

### 3. 금속류 유물의 보존처리 (金屬類 遺物의 保存處理) -신안해저 인양유물을 중심으로- (新安海底 引揚遺物을 中心으로)

呂 運 寬

(弘益工業專門大學校 教授)

#### 1. 머리말

우리나라는 기원전(紀元前) 10세기경(世紀頃)부터 상당(相當)한 수준(水準)의 청동기물(靑銅器物)을 제작생산(製作生産)하여 사용(使用)하여 왔다고 하며<sup>1)</sup> 삼국시대(三國時代)의 금속유물(金屬遺物)을 볼때 세련(洗鍊)된 형태(形態)와 정교(精巧)함은 그 제작기술(製作技術)이 지금에 못지 않은 바 있다. 이와같은 금속문화재(金屬文化財)를 갖고 있으면서 그 역사적(歷史的) 유산(遺産)을 실체(實體) 그대로 보존(保存)하는 일은 상당(相當)히 소홀(疎忽)한 바 없지 않은 듯 하다.

유물(遺物)의 보존(保存), 특(特)히 금속유물(金屬遺物)의 보존(保存)을 전문(專門)으로 하고 있는 전문가(專門家)가 국내(國內)에 없는 실정(實情)이며 당국(當局)에서의 계획적(計劃的)인 양성(養成)도 여의(如意)치 않은 듯 하다. 이 분야(分野)에서 종사(從事)하는 금속(金屬)의 전문지식(專門知識) 내지(乃至) 소양(素養)있고 자격(資格)있는 기술공무원(技術公務員)의 확보(確保)가 어렵고 혹시 관계자(關係者)가 보존기술(保存技術)의 연수(研修)를 받고 돌아왔다 하여도 낮은 보수(報酬)에 못 견디어 이직(移職)케 되기 때문에 어쩔 수 없는 현상(現狀)이 아닌가 사료(思料)된다.

그러나 60년대(年代) 후반(後半)부터 적극적(積極的)인 당국(當局)의 발굴작업(發掘作業)에 힘입어 공주(公州)의 백제(百濟) 무녕왕릉(武寧王陵) 및 경주(慶州)의 천마총(天馬塚), 황남대총(皇南大塚)의 신라(新羅) 고분(古墳)에서 출토(出土)된 금속유물(金屬遺物)과 더욱이 70년대(年代) 후반(後半)부터 지금까지新安해저(新安海底)에서 대량(大量)으로 인양(引揚)되고 있는 송(宋)·원대(元代)의 금속유물(金屬遺物)을 계기(契機)로 유물(遺物)에 대(對)한 과학적(科學的) 보존처리(保存處理) 문제(問題)가 더욱 절실(切實)히 대두(擡頭)되고 있다.

이런 시점(時點)에서 현재(現在) 문화재관리국(文化財管理局)의 문화재연구소(文化財研究所) 보존과학연구실(保存科學研究室)은 적은 인력(人力)과 재정(財政)을 가지고 보존처리(保存處理)의 문제(問題)를 하나 하나 타개(打開)해 나가기 위한 실질(實質) 행동

부대(行動部隊)로 활발(活發)히 움직이고 있는 것으로 알고 있다.

하루빨리 우리나라도 보존과학기술(保存科學技術)의 향상(向上)과 보존체제(保存體制)를 갖추어 우리 조상(祖上)의 찬란한 문화유산(文化遺産)을 영구(永久)히 보존(保存)할 수 있게 되기를 기원(祈願)하면서 신안해저유물(新安海底遺物)을 중심(中心)으로 금속유물(金屬遺物)의 보존처리(保存處理)에 대(對)해 알고 있는 바 극(極)히 미약(微弱)하고 부족(不足)하나마 나름대로 간단(簡單)히 기술(記述)하고자 한다.

## 2. 금속유물(金屬遺物)의 보존처리(保存處理)

### 2-1. 철기유물(鐵器遺物)

#### 1) 철기유물(鐵器遺物)의 녹 및 그 처리(處理)

철(鐵)은 수분(水分) 및 공기(空氣)에 접촉(接觸)하면 먼저 수산화제1철(水酸化第1鐵)  $[Fe(OH)_2]$  이 생성(生成)되고 이것이 다시 산소(酸素)와 수분(水分)에 의(依)해 수산화제2철(水酸化第2鐵)  $[Fe(OH)_3]$  이 된 다음, 산화제2철(酸化第2鐵)  $(Fe_2O_3)$  즉(卽) 저온(低溫)에서 생긴 녹이 된다. 그러나 바다물과 같이 염류등(鹽類等)의 영향(影響)을 받으면 부식(腐蝕)의 진행(進行)은 한층 빨라진다. 철(鐵)녹은 계속(繼續) 진행(進行)되어 점차 철기본체(鐵器本體)를 망그러트리고 녹은 가루가 되어 붕괴(崩壞)해 버리는 경우가 많다. 이와같이 붕괴(崩壞)해 버리는 것을 억제(抑制)하기 위해서는 녹을 떨어내거나 탈염처리(脫鹽處理)를 한 후(後), 합성수지(合成樹脂)를 함침(含浸)하여 보강(補強)하고 표면(表面)에 도막(塗幕)을 만들어 외기(外氣)와의 접촉(接觸)을 완전(完全)히 차단(遮斷)한다.

아직까지 철기(鐵器)의 보존처리(保存處理)는 녹이 슬어가는 진행(進行)을 지연(遲延)시키는 조치(措置)를 취(取)하는 것 뿐이며 녹이 완전(完全)히 안슬게 할 수는 없다. 따라서 보존처리(保存處理) 후(後)의 철기(鐵器)라 하더라도 습기(濕氣)가 적은 장소(場所)에 보관(保管)하여 녹이 슬어 침식(侵蝕)되는 것을 막아주지 않으면 안된다.

#### 2) 철기(鐵器)의 보존처리(保存處理)<sup>2)3)</sup>

보존처리(保存處理)에 앞서 재질(材質)(형광X선분석등(螢光X線分析等)), 구조(構造)(X선투과사진등(X線透過寫眞等)), 매장환경(埋藏環境)에 따른 녹 생성요인등(生成要因等)을 조사(調查)하고 관련자료(關聯資料)의 비교검토(比較檢討)와 사진(寫眞), 실측등(實測等) 현상(現狀) 기록(記錄)을 사전(事前)에 행(行)해야 한다. 이는 철기(鐵器)만에 한(限)한 것이 아니고 모든 금속류(金屬類)에 적용(適用)되는 것이다.

