

납(Pb)鍍金(銅蓋瓦)의 腐蝕 研究

Abrief study on the corrosion of bronze roofing tile

金思惠*

Kim, Sa Dug

□ **ABSTRACT** : To protect corrosion of bronze roofing tile for Choson Royal Historic Museum, lead coating on tile was performed by electroplating method with thickness of 35 μm . Lead coated tile samples were investigated what corrosion products were formed with color changes on them by testing Accelerated Weathering. No sulfides were formed on samples contacting with 300ppm sulfur dioxide and any color changes were not found. In Accelerated Weathering test, White hydrocerussite, basic lead carbonate($2\text{PbCO}_3\text{Pb}(\text{OH})_2$) having protective structure made of compact adhering crystals.

I. 서 언

국립중앙박물관에서 추진중인 조선왕조 역사박물관 증·개축 공사에 지붕 재료로 사용하기 위한 납도금 청동기와의 내구성, 내후성 및 내공해성을 시험하였다.

재료의 평가는 사용 장소에서 장기간 옥외 폭로 시험을 하는 것이 원칙으로 이것은 장기간에 걸친 온·습도 등 여러 환경적 요인의 측정이 요구된다. 따라서 외부에 노출된 재료의 수명에 영향을 미치는 환경적 요소를 인공적으로 실험할 수 있는 방법으로부터 평가하는 것이 바람직하다.

환경적인 요인을 살펴 보면 온도, 습도, 염분 등 여러 가지가 있다. 그 밖에 태양광선 중의 자외선방사(Ultra violet repation)와 대기오염이 있으며, 그 중에서도 아황산가스가 인공 부식실험에 많이 적용되고 있다.

본 실험을 위하여 축진 내후성 시험기(Weather-Ometer)와 가스부식 시험기(Gas exposure)를 사용하였으며 1개월 ('94.10. 1~10.31)에 걸쳐 실시하였다.

* 文化財研究所 保存科學研究室

Laboratory of Conservation Science, National Research Institute of Cultural Properties

II. 시 험

1. 시험방법

가. 시험편 제작

내후성 시험 및 가스부식 시험을 위한 동기와 시편에 납을 35 μ m로 전기도금분해법으로 일정하게 도포하였고 시험시편의 크기는 6.5cm×14.5cm이며 10개를 제작하였다.

나. 색도측정

측정기기는 미놀타 Model CR-200(Japan)을 사용하였으며 내후성 및 내공해성 시험전과 후의 색상변화를 50시간 간격으로 측정하였다.

색차계를 사용하여 측정한 시험편의 색상변화는 시험전 L, A, B 시험후의 TL, TA, TB의 값을 측정하여 ΔE 값으로 표시하였다. 이 중 L은 명도지수로서 백색(White)은 100, 흑색(Black)은 0으로 나타내며 A, B는 색상과 채도를 나타내는 Chromacheckness 지수이다.

$$\Delta E = \sqrt{(TL - L)^2 + (TA - A)^2 + (TB - B)^2}$$

참고로 ΔE 지수로 색차의 정도를 판정하는 방법은 다음 Table. 1과 같다.

색차의 정도	ΔE
극히 근소한 차이	0.~0.5
근소한 차이	0.5~1.5
감지할 수 있을 정도의 차이	1.5~3.0
현저한 차이	3.0~6.0
극히 현저한 차이	6.0~12.0
다른 계통의 색	12.0이상

다. 촉진 내후성 시험

촉진 내후성 시험은 KSM-5000-1990의 시험방법 3231에 의하였으며, Atlas Electric Devices Co. Model Ci 65A를 사용하였다.

시험기간은 2시간을 1주기로 하여 102분동안 물을 분무하지 않고 Xenon Arc 방전을 시료에 노출시키고 18분 동안은 물을 분무하면서 Xenon Arc 방전을 시료에 노출하는 방법으로 75회 실시하였다.

라. 내공해성 시험

내공해성의 시험은 Atlas Electric Devices Co. Model GE-162를 사용하였다.

시험기간은 120시간 가동을 하며 시험조건은 SO₂가스의 농도 300ppm을 주입하였고 실험온도 및 상대습도는 각각 25℃, 75%이다.

마. 납산화물 분석

내후성 및 내공해성 시험후 납도금 부분의 화학적 변화를 살피기 위하여 X선 회절분석으로 납코팅물의 조성을 확인 하였다.

본 시험에 사용한 X선 회절 분석기(RAD /B-MAX, Rigaku Co)의 측정 조건은 다음과 같다. 전압 30KeV, 전류 10mA, 주사속도 4m / min, 표적 Cr, 검출기 : NaI detector.

