



침염시킨 철기 유물 표면 위에 형성된 부식 생성물과 탈염처리에 대한 연구

민심근^a, 이재형^a, 이재봉^{a*}, 안병찬^b

^a국민대학교 신소재 공학부, ^b경주대학교 문화재학부

A Study on Desalination and Corrosion Products Formed on Salinized Archaeological Iron Artifacts

Sim-Kun Min^a, Jae Hyung Lee^a, Jae-Bong Lee^{a*}, Byeong-Chan An^b

^aSchool of Advanced Materials Engineering, Kookmin University

^bDept. of Cultural Assets, Gyeongju University

(Received December 27 2006 ; accepted February 26 2007)

Abstract

Excavated archaeological iron artifacts are usually conducted the conservation treatment for removal of chloride ions in the corrosion products. However, some iron artifacts are corroded again even after the conservation treatment due to unremoved chloride ions. Therefore, it is important to prevent desalinated artifacts from the occurrence of corrosion after the treatment. In this paper, we investigated the characteristics of corrosion products on salinized iron artifacts and evaluated the variety of desalination methods such as auto-clave, intensive washing and NaOH. It was also found that β -FeOOH (Akaganeite) played an important role on the occurrence of corrosion and the treatment for removal of chloride ions. The extents of desalination were compared between the desalination methods. Results showed that the auto-clave method represented the highest efficiency for desalination while the intensive washing method was the lowest.

Keywords: Archaeological cast iron, Conservation treatment, Akaganeite(β -FeOOH), Desalination

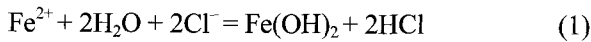
1. 서 론

매장된 환경에서 발굴된 철기 유물은 더 이상의 부식을 방지하기 위하여 보존처리를 하게 된다. 그러나 이러한 보존 처리 후에도 부식이 진행되어 유물이 치명적인 손상을 입게 되는 경우가 종종 발생하게 된다. 특히 철기 유물의 경우 부식층에 존재하는 염소 이온이 유물의 재부식을 촉진할 가능성이 존재하기 때문에 부식층의 염소이온을 제거하는 것은 매우 중요하다. 비록 염소이온을 제거하기 위한 여러 가지 탈염 방법(NaOH법, Auto-clave법, Intensive Washing(I.W.)법 등)이 사용되고 있지만 이러한 탈염 방법들에 의한 탈염의 정도가 어느 정도

인지, 탈염 처리 이후에도 부식층 내에 존재하는 염소이온의 양이 어느 정도 존재하는지, 또 잔존하는 염소이온에 의한 재부식의 가능성이 어느 정도 인지는 정확하게 아는 것은 쉬운 일이 아니다.

따라서 철기 유물 손상의 원인인 수용성 염소이온의 제거는 철기 문화재 보존처리에 있어서 가장 중요한 주제이며 안정적인 탈염처리기술은 철기 보존처리에 있어서 핵심적인 기술이다. 이와 같은 탈염 처리의 안정성을 확보하기 위해서는 몇 단계 검증요소가 필요하다. 우선 철기 유물 내부에 존재하는 염소이온의 농도와 그 상태에 대한 판정기준을 확립하고 이를 통하여 탈염처리의 적용 안정성 여부를 결정하게 된다. 현재의 여러 가지 탈염처리방법은 대체로 그 나름대로의 장단점을 가지고 있는데 예를 들어 알칼리 용제법의 경우 탈염효과는 좋

*Corresponding author. E-mail : leejb@kookmin.ac.kr

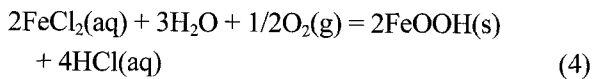
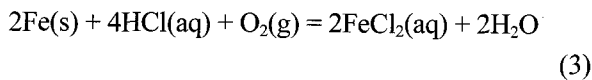


한편 Turoose에 따르면 발굴된 철기 유물의 기공에는 산성의 FeCl₂ 용액으로 채워져 있는데⁷⁾, 만약 기공 내 FeCl₂ 수용액이 건조되고 부식층에서 균열이 발생하면 산소와의 접촉하기가 더욱 쉬어져서 Fe²⁺ 이온은 다음 반응과 같이 산화를 일으키게 된다.



