

出土 鐵製 遺物의 脫鹽 處理 方法 考察
Desalting Method for Removing Cl^- Ions
from the Excavated Irons Objects

文換哲, 黃振周*, 鄭永東**

Moon, Whan Suk, Jin Ju Hwang and Young Dong Jung**

□ **ABSTRACT** : Desalting methods for chloride ions from the excavated iron objects were studied. These methods were compared with room temperature and heating condition of treating solution. During the Desalting treatments the Cl^- concentration of the solution were measured regularly and the plotted for Cl^- concentration vs the square root of time, heating methods showed that the Cl^- ions are more extracted. For the desalting treatments these plots were found to be flattening line, it was showed the changing second solution. Also, the changing solution in the room temperation detected less Cl^- ions of heating treatment solution. As the examination for the relative humidity has compared for desalting objects during 8 days, it was showed a re-corroded appearance of R.H 90%. As it did not detected a Cl^- ions of re-corroded section, these phenomena were showed the naturally occuring corrosion of the objects in the high relative humidity.

I. 서론

날로 증가하는 국토개발과 학술 연구에 따른 유적지의 발굴로 출토되는 유물은 기하 급수적으로 증가되지만 이를 발굴현장에서 부터 안정한 상태로 처리나 관리가 되지 않아 대부분의 유물은 손상 정도가 심한 상태에서 보존 처리되고 있는 실정이다. 또한 보존 처리되는 유물도 일부에 지나지 않아 각 발굴을 담당했던 박물관이나 발굴기관의 수장고에 보관된 유물의 상태를 보면 최초 발굴시보다 손상이 심하여 고고학적인 가치를 잃어 가는 유물이 많은 것이 현실이다.

우리는 출토된 금속유물 보존처리를 위해 발굴되거나 소장하고 있는 현장에서부터 보존에 중요성을 인식하지 못한다면 첫째, 유물 자체가 가지고 있는 고고학적인 정보를 정확하게 파악하기 힘들며 둘째, 앞으로 어떤 안정된 보존처리 방법을 적용한다고 해도 유물의 원형을 완전하게 유지하거나 영구 보존하는데 어려움을 끼치게 된다는 것이다.

*國立文化財研究所 保存科學研究室

Conservation Science Dept. National Research Institute of Cultural Properties

**國立慶州文化財研究所

National Kyongju Cultural Properties Research Institute

이같은 인식은 유물을 관리하거나 발굴하는 고고학자들이 깊이 인식해야 하는 중요한 점이며 발굴현장에는 최소한 출토된 유물을 안전하게 응급 보존 처리할 수 있는 기초교육 습득하여 현장에서부터 유물의 손상을 방지할 수 있는 관리체계의 중요성을 인식해야 할 것이다.

본고에서는 출토 철제유물의 안정화 처리를 위해서 출토 금속 유물을 대상으로 현재 사용되고 있는 탈염처리 방법에 대한 비교실험의 결과를 고찰해보고자 한다.

II. 출토 철제 유물의 탈염비교 실험

일반적인 탈염 용액속에 유물을 침적시켜 처리 용액속에서의 유물의 상태를 관찰하는 예비실험을 실시한 후 각 탈염용액별로 ①자연상태 처리 후 Cl^- 이온 추출량 ②가열처리 후 Cl^- 이온 추출량의 비교와 ③탈염처리 후 포화 수용액속에서의 흡습실험을 실시하여 처리완료 유물의 재부식 상태를 관찰하였다. 탈염 처리기간중 추출된 염화이온의 측정은 시료를 채취한 시간을 정확히 기록하고, 이온크로마토그래피(DIONEX Model DX-500)를 이용 Cl^- 추출량을 측정한 후 처리시간 대 염화이온의 추출정도를 그래프로 그렸다.

1. 실험대상 시료

1993년 7월 6일부터 8월 11일까지 35일 동안 건국대학교 박물관에서 충주시 단월동 산 5-1번지 지역에서 통일신라시대 전기에서 후기에 해당되는 무덤중 해발 100m에 나란히 놓여있는 5호와 10호 무덤에서 길이 10~12cm 정도의 상당히 큰 철제 관못을 다량 수습하였으며, 보존 처리된 관못 100여점은 거의 같은 크기이고 부식의 정도가 비슷하여, 탈염비교 실험의 시료로 동시에 사용했다.¹⁰⁾ 또한 경주 문화재연구소에서 황남동 98호 고분 출토 철촉(단조품), 황룡사지 외곽지역출토 철제술편(주조품), 월성해자 철부(단조품)와 왕경지구 출토 철정(단조품)을 시료로 하여 초기의 예비실험을 통하여 탈염의 정도를 지역과 유물의 종류에 따라 비교하고자 한다. 경주지역 출토 철제품은 단월동 출토 철정보다 상대적으로 크기 때문에 탈염방법중에서 일반적으로 적용하는 sodium sesquicarbonate 용액과 sodium hydroxide 용액에 각각 0.1M과 0.5M농도로 침적하여, 유물의 상태 변화를 관찰하였다.

2. 실험방법

출토 철제 유물을 시료로 하여 실시한 탈염 비교실험은 출토 유물의 처리 용액별 염화이온의 추출량을 비교하고 탈염처리 후 보존환경에 따른 유물의 안정화 상태를 관찰하는 것이다.

가. 탈염 비교실험 종류

Desalting Method	Data Identification (Dan Wall-dong)	Data Identification (Kyoung-ju)
0.1M Na ₂ CO ₃ /NaHCO ₃	0.1M DSS	0.1M KSS
0.5M Na ₂ CO ₃ /NaHCO ₃	0.5M DSS	0.5M KSS
0.1M NaOH + 0.1M Na ₂ SO ₃	0.1M DAS	0.1M KAS
0.5M NaOH + 0.2M Na ₂ SO ₃	0.5M DAS	0.5M KAS
0.1M NaOH + 0.1M Na ₂ S ₂ O ₄	0.1M DSD	0.1M KSD
0.5M NaOH + 0.2M Na ₂ S ₂ O ₄	0.5M DSD	0.5M KSD
0.1M NaOH	0.1M DSH	0.1M KSH
0.5M NaOH	0.5M DSH	0.5M KSH
0.1M Na ₂ CO ₃	0.1M DNC	
0.5M Na ₂ CO ₃	0.5M DNC	
0.1M NaHCO ₃	0.1M DNH	
0.5M NaHCO ₃	0.5M DNH	
60℃ 0.1M Na ₂ CO ₃ /NaHCO ₃	0.1M DSS+	
60℃ 0.5M Na ₂ CO ₃ /NaHCO ₃	0.5M DSS+	
60℃ 0.1M NaOH + 0.1M Na ₂ SO ₃	0.1M DAS+	
60℃ 0.5M NaOH + 0.2M Na ₂ SO ₃	0.5M DAS+	
60℃ 0.1M NaOH + 0.1M Na ₂ S ₂ O ₄	0.1M DSD+	
60℃ 0.5M NaOH + 0.2M Na ₂ S ₂ O ₄	0.5M DSD+	
60℃ 0.1M NaOH	0.1M DSH+	
60℃ 0.5M NaOH	0.5M DSH+	

나. 흡습실험

- ㉠ 노출 습도 종류(기간 8일간)
 - ① R.H 33%(MgCl₂ · 6H₂O)
 - ② R.H 53%[Mg(NO₃) · 6H₂O]
 - ③ R.H 75%(NaCl)
 - ④ R.H 90%(BaCl₂ · 6H₂O)

㉡ 시료 전처리

노출실험전 유물 상태	Data Ident.
단월 철정 미경화처리 후 노출 상태	D-Uncoating
98호 철속 미경화처리 후 노출 상태	K-Uncoating
단월 철정 경화처리 후 노출 상태	D-Coating
98호 철속 경화처리 후 노출 상태	K-Coating
단월 철정 미경화처리 후 진공비닐 밀봉 상태	D-Uncoating Vinyl
단월 철정 경화처리 후 진공비닐 밀봉 상태	D-Coating Vinyl

III. 결과 및 고찰

주조철제와 단조 철제 유물은 서로 다른 부식물의 형태를 가지기 때문에 같은 방법으로 보존처리 하는데 유의해야 한다. 일반적으로 단조 철제에서는 잔여 금속만을 보존할 수 있으나 주조 철제에서는 금속과 탄화된 부식물이 모두 유지되어야 한다. 그러나 현재의 보존처리 방법에서는 철제 유물의 종류보다는 유물의 부식정도에 따라 처리방법을 선택하고 있다. 이는 앞으로 처리에 있어 주조와 단조품의 구별과 처리 방법의 차이를 고려하는 것은 유물의 처리 뿐만 아니라 발굴 현장 및 보관환경을 고려할 때 깊이 고려해야 하는 중요한 인자라고 생각된다.