철기(鐵器)의 보존처리공정(保存處理工程)은

청정(淸淨)(부착물제거(附着物除去), 녹제거(除去))→탈염처리(脫鹽處理)→건조(乾燥)→제1차 수지함침(第1次 樹脂含浸)→녹제거(除去)→제2차 수지함침(第2次 樹脂含浸)→녹제거(除去)→제3차 수지함침(第3次 樹脂含浸)→녹제거(除去)→접합(接合), 복원(復原)→마무리, 방창관리(方鏞管理)의 순서(順序)로 된다.

첫째 공정(工程)인 부착물(附着物) 제거(除去), 녹 제거(除去)에서는 원형(原形)을 손상(損傷)해서는 안되며 X선사진(線寫眞)의 이용(利用)으로 원형(原形) 추구(追求)가 필

요(必要)하다. 그리고 녹 제거(除去)를 어느 정도(程度)까지 하느냐 하는 것이 중대(重大)한 문제(問題)가 된다. 보존(保存)하는 입장(立場)에서는 가능(可能)한 한(限) 녹 제거(除去)를 하는 것이 바람직하다.

금(金), 은(銀), 동등(銅等)이 상감(象嵌)되어 있을 때는 철기표면(鐵器表面)을 추정(推定)해 가면서 녹 제거(除去)가 가능(可能)하나 그렇지 않을 경우는 철기(鐵器)에 관한 충분(充分)한 지식(知識)과 경험(經驗)에 바탕을 두어 녹 제거(除去) 정도(程度)를 결정(決定)한다.

도물(刀物)의 칼집(초(鞘))이나 자루(병(柄))의 목부(木部)가 남아 있을 때는 녹화(化)된 목부(木部)도 남겨놓는 것이 보통(普通)이다. 철기(鐵器)의 녹 제거(除去)는 화학약품(化學藥品)을 사용(使用)하지 않고, 칼, 침(針), 닢퍼, 드릴, 대나무칼 등(等)을 사용(使用)하여 물리적(物理的)으로 제거(除去)하는 것이 보통(普通)이다. 녹을 용해제거(溶解除去)하기 위해 화학약품(化學藥品)을 사용(使用)하면 그 약품(藥品)이 철기본체(鐵器本體)까지 용해(溶解)할 염려(念慮)가 있으며 또한 일단 침입(侵入)한 약품(藥品)을 완전(完全)히 제거(除去)하기가 곤란(困難)하기 때문이다. 근래(近來)는 미세립(微細粒)의 초자립자(硝子粒子)를 고압(高壓)가스로 분사(噴射)시켜 유물(遺物)에 진동(震動)(shock)을 주지 않고 녹을 제거(除去)하는 분사가공(噴射加工)(sand blast)을 이용(利用)하는 일이 많아졌다.

탈염처리공정(脫鹽處理工程)은 보통(普通), 토양(土壤)의 유적지(遺跡地)에서 출토(出土)한 염분(鹽分)이 없는 철기(鐵器)는 에틸알코올이나 메틸알코올 또는 아세톤등(等)의 유기용제(有機溶劑)로 세정(洗淨)하여 충분(充分)히 건조(乾燥)하여 보관(保管)하는 방법(方法)을 취(取)해도 되나 해변지대(海邊地帶)에서 출토(出土)된 것이거나 해저(海底)에서 인양(引揚)된 철기(鐵器)들은 반드시 탈염처리(脫鹽處理)를 하여야 하는데 철기의 탈염(脫鹽)은

가) 방창제(防鏽劑)(예(例) 디사이크로헥실암모늄나이트라이트 : dicyclohexyle ammonium nitrite)를 소량첨가(少量添加)한 온수(溫水)에 침지(浸漬)하는 방법(方法), 나) 탄산(炭酸)칼슘의 포화용액(飽和溶液)(80℃)에 침지(浸漬)하는 방법(方法), 다) 2% 가성(苛性)소오다수용액(水溶液)(실온(室溫))에 침지(浸漬)하는 방법(方法)등이 쓰인다.

탈염(脫鹽)을 확인(確認)하기 위해서는 추출된 염화물(鹽化物)이온(ion)의 양(量)을 질산은법(窒酸銀法)으로 측정(測定)하여 탈염(脫鹽)의 정도(程度)를 판정(判定)한다.

탈염처리후(脫鹽處理後)는 흐르는 물 및 에틸알코올로 충분(充分)히 세정(洗淨)하고 건조(乾燥)한다. 세정(洗淨)할 때 초음파세정기(超音波洗淨機)를 이용(利用)하면 좋은데 유물(遺物)에 따라 초음파(超音波)의 출력(出力)을 잘 맞추어야 그 효과(效果)가 제대로 나타난다.

탈염(脫鹽)을 할 때 물을 사용(使用)하지 않고 용제(溶劑)만을 사용(使用)하면 탈염성능(脫鹽性能)은 약(弱)하나 건조등(乾燥等) 후처리(後處理)가 쉽다. 용제(溶劑)만의 탈염(脫鹽)은 우선 에틸알코올과 이소프로필알코올(isopropyl alcohol) 반반(半半)의 혼합액(混合液)으로 탈수(脫水)한 후(後) 에틸알코올을 가(加)한 수산화(水酸化)리튬용액(溶液)에 침지(浸漬)하여 행(行)한다. 이때 밀폐(密閉)된 용기(容器)를 이용(利用)하면 수산화(水酸化)리튬이 철기표면(鐵器表面)등에 침전(沈澱)이 생기는 것을 방지(防止)할 수 있는데 침전(沈澱)이 생기더라도 메틸알코올로 세척해 내면 된다.

수지함침처리공정(樹脂含浸處理工程)은 그 목적(目的)이 철기(鐵器) 전체(全體)에 수

지(樹脂)를 침투경화(浸透硬化)시켜서 본체(本體)를 보강(補強), 강화(強化)시키는 일과, 표면(表面)에 형성(形成)되는 도막(塗膜)에 의해 철기(鐵器)를 외기(外氣)로부터 완전(完全)히 차단(遮斷)하여 녹의 진행(進行)을 억제(抑制)하는 일 등 두가지로 볼 수 있다.

