

철기문화재의 탈염처리 방법

- 처리조건을 찾는 예비실험을 중심으로 -

정미경·유경숙·강애경*·최재현**·신용비***·안병찬

경주대학교, *성림문화재연구원, **영남문화재연구원, ***국립경주박물관

A preliminary study on the desalination methods of iron relics

Mi Gyeong Jung, Gyeong Sook Yoo, Ae Gyeong Kang,

Jae Hyun choi, Yong Bi Shin, Byong Chan Ahn

Gyeongju University

* *School of Cultural Assets, Gyeongju University, San 42-1 Hyohyun-dong Gyeongju-si*
Gyeongbuk 780-712 Korea

1. 연구목적

이 연구는 국립문화재연구소의 연구과제인 “2006년도 무기질 문화재(철제) 재료 안정성 평가기술”을 추진하며 실시한 내용 중 일부를 소개한 것이다.

탈염처리는 철제문화재의 부식을 촉진하는 대표 인자인 염소이온(Cl^-)을 제거하는 중요한 과정이다. 현재 탈염처리에 적용되는 모든 방법은 이론과 실제 효과에 있어서 그리고 세부 적용법과 그 결과에서도 전체 또는 부분적으로 안정적이고 효율적이지 못한 게 사실이다. 그 이유를 여러 곳에서 찾을 수 있겠지만 가장 중요한 원인은 유물 속에 내포된 염소이온의 상태와 양 등을 정량할 수 없다는 점이며 처리 중에도 상황 변화를 파악하기 힘들다는 점일 것이다.

그래서 상태가 유사하도록 제작한 시료를 이용해 탈염처리 방법과 그 세부 조건을 고려한 실험을 통해 효율성 차이를 확인하고 처리가 끝난 시료를 다시 재부식 실험을 거쳐 안정성을 검증하는 일련의 과정을 설계하였다. 이번에 보고하는 내용은 전체 과정 중에서 탈염처리에 관한 실험을 추진할 때 고려해야 할 조건인 방법별 용액의 양과 온도, 1회 처리시간과 용액교환 주기 등에 대한 비교·실험 결과만을 간략히 정리한 것이다.

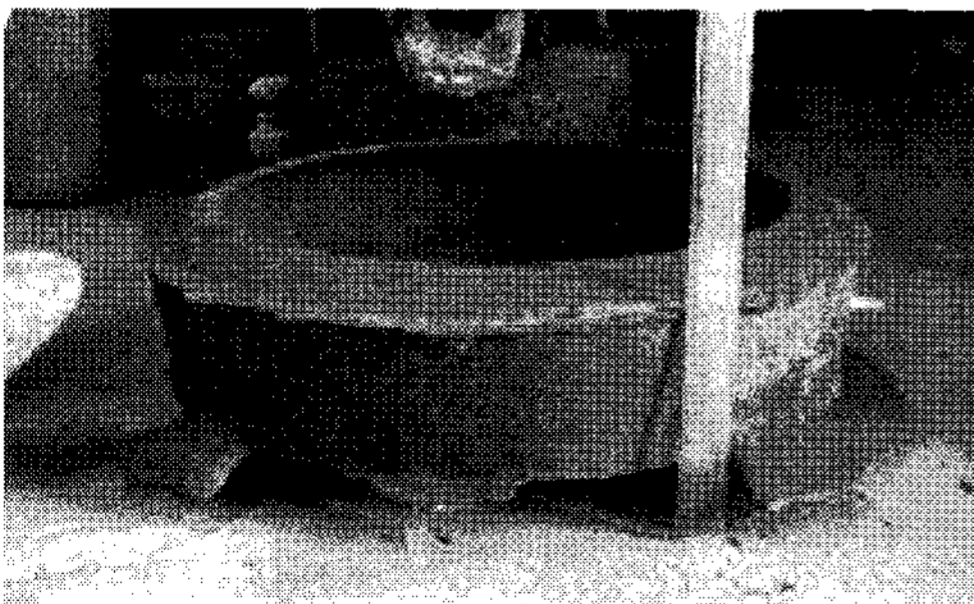
2. 연구개요

우선 고고 철제유물과 유사한 상태의 시료를 만들어 탈염처리 실험을 하였다. 실험에 적용한 탈염처리법은 설문조사를 통해 확인한 국내에서 가장 많이 적용하고 있는 처리법인 「증류수용제법」과 「알카리용제법」 가운데 냉온수교체법과 가성소다(Sodium Hydroxide, NaOH)법 그리고 쉼스퀴탄산소다(Sodium Sesquicarbonate, $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$)법의 세 가지를 중심으로 하였다. 시료 제작중 화합물의 정성·정량분석에는 XRD와 SEM-EDS를, 탈염처리 시 용출되는 염소이온(Cl^-)의 측정에는 1차로 염소측정기를, 최종적으로는 IC(ICS-100, DIONEX)를 활용하였다.