주조 철제 유물이 처리될 때 특히 대형 유물의 탄화된 표면은 물리적으로 약하여 외부의 힘에 의해 매우 쉽게 손상될 수 있다는 것을 항상 기억하고 있어야만 한다. 즉 탄화된 부식층의 표면은 유물의 원형임과 동시에 고고학적인 정보를 가지고 있는데 처리동안에 이 탄화된 부식층은 유물의 운반 도중이나 처리용액의 교환 등의 작업동안에 부주의한 충격에 의해서도 쉽게 손상될 수 있다는 것이다.

철제 유물을 안전하게 처리하기 위한 주된 문제는 부식물에서 염화물을 제거하는데 있다. 일반적으로 탈염 용액 속의 침적,¹⁾ 전해질 침적,²⁾ alkaline-sulphite reduction,³⁾ 수소로 환원처리 방법⁴⁾ 등의 여러 가지 방법이 보고되고 있다. 사용하는 방법의 선택은 처리되어지는 유물의 상태와 양뿐만 아니라 사용할 수 있는 예산과 장비에 의존하게 된다. 현재 출토 철제 유물의 안정화 처리에 주로 사용되는 처리방법중에서 수용액속에 침적시켜 탈염처리했던 결과에 대해서 아래에 소개하고자 한다.

1. 철제 유물의 염화물 추출

출토된 철제 유물 처리 방법의 주된 목표는 부식층으로부터 염화물을 제거하는데 있다. 만일 이것이 성공적으로 수행되었다면 염화물에 의한 부식의 증가는 그치게 되며 유물에 적용시킨 항부식 방법이 효과적으로 작용될 수 있는 곳에서는 부식의 비율이 더욱 뚜렷하게 감소된다. 수용액속에서의 염화이온의 추출정도는 시료를 채취한 시간과 측정된 양으로부터 추출된 염화물 대 $t^{1/2}$ 로 그래프를 그린다.^{2,5)} 탈염의 초기 단계에서 그래프는 직선의 선으로 나타내며 그래프로부터 염화물의 농도가 평행하게 그려질 때는 용액이 교환될 시기를 지적해 준다. 그래프가 수평이 되고 탈염용액의 Cl⁻의 양이 처리 기간동안에 10ppm이하이면 탈염 처리가 완전한 것으로 고려되며 더 많은 시간 동안에 처리를 한다고 해도 그 이상의 염화물이 눈에 띄게 처리동안 추출되지는 않는다. 실제로 탈염용액에서 Cl⁻농도를 측정할 때의 실험적인 예러는 부식물 내부 염화물 농도의 비균질성과 함께 일반 부식물에서도 10ppm 보다 약간 더 높은 정도의 염화물을 가진다는 것이다. 최종의 유물에서 부식물과 결합된 염화물을 완벽하게 제거하기가 어렵기 때문에 10ppm의 Cl⁻ 또는 그이하의 농도는 유물속에 항상 함유되고 있다고 보아야 할 것이다. 고습도의 기후를 가지는 곳에서는 최종의 Cl⁻의 농도를 훨씬 낮게 하는 것이 필요하며 더 높은 값은 처리 후 재부식 현상을 발생시키는 원인이므로 결코 받아들여질 수 없다.

2. 예비실험 결과

경주지역 출토 철제 유물은 출토 철제를 탈염 처리하기 위해 일반적으로 적용하는 방법인 sodium sesquicarbonate 용액과 sodium hydroxide 용액 각각 0.1M과 0.5M에 침적하여 유물의 상태 변화를 관찰하였다. 이때 경주 출토 단조품인 철제 도끼나 철정은 탈염처리 동안에 표면에 어떤 상태 변화가 관찰됨이 없었으나 sodium sesquicarbonate 용액 속에서 침적시킨 철제 유물의 표면에 약간의 부식층이 발생되었다. 이같은 원인은 Fig. 1의 pH-전위도표⁶⁾를 참고하면, sodium sesquicarbonate 용액에서 철제 유물의 부식포텐셜은 -0.045 volt(Ag/AgCl전극 : 4M KCl)이며, 이때 pH는 10정도로 Fig. 1의 전위도표의 ★에 해당되며 이 영역은 부동태의 영역에 속하므로 (a라인 이하 : 환원영역, b라인 이상 : 부식영역, a, b라인 사이 : 부동태 영역) 탈염처리 동안 유물이 미세하게 부식되게 된다.

또한 주조품인 철제 솔편은 0.5M NaOH속에서 2주간의 침적 처리로 심한 크랙이 발생됨이 관찰되었으나 철제 도끼와 같은 단조품에서는 3개월 이상의 처리 동안에도 이같은 크랙이 발생되지 않는 것으로 보아 이는 단조품과 주조품의 부식형태의 차이에서 그 원인을 고려해 봐야 할 것이다.

출토된 철제 유물은 탄소의 함량에 따라서 단조철제 또는 주조철제로 분류할 수 있다. 일반적으로 출토된 철제 유물은 부식층의 아래에 부식되지 않은 금속심을 가지고 있거나, 소량의 유물에서는 부식이 완전히 진행되어 금속심이 전혀 남아 있지 않는 경우도 있다. 출토되는 환경에 따라 차이가 있겠지만 부식된 주조철에서 부식물은 전형적으로 FeO(OH), 염화철, SiO₂, Fe₃C, 탄화물 등을 함유한다.⁷⁾ 이는 금속심에 부식된 ferrite와 pearlite가 남아 있으며 탄화물은 유물 표면층에 고착되게 된다. 주조철제는 내부의 금속심층, 금속심이 부식되는 층과 완전히 부식된 탄화물층으로 구분되는데 유물의 원형은 이 탄화물층에 그대로 유지되고 있는 3차원의 열싸 안은 그물망의 형태를 유지한다. 이같은 주조철제의 부식 특성은 단조품이 슬래그 층의 틈사이를 따라 부식되어 박락되는 것과 비교하여, 부식으로 인해 금속심과 분리되는 가루 또는 덩어리 상태로 깨지는 부식물 형태를 가지며, 이미 보고되었듯이 물리적으로 강도가 약하여 건조된 후 탈염처리되어질 때 용액이 부식층으로 확산되면서 내부 응력을 일으켜 크랙이 발생하는 직접적인 원인이 된다고 생각된다. 이같은 내부 응력에 의한 손상은 탈염용액의 포텐셜 차이 때문에 물리적으로 약한 주조품이 탈염동안에 외부에 강한 포텐셜에 의해서 손상을 받아 금속심과 탄화층을 분리시키게 되는 원인이 될 수 있다는 것이다. 탈염동안 이같은 현상이 관찰될때는 용액의 포텐셜이 낮은 용액으로 교환되거나 처리용액의 농도를 낮추어 탈염기간을 길게 하여 처리하여야 할 것으로 생각된다.

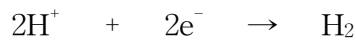
또한 순수한 금속 고체의 활동도는 균일하지만 합금이나 용액속에서 활동도는 원소의 성분과 분포에 의존하고 같은 합금에서도 상의 상태에 따라 다양한 값을 가진다. 이는 고대 유물이 제작시 성분의 차이와 부식의 정도 특히 유물내부에 금속심을 가지고 있는 것과 단조품과 주조품의 차이 등 탈염처리 용액의 선택은 신중을 기해야 한다고 본다. 이것은 강알칼리 상태하에서 유물내에 함유된 염화물을 제거하기 위해서는 경우에 따라 유물의 원형을 손상시킬 수 있다는 것을 예비실험을 통해 확인하게 되었다. 염화물을 많이 함유하고 있다고 해도 유물내에 금속심이 없다면 전자의 흐름이 양호하지 못하기에 재부식에 따른 손상이 없게 되며, 금속심

을 가진 유물에서 탈염이 완벽하게 되지 않았다 하더라도 보존환경을 활성의 상태가 아닌 온습도의 조절이나 불활성 상태로의 환경을 만들어줌으로써 보관동안에 발생하는 유물의 손상을 방지할 수 있는 방법도 또한 유물의 관리에서 고려해야 한다.