수지함침(樹脂含浸) 조작(操作)은 수지용액(樹脂溶液)을 도포(塗布)하거나 단순히 침지(浸漬)하기도 하지만 합성수지(合成樹脂)를 충분히 철기(鐵器)에 침투(浸透)시킴에는 감압방식(減壓方式)에 의하는 것이 가장 효과적(效果的)이다.

사용(使用)하는 합성수지(合成樹脂)는 비수계(非水系)의 아크릴에멀션이 좋으며 농도(濃度)는 第1次 함침시(含浸時)는 완전침투(完全浸透)를 목적(目的)으로 묽게 10~20%로 하고 第2次는 第1次보다 높게, 第3次함침(含浸)은 30%정도(程度)로 하는 것이 보통(普通)이다. 함침시(含浸時)의 진공도(眞空度)는 20~40mmHg가 되어야 하며 함침회수(含浸回數)는 3회(回) 이상(以上) 하는 것이 바람직하다.

수지함침후(樹脂含浸後) 건조(乾燥)는 처음에는 완만(緩晚)히 행(行)한 후(後) 열풍건조기등(熱風乾燥機等)으로 완전(完全)히 건조(乾燥)한다. 이와같은 수지함침처리(樹脂含浸處理)를 하게 되면 철기표면(鐵器表面)이 뻥뻥하게 광택(光澤)이 나게 되는데 이를 피할 수는 없다. 외기(外氣)를 차단(遮斷)해서 방창효과(防鏽效果)를 높이기 위해서는 표면(表面)의 도막(塗膜)을 두껍게 할수록 좋으나 광택(光澤)이 너무 강(強)하여 철(鐵)의 질감(質感)을 손상(損傷)하게 된다. 따라서 전시(展示)를 할 경우는 광택(光澤)이 눈에 띄지 않을 정도(程度)의 도막(塗膜)만을 만들어 주고 그 대신(代身) 보관장소(保管場所)의 습도(濕度)를 낮추는 방법(方法)을 연구검토(研究檢討)하는 것이 좋다.

접합(接合), 복원처리(復原處理)에는 접착제(接着劑)가 그 재료(材料)로 쓰여지는데, 접착제(接着劑)에는 사후(事後) 다시 용해(溶解) 제거(除去)할 수 있는 열가소성(熱可塑性) 수지(樹脂) 접착제(接着劑)와 재용해(再溶解)가 되지 않는 열경화성(熱硬化性) 수지(樹脂) 접착제(接着劑) 두 가지 형태(形態)가 있다. 셀룰로우스계(系) 접착제(接着劑)는 전자(前者)에 속(屬)하고 에폭시계(系) 접착제(接着劑)는 후자(後者)에 속(屬)한다. 전자(前者)는 강도(強度)가 약(弱)하나 보다 효과적(效果的)인 보존처리방법(保存處理方法)이 개발(開發)되었을때 용해(溶解)해 내는데 지장(支障)이 없는 이점(利點)이 있고 후자(後者)는 대형도물(大形刀物) 또는 힘이 걸리는 기물등(器物等)을 강력(強力)히 접합(接合)시킬 수 있는 이점(利點)이 있다. 근래(近來) 점점 우수(優秀)한 접착제(接着劑)가 나오고 있으므로 필요(必要)에 따라 적의(適宜) 선정(選定)하여 사용(使用)해야 할 것이다.

끝으로 방창관리(防鏽管理)의 면(面)에서 볼 때 합성수지함침처리등(合成樹脂含浸處理等), 보존처리(保存處理)를 마친 것이라 하더라도 습기(濕氣)가 없는 장소(場所)에 보관(保管)해야만 한다는 것을 잊어서는 안된다. 습기(濕氣)를 좋아하는 목기(木器)나 종이제품등(製品等)과 같은 케이스 속에 함께 보관(保管) 취급(取扱)하는 처사(處事)가 있어서는 안되겠고, 철기(鐵器)만을 단독(單獨) 보존(保存)케이스에 넣어 밀봉(密封)하고 실리카겔(silica gel)등(等)을 넣어 습도(濕度)를 최소한(最少限)으로 억제(抑制)하는 것이 바람직하다. 전시(展示)케이스에 보관(保管)할 필요(必要)가 없는 것이라도 폴리비닐등(等)의 밀폐용기(密閉容器)에 실리카겔과 함께 봉입(封入)하고 필요(必要)에 따라 실리카겔을 교환(交換)하는 것을 잊어서는 안된다. 남청색(藍青色)의 실리카겔이 분홍색으로 변(變)하면 가열탈수(加熱脫水)하여 재사용(再使用)해야 한다. 흔히 볼 수 있는 목제(木製)의 상자(箱子)에 숨을 깔고 그 위에 철기(鐵器)를 보관(保管)하는 방법(方法)은 습기(濕氣)를 불러드리는 결과(結果)가 됨으로 좋은 보관방법(保管方法)이 아니다.<sup>2)</sup> 요즈음

전시(展示)와 보존(保存)을 겸해서 할 수 있는 아크릴판(板) 밀봉용기(密封容器)가 시중(市中)에서 손쉽게 구입(購入) 또는 제작(製作)할 수 있으므로 이것을 이용(利用)하면 좋다. 이때 주의(注意)할 것은 완전(完全)히 밀폐(密閉)된 구조(構造)인가를 확인(確認)해야 한다.

