

철기문화재 접합·복원재료의 내후성에 대한 연구

남병직·안병찬·이상진

경주대학교 문화재학과

Weatherability of the Joining and Restoring Materials for Iron Cultural Assets

Byong-Jik Nam, Byong-Chan Ahn, Sang-Jin Lee

Dept. of Cultural Heritage, Gyungju University

1. 서론

문화재수복을 위해 다양한 고분자계 합성수지들이 보존처리현장에서 사용되고 있지만 이러한 고분자재료들의 안정성에 대한 자료는 아직 미흡한 실정이다. 본 연구에서는 철기문화재 접합복원에 일반적으로 사용되는 에폭시수지 5종(Araldite-rapid, AW106, Devcon, CDK, SV427)을 대상 시료로 충전제(microballoon)를 혼합한 후, 각각 UV조건, 온도조건, 내수조건 그리고 산-염기조건에서의 내후성실험을 실시하였다. 0-48-96-192-288시간 노출 이후, 색차계를 사용하여 색도변화율을 측정하였고, 전자현미경을 이용하여 표면의 미세구조를 관찰하였다. 산-염기조건에서는 노출 전과 후의 수분에 대한 에폭시표면의 평형접촉각과 수분흡수율을 측정하였다.

2. 재료 및 방법

2-1. 재료

에폭시수지 5종(Araldite-rapid, AW106, Devcon, CDK, SV427)을 주제와 경화제, 그리고 첨가물을 혼합한 상태로 상온에서(25℃) 테프론 재질의 경화틀에 부어 시험시편을 제작하였다. UV조건 시험시편은 가로6cm×세로3cm×두께1cm의 크기로 제작하였고, 1/2지점을 표시하고 한쪽을 검은색 테잎으로 막아서 자외선에 노출되는 면과 노출이 차단된 면으로 구분을 지었다. 온도에 따른 수축-팽창 거동을 조사하기 위한 열분석(TMA) 시험시편은 가로0.5cm×세로0.5cm×두께0.5cm로, 내수 및 산-염기조건 시험시편은 가로2.5cm×세로2.5cm×두께1cm의 크기로 각각 제작하였다.

2-2. 방법

UV가 에폭시수지에 미치는 영향을 알아보기 위해 KS M ISO 4892(플라스틱-실험실 광원에 의한 폭로시험방법)에 준한 방법으로 노화촉진실험을 행하였고, 기기는 고려자외선(주) UV시험기 miki-01을 사용하였다. 기기의 순간발광강도는 320~380nm의 파장범위에서 44mW/cm²이며, 365nm에서 발광범위가 가장 큰 피크를 보이는 UV-A 365 lamp를 장착하였다. 시험기내부는 10초에 적산조도가 239mJ/cm²로 측정되었고, 총 UV 조사시간은 288시간으로 하였다. 또한, 실험실 광원폭로와 실제 옥외폭로 사이의 상관성 비교를 위해 동일한 시험시편을 288시간동안 옥외와 실내에 노출시켰다.

내수조건에서는 KS M ISO 62(플라스틱-흡수성의 측정)에 규정된 방법으로 아래의 식을 이용하여 수분흡수율(c)을 계산하였다.

$$c = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100 \quad m_1 : \text{침지 전 건조 질량(mg)}, m_2 : \text{침지 후 질량(mg)}$$

산-염기조건의 실험에서는 0-48-96-144시간동안 시험시편을 침지 후, 시험액에서 꺼내어 색차와 수분흡수율, 그리고 질량변화를 측정하였다. 실험온도는 상온(25℃)으로 하였으며, pH산도는 옥외노출 시 산성비의 영향과 관련하여 산 조건에서는 pH2와 pH4를, 염기조건에서는 금속유물의 안정화처리과정 중 부식인자용출법(탈염처리)과의 관련성으로 pH10(S.S.C 0.1M)과 pH12(NaOH 0.1M)를 설정하였다.

산염기의 접촉방식으로는 주기적으로 분무하는 방식, 침수와 건조를 반복하는 방식, 그리고 완전 침수하는 방식이 있다. 그 중 시료의 내부까지 용액이 충분히 침투하도록 하기위해 완전침수 방식을 선택하였다.

