

鐵製遺物 脫鹽處理의 影響因子와 比較實驗

姜大一 · 文煥哲 · 金炳董

目 次

I. 序 論	IV. 結 果
II. 脫鹽溶液에서의 擴散理論	1. NaOH方法에 依한 Cl^- 이온 抽出量
III. 實 驗	2. NaOH+Na ₂ SO ₃ 方法에 依한 Cl^- 이온 抽出量
1. 試料	3. Na ₂ CO ₃ +NaHCO ₃ 方法에 依한 Cl^- 이온 抽出量
2. 處理方法	
3. 溶液 속의 Cl^- 이온 測定機器	
V. 結 論	
VI. 參 考 文 獻	

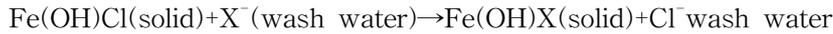
I. 序 論

출토된 鐵製遺物の 安定化 處理를 위한 주된 要素로서 유물속에 함유되어 있는 鹽化物的 제거가 중요하다는 것은 오래전부터 인식되어져 왔다. 이 염화물 제거를 위해 많은 개선 방법들이 보고되고 있으며, 열처리 방법(Thermal treatment method)⁽¹⁾을 제외하고, 이들 방법들은 적당한 세척용액속에 철제유물을 침적시켜 염화물을 제거하는 방법을 채택하고 있다. 세척용액속에 침적시키는 방법은 Alkaline washing (NaOH)⁽²⁻³⁾, Alkaline sodium sulphite reduction method⁽⁴⁾, Sodium sesquicarbonate method⁽⁵⁾, LiOH-methanol washing⁽⁶⁾과 Electrolysis reduction method⁽⁷⁾ 등에 의한 방법을 사용하여 성공적인 결과들이 보고되고 있다. 그러나 이같은 방법에 따라 정상적인 脫鹽處理를 실시한 유물에서 대부분 안정한 상태를 나타내지만 일부는 곧 새로 腐植이 발생하는 것을 발견하게 된다. 이같은 불일치는 유물의 보존처리 과정에서 認識하지 못하거나 無視되었던 요소들이 탈염처리의 效果를 결정하는데 重要한 因子로 작용한다는 것을 제시하게 해준다. 따라서 탈염처리의 重要성과 함께 처리용액속에서 腐植物에 함유된 염화물이 제거될 수 있는 염화물로 전환되어 추출되는데 주된 영향을 미치게 하는 메카니즘(mechanism)이 연구(7-8)되고 있다. 이같은 理論은 이제까지 인식하지 못했던 탈염처리의 어려움을 克服할 수 있는 根據가 되어진다.

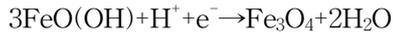
본고는 최근에 보고되었던 자료를 바탕으로 용액속에서의 탈염처리 기간을 결정할 수 있는 요소에 대하여 考察해보고, 또한 실제 楊州山城에서 발굴된 철제유물들을 시료로 선정하여 탈염용액별 비교시험 결과를 소개하고자 한다.

II. 脫鹽溶液에서의 擴散理論

용액에 침적시키는 방법에서 유물로 부터 염화물을 除去하는 반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



X⁻는 대개 OH⁻이온이지만 HCO₃²⁻, CO₃²⁻ 또는 SO₃²⁻이온이 되어진다. 탈염용액속에 있는 X⁻이온은 부식된 유물속에서 擴散되면서 遊離될 수 있는 Cl⁻이온을 만드는 염화물과 반응하게 되며, Cl⁻이온은 세척용액으로 확산되면서 방출되어 진다. 용액속에 유물을 침적시키는 Alkaline sulphite나 전해질 환원방법으로 처리를 실시할 때 철부식층에서 일어나는 주된반응은



에 따라 더욱 조밀한 magnetite로 FeO(OH)를 還元反應하게 된다. 전해질 방법에서 이같은 반응을 위해서 요구되는 전자는 외부 연결 전압(음극)에 의해 공급되어지며 Alkaline sulphite 용액에서의 전자는 강한 還元試藥(reducing agent)인 SO₃²⁻로 부터 아래와 같은 반응에 의해 공급된다.



Cl⁻이온의 외부 확산은 일반적으로 율속과정(律速過程:rate controlling step)에 의해 반응되어 용액에 침적시킨 유물로부터 Cl⁻이온의 放出率은 擴散 法則인 Ficks law에 의존하게 된다. 용액속에서 일어나는 확산의 법칙은 아래와 같이 나타낼수 있다.