### 3) 신안해저(新安海底) 철기유물(鐵器遺物)

신안해저(新安海底) 인양유물중(引揚遺物中) 철기(鐵器)는 해수중(海水中)에서 장기간(長期間)의 부식(腐蝕)을 받은 것이라 철(鐵) 본체(本體)가 남아 있는 것은 없고 완전(完全)히 녹으로 변화(變化)되었을 뿐 아니라 녹화(化)된 것도 형태(形體)가 남아 있는 것은 해조류(海藻類), 패류(貝類), 해양미생물등(海洋微生物等)이 금속표면(金屬表面)에 기생(寄生)하여 이들 배설물(排泄物)과 해저(海底)의 흙이 뒤섞여 장기간(長期間)에 걸쳐 석화(石化)되어 철산화물(鐵氧化物)이 석화(石化)된 것에 둘러싸여 흩어지지 못하고 형태(形態)를 유지(維持)하게 된 것이 토막 토막 인양(引揚)되었을 뿐이다. 철산화물(鐵氧化物)을 둘러싸고 있는 석화질(石化質)은 돌과 같이 굳은 반면(反面) 그 속의 철산화물(鐵氧化物)은 분상화(粉狀化)되어 이를 분리(分離)하기란 어렵고 분리(分離)가 된다 하여도 부분적(部分的)인 토막이라 원형(原形) 추정(推定)이 심히 곤란(困難)하여 신안해저(新安海底)의 철기유물(鐵器遺物)이 갖는 의미(意味)는 극(極)히 미소(微少)하다고 보겠다.

## 2-2. 청동기(靑銅器) 유물(遺物)

### 1) 청동기(靑銅器)의 녹

청동기(靑銅器) 유물표면(遺物表面)에 생기는 녹은 대략 다음과 같은 것으로 알려졌다.<sup>4)</sup>

#### 가) 아산화동(亞酸化銅)( $Cu_2O$ cuprite)

땅 밑에 매몰(埋沒)된 청동기(靑銅器)가 산소(酸素)의 작용(作用)을 받아 초기(初期)에 발생(發生)하게 되는 녹으로서 대개 다른 녹 밑에서 볼 수 있는 암적색(暗赤色) 녹이다.

#### 나) 제2염기성 탄산동(第2鹽基性炭酸銅) [ $CuCO_3Cu(OH)_2$ malachite]

동(銅)이 수분(水分)과 탄산(炭酸)가스의 작용(作用) 및 탄산염(炭酸鹽)이 함유(含有)된 물의 작용(作用)에 의해 생성(生成)된 것으로 대기중(大氣中)에서 이 녹이 형성(形成)되며 동(銅)의 녹은 대부분(大部分)이 이것이며 녹색(綠色)의 치밀(緻密)한 피막(被膜)으로 동기(銅器)의 부식(腐蝕)을 막아주는 양성(良性)의 녹이다.

#### 다) 제1염기성 탄산동(第1鹽基性炭酸銅) [ $2CuCO_3Cu(OH)_2$ azurite]

malachite 보다 함유량(含水量)이 3% 적을 뿐 성분(成分)이 같다. 생성요인(生成要因)도 malachite와 같으나 수분(水分)이 적을 때 생성(生成)되는데 대기중(大氣中)에서 차차 malachite로 변(變)하게 되는 청색(靑色)의 치밀(緻密)한 양성(良性)의 녹이다.

#### 라) 산화동(酸化銅)( $CuO$ tenorite)

아산화동(亞酸化銅)과 함께 염기성 탄산동(鹽基性炭酸銅) 밑면(面)에 있으며 흑색(黑色)의 녹이다.

#### 마) 탄산(炭酸)소오다동(銅)( $CuCO_3 \cdot Na_2 \cdot CO_3 \cdot 3H_2O$ chalconatronite)

탄산동(炭酸銅)과 탄산(炭酸)소오다 및 3개(個)의 결정수(結晶水)가 합(合)하여 된 것으로 에집트의 백아토질하(白亞土質下)의 동기(銅器)에서 발견(發見)된 청록색(靑綠色)

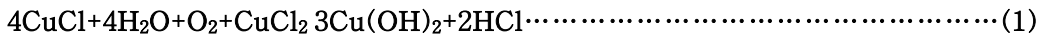
의 아주 드문 녹이다.

바) 염화동(鹽化銅)(CuCl nantokite)

염분(鹽分)과 접촉(接觸)되었을때 생기게 되며 회색(灰色), 또는 담록색(淡綠色)의 연(軟)한 납상물(臘狀物)이며 산소(酸素)와 수분(水分)이 있으면(공기중(空氣中)에서) 악성(惡性)녹인 염기성염화동(鹽基性鹽化銅)이 생긴다. 결국(結局) 염화동(鹽化銅)은 악성(惡性) 부식(腐蝕)의 근원(根源)이 되는 것이다.

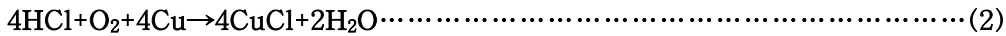
사) 염기성염화제2동(鹽基性鹽化第2銅) [CuCl<sub>2</sub>·3Cu(OH)<sub>2</sub> atacamite]

아름답지 못한 녹색(綠色) 녹이며 염화동(鹽化銅)이 다음 반응식(反應式)과 같이 산소(酸素)와 수분(水分)의 작용(作用)을 받아 생성(生成)된 것이다.



염기성염화제2동(鹽基性鹽化第2銅)은 연(軟)한 분말상(粉末狀)이며 악성(惡性)녹의 하나이다.

위의 화학반응(化學反應)은 대기중(大氣中)에서 평형(平衡)을 못 이루어 정지(停止)하지 못하고 생성(生成)된 염산(鹽酸)(HCl)이 산소(酸素)와 함께 동(銅)과 작용(作用)하여 다음 화학반응식(化學反應式)과 같이 염화동(鹽化銅)을 생성(生成)한다.



이와 같이 생성(生成)된 염화동(鹽化銅)은 또다시 (1)식(式)과 같이 염기성염화제2동(鹽基性鹽化第2銅)을 생성(生成)하게 되어 계속(繼續) 순환(循環)하면서 동기(銅器)의 부식(腐蝕)을 끝까지 진행(進行)시키게 되는 것이다.

이것이 소위 청동병(靑銅病)이며 이런 증상(症狀)의 발생(發生)을 방지(防止)하려면 습도(濕度) 40% 이하(以下)로 건조(乾燥)하게 보관(保管)하여야 한다. 이미 발생(發生)된 것은 후술(後述)하는 방법(方法)으로 치료(治療)를 하지 않으면 안된다.