색도변화율은 색차계(Minolta CR-300)로 측정하고, KS A 0063(색차표시방법)에 따라 L*a*b*표색계의 색차(ΔE^*_{ab})로 표시하였다. 색차는 L,a,b값을 이용하여 다음 식에 따라 계산하였다.

$$\Delta E^*_{ab} = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

L(lightness:명도), a(red index), b(yellow index)

UV조건에서 288시간동안 노출시킨 시험편과 산-염기조건(pH2,4,10,12)에서 144시간동안 침지시킨 시험편을 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 표면미세구조를 관찰하였으며, 노출조건에 따른 고분자재료의 표면손상을 확인하기 위하여 표면장력 측정장치(Phoenix 300,(주)에스이오, Korea)를 이용하여 수분에 대한 시료 표면의 평형접촉각을 측정하였다. 또한, 열·기계적 특성분석기(ThermoMechanical Analyzer, TMA 2940, TA Instrument, U.S.)를 이용하여 온도에 따른 수축/팽창 거동을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 색도변화율

Epoxy수지 5종을 UV시험기에서 288시간동안 노출시킨 후, 색도변화율을 측정된 결과 Devcon, CDK, Araldite-rapid의 경우 자외선의 영향으로 인해 현저한 색도변화를 보여주었다. 색도변화율의 정도는 Devcon(21.04) > CDK(18) > Araldite-rapid(15.27) > AW106(10.56) > SV427(7.92)의 순으로 나타났으며, microballoon 을 첨가했을 경우 색차는 감소하였다. 특히, Devcon의 경우에는 microballoon 첨가 시 색차가 21.04에서 8.47로 크게 줄어드는 것을 확인할 수 있다.(그림1)

옥외노출에서는 Araldite-rapid와 Devcon의 색차가 두드러졌고, 색도변화율의 정도는 Araldite-rapid(10.4) > Devcon(7.61) > SV427(6.75) > AW106(4.91) > CDK (3.41)의 순이었다.(그림2) 그리고, 실내노출에서는 모든 시험편의 색차 값이 3미만으로 그 변화는 아주 미약하였다.(그림3)