(1) $\frac{\partial c}{\partial t} = DVC$ (1)

D : 擴散係數
V : Laplaces operator (라플라스 演算子)

즉 $\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ (2)

따라서 식(1)에서 보면 용액속에서의 확산법칙은 여러 가지 복합적인 요소(용액의 양, 유물의 상태, 탈염용액의 종류, 처리기간 등)에 의존하여 변하게 된다. 일반적으로 위의 식으로 실제 유물에 대하여 이상적인 탈염처리를 실시하고 효과적인 값을 결정하기는 매우 힘들다

그러나 Norton et al⁽⁷⁾은 해양에서 발굴되어진 부식된 철제유물에 대해 실제 처리용액과 적당한 실험조건을 선택하여 확산계수에 대한 절대값을 얻었다. 이같은 값을 결정하기 위한 시료는 탄화된 부식 유물을 단위 크기의 六面體로 잘라 육면체의 5면을 에폭시수지로 코팅하여 코팅이 되어지지 않은 1면으로만 확산의 법칙이 이루어지도록 하였다.

따라서 식(1)을 위 조건에 적용하게 되면 Ficks law는 1차원의 방정식으로 유도되어 지게 된다. 만약 탈염용액속에 Cl⁻이온이 부식물속에서와 비교하여 낮다면 1면으로만 확산되어진 C의 값이 얻어지게 될 것이다.

이 경우 육면체에 대한 Cl⁻이온의 平均 濃度(C)를 시간(t)로 정리하면

$$\bar{C} = \frac{8C_0}{\pi^2} \sum_{v=0}^{\infty} \frac{1}{(2v+1)^2} \cdot \exp\left\{-\left[\frac{(2v+1)\pi}{2d}\right]^2 Dt\right\} \dots\dots\dots(3)$$

- d: 확산방향에서의 육면체의 길이(cm)
- C₀: 육면체의 초기 Cl⁻ 이온 양(g · cm⁻³)
- D: 擴散係數(cm · sec⁻¹)
- 微小時間 t로 식(3)을 정리하면
- Q = 2 · A · C₀ · (Dt/π)^{1/2}
- Q : 방출된 Cl⁻ 이온의 총량(g)
- A : 단면적(cm²)
- 또한 t → ∞에 대하여 식(3)을 정리하면

$$\bar{C} = \frac{8C_0}{\pi^2} \cdot \exp\left[-\frac{\pi^2 Dt}{4d^2}\right] \dots\dots\dots(5)$$

로 되어진다
 식 (3), (4)로부터 유물의 형태에 따라 달라지는 比例常數의 값을 消去하고 정리하면

In C ∝ (Dt)(6)
 Q ∝ (Dt)^{1/2}(7)

위 식(6), (7)로 부터 결국 확산계수 D값은 Q 대 t^{1/2}의 곡선 또는 In C 대 t 곡선의 線形率(linear portion)로서 결정되어 질 수 있게 된다. 두 개의 값을 결정하여 일치된 값을 North et al은 얻었으며 결정되어진 D 값은 [식(3)로 부터] C 대 t의 이론적인 곡선을 구하기 위해 적용하였고, 이같은 값은 실험적인 데이터와 비교되었다. 비교되었던 그래프를 인용⁽⁷⁾하면 Fig.1과 같다. 이 그래프는 용액속에서 실제 발굴되어진 철제유물의 Cl⁻ 이온 제거에 대한 확산이 律速過程이라는 것을 이론과 실제 실험을 통하여 일치함을 보여줌으로써 입증시켜 주었다. 실제 유물에서 결정되었던 확산계수는 처리하지 않았던 시편에서 10⁻⁹cm²sec⁻¹에서 10⁻⁶cm²sec⁻¹을 얻었으며 환원과정에 의해 처리된 시편에서는 10⁻⁵cm²sec⁻¹에 이르는 높은 값을 얻었다. 이 값들은 용액내에서 10⁻⁴~10⁻⁵cm²sec⁻¹과 고체속에서 값 10⁻¹²cm²sec⁻¹의 중간에 속하게 된다.

확산계수 D 값에 영향을 주는 요소를 고려해 보면 시료가 가지고 있는 다공성(porosity)으로서 시료의 단위 체적당 빈 정도인 다공성은 물에 침적시킨 무게와 탈수시킨 후 무게의 차이에서 계산되어진다. North et al은 앞 실험에 사용된 시료에서 다공성은 처리하지 않았던 시료에서 0.23~0.50% 정도였으나 환원처리된 시료에서는 0.65%에 이르고 있음을 보고하고 있다. 또한 확산계수 D와 처리전 · 후 시료에서 多孔性과의 相互關係를 Fig.2에 인용⁽⁷⁾하고 있다. 대부분의 시료에서 이같은 상호관계는 평균 기율기선 주위에 분포됨을 알 수 있으며, 몇 개의 시료에서는 이같은 상호관계를 벗어난 부분에 위치해 있는데, 이는 다공성에서 기대되었던 것보다도 훨씬 더 높은 확산계수를 가지며 이같은 높은 값은 擴散方向에서 상호 관련된

빈 공간을 가지기 때문이다.