2. 시험결과

가. 납산화물 분석

시험후 XRD를 사용한 분석에서 내공해성 시험에서는 생성되지 않았으나 내후성시험에서는 Pb₃(CO₃)₂(OH)₂의 납부식물(Hydrocerussite)이 생성 되었다.

나. 내후성 및 내공해성 시험

1) 균열이나 박락은 없었으나 내후성 시험에서는 표면 전체가 흰색의 부식물이 나타났다.

2) 색차를 내후성시험에서는 50시간 이후부터 전혀 다른 색으로 변하였고 색도계에 의한 ΔE의 값은 Table.2와 같다.

Table 2. 색도계에 의한 ΔE의 값

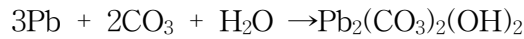
시편분류 \ 시간	50	100	150
내후성(앞)	8.08	12.02	12.00
내후성(뒤)	32.18	31.04	31.10
내공해성시험	-	-	3.6

III. 고 찰

일반적 대기에서는 산화납(PbO)이 형성되며 공기와 물이 존재하는 환경에서는 화합물 hydrocerussite[2PbCO₃Pb(OH)₂]가 생성된다.

이번 시험에서는 동의 부식화합물(탄산염, 황산염)이 생성 되리라 예상 했지만 납의 부

식물[Pb(CO₃)₂(OH)₂]만 생성 되었다. 이는 동이 납도금으로 인하여 부식이 억제 되었음을 알 수 있다. 납의 부식생성물이 생성되는 메카니즘을 살펴보면 다음식과 같다.



촉진 내후성 시험에서는 자외선을 방사하고 물을 분사한 시편 앞면과 물만 분사한 시편의 뒷면을 살펴보면 시편 뒷면에 흰색의 부식물이 심하게 생성되었다.

기기에 의한 시험이 실제 환경과 다르지만 이번 결과는 납도금으로 인하여 동의 부식물은 생성되지 않았지만 납의 부식물은 생성되었고 이로 인하여 색상 변화가 현저하였다.

Table 3. 색채 측정값

1. 가스 부식시험

시편의 종류	L	A	B	TL	TA	TB	DE
동기와 가스부식 시험 1	36.09	0.25	-2.32	38.19	-0.06	0.31	3.380
동기와 가스부식 시험 2	36.24	6.53	-1.33	39.84	0.08	-0.20	4.758
동기와 가스부식 시험 3	36.82	-0.09	-3.23	38.60	-0.39	-0.17	4.147
동기와 가스부식 시험 4	36.25	-0.16	-3.53	37.55	-0.24	-0.89	2.944
동기와 가스부식 시험 5	36.44	-0.04	-2.49	38.30	-0.50	-0.51	2.755

2. 내후성 시험(50시간 경과후)

시편의 종류	L	A	B	TL	TA	TB	DE
동기와 가스부식 시험 (앞)1	34.49	0.46	-2.22	40.36	-1.09	-3.61	9.226
동기와 가스부식 시험 (앞)2	34.98	0.21	-1.87	44.74	-1.24	-2.67	9.904
동기와 가스부식 시험 (앞)3	35.73	0.08	-2.35	45.98	-1.82	-1.75	10.374
동기와 가스부식 시험 (앞)4	40.11	0.02	-2.49	47.78	-0.25	-4.43	7.938
동기와 가스부식 시험 (앞)5	35.49	-0.03	-3.07	41.31	-1.44	-2.61	5.932
동기와 가스부식 시험 (뒤)1	36.33	0.10	-2.32	66.32	-2.09	-5.85	30.272
동기와 가스부식 시험 (뒤)2	33.72	0.18	-2.54	69.73	-1.24	-5.28	36.161
동기와 가스부식 시험 (뒤)3	38.64	-0.10	-2.02	65.78	-1.82	-8.19	27.883
동기와 가스부식 시험 (뒤)4	36.57	-0.21	-3.43	65.60	-1.25	-5.18	29.095
동기와 가스부식 시험 (뒤)5	34.11	0.55	-2.10	65.89	-1.44	-6.65	32.185

3. 내후성 시험(100시간 경과후)