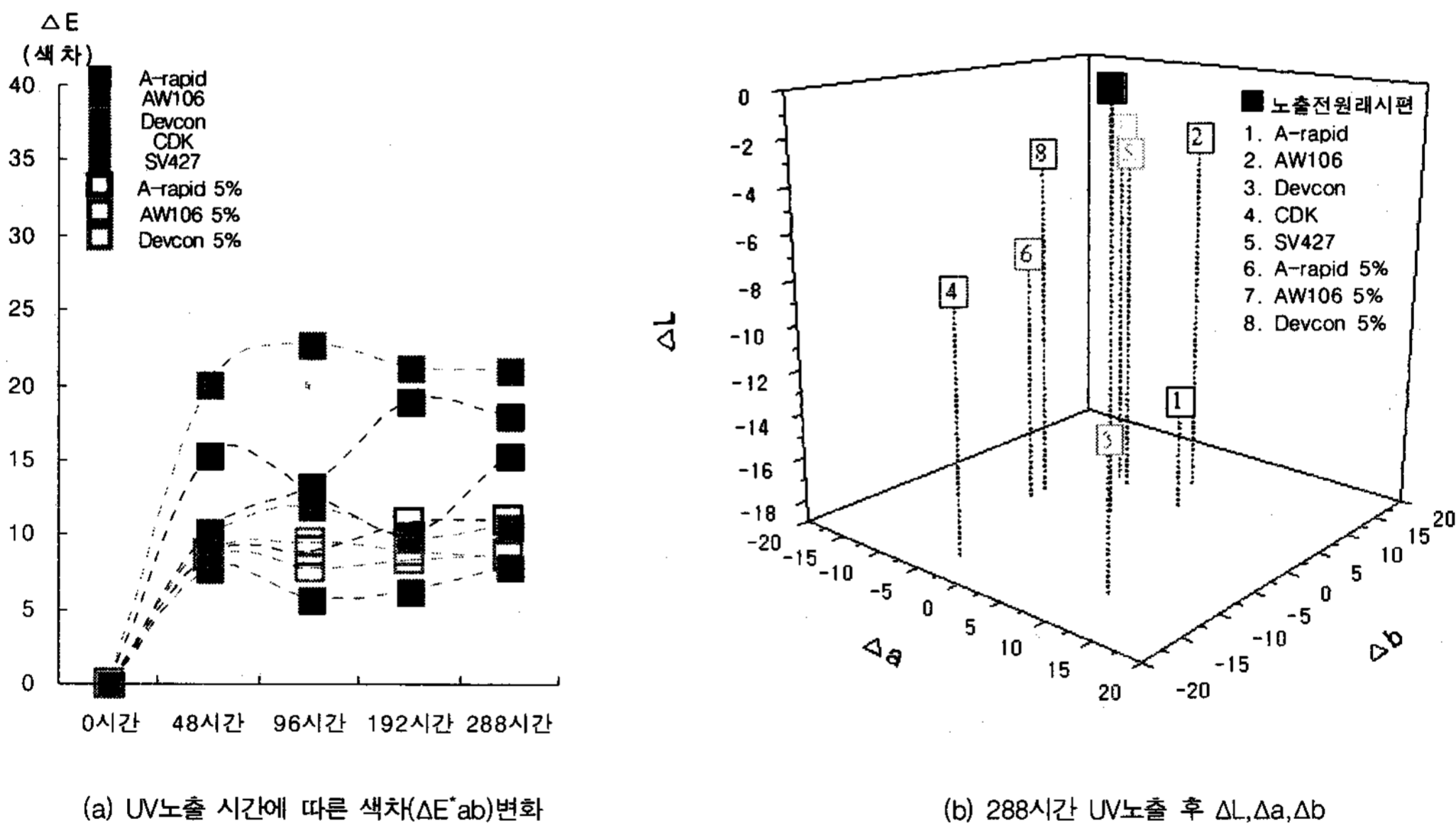
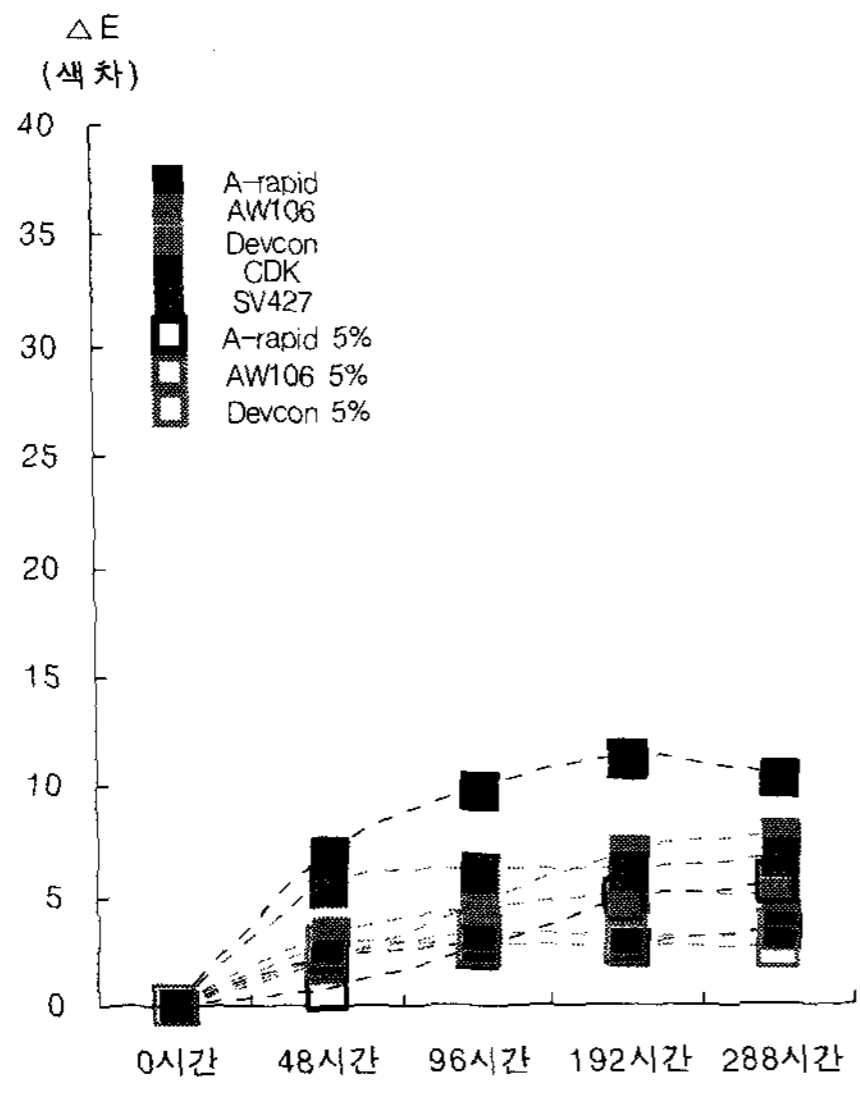