위에 소개된 내용을 정리하여 용액에 침적시키는 탈염방법에 대한 理論的인 概念과 실제 탈염처리 시간에 영향을 주는 요소에 대해 고찰해 보기로 한다.

초기의 확산단계에서 추출된 Cl^- 이온의 양은 식(4)로부터 처리시간과 확산계수의 제곱근의 일승에 비례됨을 알 수 있다. 이는 탈염용액에서 確定(provided) $[Cl^-]$ 이온이 적다면 Q 대 $t^{1/2}$ 의 곡선은 직선이 되어진다.

탈염기술에서 매우 중요한 관계는 식(4)를 적용하는 것이다. 즉 탈염동안에 Q 대 $t^{1/2}$ 의 곡선이 직선이라면 Cl^- 이온 抽出率을 향상시키기 위해서 탈염용액을 교환하거나 염화물의 정도를 낮추므로써 이루어지는 것은 아니다. 즉 Cl^- 이온 추출량은 처리시간과 확산계수에따라 의존한다.⁽⁸⁾

또한 식(3)을 정리하여 보면 임의의 시간 t에 대한 시료에서의 염화물의 평균 농도는(C)는 다음과 같이 정리할 수 있다.

$$\bar{C} \approx k_1 \cdot C_0 \cdot \exp(-k_2 \cdot Dt/d^2) \dots\dots\dots(8)$$

$$t \propto -d^2/D \cdot (\ln \bar{C} - \ln C_0) \dots\dots\dots(9)$$

k_1, k_2 : 常數

윗 식(9)에서 총 처리 시간은 초기와 최종의 Cl^- 이온 농도, 부식층의 두께와 확산 계수에 의존한다는 것이다. 따라서 유물의 탈염처리 시간을 결정하는데 첫째의 요소로 부식층의 두께는 매우 중요한 요소이다. 즉 처리시간은 부식층의 두께에 제곱하여 증가됨을 식(9)을 통해 알 수 있다. 이 요소는 이제까지 보존처리자들이 무시했었던 중요한 인자이었다. 둘째로 중요한 요소는 확산계수 D값이다. 만약 부식층이 얇다고 해도 매우 낮은 확산계수를 가진다면 Cl^- 이온의 추출정도가 낮기 때문에 상대적으로 처리시간을 길게 하여야만 한다. 이와 같은 요소는 만약 부식층이 매우 얇고, 처리시간을 최대한으로 오랜 시간 처리했다고 해도 염화물 제거에 대한 만족할 만한 결과를 얻기 힘들게 하는 중요한 요인이 되는 것이다. North et al은 실제로 식(5)를 이용하여 결정된 D값이 $5 \times 10^{-9} \text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$, 1cm^2 의 평면과 초기의 염화물의 비율이 무게의 10%를 차지한 시료에서 Cl^- 이온을 $100 \text{cm}^2 \text{ppm}$ 으로 줄이기 위해서 처리되어야 할 시간은 약 17년이 소요된다고 보고했다. 셋째로 처리시간을 결정하는 마지막 요소는 부식층내의 초기와 나중의 Cl^- 이온의 농도이다. 식(9)에서 보면 안정된 정도로 평균 Cl^- 이온을 감소시키기 위해서 필요한 처리시간은 염화물의 농도에 지수적으로 의존한다. North et al의 비교에 따르면 식(5)로 부터 부식층에서 무게비로 10%의 Cl^- 이온을 함유한 것화 1%의 Cl^- 이온을 함유한 것에 대해 100ppm으로 이르게 처리하기 위해서 약 52%정도의 처리시간 차를 필요로 한다고 보고하고 있다.

III. 實 驗

1. 試料

실험에서 사용되었던 유물은 1985년까지 京畿道 楊州郡 州內面과 白石面에 연결한 楊州山城에서 발굴되었던 鐵鏃과 鐵釘이다. 이같은 유물을 선정했던 것은 시료로 사용되었던 유물이 한 지역에서 발굴되어 상대적으로 비교하기가 양호했기 때문이다. 시료로 사용되었던 유물의 처리전·후의 중량 변화는 다음 표1과 같다.