시편의 종류	L	A	B	TL	TA	TB	DE
동기와 가스부식 시험 (앞)1	34.49	0.46	-2.22	38.99	-1.25	-3.83	5.076
동기와 가스부식 시험 (앞)2	34.98	0.21	-1.87	50.04	-1.72	-2.75	15.209
동기와 가스부식 시험 (앞)3	35.73	0.08	-2.35	57.16	-1.82	-2.55	21.515
동기와 가스부식 시험 (앞)4	40.11	0.02	-2.49	47.33	-0.68	-4.55	7.541
동기와 가스부식 시험 (앞)5	35.49	-0.03	-3.07	46.13	-1.66	-2.70	10.770
동기와 가스부식 시험 (뒤)1	36.33	0.10	-2.32	66.35	-2.23	-6.11	30.348
동기와 가스부식 시험 (뒤)2	33.72	0.18	-2.54	70.22	-1.76	-6.20	36.734
동기와 가스부식 시험 (뒤)3	38.64	-0.10	-2.02	65.28	-1.74	-7.60	27.267
동기와 가스부식 시험 (뒤)4	36.57	-0.21	-3.43	64.68	-1.13	-4.82	28.159
동기와 가스부식 시험 (뒤)5	34.11	0.55	-2.10	66.34	-1.91	-6.99	32.692

4. 내후성 시험(150시간 경과후)

시편의 종류	L	A	B	TL	TA	TB	DE
동기와 가스부식 시험 (앞)1	34.49	0.46	-2.22	37.22	-1.16	-4.67	4.010
동기와 가스부식 시험 (앞)2	34.98	0.21	-1.87	50.50	-1.41	-2.90	15.638
동기와 가스부식 시험 (앞)3	35.73	0.08	-2.35	53.85	-1.40	-2.86	18.187
동기와 가스부식 시험 (앞)4	40.11	0.02	-2.49	46.28	-0.70	-4.43	6.508
동기와 가스부식 시험 (앞)5	35.49	-0.03	-3.07	51.12	-1.64	-4.40	15.769
동기와 가스부식 시험 (뒤)1	36.33	0.10	-2.32	66.25	-2.15	-6.09	30.240
동기와 가스부식 시험 (뒤)2	33.72	0.18	-2.54	71.11	-1.71	-6.12	37.609
동기와 가스부식 시험 (뒤)3	38.64	-0.10	-2.02	65.05	-1.70	-7.31	26.982
동기와 가스부식 시험 (뒤)4	36.57	-0.21	-3.43	64.58	-1.04	-4.63	28.048
동기와 가스부식 시험 (뒤)5	34.11	0.55	-2.10	66.31	-1.95	-6.85	32.644

□參考文獻□

1. “색채 색차계” 미놀타 카다로그.1993
2. 송재섭 : 축진 내후성 시험기기 (Weather - Ometer). 1992
3. J. M. Cronyn : The elements of Archaeological Coservation. 1990