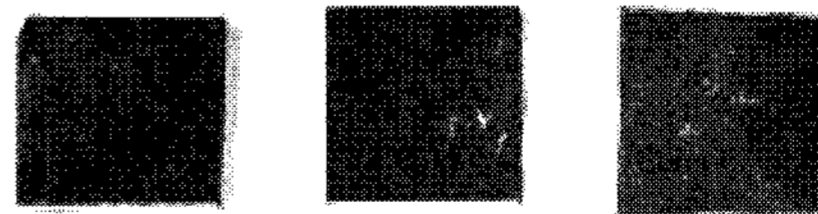
3. 시료제작

실험용 시료를 주조와 단조 두 종류를 제작하였다. 주조시료는 200년 된 무쇠솥을 대략 크기 $50 \times 50 \times 9\text{mm}$ 로 절단해 700여개를, 단조시료는 100년 이상 된 베틀 칼을 크기 $20 \times 50 \times 4\text{mm}$ 로 절단하여 200여개를 만들었다.<Fig.1, 2, 3, 4> 자른 시료를 NaCl과 FeCl_3 용액에 3개월간 가압과 감압을 반복하여 Cl^- 이온을 주입 침염(浸鹽)시켰다.<Fig.5, 6>

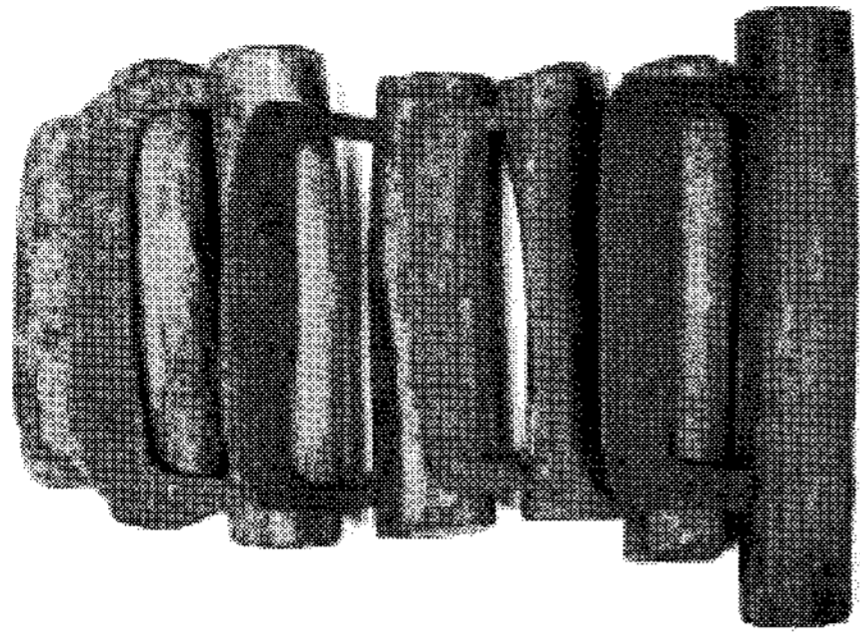
동일한 조건으로 침염시킨 결과 고고 철제 유물과 유사한 상태인 $\beta\text{-FeOOH}$ (赤金鑛, *akaganite*)가 생성된 시료를 만들 수 있었다. 제작한 시료의 평균 염소함량은 350~800ppm의 초고농도가 되었지만 이것은 표면에 남은 가용성염류의 흔적으로서 탈염 1회 세척만으로 용해되어 버려 100ppm 미만으로 안정되었다.