表 1. 試料로 사용된 遺物과 處理前·後의 重量變化

(單位: g)

試料番號	遺物名	處理方法	處理前重量	處理後重量	備考(重量差)
1	鐵 鐵	NaOH + Na ₂ SO ₃	18.8	15.5	3.3
2	鐵 鐵	"	13.0	12.5	0.5
3	鐵 釘	"	42.3	36.5	5.8
4	鐵 鐵	NaOH	6.5	6.0	0.5
5	鐵 鐵	NaOH	17.0	13.5	3.5
6	鐵 鐵	"	10.2	8.5	1.7
7	鐵 鐵	"	6.0	5.5	0.5
8	鐵 鐵	"	21.2	16.5	4.7
9	鐵 鐵	Na ₂ CO ₃ + NaHCO ₃	17.5	17.3	0.2
10	鐵 鐵	"	21.5	21.2	0.3
11	鐵 鐵	"	13.0	12.8	0.2

2. 處理方法

비교 처리용액은 Alkaline sodium sulphite(0.1M NaOH+0.1M Na₂SO₃), Sodium hydroxide(0.1M NaOH)와 Sodium sesquicarbonate(0.1M NaCO₃+0.1M NaHCO₃) 용액을 만들었으며, 침적시킨 유물의 중량을 측정하여 처리용액은 유물 중량의 3배로 하여 침적시켰다. 이때 유물은 완전히 용액속에 침적되게 하였으며 용액의 증발을 방지하기 위해서 용기를 密閉시켰다. 또한 용액의 교환시기는 일주일 간격을 기준으로하여 5차까지 실시했으며 6차에는 2주간을 침적시키고 7차시에는 3주간을 계속하여 침적시켰다. 총 처리기간은 10주간을 침적하였다.

3. 溶液 속의 Cl⁻이온 測定機器

염소이온을 측정하기 위한 기기는 이온 크로마토그래피를 사용하였고 測定條件은 다음과 같다

- 1) 實驗器機 : Dionex 4,000 Ion Chromatograph
- 2) 溶媒條件 : 1.8mM Na₂CO₃+1.7mM NaHCO₃
- 3) 試料注入量 : 50 μ l
- 4) Column條件 : Dionex AS-4A 음이온 교환 칼럼
- 5) Detector : Conductivity Detector Module(CDM)
- 6) Detector 條件 : Output range : 30uS
DI background : 1.60uS
용매 background : 15.67uS
- 7) Data System : SP Chromjet Integrator
- 8) Data System 條件 : AT : 1024
CS : 0.5cm/min
PT : 5,000
- 9) Suppressor : AMMS-I
Suppression solution : 25mN N₂SO₄

IV. 結果

1. NaOH方法에 의한 Cl⁻이온 抽出量

NaOH방법에 의한 Cl⁻이온의 추출정도를 측정하기 위한 표준조건은 2 level calibration을 지정해 주었으며 이는 20ppm과 40ppm의 Cl⁻의 농도를 0.1M NaOH에 용해시켜 補正해 주었다. 시료 1차에서 Cl⁻이온의 측정은 처리용액속에 과량의 유기물이 혼합되었기 때문에 시료주입이 불가능하여 추출 정도를 측정할 수 없었다. 시료 2, 3차는 1/10로 희석하여 측정하였고, 시료 4차는 1/2로 희석하여 측정하였으며 나머지 시료는 바로 주입하여 측정하였다. 시료 5차의 Cl⁻이온이 낮게 측정되어 처리기간을 연장하였을 때 추출정도를 알아보기 위해 기간을 2주로 연장 침적시켜 측정하였고 시료 7차는 3주로 측정하였다. 다른 처리 방법과 비교하여 표 2에서 처럼 초기의 Cl⁻이온 추출량이 가장 많음을 알 수 있다.

2. NaOH+Na₂SO₃方法에 의한 Cl⁻이온 抽出量

Alkaline sodium sulphite 방법에 의한 Cl⁻이온의 추출량을 측정하기 위한 표준조건은 10ppm과 20ppm의 Cl⁻이온을 물에 용해시켜 제조하여 보정하여 주었다. 시료 1~5차까지는 1/10으로 희석하여 측정하였으며 시료 6, 7차는 바로 주입하여 측정하였다. 이 방법에서 두드러진 것은 시료 6차부터 용액에서의 Cl⁻이온이 최저의 추출정도를 보이는 것이다. 표 2에서와 같이 7차의 시료에서의 약 25ppm의 Cl⁻이온이 검출된 것으로 보아 실제 유물 내에서의 Cl⁻이온량은 이보다 더 많은 양이 잔존하고 있다는 것을 알 수 있다.