3. 금속 부식물의 표준환원포텐셜

이전의 실험과 보고를 통하여 우리가 유물속에서 Cl^- 이온을 추출하기 위한 처리 시간을 결정하는 요소로서 부식층의 두께, 유물 내부로의 처리용액을 확산시킬 수 있는 다공성의 정도와 적당한 처리 용액을 결정하는 것이다. 이같은 요소와 유물과의 관계는 단순하지 않으며 출토되는 유물에 따른 다양성 때문에 같은 유물을 같은 처리방법으로 처리했다 하더라도 모든 유물에 만족스런 결과를 주지 않는다는 것이 이미 알려져 있다. 이와 같이 유물에 따른 개별적인 차이와 함께 처리용액속에서 철제 유물의 표준 환원포텐셜을 고려해야 한다. 이같은 환원포텐셜에 의한 유물의 처리는 출토된 유물의 손상을 방지하고 유물을 안정된 상태에서 보존하기 위해서 보존처리자가 습득해야하는 중요한 정보이다.

금속의 부식 반응은 산화와 환원 반응이며, 전자를 주고받는 것을 포함하는 모든 반응에서처럼 반응의 경향은 환원포텐셜에 의해 나타내어진다. 환원포텐셜은 용액 속에 두개의 분리된 전극을 위치시켜 실험적으로 측정된다. 산화 반응은 한쪽 전극에서 일어나고 환원 반응은 다른 전극에서 일어난다. 전류의 흐름이 전혀 없을 때에는 전극 사이의 전압이 산화와 환원 반응의 환원 포텐셜에서와 같은 차이를 나타낸다.



H_2 의 압력이 1기압이고 H^+ 의 활동도가 단위 기준이며 0.0volt 25°C에서의 환원포텐셜이 임의적으로 주어지기 때문에 절대환원 포텐셜은 측정되어질 수 없다.

모든 반응에서 환원포텐셜은 반응에 참가하는 여러 종류의 활동도에 의존한다. 만약 이같은 활동도가 균일하다면 포텐셜은 표준환원포텐셜(E^0)이라고 부른다. 이것은 Table 1과 같이 일반적으로 나타내는 포텐셜이다.⁸⁾ 금속이온이 용액속에서 환원 반응에 대해 음의 E^0 값을 가진다면 금속은 일반적으로 'active'로 서술되어지고, 그런 금속은 쉽게 부식되는 경향을 가진다. 실례로 주석($E^0=-0.136$ volt), 철($E^0=-0.409$ volt)과 아연($E^0=-0.763$ volt) 등이 있다. 양의 E^0 값의 귀금속은 쉽게 부식되지 않는다. 실례로 금($E^0=+1.450$ volt)과 은($E^0=+0.800$ volt) 등이 여기에 해당된다.

Table 1. Standard reduction potentials(E°)

Volts versus hydrogen at 25 °C		비 고
$Au(OH)_3 + 3H^+ + 3e^- \rightarrow Au + 3H_2O$	1.450	
$AuCl_4^- + 3e^- \rightarrow Au + 3Cl^-$	0.994	
$Ag^+ + 4H^+ + e^- \rightarrow Ag$	0.800	
$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	0.770	↑
$Cu^+ + e^- \rightarrow Cu$	0.522	↑
$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	0.340	귀방향
$Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+$	0.158	(음극적)
$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0.000	
$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$	-0.126	
$Sn + 2e^- \rightarrow Sn$	-0.136	
$Cu_2O + H_2O + 2e^- \rightarrow 2Cu + 2OH^-$	-0.361	
$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$	-0.409	활성방향
$3FeO(OH) + e^- \rightarrow Fe_3O_4 + H_2O + OH^-$	-0.490	(양극적)
$PbO + H_2O + 2e^- \rightarrow Pb + 2OH^-$	-0.567	
$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	-0.763	↓
$Fe_3O_4 + 4H_2O + 8e^- \rightarrow 3Fe + 8OH^-$	-0.910	↓

4. 자연 상태 처리 후 Cl^- 이온 추출 결과

일반적으로 실험실에서 이용되는 출토 철제 유물의 탈염방법은 sodium hydroxide 용액과 청동유물은 sodium sesquicarbonate 용액속에서 침적시켜 실시한다. 통상 탈염용액의 양은 유물 무게의 5배 이상으로 유물이 용액속에 완전히 침적되도록 해야 한다. 탈염 용액별 탈염정도를 비교하기 위한 시료의 무게는 $75.2 \pm 0.8g$ 로 하였으며 경주 98호 출토 철축은 $65.8 \pm 0.5g$ 로 하여 시료에 따라 무게 차이에서 오는 탈염 정도의 차이를 줄일 수 있도록 했으며, 용액은 800ml의 용량으로 하여 밀봉되어지는 투명 플라스틱 용기를 사용했다. 각 용액별 탈염의 정도는 Table 2에 나타냈으며 이에 대한 처리시간(\sqrt{T}) 대 Cl^- 이온 추출량의 그래프는 Fig. 2~7에 보여주고 있다.

유물을 침적시킨 처리용액에서 2일 후 단월동 철정에 대한 용액속에서 부식포텐셜은 Table 4와 같으며 이것을 Fe의 pH-전위도표에 그려보면 용액속에서 철부식물이 환원상태, 부동태 상태와 부식이 진행되는 상태인가를 쉽게 인식할 수 있다. 이는 용액속에서 포텐셜의 값이 $Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$ 로 환원되기 위한 표준 환원포텐셜이 -0.409volts 이상이어야 하기에 이보다 절대값이 크다면 제1철이온은 환원됨으로써 유물내의 다공성이 증가되기에 유물의 부식포텐셜이 큰 sodium dithionite 방법이 염화이온의 추출이 많게 나타나게 된다.

Table 2에 보여주는 탈염용액과 처리농도별 Cl^- 이온의 추출량을 비교해보면

0.2M sodium dithionite 방법이 같은 처리 시간의 다른 방법보다 추출량이 많으며 일반적인 철제 유물의 탈염처리인 0.5M sodium hydroxide 방법과 비교하면, sodium dithionite 방법에서 추출되는 양과 비슷한 정도로 이르는 시간은 961h 대 3481h이며, 이를 비율로 나타내면 1 : 3.62이다. 이는 만약 유물속에 같은 정도의 염화물을 함유하고 부식의 정도나 유물내에서 용액의 확산속도가 비슷하여 처리 유물에서 오는 내부의 차이가 없다고 가정하고 단순히 위의 두개의 추출된 양을 가지고 비교해보면 처리용액에 따라 처리시간이 3.6배 이상 필요하다는 것을 의미한다.

또한 같은 처리 시간($\sqrt{T}=31$)에서 Cl^- 이온의 추출량에 따른 처리방법을 비교해보면 0.5M sodium carbonate 용액에서 341ppm이 추출되었으며 0.5M sodium sesquicarbonate 용액에서는 86ppm이 추출되었다. 이는 유물에 따른 내부에서 오는 염화이온의 함유량에 차이가 없다고 가정한다면 같은 시간의 처리방법에 따라 추출되어지는 염화이온의 양은 341ppm과 86ppm으로 비율로 환산하면 3.96 : 1로 처리방법에 따라 추출되어지는 양의 비율은 약 4배 이상이 될 수 있다는 것이다. 이는 같은 유적지에서 출토된 유물이라도 추출된 양이 심한 차이를 나타내는 것으로 보아 같은 출토 지역이라도 유물에 따른 비균질성의 차이로 인해 유물을 안정한 상태로 처리하게 하는데 어려움을 지적해주게 된다.

경주 98호 출토 철촉 유물의 탈염처리 용액속에서의 Cl^- 이온의 추출은 초기부터 추출량이 적어 비교 실험으로 이용하지 못했다. $\sqrt{T}=59$ 에서 가장 많이 추출되었던 시료는 0.1M KSD로 약 8ppm정도가 추출되었으며, 같은 처리 시간의 1M KISS에서는 1ppm정도가 추출되었다.