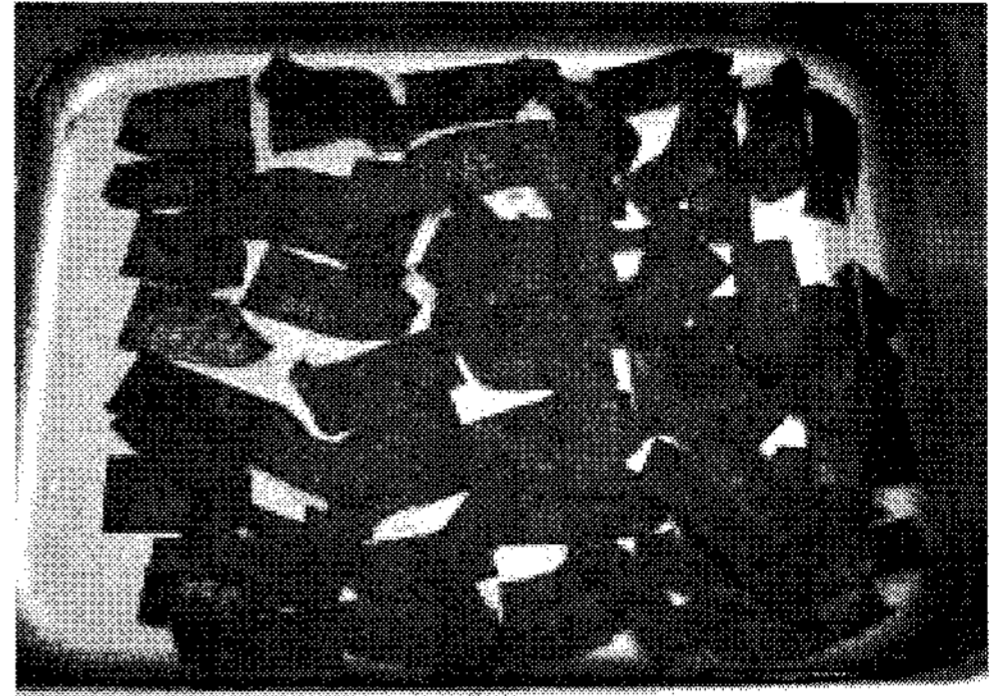
<Fig.1> 200년 된 무쇠솥(주조품)



<Fig.2> 무쇠솥을 절단한 주조시료



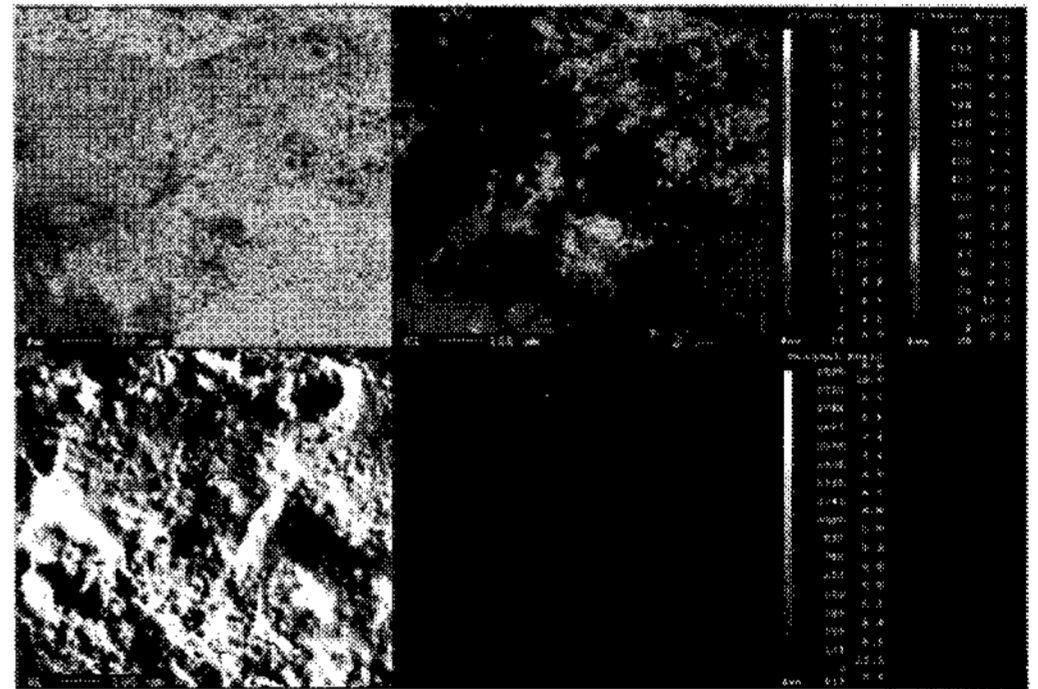
<Fig.3> 100년 된 단조품(베들칼)