3. Na₂CO₃+NaHCO₃방법에 의한 Cl⁻이온 抽出량

Sodium sesquicarbonate방법에 의한 Cl⁻이온의 표준보정을 위해 10ppm과 40ppm의 Cl⁻표준용액을 물에 용해시켜 측정하여 보정시켜 주었다. 시료는 바로 주입시켜 측정하였다. 시료

1차에 대한 Cl^- 이온의 검출 측정그래프(Fig. 3a)와 시료 7차에 대한 Cl^- 이온 검출 그래프(Fig. 3b)을 보이고 있다. 처리용액에 대한 Cl^- 이온의 추출정도를 Fig. 4 나타내고 있다. 각 처리용액별 추출정도는 표2와 같다.

表 2. 處理溶液別 Cl^- 이온 抽出量

溶液交換 順 位	Cl^- 이온 抽出量(ppm)			備 考 (處理期間: 日)
	NaOH	NaOH+Na ₂ SO ₃	Na ₂ CO ₃ +NaHCO ₃	
1	測定不可	161.15	129.15	7
2	183.17	110.07	35.32	14
3	164.84	84.96	16.24	21
4	24.50	18.16	12.26	28
5	9.21	15.88	6.18	35
6	31.68	5.61	12.77	49
7	24.83	25.13	21.10	70

V. 結 論

출토 철제유물에 대한 용액속에서 탈염방법에 있어 영향을 주는 因子를 알아보았으며 실제 탈염용액에 대한 비교시험을 통하여 다음과 같이 정리를 할 수 있다.

1) 부식된 철제 유물속에 함유되어 있는 염화물은 擴散의 法則에 따라 추출이 되며 처리기간을 결정하는데 통상 무시되었으나 탈염처리에 밀접한 영향을 주는 인자로

첫째 : 腐蝕層의 두께

둘째 : 腐蝕層의 擴散係數

셋째 : 腐蝕層의 存在하고 있는 鹽化物의 量이다.

2) 처리용액에 따른 비교시험을 통하여 어떤 용액이 우수한 처리효과를 나타내는가를 결정하기는 어려우나 초기에 추출의 정도를 많이 나타낸 용액은 NaOH로 나타났다.

3) 최종처리기간(3주동안 침적)에서 나타난 시료에서 함유한 Cl^- 이온을 보면 시료 모두에서 약 24ppm 정도의 평행한 값을 보이고 있으며 이는 유물내에 존재하는 염화물의 양이 탈염처

리를 실시했어도 평행한 값 이상 더 함유하고 있다고 볼 수 있다.

4) 실험대상 시료가 유물이기 때문에 유물속에 함유하고 있는 염화물의 잔존량은 결정할 수 없으나 처리전·후의 중량 변화가 적었던 시료는 Sodium sesquicarbonate방법이었다.

다양한 환경조건에서 발굴된 철제유물의 안정화 처리를 위한 탈염처리방법을 비교시험하는데 몇몇의 처리방법을 가지고 어떤 결론을 내리기는 힘들다. 이같은 어려움을 극복하는 방법은 앞으로 발굴지의 지하수나 토층이 함유하고 있는 발굴 주변환경의 특성들도 조사되어야 하고, 처리후 다른 복합적인 요인(전시, 보관환경 등)들도 고려되어 장기간의 조사연구가 실시되어야 한다고 생각된다.

<감사의 글>

끝으로 바쁘신 중에도 처리용액속에 함유한 이온의 성분분석에 적극협조하여 주신 인성과학 실험실의 강운정, 김종길, 김 선 선생님께 지면을 통하여 진심으로 감사드립니다.

VI. 參考文獻

- (1) North, N.A., and Pearson, C., : 「Thermal Decomposition of FeOCl and Marine Cast Iron Corrosion Products」 *Studies in Conservation* 22, 146-157(1977).
- (2) 澤田正昭 外. : 「水中遺物の保存に關する研究II-アルカリ溶液による鐵器脫鹽處理法の檢討」 『古文化財の自然科學的研究』 (1984).
- (3) 肥塚 保. : 「出土鐵器脫鹽處理法の研究」 『文化財論叢』 奈良文化財研究所創立30週年紀念. (1983).
- (4) Glibert, M.R., and Seeley, N.J., : 「The Alkaline Sodium Sulphite Reduction Process for Archaeological Iron : A Closer Look」 *Studies in Conservation* 27, 180-184(1982).
- (5) Oddy, W.A., and Seeley, N.J., : 「The Stabilization of 'Active' Bronze and Iron Antiquities by the Use of Sodium Sesquicarbonate」 *Studies in Conservation* 15, 183-189(1970).
- (6) Glibert, M.R., and Seeley, N.J., : 「The Identity of Compounds Containing Chloride Ions in Marine Iron Corrosion Products : A Critical Review」 *Studies in Conservation* 26, 50-56(1981).
- (7) North, N.A., and Pearson, C., : 「Washing Methods for Cl⁻ Removal from Marine Iron」 *Studies in Conservation* 23, 174-186(1978).
- (8) Pearson, C., : *Conservation of Marine Archaeological Objects*, 207-232(1987).