5. 가열(60℃) 처리 후 Cl^- 이온 추출 결과

탈염용액속에 유물을 넣고 하루에 8시간씩 60℃로 유지하고 나머지 상태는 자연 냉각된 상태로 26일 동안 지속시켜 Cl^- 이온의 추출된 값을 Table 3에서 보여주고 있다. 이값을 그래프로 나타내면 Fig. 8~11과 같다. 이같은 결과는 처리용액을 가열 처리함으로써 용액의 활동도 즉 유물내에 탈염동안에 부식물이 증착되지 않아 유물내의 용액의 확산을 촉진하게 하여 추출되어지는 Cl^- 이온은 자연 상태로 처리하는 것보다 빠르게 추출된다. Table 2와 Table 3을 비교함으로써 이같은 차이를 쉽게 알 수 있으며 2차 용액 교환 후 잔여 Cl^- 이온의 추출량이 적게 추출되어진다. 자연 상태처리와 가열처리에서 Cl^- 이온이 $\sqrt{T}=19$ 일 때 0.2M sodium dithionite 용액속에 함침시켜 추출된 Cl^- 이온은 311ppm과 438ppm으로 이 비율은 1 : 1.40으로 가온 처리시 Cl^- 이온이 추출되어지는 양이 많게 된다.

1차 탈염용액 교환 후 2차 탈염용액 침전은 자연함침이나 가열 함침처리 모두 실험실의 자연상태로 위치시켜 처리하였다. 이 결과 Table 2에서 $\sqrt{T}=52$ 와 $\sqrt{T}=31$ 의 차이를 시간으로 환산하면 1,743시간이며 Table 3에서 $\sqrt{T}=48$ 와 $\sqrt{T}=25$ 의 차이를 시간으로 환산하면 1,679시간으로 이 시간동안 2차 탈염용액으로 교환한 후 Cl^- 이온의 추출정도를 비교하면, 자연함침 시켰던 처리용액에서는 지속적으로 Cl^- 이온이 추출됨을 알 수 있다. 이는 한번의 가열함침의 처리로 유물내의 Cl^- 이온을 바람직하게 추출할 수 있다는 것이다. 이같은 1차 탈염처리 후 2차 탈염용액에

서 지속적으로 용액에 따라 추출되어짐을 관찰함으로써 탈염처리 방법에서 1주일을 기준으로 탈염용액을 교환하여 10회 정도 처리했을때 유물에 따라 재부식이 심하게 발생되었던 한 원인은 분명히 70일 정도의 탈염처리 시간으로 sodium hydroxide 용액이나 sodium sesquicarbonate 용액에 침적되었던 철제유물은 우리나라 여름의 고온다습한 환경에서 유물을 안정하게 관리하기 어렵게 한다는 것이다. 이같은 결과는 유물의 보존처리 후에서 오는 재부식의 방지를 위해서 보다 정확한 Cl⁻이온 추출그래프를 그리는 것과 처리방법을 적용하는 것을 고려해야 하는 것을 지적해 준다.

Table 2. Chloride release amount of Dan Wall-dong samples in room temperature

ID.	t _{1/2} =1	2	4.47	11	19	31	37.3	40	43	52	59	65
0.1M DSS	19	39	72	132	156	169	4	6	8	11	18	20
0.5M DSS	0.2	4	8	44	69	86	24	26	30	38	49	72
0.1M DNC	6	11	30	70	97	102	2	6	7	12	13	15
0.5M DNC	9	24	57	164	281	341	16	26	34	70	87	95
0.1M DNH	9	17	39	100	131	131	3	7	8	10	19	20
0.5M DNH	1	7	23	49	70	79	18	23	21	28	37	53
0.1M DSH	12	23	60	166	211	253	284	291	296	301	323	3
0.5M DSH	18	22	59	149	200	246	270	290	315	321	323	2
0.1M DSD	21	40	100	229	276	315	20	24	27	27	30	27
0.5M DSD	11	27	72	250	311	324	29	39	50	52	56	57
0.1M DAS	17	28	65	138	172	205	247	250	253	280	297	16
0.5M DAS	10	14	22	158	183	224	240	246	254	258	261	1

Table 3. Chloride release amount of Dan Wall-dong samples in 60°C

ID	t [*] =1	2	5	8.5	13	19	25	36	48
0.1M DSS+	27	60	145	198	242	258	275	7	19
0.5M DSS+	38	56	86	110	138	162	167	1	5
0.1M DAS+	22	43	113	170	236	258	283	3	6
0.5M DAS+	36	49	118	157	203	200	192	2	2
0.1M DSD+	19	32	89	148	176	177	181	2	2
0.5M DSD+	31	85	281	371	423	438	457	2	2
0.1M DSH+	29	71	160	209	261	270	274	0	3
0.1M DSH+	11	20	47	69	89	80	79	0	0

Table 4. Corrosion potential and pH after 2 days washing

Desalting Method	pH	Corro. Potential (volts)
0.1M Na ₂ CO ₃ /NaHCO ₃	10.01	+0.045
0.5M Na ₂ CO ₃ /NaHCO ₃	9.67	+0.054
0.1M NaOH + 0.1M Na ₂ SO ₃	13.31	-0.147
0.5M NaOH + 0.2M Na ₂ SO ₃	13.93	-0.193
0.1M NaOH + 0.1M Na ₂ S ₂ O ₄	12.71	-0.723
0.5M NaOH + 0.2M Na ₂ S ₂ O ₄	13.52	-0.869
0.1M NaOH	13.33	-0.046
0.5M NaOH	13.90	-0.089
0.1M Na ₂ CO ₃	11.70	+0.026
0.5M Na ₂ CO ₃	11.83	+0.015
0.1M NaHCO ₃	8.51	+0.150
0.5M NaHCO ₃	8.25	+0.164

* volts vs Ag/AgCl(4M KCl) reference electrode

6. 흡습 실험 결과

탈염처리된 유물은 탈알칼리 처리 후 건조시켜 경화와 미경화 처리된 유물, 밀봉처리 상태 및 출토지역에 따라 포화수용액의 각 습도에 노출시켜 이미 언급했던 6가지의 비교실험을 위해서 정확히 무게를 측정하여 포화수용액이 담겨진 데시케이터내에 위치시켰다. 1일 간격으로 8일간 노출 상태의 무게변화와 표면에서의 부식상태를 관찰하였다. 이같은 실험은 처리 후 보관환경에서 재부식의 발생을 관찰함으로써 유물의 안정성을 관찰하기 위해서 일반적으로 실시하고 있다.

각 습도별 흡습실험 후 무게변화는 Table 5에 보여주고 있으며 R.H 90%에 노출된 유물의 무게변화를 Table 6에 보여주고 있다. 이에 대한 무게 변화율의 막대 그래프는 Fig. 12에 보여지고 있다. 실험결과 단월동 출토 철정은 처리시간대 염화

이온 추출량을 그래프로 그리면서 처리시간을 결정하여 탈염처리를 실시했지만 R.H 90%에 노출시킨 후 5일째에 미세하게 yellow solution이 관찰되기 시작했다. 하지만 경주 98호 고분 출토 철촉에서는 같은 조건이지만 yellow solution의 발생이 실험동안 관찰되지 않았다. R.H 90% 이상에서 출토 유물에 따라 차이가 일어나는 두 유물의 상태를 비교해 보면 98호 출토 철정에서 추출되는 Cl^- 의 양이 $\sqrt{T}=59(145\text{일 동안})$ 일 때 0.1M sodium dithionite 용액속에서도 8ppm의 Cl^- 이온이 추출되었으나 Table 2에서 보여주듯이 단월동 출토 철정에서 $\sqrt{T}=31$ 일 때 324ppm의 이온이 추출된 것으로 보아 이같은 재부식의 원인이 유물내의 잔존하는 염화물에 의해서 발생하는가를 확인하기 위해 흡습실험을 완료한 후 yellow solution이 발생하는 부분에 잔존하는 Cl^- 이온의 양을 측정했으나 Cl^- 이온이 검출되지 않았다. 이는 재부식이 일어나는 부분의 표면 상태를 비교하면 yellow solution이 주로 발생하는 부분은 부식물이 제거되어 금속 표면이 나타나는 부분에서 발생됨이 관찰되었다. 이는 고습의 상태에서 유물의 표면에 부딪치는 포화 수분이 특히 금속심이 노출된 부분에서 결론되는 자연적인 부식현상이라고 추론하게 된다.