이 반응에 따르면 FeOOH(oxyhydroxide)가 생성되고 용액은 더욱 산성화가 진행되어 더 많은 부식을 발생시킨다. 다양한 환경에 매장되어 있던 유물은 비록 보존처리를 완료한 경우라도 Cl⁻ 이온에 의해 손상을 입을 수 있다. Cl⁻ 이온을 포함한 매장 환경에 생성될 수 있는 염소화합물은 여러 가지가 있으며 이들의 안정상이 어느 조건에서 존재하는지를 나타낸 E-pH 도표는 그림 2에 나타내었다.

발굴된 철기 유물의 부식에 미치는 Cl⁻ 이온의 영향은 Askey⁸⁾가 주장한 직접 역할과 Turoose가 주장한 간접 역할로 크게 나눌 수 있다. Askey가 주장한 Cl⁻ 이온의 직접역할에 따른 부식 반응은 다음과 같다.



(3)에서 사용되는 HCl이 (4)에서 생산되기 때문에 위의 두 반응을 ‘acid regeneration cycle’이라고 부르며 Cl⁻ 이온이 부식 반응에 직접적으로 작용을 한다.

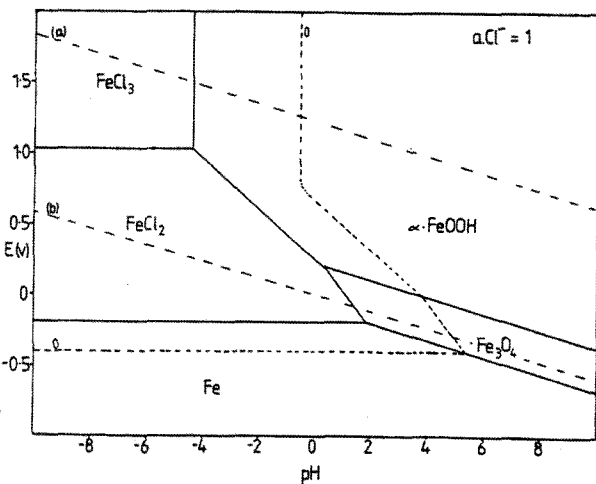
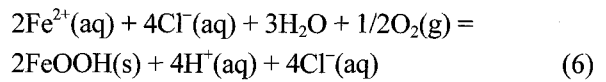
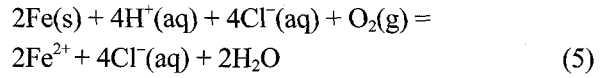


Fig. 2. E-pH diagram of iron-water-chloride system. -- a_{Cl⁻} = 1, — a_{Cl⁻} < 1.

한편 Turoose는 Cl⁻ 이온이 용액의 전도도를 높이는 역할만 할 뿐 부식 반응에는 직접관여를 하지 않는다고 말하고 있으면 다음과 같은 반응을 주장하였다.



위의 반응식을 보면 Cl⁻ 이온은 전기화학적 반응에는 참여하지 않으며 용액의 전도도에만 영향을 주게 된다. 그러나 무엇보다도 중요한 사실은 것은 Cl⁻ 이온이 함유된 산성의 용액에서 산소만 존재하게 된다면 Cl⁻ 이온이 직접 혹은 간접 역할과 상관없이 ‘acid regeneration cycle’ 반응은 발생할 수 있고 이러한 이유 때문에 철기 유물은 발굴되어 공기 중에 노출되면 급속한 부식이 진행하게 된다. 그러나 반응이 계속 진행되어 FeOOH가 금속 표면에 축적되면 산소의 공급을 어렵게 하여 부식 속도는 다시 감소하게 된다.