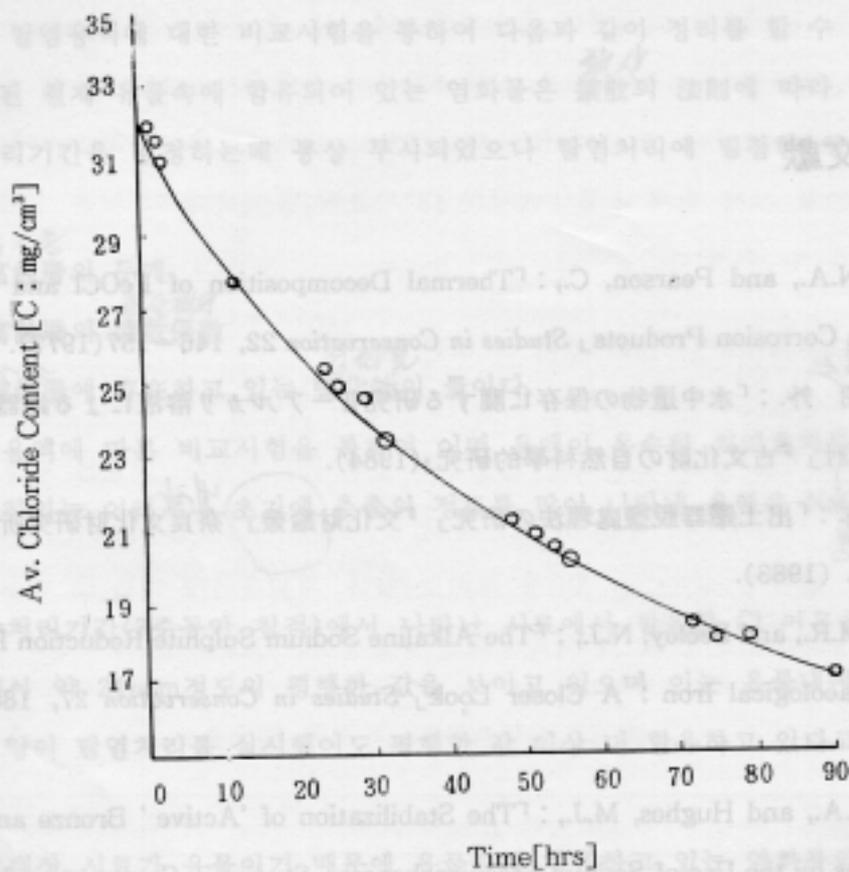


Fig. 1 A typical set of results showing the average chloride content of cast iron corrosion product sample as a function of wash time.(The points are experimentally determined and the line is theoretical diffusion controlled curve using the best fit value for the diffusion coefficient.)