이전의 0.1M sodium sesquicarbonate 용액으로 10주간 처리되었던 김해 양동리 유물과 부소산성 출토 철제 유물의 조습실험의 결과와 비교할때⁹⁾ 이번의 실험은 처리시간대 추출염화물의 농도를 측정하여 가능한 염화물의 추출 종료시간을 그래프의 고평부에 다다를 때까지 실시해서인지 이전에 실험한 유물의 표면에 yellow solution의 발생이 R.H 54%에서도 발생되었지만 이번에는 R.H 75%에서도 관찰되지 않았다. 결과적으로 철제 유물에서 발굴 후 일어나는 손상을 방지하기 위해서는 염화물의 제거도 중요하지만 또한 처리 후 보관환경에 의해서도 손상이 심하게 발생될 수 있다는 것이다.

Table 5. Weight changing rate in each relative humidities

Data Ident.	R.H. 33%	R.H. 55%	R.H.75%	R.H. 90%	Remarks
D-Uncoating	-0.25%	0.16%	0.71%	0.79%	yellow solution happening
K-Uncoating	-0.29%	0.05%	0.38%	0.70%	
D-Coating	-0.20%	-0.12%	0.38%	0.54%	yellow solution happening
K-Coating	-0.22%	-0.06%	0.34%	0.33%	
D-Uncoating Vinyl	-0.02%	0.01%	0.13%	0.12%	
D-Coating Vinyl	-0.01%	0.02%	0.10%	0.21%	

Table 6. Weight changing of R.H 90% (unit : g)

Data Ident.	weight	1 day	2 day	3 day	4 day	5 day	6 day	7 day	8 day	weight changing rate
D-Uncoating	30.4728	30.6197	30.6552	30.6908	30.7256	30.7306*	30.7160*	30.7141*	30.7121*	+0.79%
K-Uncoating	24.0754	24.2000	24.2224	24.2445	24.2683	24.2622	24.2517	24.2481	24.2441	+0.70%
D-Coating	29.6300	29.6860	29.7100	29.7326	29.7619	29.7733*	29.7750*	29.7823*	29.7889*	+0.54%
K-Coating	24.7381	24.7775	24.7956	24.8078	24.8224	24.8257	24.8220	24.8203	24.8087	+0.33%
D-Uncoating Vinyl	22.4363	22.4491	22.4511	22.4569	22.4530	22.4545	22.4567	22.4638	22.4628	+0.12%
D-Coating Vinyl	24.0009	24.0188	24.0279	24.0484	24.0382	24.0457	24.0526	24.0564	24.0508	+0.21%

* Yellow solution happening

IV. 결 론

충주시 단월동에서 출토된 철제품과 경주지역에서 출토된 철제품을 대상으로 현재 일반적인 탈염 처리방법인 수용성 용액속에 침전시켜 탈염 정도를 비교 실험하였다. 실험에 사용된 유물은 부식도와 염화물 양이 비슷하여 유물에 따른 오차를 최소화 하기 위해서 같은 장소에서 출토된 유물을 이용 실시하였으며 실험결과에서 보여주 듯이 자연 함침처리와 가온처리의 두 가지 방법에서 예상했듯이 가온 함침처리 방법이 더 많은 염화물을 추출한다는 것이다. 이는 가온 상태가 유물과 용액사이의 용액의 활동도를 높게 해주기에 염화물이 용액내로 확산을 더 빠르게 하기 때문이다. 하지만 이같은 처리는 유물의 상태에 따라서 가온 탈염처리는 신중을 기하여 처리하여야 한다고 본다. 즉 부식정도, 단조품과 주조품으로 구분하여 탈염용액의 포텐셜의 증가나 가열처리에 의한 유물내부로의 확산의 증가는 물리적으로 약한 상태라면 처리동안 유물에 크랙이 발생되거나 깨지는 손상을 일으킬 수 있을 것이다.

처리완료 후 보관환경에 따른 유물의 상태변화를 관찰해보고자 탈염처리 유물을 미경화처리, 경화처리와 진공비닐에 의한 밀봉처리를 실시한 시료에 대한 습도별 노출 실험을 실시한 결과 R.H 33% 에 노출된 시료에서는 무게 감소가 일어났으나 R.H 90%에 노출된 일부 시료에서는 무게 증가와 함께 yellow solution이 발생되었다. 하지만 밀봉 처리한 시료에서는 이같은 현상이 일어나지 않았다. 이같은 원인을 고찰하기 위해 재부식이 일어나는 부분의 부식물에 대한 잔존 Cl^- 이온 양을 측정해보고자 시도했지만 검출이 되지 않았다. 이는 고습 상태에서 철제 유물 부식원인은 주로 재부식이 발생되었던 부분이 금속조직이 치밀한 금속심에서 발생하는 것으로 보아, 금속의 자연적인 부식현상이라고 추론할 수 있다. 즉 이같은 결과는 아무리 보존처리를 완벽하게 처리한 유물이라도 고습의 상태에 지속적으로 노출되면 재부식이 진행된다는 것을 유물관리자는 명심해야 할 것이다.

끝으로 본 실험이 이루어지도록 도와주신 건국대학교 박물관 최무장 관장님, 최현석과장님과 경주문화재연구소 이주영(현 보존과학연구실장)소장님께 지면을 통하여 진심으로 감사드립니다.

□ 參考文獻 □

1. Oddy, W. A., & Hughes, M. J., 1970. 'The Stabilization of Active Bronze and Iron Antiquities by the Use of Sodium Sesquicarbonate', Studies in Conservation, 15, p183-189,
2. North, N. A., & Pearson, 1978. C., 'Washing Methods for Cl^- Removal from Marine Iron', Studies in Conservation, 23, 174-186,
3. North, N. A., & Pearson, C., 1975. 'Alkaline Sulphite Reduction Treatment of Marine Iron', ICOM Committee for Conservation, 4th Triennial Meeting, Venice 75/13/3/1-14,
4. North, N. A., & Pearson, C., 1978. 'Methods for treating marine iron', ICOM Committee for Conservation, 5th Triennial Meeting, Zagreb 78/23/3, 1-10,
5. North, N. A., 1987. 'Conservatio of metals' in book Conservation of Marine Archaeological Objects, Pearson, C., Butterworths, London, p253-207
6. Turgoose S., 1989. 'Structure, Composition, and Deterioration of Unearthed Iron Objects', Current problems in the Conservation of Metal Antiquities, ToKyo, p20-14,
7. North, N. A., 1982. 'Corrosion Products on Marine Iron', Studies in Conservation, 27, p75-83,
8. Weast, R, C., 1974-75. Handbook of Chemistry and Physics, 55th ed., CRC Press, Cleveland, Ohio,
9. 文煥哲, 金炳堇, 魏光徹, 黃振周 1993, '고대출토 철제 유물의 환경변화에 따른 고찰', 保存科學研究, 제 14집 p45-58,
10. 建國大學校 博物館, 1994. 忠州 丹月洞 古墳群 發掘調查報告書

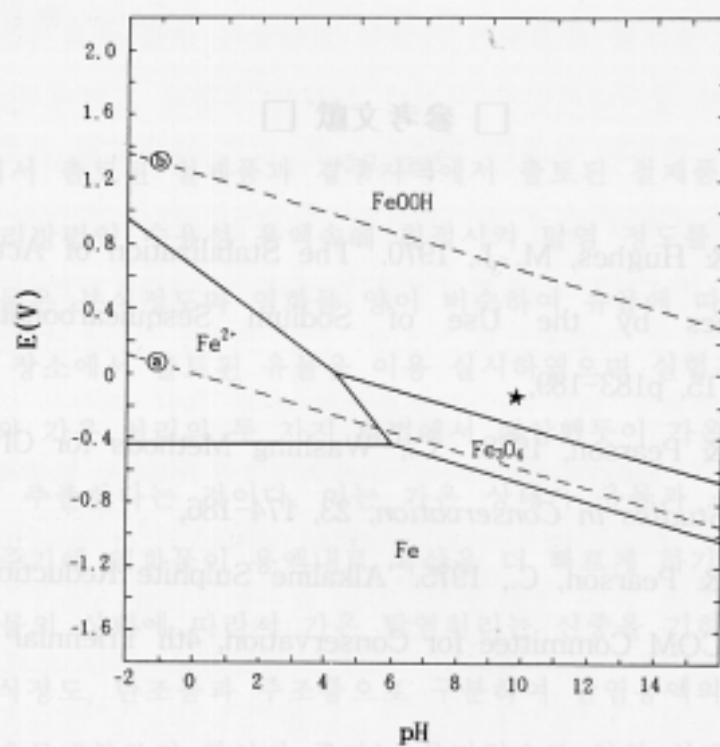


Fig 1. Potential-pH diagram for iron($\text{Fe}^{2+} = 1\text{M}$)