부식생성물인 FeOOH 화합물 가운데 α-FeOOH는 열역학적으로 가장 안정한 FeOOH이며 γ-FeOOH는 α-FeOOH보다는 덜 안정한 상이지만 야외에 노출된 철이나 빠른 산화가 진행 중인 철에서 자주 발견된다. β-FeOOH는 매장 상태에서는 잘 발생하지 않으나 발굴된 후 공기 중에 노출된 탈염처리되지 않은 철기 유물에서는 종종 발견된다. 화학식에는 나타나 있지 않지만 β-FeOOH는 Cl⁻ 이온이 있으면 더욱 안정한 구조를 형성한다. 분말형태의 α-FeOOH와 β-FeOOH는 황갈색(yellow-brown)을, γ-FeOOH는 orange색을 나타내며 자연적으로 생성된 FeOOH의 색은 입자의 크기나 모양에 따라 다양한 색(yellow, orange, red, brown)을 나타낼 수 있다. Refait와 Genin^{4,9)}은 중성인 FeCl₂ 용액에서 Cl⁻ 이온의 양이 많으면(약 2-3.6M) β-FeOOH가 형성되고 Cl⁻ 이온의 양이 적으면 α-FeOOH, γ-FeOOH, 혹은 Fe₃O₄가 생성됨을 보고하였다. 부식생성물 중에 α-FeOOH 혹은 γ-FeOOH가 석출하면 FeOOH의 부피는 Fe가 차지하는 부피의 3배 정도되므로 부식층의 부피가 증가되어 부식생성물의 균열이 발생하게 되고 이를 통로로 산소와 습기의 유입을 더욱 쉽게 하므로 유물의 파괴를 더욱 촉진시킨다.

탈염된 유물의 상태가 다시 부식이 진행될 가능성이 있는지 아닌지를 아는 것은 매우 중요한 일인데 탈염한 유물의 재부식이 진행되고 있다는 증거는 ‘weeping’과 ‘β-FeOOH’의 존재이다. Weeping이

란 탈염 처리 후 박물관에 진열된 철기 유물 표면에 작은 물방울이 발생하며 재부식이 일어나는 현상을 말하는데, weeping이 왜 발생하는지에 대해서는 오랜 연구가 이루어졌으나 정확한 생성 기구는 밝혀지지 않았으며 weeping이 발생하는 최소한의 습도도 아직 알지 못하고 있다. 재부식 초기에는 FeCl₃에 의하여 작은 물방울 형태의 weeping이 발생하는 것으로 알려졌다. North¹⁰⁾와 Knight¹¹⁾의 연구에 따르면 이 작은 물방울은 매우 낮은 pH값(1-3)을 가지며 매우 높은 농도의 Fe²⁺, Cl⁻ 이온이 존재하는 것으로 보고하였다. Weeping이 발생한 후 좀더 재부식이 진행되면 얇은 구형의 형태를 가지 물질이 생성되게 된다. Turgoose¹²⁾는 이런 현상을 좀더 잘 이해하기 위하여 FeCl₂ 용액의 특성을 조사하였는데 FeCl₂ 용액에서 물을 제거하면 FeCl₂·4H₂O 또는 FeCl₂·2H₂O의 결정이 생성되는데 그 결정을 전자현미경으로 확인하면 그림 3과 같이 나타나 weeping 후 재부식이 진행된 상태에서 발견된 것과 유사한 얇은 구형의 물질을 확인할 수 있었다¹³⁾. 이를 다시 XRD로 분석을 하면 α-FeOOH와 γ-FeOOH가 형성되었으며 Cl⁻ 이온이 많아지면 β-FeOOH도 생성됨을 확인할 수 있었다. 한편, β-FeOOH가 생성되었다 할지라도 시간이 지나면 더욱 안정한 상인 α-FeOOH로 상변화를 일으키는 것을 알 수 있었다. β-FeOOH는 유물이 매장된 상태에서는 잘 생성되지 않으나 염소 이온이 다량 함유된 부식 환경에서는 종종 생성되며 α-FeOOH와 같이 황갈색(yellow-brown)을 띤다. β-FeOOH가 염소 이온이 다량 존재하는 환경에서 종종 발견 되는 이유는 β-FeOOH가 염소이온에 의하여 더욱 안정한 상태를 유지할 수 있기 때문이다. 발굴된 철기 유물에 여러 가지 탈염 방법을 적용한다고 하더라도 염소이온의 제거가 완벽하게 이루어지지 않을 경우