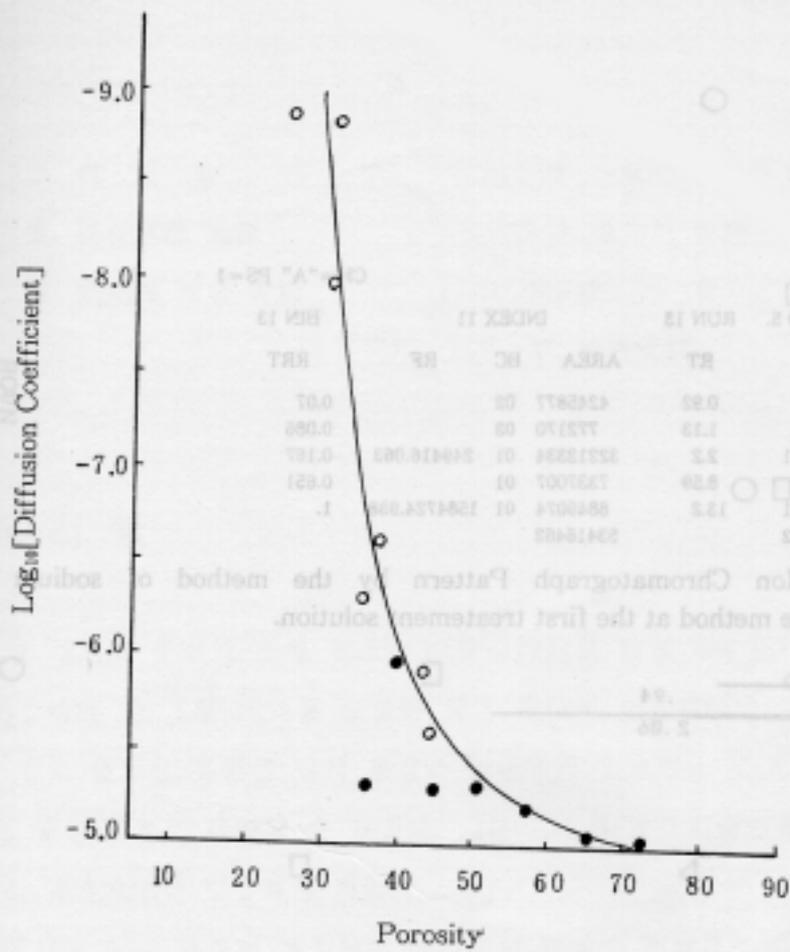


Fig. 2 The relationship between sample porosity and diffusion coefficient for both reduction treated(●) and untreated(○) cast iron corrosion products.

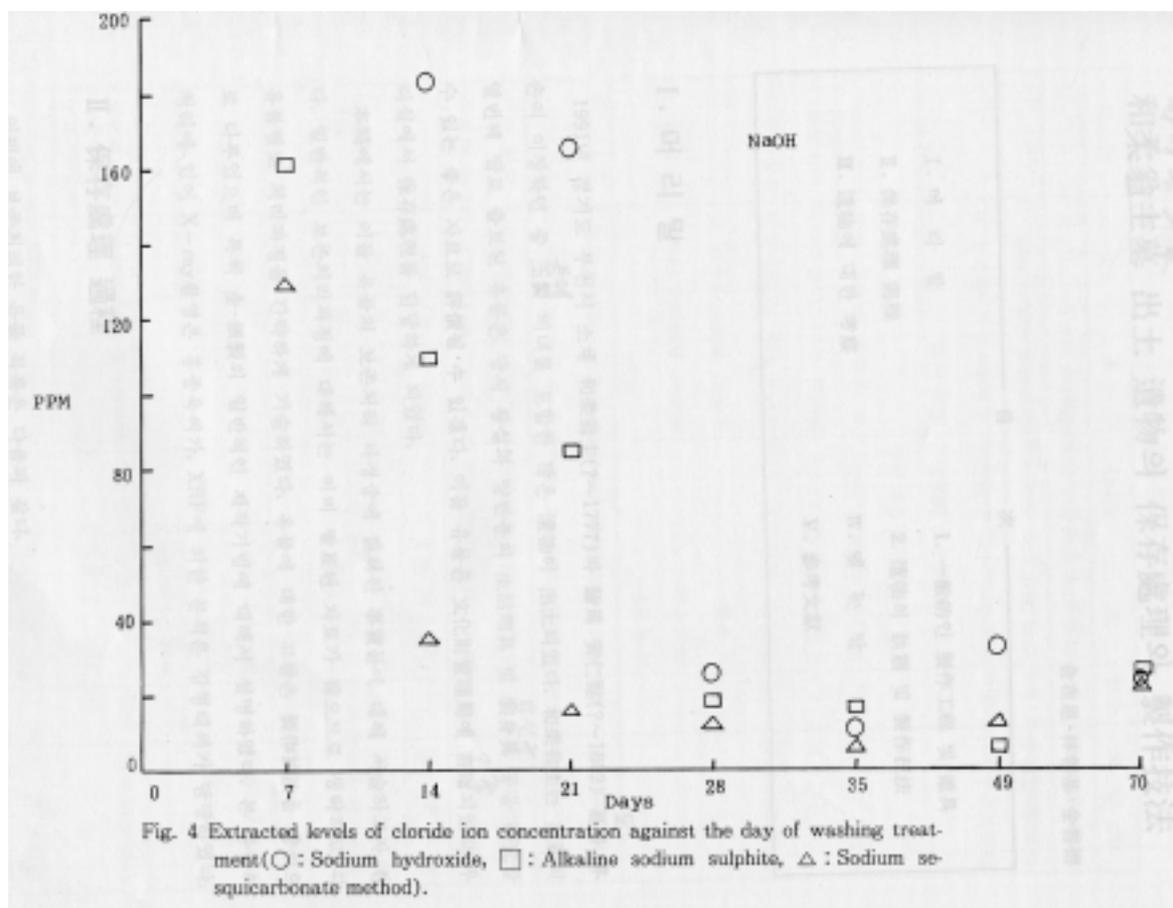


Fig. 4 Extracted levels of chloride ion concentration against the day of washing treatment (O : Sodium hydroxide, □ : Alkaline sodium sulphite, △ : Sodium sesquicarbonate method).