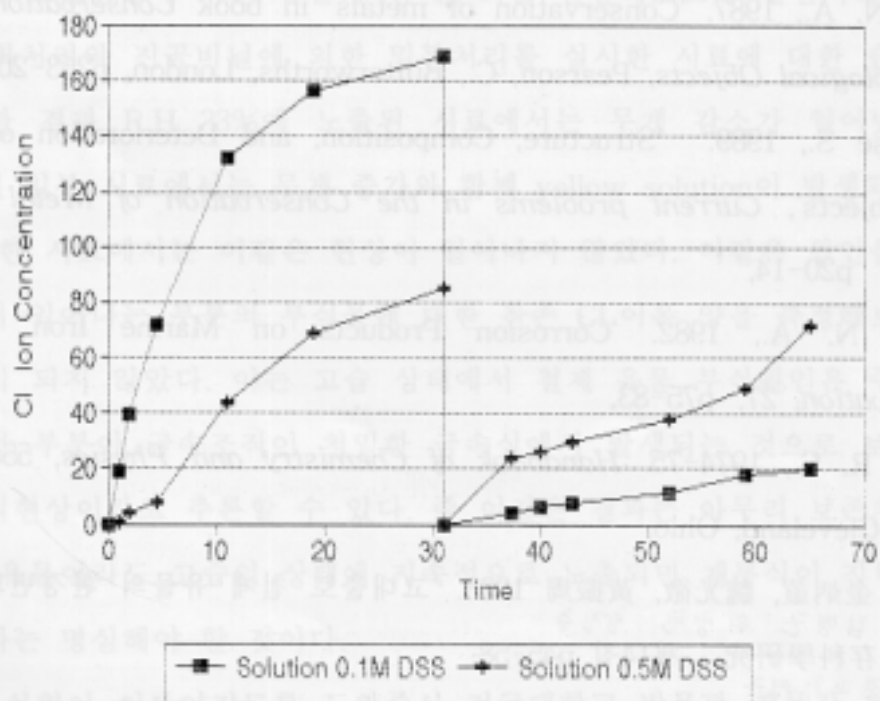


Fig 2. Plot of chloride concentration vs the square root of time (Desalting Method : 0.1M $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$, 0.5M $\text{NaCO}_3/\text{NaHCO}_3$)

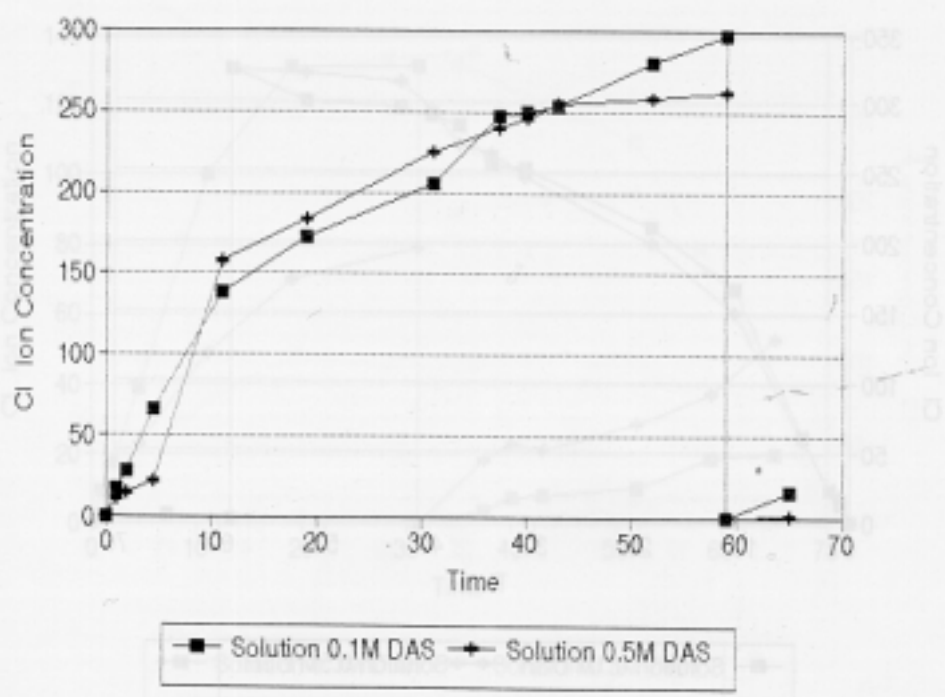


Fig 3. Plot of chloride concentration vs the square root of time
 (Desalting Method : 0.1M NaOH + 0.1M Na₂SO₃, 0.5M NaHO + 0.2M Na₂SO₃)

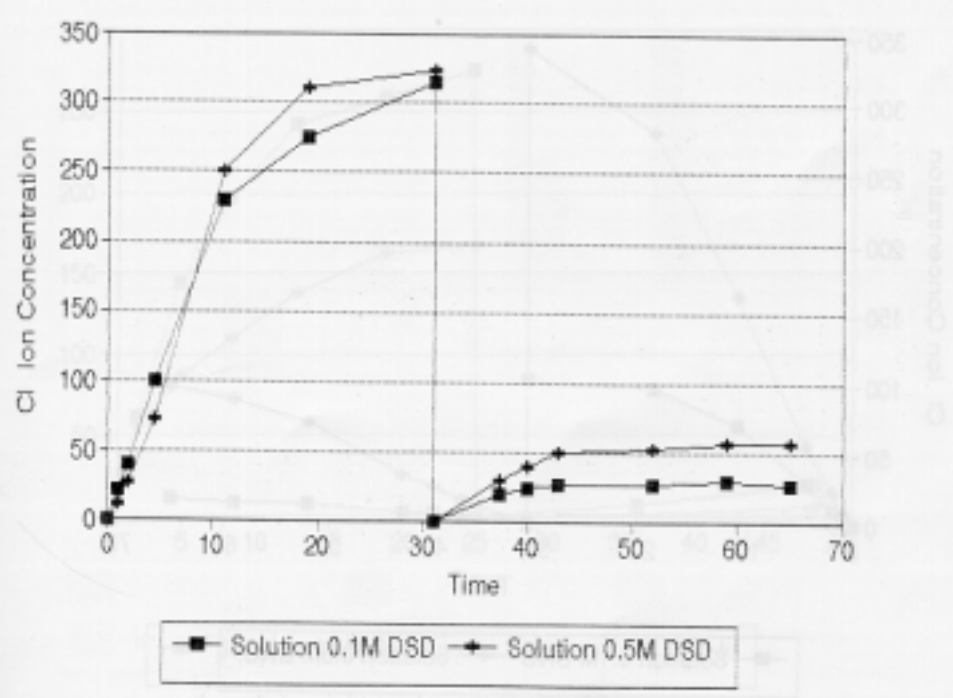


Fig 4. Plot of chloride concentration vs the square root of time
 (Desalting Method : 0.1M NaOH + 0.1M Na₂S₂O₄, 0.5M NaHO + 0.2M Na₂S₂O₄)