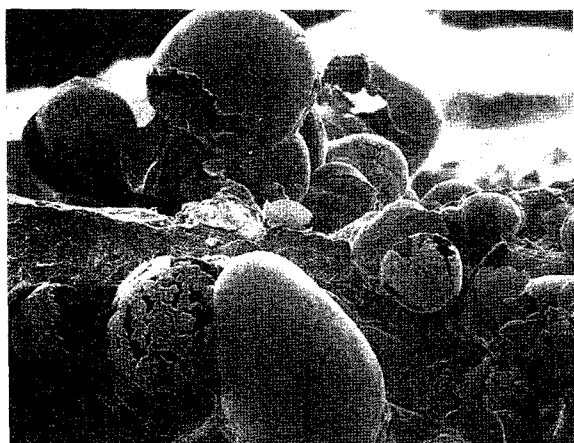
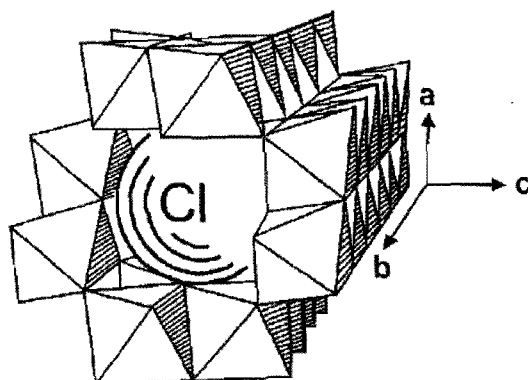
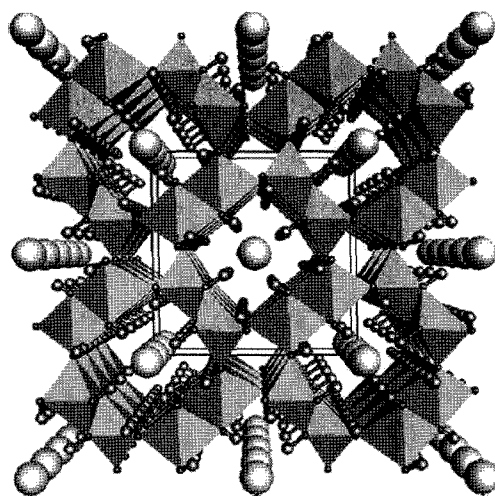


Fig. 3. SEM micrograph of the hollow shells of weeping iron on a piece of wrought iron (×100)¹³⁾.

에는 보존 처리 이후 재부식이 발생하여 유물에 치명적인 손상을 주게 되는데 이런 경우 염소 이온의 증가에 따라 더욱 안정한 형태를 유지하는 β-FeOOH의 존재는 매우 중요하다. β-FeOOH 부식생성물의 형태는 0.2-0.5 μm 정도 길이의 바늘 또는 긴 막대 모양이며 Cl⁻ 이온이 있으면 매우 안정한 상을 유지하고 Cl⁻ 이온의 농도가 증가할수록 β-FeOOH 결정 내에 포함된 Cl⁻ 이온의 농도도 증가한다고 알려져 있다. β-FeOOH의 결정구조는 처음에는 tetragonal인 것으로 알려져 있었으나, Post와 Buchwald¹⁴⁾에 의하여 β-FeOOH의 구조가 monoclinic이라는 사실이 밝혀졌다. 그림 4의 개략도¹⁵⁾에서 알 수 있듯이 β-FeOOH는 octahedra의 FeOOH의 구조에 Cl⁻ 이온이 채워진 터널형태를 나타내고 있으며 터널은 약 0.5×0.5 nm의 크기로 8개의 FeOOH와 2개의 Cl⁻ 이온으로 구성되어 있다. β-FeOOH는 수용액상에서 pH 및 온도가 증가함에 따라 α-FeOOH 또는 Fe₂O₃로 변태될 수 있다.



(a)



(b)

Fig. 4. (a) Ideal unit cell of β-FeOOH¹³⁾, (b) Crystal structure of β-FeOOH (○: chloride, ●: hydrogen)¹⁵⁾.

3. 실험 방법

3.1 침염시킨 의사 철기 유물 시편의 제조

염분이 철기 유물에서 어떠한 과정을 거쳐 부식 생성물을 발생시키는지를 이해하기 위하여 주철로 만들어진 200년된 무쇠 솥을 이용하였다. 시편을 시험에 적당한 10×20×5 mm의 크기로 가공하였으며 이러한 시편의 성분과 가공 전후의 모습을 표 2와 그림 5와 6에 각각 나타내었다. 가공한 시편을 연마지(#100)에 연마한 후 ethylalcohol에 침지하여 5분간 초음파 세척을 실시하였다.