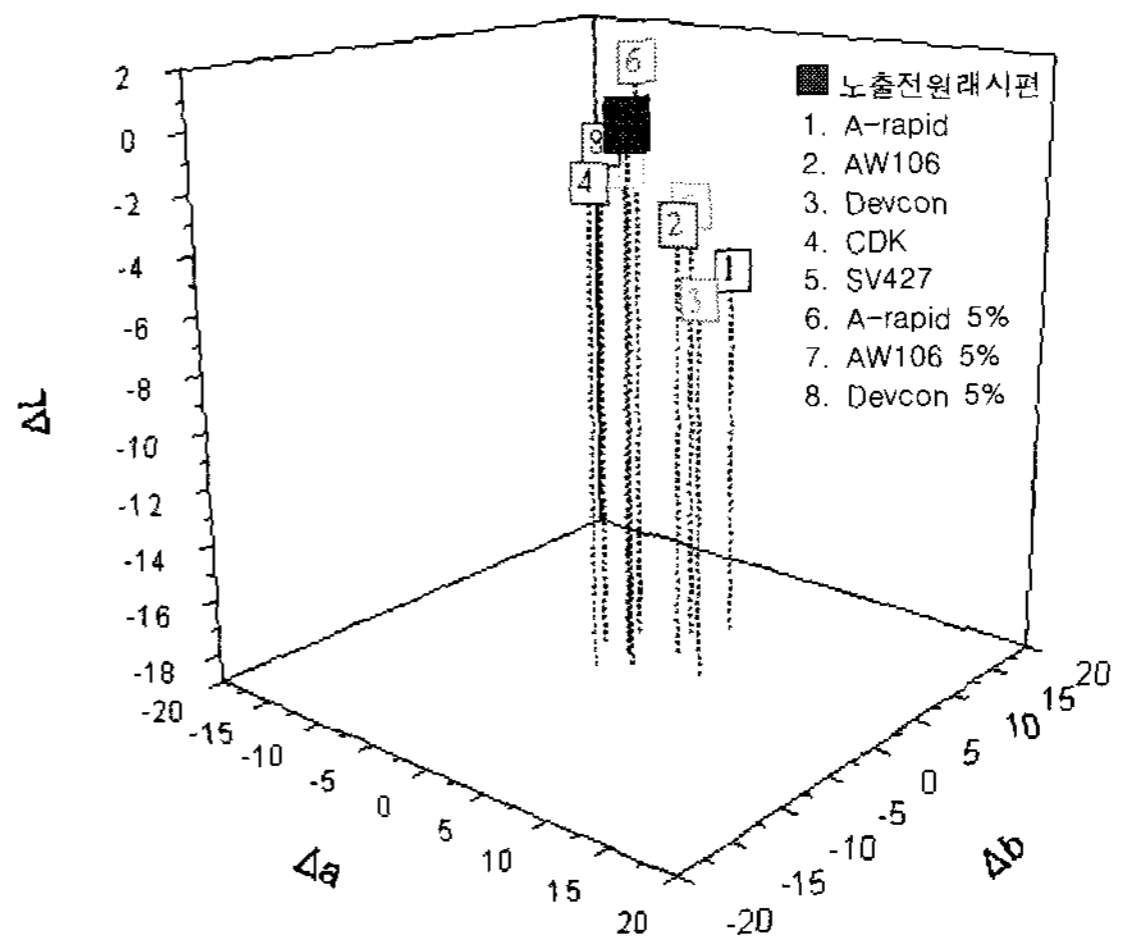