아) 주석성분(朱錫成分)의 녹(산화주석(酸化朱錫) SnO<sub>2</sub> cassiterite)

주석(朱錫)을 많이 함유(含有)한 청동기(靑銅器)에서 발견(發見)이 되는 것으로 평활(平滑)하고 회녹색(灰綠色)의 색상(色相)을 나타내는데 그 성분(成分)은 이산화주석(二酸化朱錫)(SnO<sub>2</sub>)이고 칠(漆)과 같이 경(硬)하기도 하고 취약(脆弱)하기도 하다. 이는 사토(砂土)에 매장(埋藏)된 청동기(靑銅器) 표면(表面)이 침식(侵蝕)을 받아 동(銅)이 용해(溶解)된 후(後) 주석성분(朱錫成分)이 산화(酸化)되어 생성(生成)하게 된다. 이들은 수분(水分)을 함유(含有)한 수화물(水和物)로 되어 있다.

자) 연성분(鉛成分)의 녹(탄산연(炭酸鉛) PbCO<sub>3</sub> cerussite)

청동기(靑銅器) 연(鉛)의 함유량(含有量)은 높지 않으나 청동기(靑銅器)에서 연(鉛)의 녹을 가끔 발견할수가 있다고 한다. 연(鉛)의 녹은 거의가 다 탄산연(炭酸鉛)(PbCO<sub>3</sub>)이며 청동기표면(靑銅器表面)에 치밀(緻密)한 회백색(灰白色) 보호층(保護層)으로 작용(作用)한다. 이는 자외선하(紫外線下)에서 탄산연(炭酸鉛)이 도홍색(桃紅色)을 발(發)하게 되는데 인공염색(人工染色)한것과 같은 감(感)을 주는 것이다.

2) 청동기(靑銅器)의 보존처리(保存處理)

청동기(靑銅器)의 보존처리공정(保存處理工程)은 합성수지함침처리공정(合成樹脂含浸處理工程)을 거치지 않을뿐 철기처리시(鐵器處理時)와 같다.

청동기(靑銅器)의 녹제거(除去)는 양성(良性)의 녹은 제거(除去)할 필요(必要)가 없으며 오히려 보호(保護)할 필요(必要)가 있다. 그러나 밀착(密着)되지 않은 녹은 물리적(物理的)으로 제거(除去)하는 것이 보통(普通)이며 철기(鐵器)와 달리 화학약품(化學藥

品)을 사용(使用)하여 용해제거(溶解除去)하여도 약품제거(藥品除去)가 용이(容易)하여 청동기(靑銅器)에서는 전해환원방법(電解還元方法)을 이용(利用)할수 있다.

청동기(靑銅器)의 전해환원처리(電解還元處理)에 대(對)해서는 다음항(項)의 신안해저 유물처리(新安海底遺物處理)에서 기술(記述)하기로 하고 여기서는 청동병(靑銅病) 치료(治療)<sup>5)</sup>에 대(對)하여 기술(記述)하고자 한다.

청동기(靑銅器)에 부분적(部分的)으로 악성(惡性)녹이 발생(發生)케 되면 즉(卽) 청동병(靑銅病)이 발생(發生)케 되면 침(針)이나, 금속제(金屬製)솔로 악성(惡性)녹인 연질(軟質)의 분말상(粉末狀) 염기성제2동(鹽基性第2銅)을 깨끗하게 제거(除去)해 내고 유기용제(有機溶劑)로 표면(表面)의 유지분(油脂分)을 제거(除去)한 후(後) 벤조트리아졸(benzotriazole) 3%의 에틸알코올용액(溶液)에 동기(銅器)를 침지(浸漬)한다. 침지후(浸漬後) 꺼내어 진공건조기(眞空乾燥機)에서 완전(完全)히 건조(乾燥)한다. 이와같이 하면 염기성염화제2동(鹽基性鹽化第2銅)의 병소(病素)를 제거(除去)할 수 있다.

청동병(靑銅病)이 대형물(大形物)의 일부분(一部分)일 때에는 염기성염화제2동(鹽基性鹽化第2銅)을 제거(除去)한 후(後) 화학용(化學用) 산화은분(酸化銀粉)을 에틸알코올에 타서 환부(患部)에 넣으면 산화은(酸化銀)이 염기성염화제2동(鹽基性鹽化第2銅)과 작용(作用)하여 안정(安定)한 염화은(鹽化銀)을 생성(生成)하게 되어 상당(相當)히 유효(有效)한 치료방법(治療方法)이 된다.

### 3) 신안해저(新安海底) 청동기(靑銅器) 유물처리(遺物處理)

해안부근(海岸附近)의 해풍(海風)을 맞은 장소(場所)에서는 비교적(比較的) 단기간(短期間) 염기성염화제2동(鹽基性鹽化第2銅)의 악성(惡性) 부식피막(腐蝕被膜)을 생성(生成)한다. 염분(鹽分)이 있는 토양(土壤)에 매몰(埋沒)되었던 것도 물론 마찬가지이다. 더욱이 해저(海底)에 있던 신안유물(新安遺物)은 600~700여년(餘年) 동안 염분(鹽分)이 3.2~3.6%나 되는 해수중(海水中)에 있었던 것으로 악성(惡性)의 녹이 형성(形成)되어 있는 것이다.

신안해저(新安海底) 청동기유물(靑銅器遺物)의 녹은 대부분(大部分)이 이탈(離脫)되기 쉬운 층층(層層)의 두터운 녹으로서 탈염처리(脫鹽處理)를 할때 녹이 계속(繼續) 녹아 나오며 녹이 거의 없어질때까지 염화(鹽化)이온이 나오는 사실(事實)을 볼 때 청동기(靑銅器)를 보호(保護)할수 있는 양성(良性)의 녹이 아님을 실증(實證)해 주고 있다.

탈염처리(脫鹽處理)는 방부제(防腐劑)(예(例) : 벤조트리아졸)를 소량(少量) 첨가(添加)한 물로 처리(處理)하는 것이 좋으며 청동기(靑銅器) 전체(全體)를 둘러싸고 있는 악성(惡性)의 녹은 전해환원처리(電解還元處理)에 의(依)하여 제거(除去)하는 것이 최상(最上)의 방법(方法)이라 하겠다.