실제 철기 유물과 유사한 부식층을 형성시키기 위하여 세 가지 방법을 사용하여 침염을 실시하였는데 첫 번째 방법은 가공한 시편을 중성의 3M

NaCl 수용액에 침지한 후 1시간 동안 진공에서 유지한 다음 Auto-clave(Digestion bomb, Parr Instrument Company 4746 High Pressure Bomb, 23 ml) 내에서 150°C, 8시간동안 침지상태로 유지 후 꺼내어 다시 150°C에서 8시간 동안 건조시켜 부식층을 형성시켰으며 이와 같은 과정을 10회 반복하였고 반복 횟수에 따른 부식층의 변화를 관찰하였다.

두 번째 방법은 시편 표면에 β-FeOOH를 형성시키기 위하여 pH 0.8의 1M FeCl₃·6H₂O 용액에 시편을 침지한 후 1시간 동안 진공에서 유지시킨 다음 Auto-clave에서 150°C, 8시간동안 유지 후 꺼내어 다시 8시간을 150°C에서 건조하여 부식층을 형성시켰으며 이와 같은 과정을 10회 반복하였고 반복 횟수에 따른 부식층의 변화를 관찰하였다.

세 번째 방법은 β-FeOOH가 가장 잘 형성되는 온도를 확인하기 위하여 pH 0.8의 1M FeCl₃·6H₂O 용액에 시편을 침지 30분, 침지 후 건조를 90분으로 하여 다양한 온도(80, 90, 110, 130°C)에서 침염

Table 2. Chemical composition of cast iron. (wt%)

Fe	C	Si	Mn	P	Cu	S
Bal.	3.54	0.22	0.08	0.368	0.49	0.039

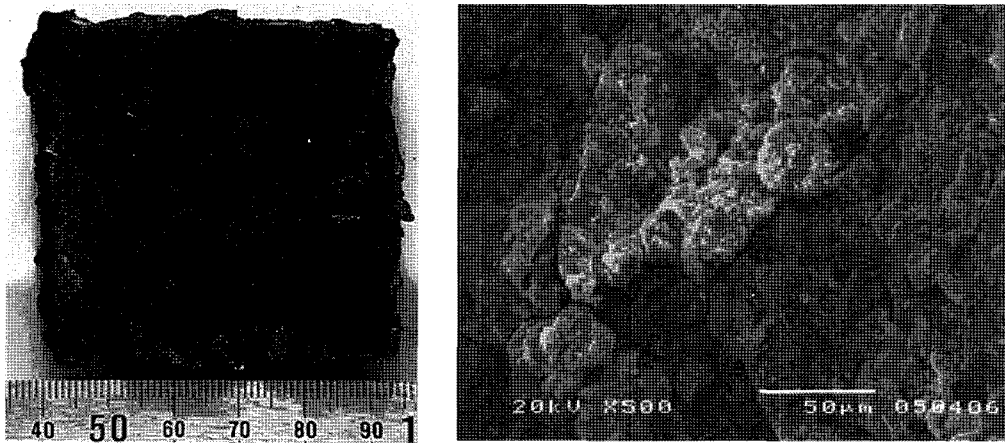


Fig. 5. (a) Surface morphology, (b) SEM micrograph of casting iron before cutting.