그림1. UV조건 (UV노출) 시험시편의 색도분석결과
(5%는 microballoon 5% 첨가)

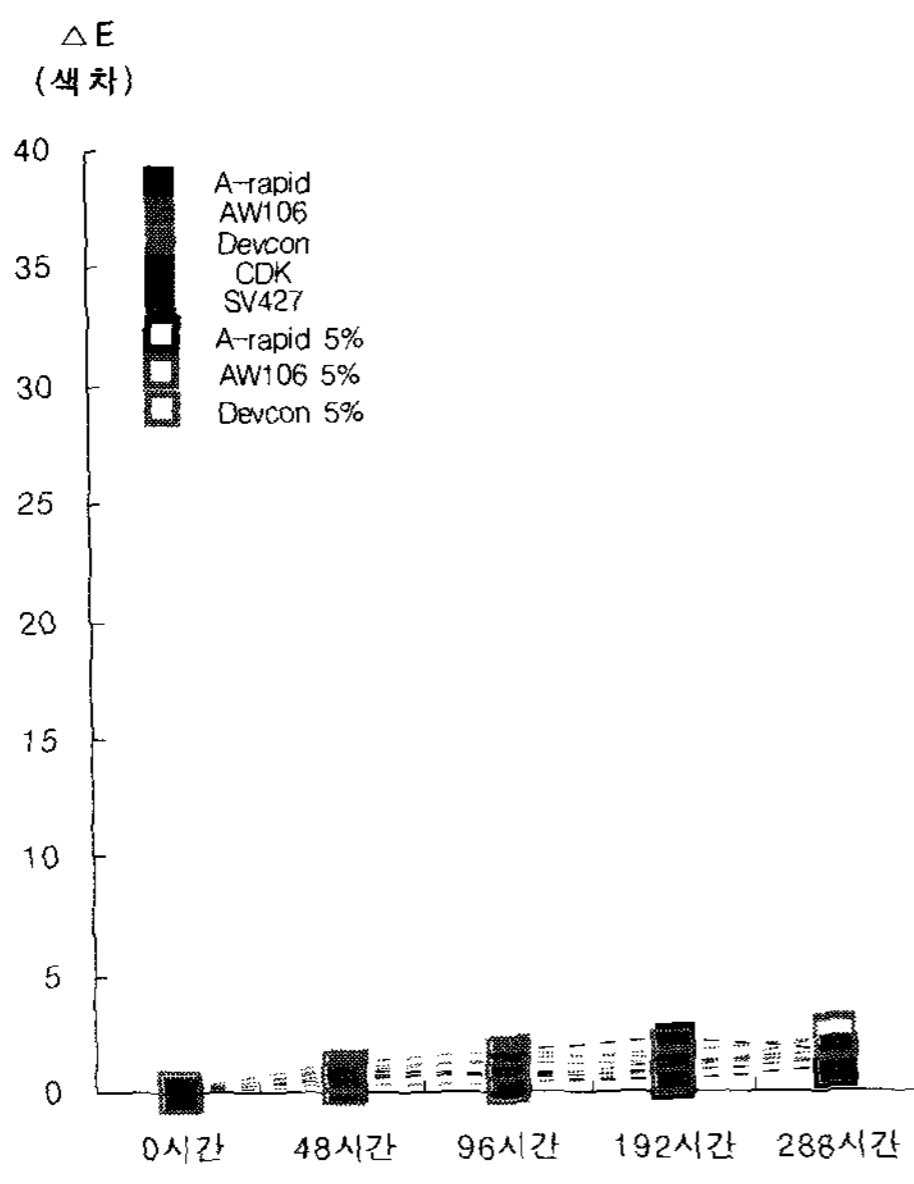


(a) 옥외노출 시간에 따른 색차(ΔE*ab)변화

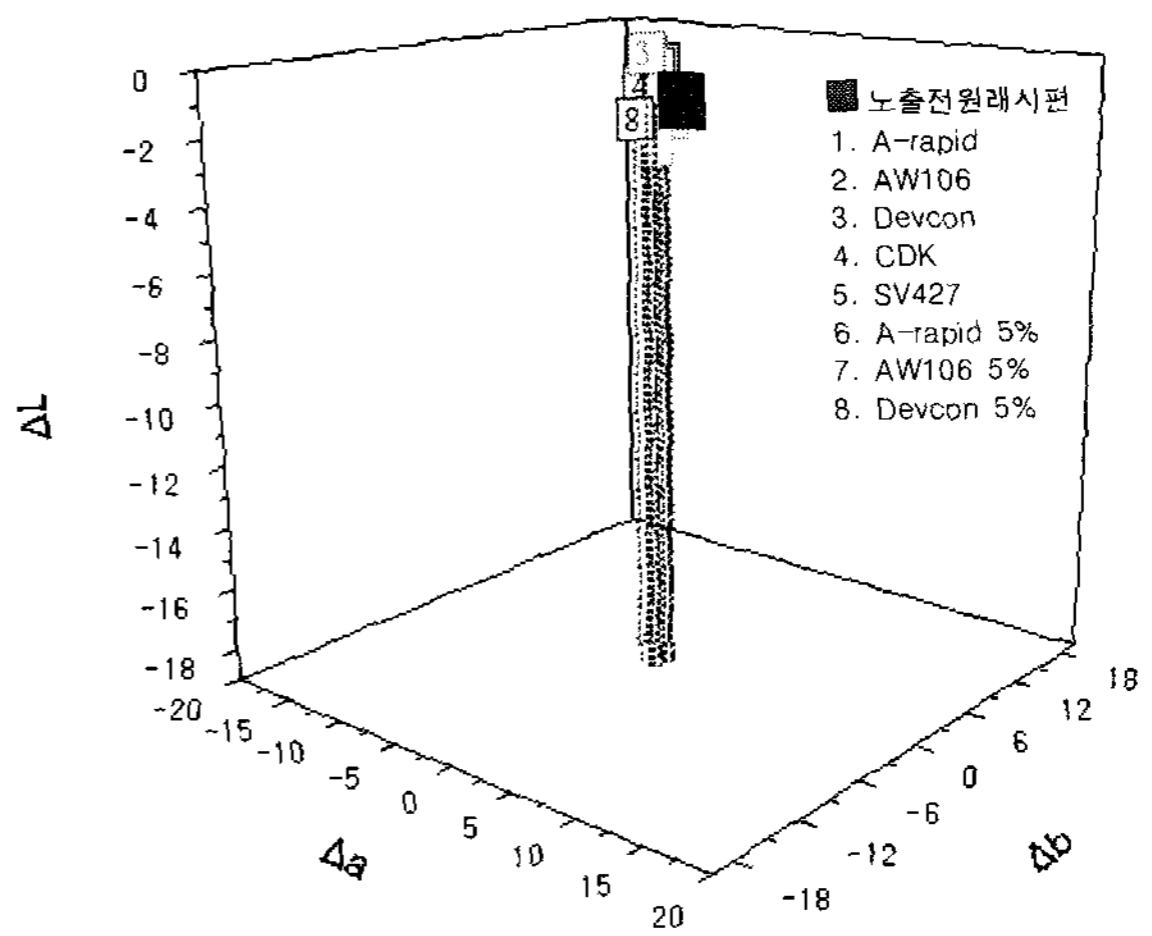


(b) 288시간 옥외노출 후 ΔL, Δa, Δb

그림2. UV조건 (옥외노출) 시험시편의 색도분석결과



(a) 실내노출 시간에 따른 색차(ΔE*ab)변화



(b) 288시간 실내노출 후 ΔL, Δa, Δb

그림3. UV조건 (실내노출) 시험시편의 색도분석결과

3-2. 온도에 따른 수축/팽창 특성(TMA)

보존처리를 완료한 유물의 경우 항온·항습이 유지되는 수장고에 보관하는 경우를 제외하고는 항상 온도와 습도 변화에 노출되어 있으므로 접착복원에 사용한 고분자 수지의 온도변화에 따른 팽창과 수축이 야기될 수 있다. 이에 대한 안정성을 평가하기 위하여 열·기계적 특성분석기(ThermoMechanical Analyzer, TMA 2940, TA Instrument, U.S.)를 이용하여 온도에 따른 수축/팽창을 측정하였다.

그 결과(그림4)에서와 같이 AW-106의 경우 온도 상승에 따라 일정하게 팽창이 되는 것을 알 수 있었으나, 다른 종류의 접합복원재는 온도 상승에 따라서 팽창하다가 40°C와 60°C 사이에서 수축이 일어나는 것을 확인하였다. 이와 같은 팽창/수축의 반복은 철제유물인 피착재와의 탈락을 야기시킬 수 있다. 따라서 접착복원이 완료된 유물은 항온·항습이 유지되는 수장고에서 반드시 보관하여야 할 필요가 있다.