청동기(靑銅器)의 전해환원처리(電解還元處理)는<sup>6)</sup> 5% 수산화(水酸化)나트륨, 15% 롯셀염(鹽), 5% 기레이트제(劑) 및 미량(微量)의 계면활성제(界面活性劑)를 첨가(添加)한 용액(溶液)을 사용(使用)하여 음극(陰極)에 청동기(靑銅器)를 연결(連結)하고 음극전류 밀도(陰極電流密度) 1~3A/dm<sup>2</sup>으로 전해환원처리(電解還元處理)를 한다. 이때 액온(液溫)은 40℃로 유지(維持)시키고 양극(陽極)은 불용성(不溶性) 양극(陽極)인 스테인레스 강판(鋼板)을 쓴다.

청동기(靑銅器) 산화피막(酸化被膜)의 환원(還元)은 은기류(銀器類)와 같이 용이(容易)하지는 않으나 전해시(電解時) 음극(陰極)에서 발생(發生)하는 수소(水素)가스에 의(依)해 고착(固着)된 스케일(scale 두터운 녹)이 이완(弛緩)되어 기계적(機械的)으로 탈

이(脫離)도 되며 액중(液中)에 용해(溶解)도 되어 녹이 제거(除去)된다. 10분정도(分程度)를 주기(週期)로하여 1차(次) 이완(弛緩)된 녹은 솔 또는 부드러운 포(布)로 반용해(半溶解) 이완(弛緩)된 스케일을 문질러 낸 후(後) 다시 2차(次)로 전해처리(電解處理)하여 완전(完全)히 제거(除去)될 때까지 3~4차(次) 되풀이 하는 것이 좋다. 전해처리후(電解處理後) 냉수(冷水) 수세(水洗), 온수(溫水) 수세(水洗)로 철저히 수세(水洗)를 하여 약품(藥品)을 완전(完全)히 제거(除去)한다. 수세후(水洗後) 3% 벤조트리아졸 알코올 용액(溶液)에 침지(浸漬)하여 탈수(脫水)를 하고 진공건조로(眞空乾燥爐)에서 건조(乾燥)를 완전(完全)히 한다. 건조후(乾燥後) 보이지 않는 내부(內部)는 물론 표출부분(表出部分)도 밀랍(密臘)을 피복(被覆)하여 습기(濕氣) 기타(其他) 공기등(空氣等)의 접촉(接觸)을 막아주는 것도 좋다.

### 2-3. 은기유물(銀器遺物)

#### 1) 은(銀)의 부식성(腐蝕性)

은(銀)은 귀금속(貴金屬)으로서 대기중(大氣中)의 습기(濕氣)와 산소하(酸素下)에서 부동태화(不動態化) 피막(被膜)을 만들어 내식성(耐蝕性)이 뛰어나다. 그러나 아황산(亞黃酸)가스( $SO_2$ )나 황화수소(黃化水素)가스 등(等)에는 황화은(黃化銀)( $Ag_2S$ )을 만들어 쉽게 부식(腐蝕)된다. 그리고 알카리, 할로젠화물(化物), 시안화물(化物), 암모니아의 각(各) 용액(溶液)에 용존산소(溶存酸素)가 있을 때 침해(侵害)된다.<sup>7)</sup>

#### 2) 신안해저(新安海底) 은기유물(銀器遺物)

유물(遺物)의 상태(狀態)를 볼 때 청동기(靑銅器)와 같이 두터운 녹은 없으나 부분적(部分的)으로 극심(極甚)하게 침지(浸漬)되어 상실(喪失)된 것이 많은 것으로 보아 해조류(海藻類), 패류등(貝類等)의 분비물(分泌物), 기타(其他) 유기물(有機物)의 부식성(腐蝕性) 물질(物質)에서 발생(發生)되는 황화수소(黃化水素)가스 등(等)의 영향(影響)이 많은 것 같다. 열매등(等) 유기물(有機物)의 내용물(內容物)이 담긴 은제(銀製)병이 심하게 부식(腐蝕)을 받은 것을 볼 때 그를 뒷받침하는 것이라 보겠다.

은기류(銀器類)의 녹제거(除去)는 전해환원처리(電解還元處理)로 한다. 이때 전해액(電解液)은 10% 수산화(水酸化)나트륨과 약간의 계면활성제(界面活性劑)를 첨가(添加)한 용액(溶液)을 사용(使用)하며 전해조건(電解條件)은 음극전류밀도(陰極電流密度)  $3A/dm^2$ , 액온(液溫)  $30^\circ C$ 로 하는 것이 좋다. 양극(陽極)은 압연(壓延)한 순수(純粹)한 은판(銀板)을 사용(使用)한다.<sup>8)</sup>

환원상태(還元狀態)를 보아 시간(時間)을 조절(調節)한다. 이상전해처리(以上電解處理)를 완료(完了)한 후(後) 수세(水洗)는 냉수(冷水) 수세(水洗), 온수(溫水) 수세(水洗), 증류수(蒸溜水) 수세(水洗)를 거쳐 묽은 빙초산(氷酢酸) 수용액(水溶液)으로 중화(中和)시킨후 역시 냉수(冷水) 수세(水洗), 온수(溫水) 수세(水洗), 분무(噴霧) 수세(水洗), 증류수(蒸溜水) 수세(水洗)로 철저히 수세(水洗)하고 에틸알코올, 메틸알코올, 또는 아세톤 등(等)의 용제(溶劑)로 탈수(脫水)를 한후(後) 진공건조로(眞空乾燥爐)에서 완전(完全)하게 건조(乾燥)한다.

요즈음 대기중(大氣中)에는 자동차(自動車) 배기(排氣)가스, 연탄연소(煉炭燃燒)가스 등(等)으로 아황산(亞黃酸)가스가 많아 은기(銀器)의 표면색(表面色)이 쉽게 변(變)한다. 습기(濕氣)와 산소(酸素)에 의해서도 산화은(酸化銀)의 얇은 부동태피막(不動態被膜)을



만들어 약간 검으스레하게 색상(色相)이 변(變)하게 됨으로 상대습도(相對濕度) 40%이하(以下)로 건조(乾燥)하게 보관(保管)하여야 한다. 그러나 우리나라에서 밀폐용기(密閉容器)를 사용(使用)치 않고 보통상태(普通狀態)에서 상대습도(相對濕度) 40%이하(以下)로 하기간 어려운 일이다. 변색방지처리(變色防止處理)를 할수도 있겠으나 영구적(永久的) 처리(處理)가 못된다.

