이 매우 심한 철제 유물이나 균열이 많은 주조 철판과 같은 유물을 처리할 때 적절한 용액이다.

부식생성물 관찰에서는 출토 철기 유물에 생성된 부식물은 주로 인철광(γ -FeOOH), 침철광(α -FeOOH), 적금광(β -FeOOH), 그리고 자철광(Fe₃O₄)이다. 인위적 부식에서는 전부 인철광의 부식물이 생성되었고 자연적 부식에서는 모두 침철광의 부식물이 생성되었다. 특히 철제 표면에 자연적으로 생성된 공식 녹을 XRD 분석한 결과 적금광으로 동정 되었다. 이런 모든 시편들을 각 탈염방법에 따라 탈염처리한 후 XRD와 SEM-EDS로 분석한 결과 인철광과 침철광은 어떠한 변화도 보이지 않았고, 다만 적금광으로 동정된 시편만이 잔존하지 않았다.

철기 제작별 Cl⁻ 이온 추출량과 탈염효과에 대한 비교 실험은 이온 크로마토그래피 분석 결과와 마찬가지로 단조 철제유물이 주조 철제보다 Cl⁻ 이온을 많이 가지고 있었으며, 탈염 처리 후에는 Cl⁻ 이온은 전혀 발견되지 않았다.

이상의 결과 K₂CO₃와 Sodium 용액은 탈염처리에서 가장 적합한 탈염처리 용액으로 알 수가 있었으며 특히 어떠한 탈염 용액으로 유물을 처리한다 해도 철제유물에 생성된 부식물은 제거되지 않는다는 것을 알게 되었다. 따라서 보존처리자는 유물 표면의 부식 상태만을 보고 처리하기 보다는 철기제작별로 고려하여 처리하는 것이 필요하다. 또한 금속에 부식을 야기시키는 Cl⁻ 이온과 부식물을 완전하게 제거하여 탈염처리를 하는 것이 유물 부식을 최

대한 자연시킬 수 있는 것이라 생각된다.

참고문헌

- 강대일, T. Koezuka, T. Matsui, 1995, '고대 철기 유물의 부식 생성물에 관한 연구', "보존과학연구" 16집, 국립문화재연구소.
- 강대일·문환석·김병근. 1991, '철제유물 탈염처리의 영향인자와 비교실험', "보존과학 연구" 12집, 국립문화재연구소.
- 김성범·정광용, 2000, "문화재 보존과학개설", 서경문화사.
- 문환석·황진주·정영동, 1996, '출토 철제 유물의 탈염처리 방법 고찰', "보존과학연구" 17집, 국립문화재연구소.
- 윤병하·김대용, 1989, "금속의 부식과 방식 개론", 형설출판사.
- 이상수, 1999, '매장문화재에 대한 보존과학의 역할', "박물관 보존과학", 국립중앙박물관.
- 임우조·양학회·인현만·이진열, 1998, "부식과 방식", 원창출판사.
- 최병학, 1997, "금속손상진단", 진영사.
- Bengough, G. D., and Wormwell, F. J., 1932, "Iron and Steel" 125-205.
- Eriksen, E., and Thegel, S., 1966, 'Conservation of Iron Recovered from the Sea', "Tojhusmu-seets Skrifter".
- J. Lehmann., and E. M. Nosek., 1978, 'Conservation of Iron objects Found in Salty Environments', "Historical Monuments Documentation Center, Worsaw".
- North, N. A., and C. Pearson., 1975, 'Investigations methods for Conserving Iron Relics Recovered from the sea', "IIC Stockholm Congress".
- North, N. A., 1982, 'Corrosion Products on Marine Iron', "Studies in Conservation" 27.
- Oddy, W. A., and Hughes, N. J., 1970, 'The Antiquities by the use of Sodium Sesquicarbonate', "Studies in Conservation" 15.
- Pourbaix, M., 1966, 'Atlas of Electrochemical Equilibrium in Aqueous Solutions, "Pergamon Press".
- Zhang, S. H., and Lyon, S. B., 1994, "Corrosion science" 36.
- T. Matsui, 2000, "출토 철제문화재의 부식과 보존에 관한 재료과학적 연구", 박사학위논문.
- M. Sawada, 1984, '수중유물의 보존에 관한 연구 III.알카리용액에 의한 철기탈염처리법의 검토', "고문화재의 자연과학적 연구"