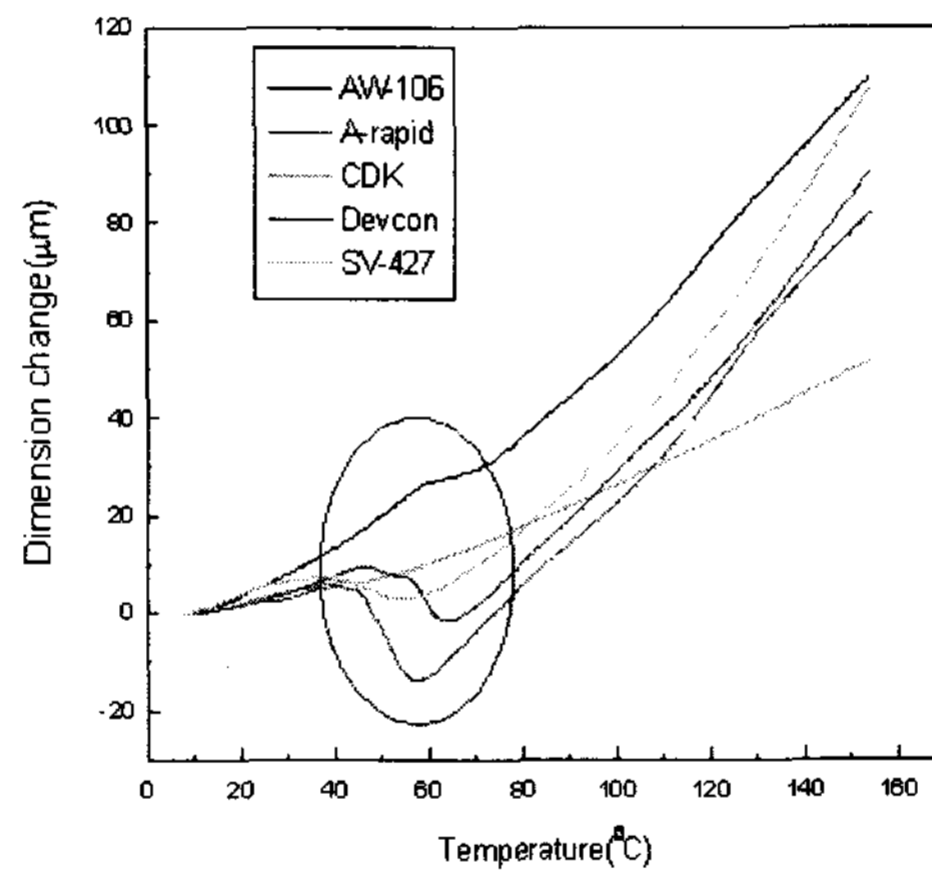
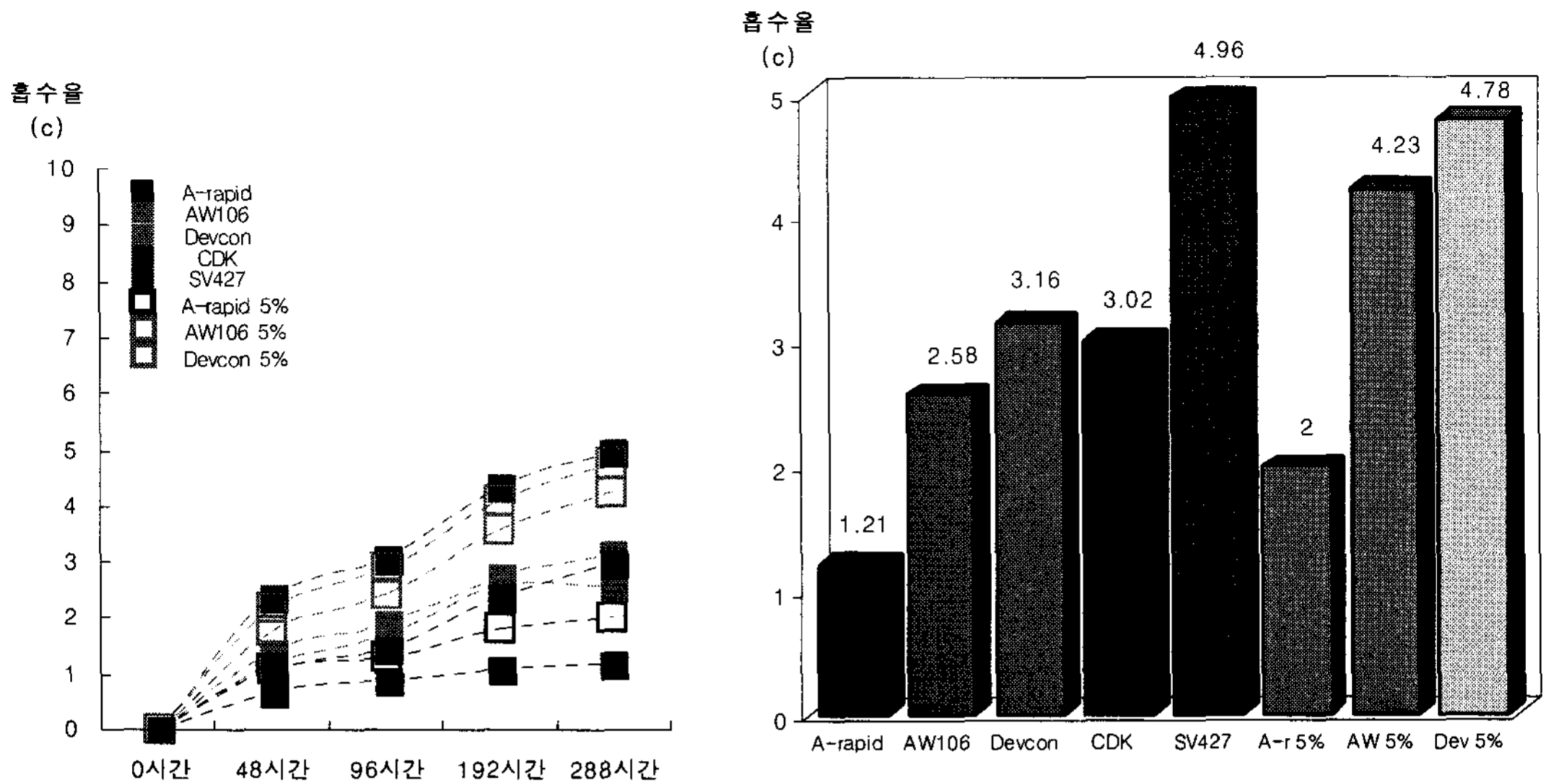