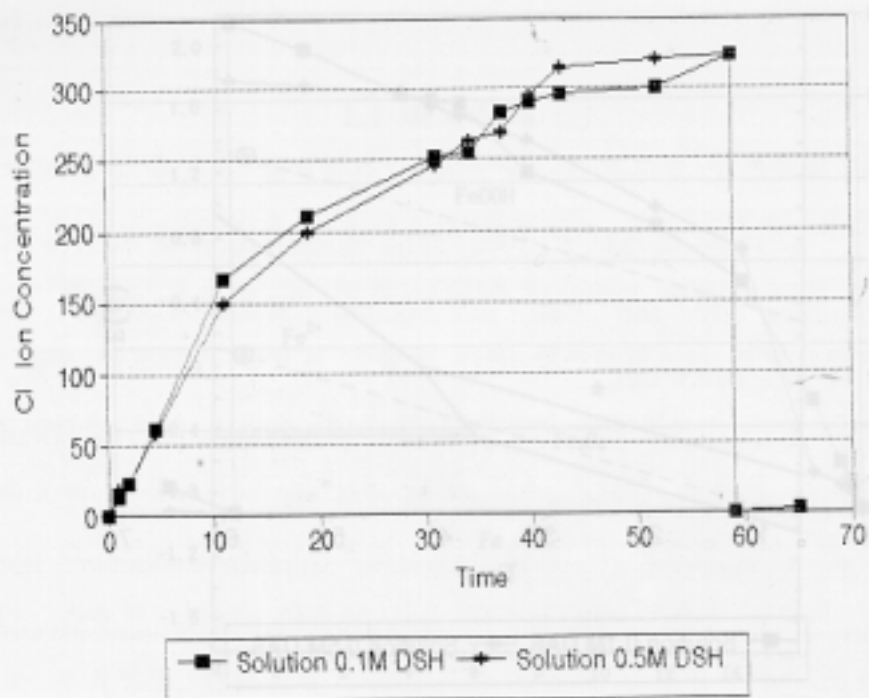


Fig 5. Plot of chloride concentration vs the square root of time (Desalting Method : 0.1M NaOH, 0.5M NaOH)

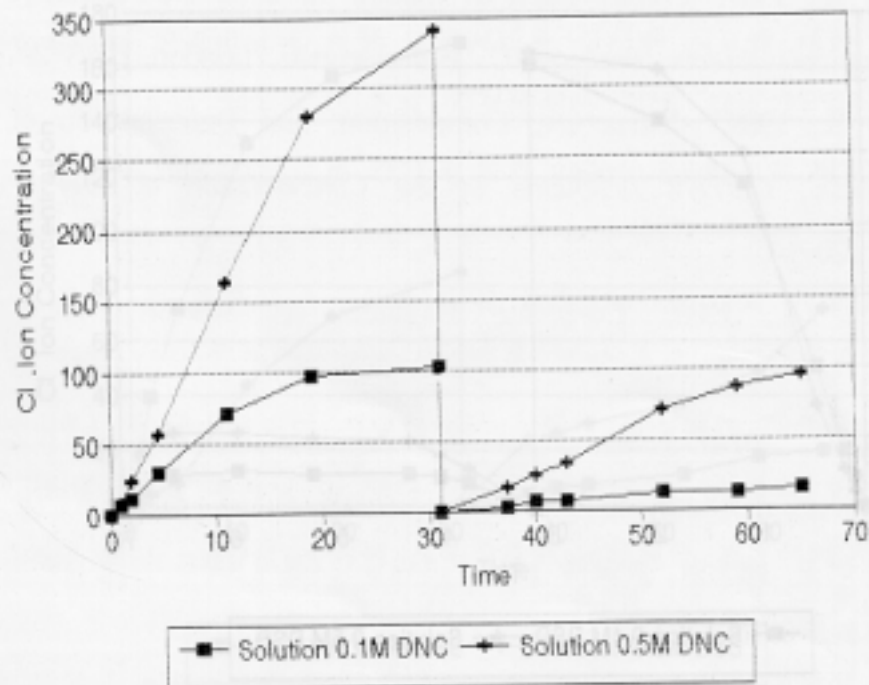


Fig 6. Plot of chloride concentration vs the square root of time (Desalting Method : 0.1M Na₂CO₃, 0.5M Na₂CO₃)

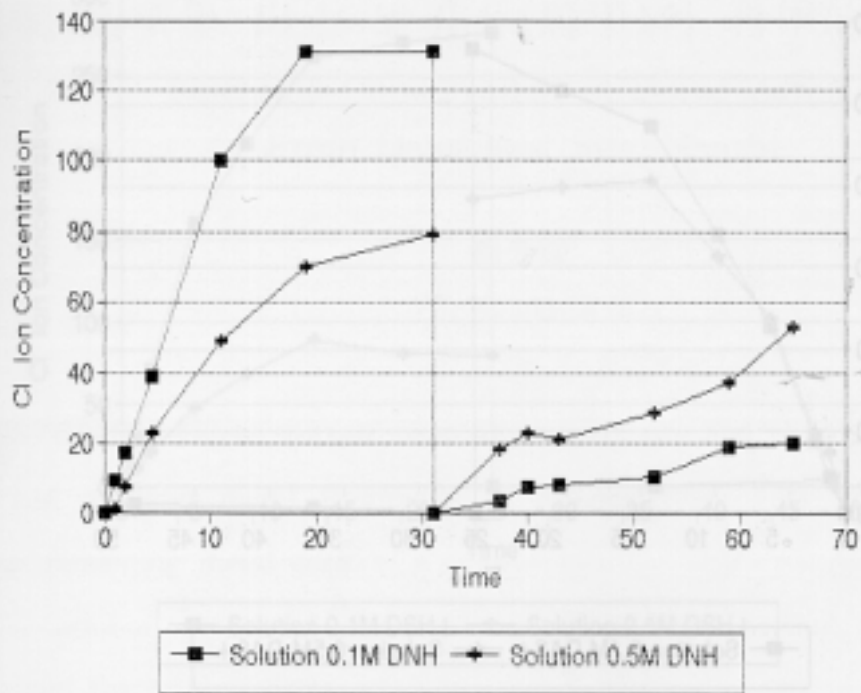


Fig 7. Plot of chloride concentration vs the square root of time (Desalting Method : 0.1M NaHCO₃, 0.5M NaHCO₃)

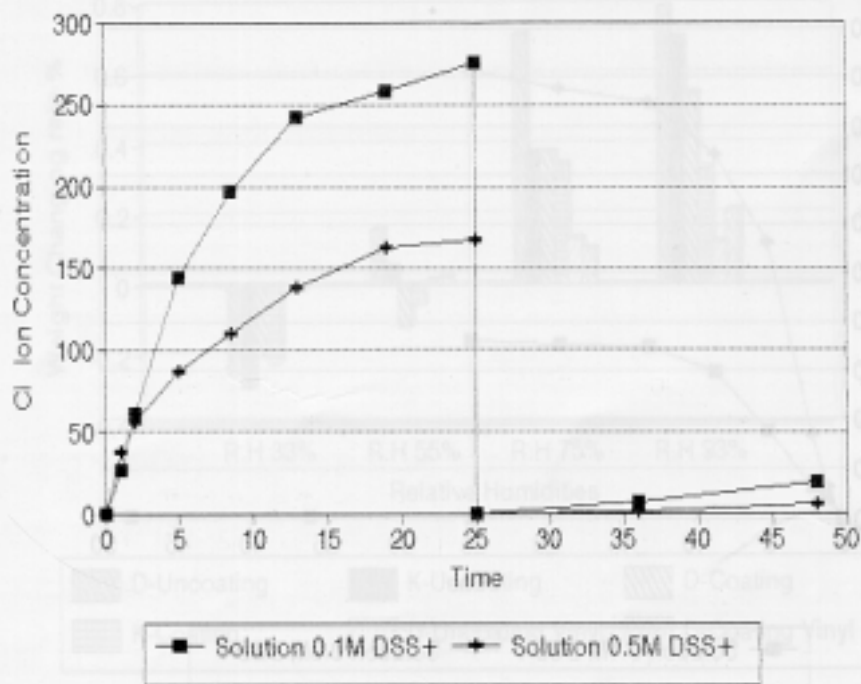


Fig 8. Plot of chloride concentration vs the square root of time (Desalting Method : 60°C 0.1M Na₂CO₃, 0.5M Na₂HCO₃)