<Fig.4>베들칼을 절단한 단조시료



<Fig.5> 침염이 끝난 주조시료의 모습



<Fig.6> 침염주조시료 표면상태 분석 (SEM-EDS ; Mapping)

4. 탈염처리 조건 설정을 위한 실험

최적의 실험조건은 찾기 위해 설문을 통해 확인한 정보를 토대로 용액의 농도와 양, 작업온도 그리고 교체주기 등을 임시로 정해서 <Table 1>과 같은 조건으로 예비 실험을 하였다. 이때 시료는 주조품만 사용하였고, 무게 비율로 용액 량을 5배와 10배 2가지와 용액의 온도를 각각 상온 또는 60℃로 가온한 상태 등 모두 4가지로 구분해 실험을 진행하였다.

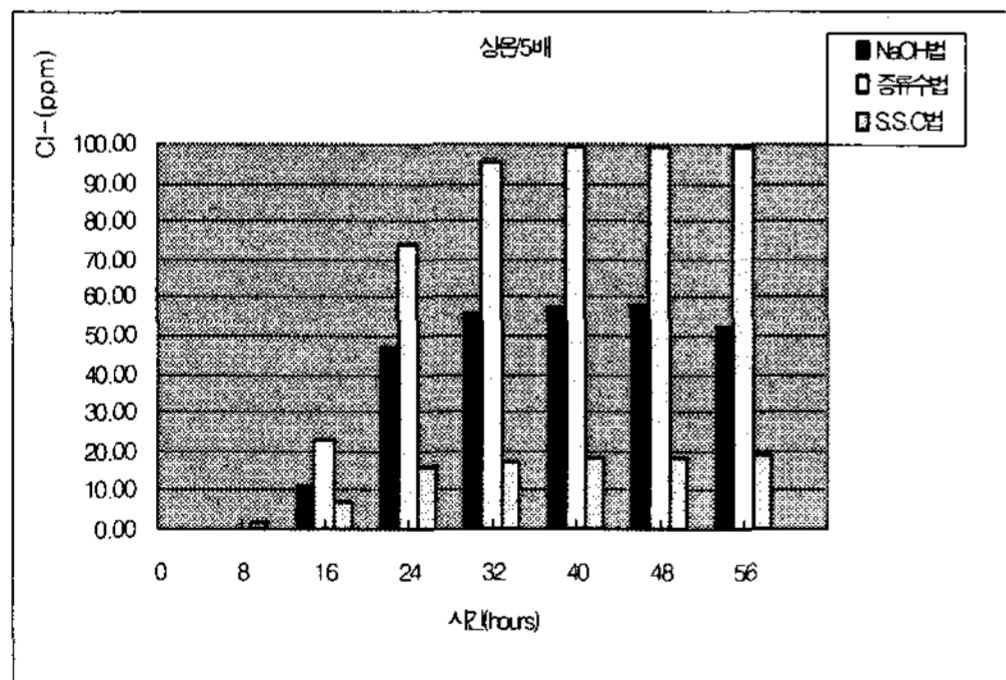
<Table 1> 예비실험 조건

실험군	시료	용액농도	pH	무게비용액량	용액온도별	처리시간
냉온수교체법	주조	0.1M	7	5배/10배	상온 / 60℃	7일연속
NaOH법	주조	0.1M	11	5배/10배	상온 / 60℃	7일연속
Sodium Sesqui-carbonate법	주조	0.1M	10	5배/10배	상온 / 60℃	7일연속

