

회화에 사용되는 납 화합물 안료의 변색(II)

황인숙

(주)인스나인

Discoloration of Lead Containing Pigments in Paintings(II)

In-sook Hwang

INSNNE LTD

Abstract

The color change of lead-containing pigments is one of the most serious diseases in watercolor, oil paintings and wall paintings. These pigments have a tendency to darken or brighten. It was proved that oxidation of lead containing pigments in the formation of brown-colored lead dioxide is a photochemical reaction under high humidity conditions.

Therefore, we carried out some analogic experiments on the color change of three typical lead containing pigments ; Pb_3O_4 , PbO and $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ at the conditions of illuminations under the high humidity (85% R. H.).

The reason for the chemical reactions are discussed and the results of these experiments are shown in some spectrograms, micrographs and X-ray micro-diffraction patterns.

Important conclusions were drawn in our research. Due to the formation of brown PbO_2 , red lead (Pb_3O_4) and massicot (PbO) turned brown or dark when they were illuminated light under high humidity. We noticed that the brightening of red lead occurred due to admixture with chalk or lead white in egg yolk or linseed oil medium on exposure to light. Lead white used in oil paintings turned yellowish on dark.

선행 연구에서는 회화에 널리 사용되는 납 화합물 안료로서 연단 (Pb_3O_4), 연백 ($2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$), 일산화납 (PbO) 등이 회화 또는 벽화에 채색시 변색 메카리즘에 관한 구체적인 관계규명을 위하여 각 회화 즉 동양화, 템페라 화, 유화, 프레스코화에 적합한 매디움을 사용하여 백색 밀칠층을 제작한 다음 안료를 도포한 시료를 작성하여 고습도하에서 광조사에 따른 열화촉진 실험을 통하여 변색의 여부와 정도를 분석하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 광조사한 시료와 미조사 시료를 비교해 볼 때 광조사한 시료의 변색이 현저했다.
- 2) 자외선의 유무에 따른 변색의 정도는 변색의 차이를 관찰할수 없었다.
- 3) 고습도하에서 광조사 열화처리한 연단과 일산화납 (PbO)은 산화하여 이산화납 (PbO_2)이 생성되어 흑변하였다.
- 4) 연단은 단독으로는 명색화를 관찰할 수 없었으나 호분 또는 연백과 혼합한 시료에서는 광조사 처리로 인하여 명색화 하였다. 특히 템페라 유화매디움을 사용했을 때 더욱 현저했다.
- 5) 연백은 알카리성 매디움을 사용하여 도포 했을 때 곧 흑변하는 예가 있는데 변색부에서 흑색 침상결정을 관찰했으며, X선 회절 분석결과 일산화납 (PbO)이 확인되었다.
- 6) 건성유인 아마인유의 조성성분중의 지방산을 GC-MS를 이용하여 분석한 결과 광 조사한 시료의 산화속도가 빠르며 탄소간의 결합이 끊어지는 분해 반응속도도 빨랐다.

본 연구는 선행연구를 토대로 각 회화기법에 따른 매디움의 종류나 보조성분 등이 납화합물 안료의 변색에 요인인지를 확인 하고자 실험하였다.

매디움에 대한 변인으로서 매디움의 pH, 매디움 건조시 화학변화, 매디움 주변의 빛과 습도의 변화를 안료 변색요인으로 가정하고, 보조제로 사용되는 사이징제, 건조촉진제의 성분등을 변인으로 정하여 실험 하였다.

실험결과를 분석하기 위하여 색변화도의 관찰, 현미경관찰, X-ray 회절분석, 동정분석, GC-MS에 의한 건성유의 지방산 분석을 하였다.

분석결과는 Table 1과 같다.

Table 1 X-ray micro diffraction data for the discolored samples.

Pigment	Sample No.	Initial Substance		Discolored Substance	
		Color	Compound	Color	Compound
Red Lead	R-N	Red	Pb_3O_4 (8-19)	Brown Red	PbO_2 (11-549)
	R-T				$3PbCO_3(OH)_2$ (13-131)
	R-T				$PbO \cdot 33H_2O$ (21-474)*
	R-O				$3PbCO_3(OH)_2$ (13-131)
Lead White	W-F	White	$2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$ (13-131)	Gray** Red-brown Pale-yellow	PbO (5-570)**
	W-T				$3PbO \cdot H_2O$ (22-1134)
Massicot	Y-T	Yellow	PbO (5-570)	Pale-yellow Dark-green Pale-yellow	$5PbCO_3(OH)_2 H_2O$ (9-356)*
	Y-O				PbO_2 (11-549)
	Y-O				$10PbCO_3(OH)_2 O$ (19-680)*

Number in () is the number of Joint Committee on Powder Diffraction Standard Card.

* Indicate discolored sample on dark condition after the accelerated aging.

** Indicate discolored sample before the accelerated aging.