## 2-4. 주석(朱錫) 및 연기유물(鉛器遺物)

### 1) 주석(朱錫) 및 연(鉛)의 부식적(腐蝕的) 성질(性質)

주석(朱錫)은 대기중(大氣中)에서 안전(安全)하고 깨끗한 외관(外觀)을 보유(保有)한다. 물에도 잘 견디고 특(特)히 연수(軟水) 증류수(蒸溜水)에는 안정(安定)하다. 이산화탄소(二酸化炭素)나 염화물(鹽化物), 황산염등(黃酸鹽等)의 중성염(中性鹽)을 함유(含有)하는 물에도 안정(安定)하여, 즉(卽) 내식성(耐蝕性)이 좋아 보존(保存)에 그다지 문제(問題)가 되지 않는다. 그러나 주석(朱錫)에는 13℃에 변태(變態)가 있고 그 이하(以下)의 온도(溫度)에서는 보통(普通) 백색주석(白色朱錫)(β상(相))과는 결정형(結晶形)이 다른 회색주석(灰色朱錫)(α상(相))이 안정하다. 13℃ 이하(以下)에서 바로 β상(相)→α상(相)의 변태(變態)가 일어나는 것이 아니고 상당(相當)한 저온(低溫)이 되지 않으면 변태(變態)가 일어나지 않는다. 변태(變態)가 일어나면 체적팽창(體積膨脹)을 수반(隨伴)하게 되고 또 일부분(一部分)에 변태(變態)가 일어나면 거기에 접(接)한 부분(部分)에서 변태(變態)가 촉진(促進)된다. 그 때문에 이 현상(現象)은 부식(腐蝕)과 아주 유사(類似)한 결과(結果)를 가져온다. 변태(變態)는 순금속(純金屬)일수록 일어나기 쉽고 0.5%정도(程度)의 창연(蒼鉛)(Bi)이나 안티몬(Sb)이 함유(含有)되어 있어도 변태(變態)를 이르기 어렵게 된다. 금속정련기술(金屬精練技術)이 미숙(未熟)했던 송(宋), 원대당시(元代當時)의 주석제품(朱錫製品)은 불순물(不純物)로 연(鉛)(Pb) 창연(蒼鉛)(Bi) 안티몬(Sb)등(等)이 함유(含有)되어 있음으로 β상(相)→α상(相) 변태(變態)가 용이(容易)하게 일어나지는 않겠으나 상당(相當)한 저온(低溫)에 장기간(長期間) 유지(維持)시키면 변태(變態)에 의한 체적팽창(體積膨脹)으로 붕괴(崩壞)해 버리는 일도 없지 않을 것이다. 박물관등(博物館等)에서 변태(變態)에 의해 붕괴(崩壞)해 버리는 현상(現象)을 주석(朱錫)페스트(pest)라고 한다.<sup>9)</sup>

연(鉛)도 대기중(大氣中)에서 뛰어난 내식성(耐蝕性)을 갖고 있다. 각종(各種)가스(예(例) SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>)의 존재(存在)로도 변(變)함없는 내식성(耐蝕性)을 나타낸다. 이들 피막(被膜)은 전기적(電氣的) 절연성(絶緣性)이 좋으므로 다른 금속(金屬)과 접촉(接觸)시켜도 전기화학적(電氣化學的)인 부식(腐蝕)을 일으키지 않는다. 순수중(純水中)의 부식(腐蝕)은 매우 작으나 산소(酸素)의 용존(溶存)으로 커진다. 미량(微量)이라도 이산화탄소(二酸化炭素)(CO<sub>2</sub>)가 용존(溶存)하면 부식생성물(腐蝕生成物)은 염기성탄산염(鹽基性炭酸鉛)[ 2PbCO<sub>3</sub> · Pb(OH)<sub>2</sub> ]이 되고 이것은 용해도(溶解度)는 작으나 치밀한 피복(被覆)이 되지 않기 때문에 부식(腐蝕)은 정지(停止)하지 않는다. 자연수(自然水)는 탄산염(炭酸鹽), 황산염(黃酸鹽), 규산염(珪酸鹽)을 함유(含有)하고 있어 보호성(保護性) 피막(被膜)을 생성(生成)한다. 연(鉛)은 양성적(陽性的) 성질(性質)을 보이니 강(強)알칼리에는 강산(強酸)만큼 침해(侵害)되는 일이 없고 수산화(水酸化)알칼리에는 25℃에서 30%까지, 90℃에서 10%까지의 용액(溶液)에 견딘다. 염산(鹽酸)에 대해서도

치밀하고 밀착성(密着性)이 좋은 염화연(鹽化鉛)이 생성(生成)하는 조건하(條件下)에서는 내식성(耐蝕性)이 있다.

## 2) 신안해저(新安海底) 주석기(朱錫器) 유물(遺物)

신안해저(新安海底)에서는 주석기유물(朱錫器遺物)이 상당량(相當量) 인양(引揚)되었는데 청동기(靑銅器)와 같이 겹겹의 두터운 녹이 덮여 있지는 않으나 회흑(灰黑), 갈색(褐色)의 피막(被膜)과 흙층(層)이 덮여있는 것도 있어 외관상(外觀上)으로나 보존상(保存上) 제거(除去)하는 것이 좋다.

보존처리(保存處理)는 우선(于先) 탈염처리(脫鹽處理)를 거쳐 녹 제거처리(除去處理)를 한다.

탈염(脫鹽)은 부식방지제(腐蝕防止劑)<sup>10)</sup>인 메르캅토벤조티아졸(mercaptobenzothiazole)을 소량(少量) 첨가(添加)한 물로 행(行)하고, 녹제거처리(除去處理)는 청동기(靑銅器)의 전해환원처리(電解還元處理)와 같은 방법(方法)으로 처리(處理)를 한다. 단 전해액(電解液)의 조성중(組成中) 수산화(水酸化)나트륨량(量)은 증량(增量)하고 루셀염(鹽)의 양(量)은 감량(減量)하는 것이 좋다.