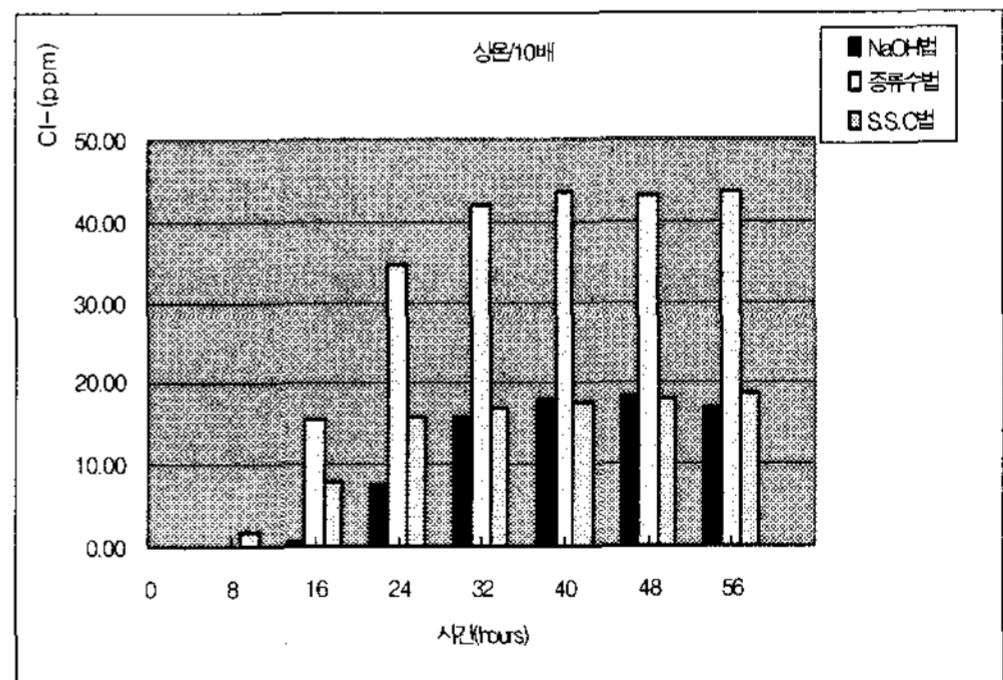
용액을 교체하지 않고 7일간 탈염 처리하며 측정된 Cl^- 이온의 용출도를 시간별로 검토하였다.<Fig.7~10> 그 결과 Cl^- 이온의 용출량은 상온에서는 대체로 증류수법이, 60℃ 가온에서는 S.S.C.법이 많았다. 용액 양을 5배와 10배로 나누어 탈염한 결과 두 용액 사이에 양이 2배 차이가 있음에도 불구하고 효율은 그렇지 못한 것으로 나타났다. 따라서 용액은 시료 무게의 5배 정도를 사용해 자주 갈아주는 편이 유리하다는 것을 알게 되었다.

Cl^- 이온이 포화되는 시간은 용액의 양도 관계있지만 대체로 상온에서는 32시간, 60℃에서는 24시간으로 나타났다.<Fig.9, 10> 따라서 탈염처리 용액의 교체주기는 상온에서는 32시간이, 60℃에서는 24시간이 가장 합리적일 것으로 판단되었다.