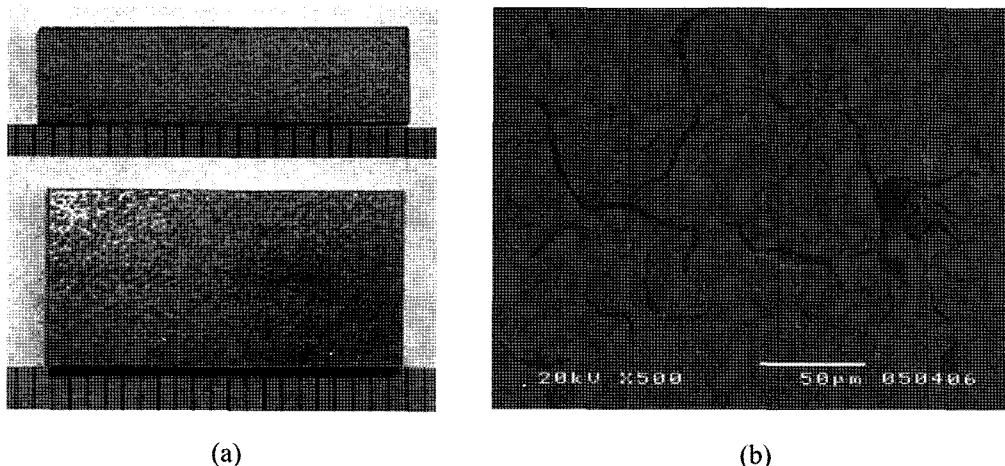


Fig. 6. (a) Surface morphology, (b) SEM micrograph of casting iron after cutting.

Table 3. Procedures of salinized archaeological iron artifacts (1 cycle)

Method	Test solution	Test procedure
I	3M NaCl	진공 (1 torr), 60min → Oven(100°C), 40min, Digestion bomb → Oven(150°C), 480min, Digestion bomb → Oven(150°C), 480min, PTFE-Cup
II	1M FeCl ₃ · 6H ₂ O (pH 0.8)	진공 (1 torr), 60min → Oven(100°C), 40min, Digestion bomb → Oven(150°C), 480min, Digestion bomb → Oven(150°C), 480min, PTFE-Cup
III	1M FeCl ₃ · 6H ₂ O (pH 0.8)	Oven(80, 90, 110, 130°C), 30min, Digestion bomb → Oven(80, 90, 110, 130°C), 90min, PTFE-Cup

시험을 실시하였다. 이와 같이 다양한 온도에서 시험하는 이유는 유물 재부식에 가장 큰 영향을 미치는 β-FeOOH가 가장 잘 형성되는 온도를 확인하기 위함이다. 이러한 세가지 침염 시험에 대한 각각의 방법을 표 3에 요약하였다.

이러한 세가지 방법 중에 시편 표면에 β-FeOOH가 가장 잘 형성되는 방법은 어떤 방법인지를 확인하고 또한 가장 적절한 침염 온도는 얼마인지를 조사하기 위하여 XRD를 통하여 생성된 부식층의 주된 부식 생성물을 분석하였다. 부식 생성물의 표면 형상은 광학 현미경(OM)과 주사 전자현미경(SEM)을 통하여 관찰하였다.

3.2 탈염 방법

가장 적절한 방법과 조건으로 침염시킨 의사 철기 유물 시편을 NaOH법, Intensive washing법, Auto-clave법과 같은 탈염 방법을 이용하여 각각 10일 동안 탈염을 실시하여 탈염정도를 비교하였다.

NaOH법은 60°C의 0.1M NaOH 수용액에서 24시간 동안 탈염을 실시하였고 일정한 온도를 유지하기 위하여 항온조를 이용하여 중탕을 실시하였다.

탈염 용액의 양은 시편무게(≒7g)의 5배, 10배로 하였으며 탈염 수용액에서 24시간 유지한 후 시편을 제거하고 염소이온농도 측정기(Orion Ionplus chloride meter)를 이용하여 수용액내에 용출된 염소이온의 농도와 pH를 측정하였다.

Intensive washing법은 80°C의 증류수에서 탈염을 실시하였고 일정한 온도를 유지하기 위하여 항온조를 이용하여 중탕을 실시하였다. 80°C의 탈염 용액에 8시간 침지하여 탈염을 실시한 후 시편을 꺼내어 상온의 증류수에 16시간 동안 침지하였다. 탈염 용액의 양은 시편무게의 5배, 10배로 하였으며 80°C의 탈염 수용액에서 시편을 제거하고 염소이온농도 측정기를 이용하여 수용액내에 용출된 염소이온의 농도와 pH를 측정하였다.

Auto-clave법은 Digestion bomb (Parr Instrument Company 4748 Large Capacity Bomb, 125 ml)을 이용하여 120°C에서 실시하였다. 시편 무게의 5배, 10배의 시험 용액을 시편과 Digestion bomb에 넣고 Oven을 이용하여 120°C의 온도를 유지하였다. 120°C oven에서 8시간 유지한 후 16시간동안 상온에서 유지한 후 염소이온농도 측정기를 이용하여 수용액내에 용출된 염소이온의 농도와 pH를 측정하였다.