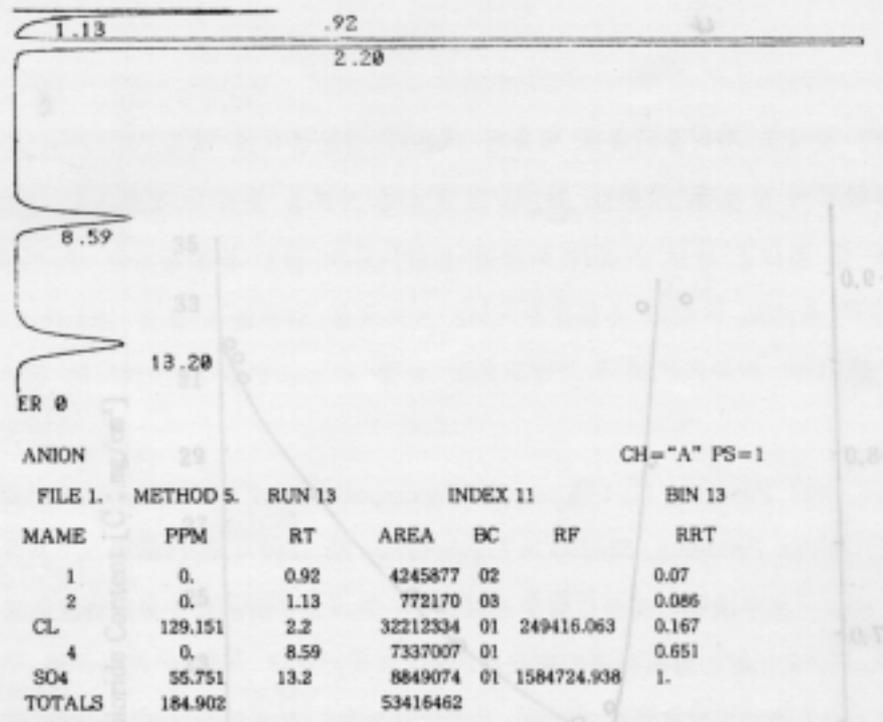


Fig. 3a Sample of Ion Chromatograph Pattern by the method of sodium sesquicarbonate method at the first treatment solution.

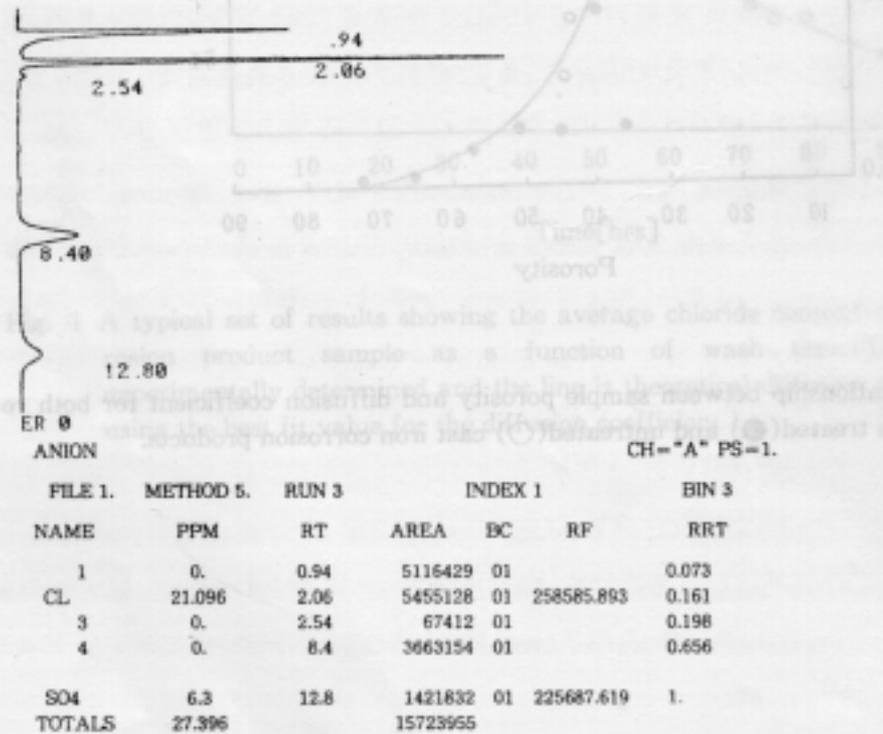


Fig. 3b Sample of Ion Chromatograph Pattern by the method of sodium sesquicarbonate method at the last treatment solution.