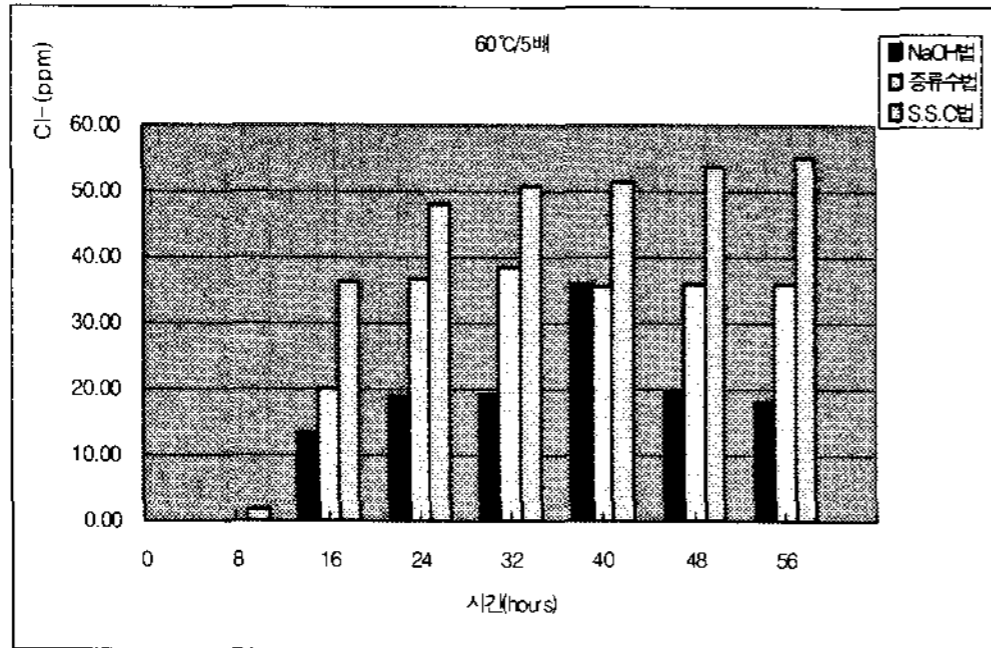
<Fig.7> 용액조건(상온,5배) 실험결과



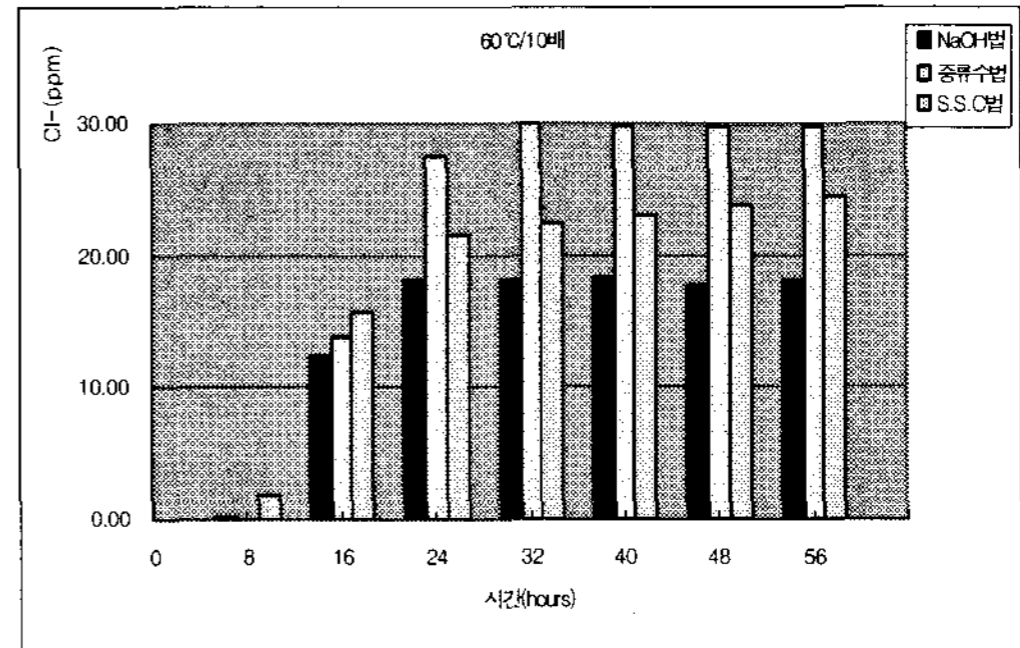
<Fig.8> 용액조건(상온,10배) 실험결과



<Fig.9> 용액조건(60℃, 5배) 실험결과



<Fig.10> 용액조건(60℃, 10배) 실험결과



5. 맺음말

위와 같이 탈염처리실험의 조건을 찾기 위해 실시한 예비실험 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 탈염처리 방법별 Cl^- 이온의 용출량은 상온처리에서는 대체로 증류수법이, 60℃ 가온처리에서는 S.S.C.법이 많았다.

2. 용액 양이 5배와 10배인 경우 효율은 5배가 유리하였다.

3. Cl^- 이온이 포화되는 시간은 용액 양이 5배와 10배 모두 상온에서는 32시간, 60℃에서는 24시간으로 나타났다. 따라서 탈염용액의 교체주기는 상온에서는 32시간이, 60℃에서는 24시간이 가장 합리적인 것으로 판단되었다.

이와 같은 예비실험을 통해 얻어진 조건에 따라 본격적인 탈염처리 실험을 추진하여 현재 완료된 상태이다. 이어서 안정성 검토를 위한 재부식 실험을 진행 중에 있으며 모든 결과는 금년 말 간행되는 보고서를 통해 발표할 예정이다.