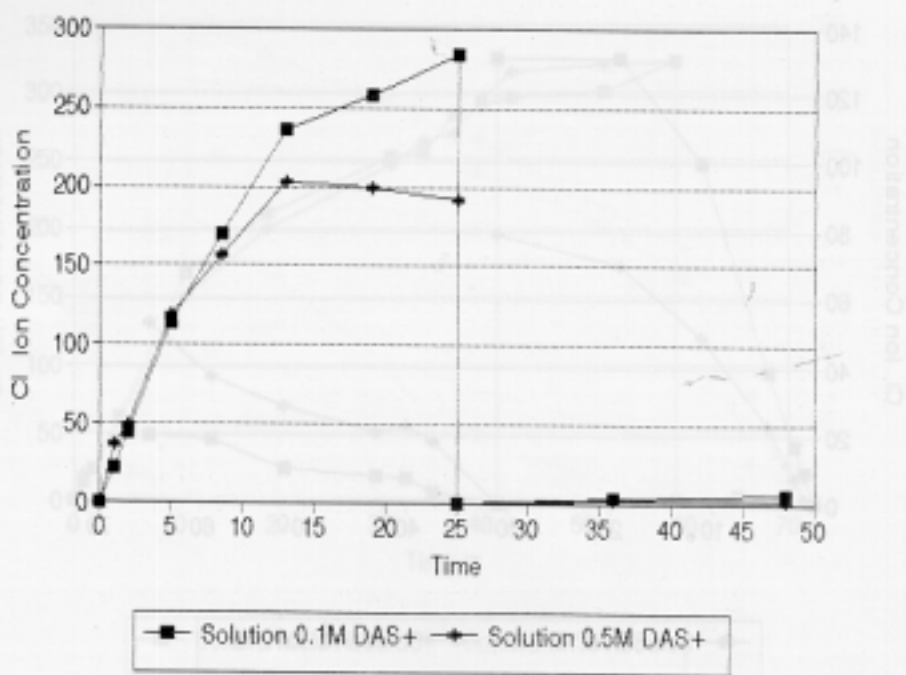


Fig 9. Plot of chloride concentration vs the square root of time
 (Desalting Method : 60°C 0.1M NaHO + 0.1M Na₂SO₃, 0.5M NaOH + 0.2M Na₂SO₃)

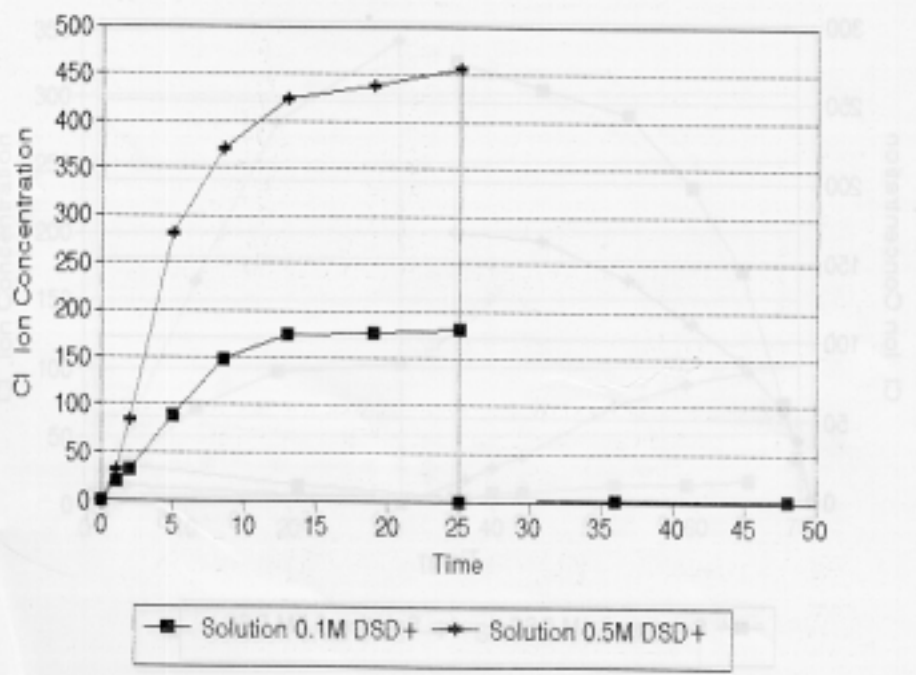


Fig 10. Plot of chloride concentration vs the square root of time
 (Desalting Method : 60°C 0.1M NaHO + 0.1M Na₂S₂O₄, 0.5M NaOH + 0.2M Na₂S₂O₄)

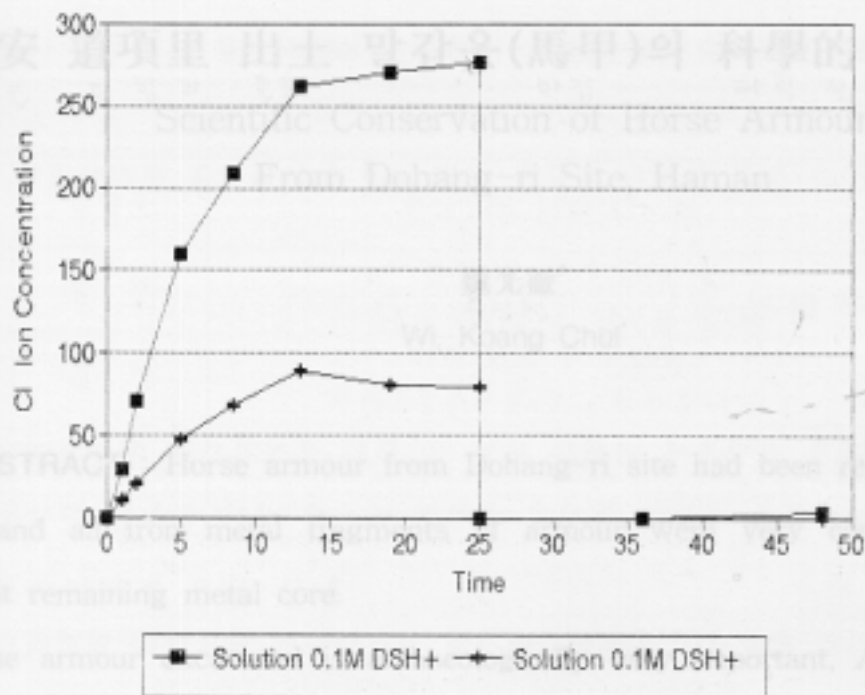


Fig 11. Plot of chloride concentration vs the square root of time (Desalting Method : 60°C 0.1M NaOH, 0.5M NaOH)

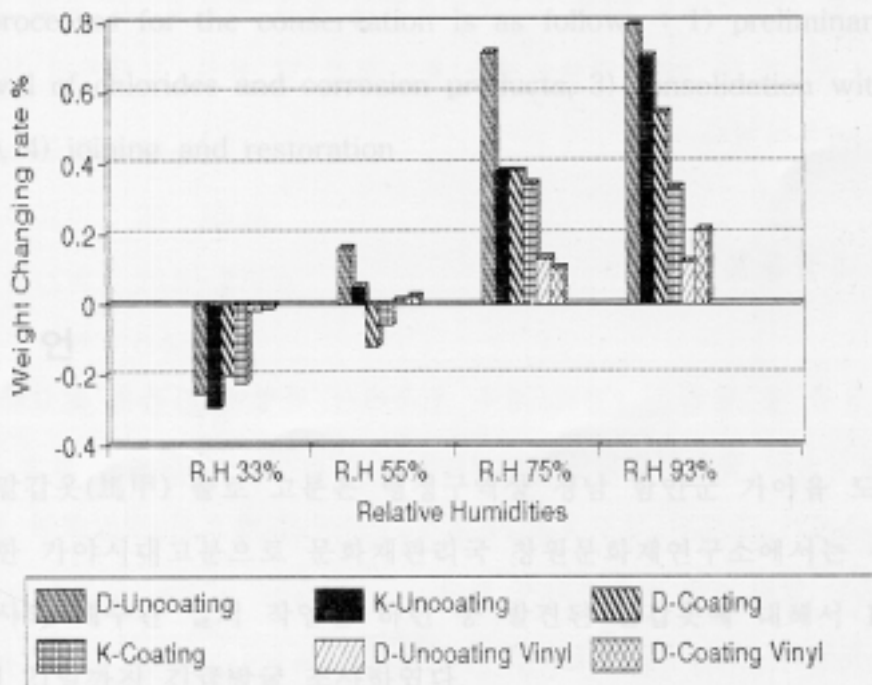


Fig 12. Weight changing rate of each relative humidities