전해처리후(電解處理後) 수세(水洗)는 청동기(靑銅器)와 다름없이 철저히 하고 알코올, 아세톤등(等)의 유기용제(有機溶劑)에 의해 탈수후(脫水後) 진공건조로(眞空乾燥爐)에서 완전(完全)히 건조(乾燥)한다.

보관(保管)에 있어서는 대기중(大氣中)에서 내식성(耐蝕性)이 좋기 때문에 별문제(別問題)가 없으나 주석(朱錫)페스트 방지(防止)를 위해 저온(低溫)에 유지(維持)하지 말 것이며 모든 금속(金屬)이 동일(同一)하지만 저습(低濕)하게 보관(保管)하여야 한다.

## 2-5 금기(金器) 유물(遺物)

금(金)은 귀금속(貴金屬)의 대표적(代表的)인 것으로 모든 온도(溫度)에서 산화물(氧化物)이 분해(分解)됨으로 대기중(大氣中)에서는 산화(酸化)되는 일이 없다. 왕수(王水)에는 금(金)이 염화금(鹽化金)이온( $AuCl_4^-$ )이 되어 용해(溶解)되고, 또 용존산소(溶存酸素)가 있는 시안화물(化物)이온에 의해서 시안화금(化金) $[Au(CN)_2^-]$ 이 되어 침해(侵害)될 뿐이다. 불순물(不純物)로 동등(銅等)이 함유(含有)되어 있을 때 동분등(銅分等)이 부식(腐蝕)되어 부식피막(腐蝕被膜)을 만들게 되는 일이 있고 또한 다른 녹이나 오물(汚物)이 기계적(機械的)으로 고착(固着)되는 경우와 부동태피막(不動態被膜)이 장기간(長期間)에 걸쳐 색(色)이 변화(變化)하게 되는 일이 있다.

금기유물(金器遺物)도 염분(鹽分)이 있을때 물에 의해 탈염처리(脫鹽處理)를 하고 상기(上記) 피막(被膜)들의 제거처리(除去處理)를 해야한다.

피막제거처리(被膜除去處理)는 은기(銀器)와 같이 처리(處理)하나 양극(陽極)에 백금(白金)을 사용(使用)하는 것이 좋다. 그리고 금기중(金器中)에는 청동기표면(靑銅器表面)에 혼홍법(混汞法)(amalgamation process)이나 금박(金箔)을 입혀 피복(被覆)한 것이 발견(發見)되는데 이들에 대한 처리(處理)는 피막(被膜)이 상실(喪失)되는 일이 없도록 특(特)히 주의(注意)를 해야한다. 한 예(例)로 전해환원처리시(電解還元處理時)는 음극전류밀도(陰極電流密度)를 낮게 하는 것이 안전(安全)하며 조금이라도 무리(無理)하게 녹을 제거(除去)하지 말아야한다.

처리후(處理後)는 은기(銀器)와 같이 냉수(冷水) 수세(水洗), 온수(溫水) 수세(水洗),

분무수세(噴霧水洗), 증류수(蒸溜水) 수세등(水洗等)으로 수세(水洗)를 철저히 해야한다.

처리후(處理後) 수세(水洗)에 대(對)하여 많이 강조(強調) 하였는데 이는 수세(水洗)가 조금이라도 불충분(不充分)하면 잔류약품(殘留藥品) 및 산소등(酸素等)에 의해 변색(變色)을 초래(招來)하기 때문이다.

수세후(水洗後) 알코올등(等)의 유기용제(有機溶劑)에 침지(浸漬)하여 탈수(脫水)하고 진공건조로(眞空乾燥爐)에서 완전(完全)히 건조(乾燥)해야하는 것은 다른 금속류(金屬類)와 같다.

신안해저유물(新安海底遺物)에는 금기(金器)가 없는 것으로 알고 있다. 금기(金器)는 상기(上記)한 바와 같이 원래 내식성(耐蝕性)이 우수(優秀)하여 해저유물(海底遺物)이라 하더라도 보존처리(保存處理)와 보관(保管)에 별(別)로 문제(問題)가 없다.

### 3. 맺는 말

이상(以上) 보존처리(保存處理)에 대(對)한 개략(概略)을新安해저(新安海底) 금속유물(金屬遺物)을 중심(中心)으로 기술(記述)해 보았다. 자신(自身)이 이 분야(分野)의 지식(知識)없이 공부(工夫)를 하고 있는 도중(途中)이라 미흡(未洽)한바가 많음을 인정(認定)하지 않을 수 없다.

이점(點)에 대(對)해서는 차후(次後) 기회(機會)가 있으면 좀더 보완(補完), 상술(詳述)하여 이 분야(分野)에 풍부(豊富)한 참고자료(參考資料)가 될 수 있도록 준비(準備)와 노력(努力)을 할 것을 스스로 다짐하면서 하루 속히 우리나라의 금속유물(金屬遺物)에 대(對)한 보존기술(保存技術)의 발전(發展)과 그 기술(技術)의 확립(確立)을 이루어 귀중(貴重)한 문화재(文化財)가 옛 실체(實體) 그대로 길이 길이 보존(保存)케 되기를 바라는 마음 간절(懇切)하다.

### 參 考 文 獻

- 1) 전상운: 한국의 고대과학, 탐구당(1975) 15.
- 2) 奈良國立文化財研究所: 埋藏文化財 News, 埋藏文化財 Center (1980) 1~8.
- 3) 尹勝烈 外: 慶州 98號 古墳 鐵製遺物の 科學的인 保存處理, (1980).
- 4) 張世賢: “銅鏽與銅器的腐蝕”, 故宮文物維護, 中國國立故宮博物院(1976) 93~102.
- 5) H.B. Madsen, "A Preliminary Note on the Use of Benzotriazole for Stabilizing Bronze Objects", Studies in Conservation, Vol. 12, No.4, (1967).
- 6) 呂運寬 外: 新安海底 金屬類 文化財 科學的保存處理(1979).
- 7) 腐蝕防蝕協會: 金屬防蝕技術便覽(1979) 320~338.
- 8) 姜聖君, 趙鍾瑋: 金屬 표면처리 Vol. 8, No. 1 (1975), 1~9.
- 9) 登石健二: 古美術品保存の 知識, 第 1 法規出版(株) (1978) 22.
- 10) L.L. Shreir: Corrosion, Newnes-Butterworths, 1977.