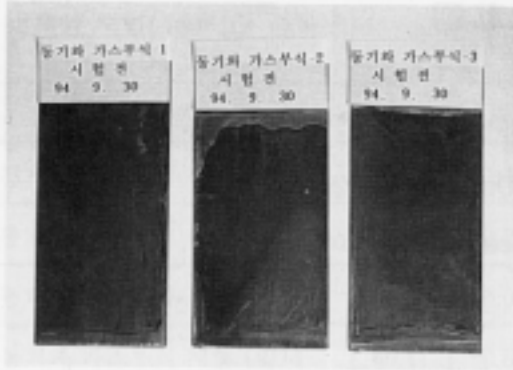


Photo 1. 동기와 가스 부식 시험 전

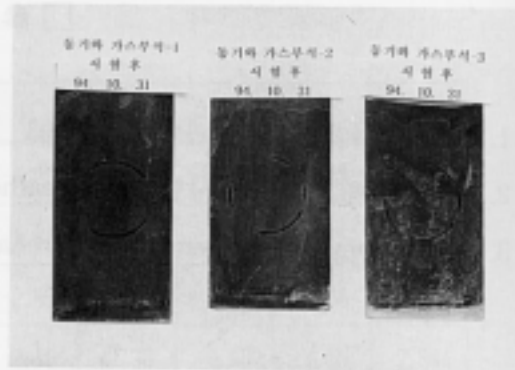


Photo 2. 동기와 가스 부식 시험 후

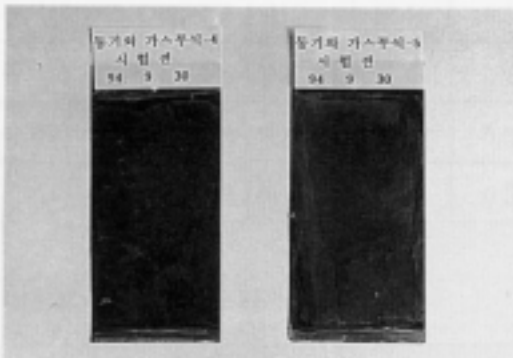


Photo 3. 동기와 가스 부식 시험 전



Photo 4. 동기와 가스 부식 시험 후

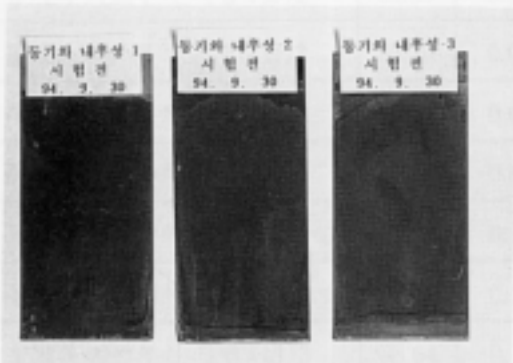


Photo 5. 동기와 내후성 시험 전

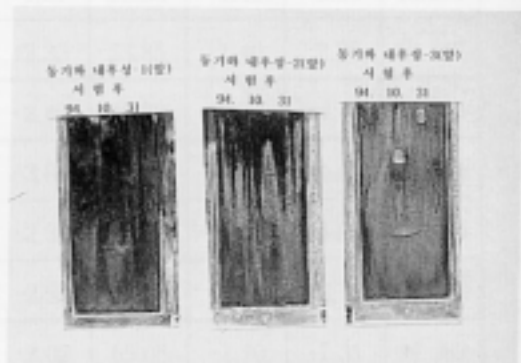


Photo 6. 동기와 내후성 시험 후(앞면)

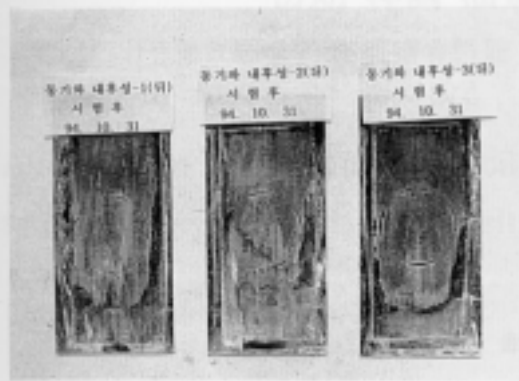


Photo 7. 동기와 내후성 시험 후(뒷면)

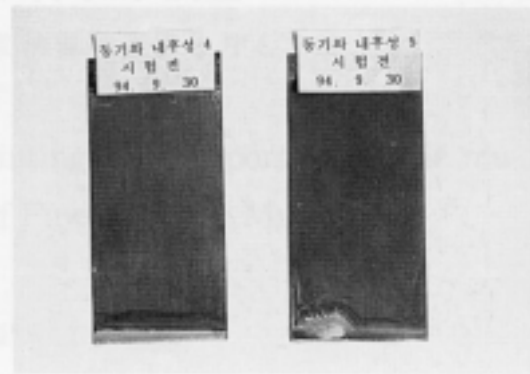


Photo 8. 동기와 내후성 시험 전

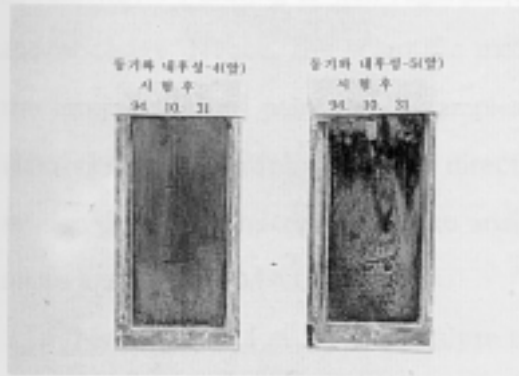


Photo 9. 동기와 내후성 시험 후(앞면)

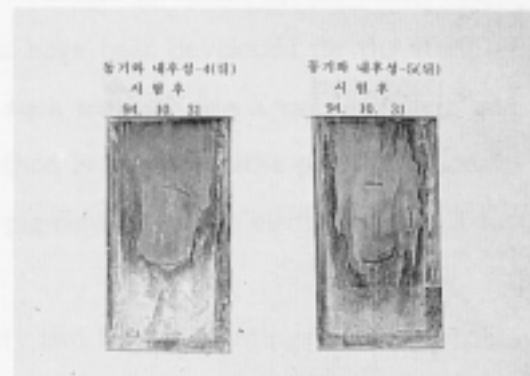


Photo 10. 동기와 내후성 시험 후(뒷면)