그림4. 접착복원재의 수축/팽창 특성 변화

3-3. 수분에 대한 안정성

내수조건 시험시편의 수분흡수율은 SV427(4.96) > Devcon(3.16) > CDK(3.02) > AW106(2.58) > A-rapid(1.21)의 순으로 측정되었고, microballoon 첨가 시에 흡수율이 증가하였다. 수분에 대한 안정성은 에폭시 표면의 수분에 대한 평형접촉각 측정결과 역시 A-rapid > AW106 > Devcon > SV427의 순으로 나타나 수분흡수율과 동일한 경향을 보여주었다.(그림5)



(a) 침지시간에 따른 수분흡수율 변화

(b) 288시간 침지 후 수분흡수율 비교

그림5. 내수조건 시험시편의 수분흡수율 측정결과

4. 결론

Epoxy수지 5종을 UV시험기에서 288시간동안 노출시킨 후, 색차를 측정된 결과 색도 변화율의 정도는 Devcon(21.04) > CDK(18) > Araldite-rapid(15.27) > AW106 (10.56) > SV427(7.92)의 순이었으며, 옥외노출의 경우 Araldite-rapid(10.4) > Devcon(7.61) > SV427(6.75) > AW106(4.91) > CDK(3.41)의 순으로 나타났다. 그에 비해 실내노출에서는 모든 시험편의 색차가 3미만으로 측정되어, 노출전과 후의 색변화가 거의 없었다. 또한, 대부분의 시험시편이 노출초기(48시간)에 현저한 색변화가 진행되었으며, 시간의 경과에 따라 색차는 서서히 증가하는 경향을 보인다.

열·기계적 특성분석기(ThermoMechanical Analyzer, TMA 2940, TA Instrument, U.S.)를 이용하여 온도에 따른 수축/팽창을 측정된 결과 AW-106의 경우 온도 상승에 따라 일정하게 팽창이 되는 것을 알 수 있었으나, 다른 종류의 접합복원재는 온도 상승에 따라서 팽창하다가 40℃와 60℃ 사이에서 수축이 일어나는 것을 확인하였다.

또한, 수분에 대한 안정성은 수분흡수율과 에폭시 표면의 수분에 대한 평형접촉각 측정결과 A-rapid > AW106 > Devcon > SV427의 순으로 나타났다.

참고문헌

1. Tim A. Osswald · Georg Menges, Materials Science of Polymers for Engineers
2. Serope Kalpakjian · Steven R. Schmid,
Manufacturing Processes for Engineering Materials
3. 박종관, 접착각 특성을 이용한 고분자복합재료의 표면열화 해석, 전자공학회논문지, 2002
4. 한종성 · 김홍범 · 김훈, 자외선 복사의 측정과 분석, 조명 · 전기설비학회논문지, 2005
5. 박기정, 충전제배합에 따른 접착제의 물성, 한서대학교, 2002
6. 윤선화, UV조사에 의한 Epoxy도막의 노화에 관한 연구, 부경대학교, 2004
7. 김신희, 에폭시수지의 자외선 노화 거동에 관한 연구, 한서대학교, 2005
8. 이해순, 도자기 보존을 위한 복원제의 특성연구, 박물관보존과학 제6집, 2005