Table 4. Desalination and neutralization procedures

Case	Desalination	Neutralization
1	NaOH (60°C)	
2	NaOH (60°C)	deionized water(60°C)
3	NaOH (60°C)	0.1M Na ₂ B ₄ O ₇ (60°C)
4	NaOH (60°C)	0.1M Na ₂ B ₄ O ₇ (120°C)
5	Intensive washing (80°C)	

4. 실험 결과

4.1 침염시킨 의사 철기 유물 시편 제작

4.1.1 침염 시편제조 방법 I의 결과(3M NaCl, Auto-clave(150°C-150°C))

그림 7(a)와 (b)는 150°C 3M NaCl 수용액에서

8시간 침지하고 150°C에서 건조시킨 시편의 표면에 형성된 부식 생성물을 시간에 따라 나타낸 XRD 결과와 10 cycle 후 표면의 광학 현미경 사진이다. XRD 결과는 Fe와 Fe₃O₄(Magnetite)의 두가지 peak를 나타낸다. 따라서 3M NaCl 수용액에서 형성된 부식 생성물은 Fe₃O₄인 것을 알 수 있다. 유물에 형성되는 부식 생성물들의 표면색깔을 통하여 그 종류를 가늠할 수 있는데 그림 7(b)에서 보는 것과 같이 150°C 3M NaCl 수용액에서 형성된 부식 생성물은 모두 검은색을 나타내어 이는 표면에 형성된 부식 생성물이 Fe₃O₄이라는 또 다른 증거가 된다. 주철표면에 형성된 부식 생성물 Fe₃O₄는 철재 유물 표면에 형성되는 부식물 중 안정한 부식 생성물 형태 중 하나이며 발굴된 실제 철재 유물에서도 표면 부식 생성물을 제거하면 Fe₃O₄층이 종종 나타난다. 그렇지만 부식생성물이 Fe₃O₄층만으로 이루어진 현재의 침염 의사 철기 유물 시편은 일반적으로 실제 철기 유물에서 형성되는 부식 생성물과는 다른 형태의 부식층임을 알 수 있으며 또한 재부식을 발생시키는 β-FeOOH가 전혀 형성되지 않아 탈염을 위한 대상 시편으로는 현재의 방법과 시험조건이 적합하지 않은 것으로 생각된다.

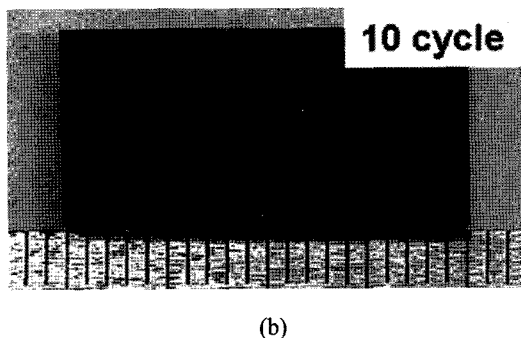
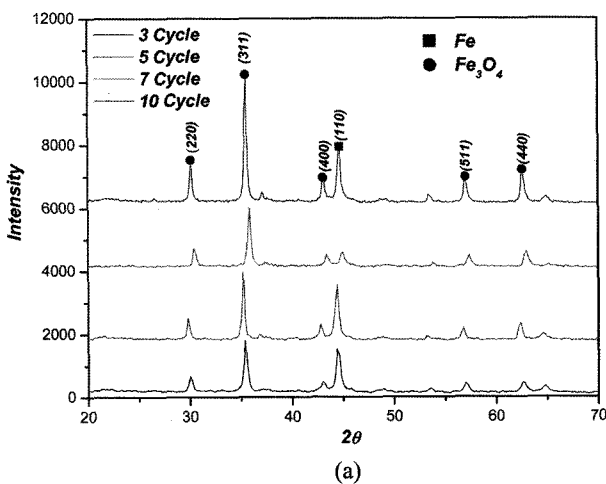


Fig. 7. (a) XRD data of corrosion products, (b) surface corrosion products formed in 3M NaCl aqueous solution at 150°C.

4.1.2 침염 시편제조 방법 II의 결과(1M FeCl₃ · 6H₂O, Auto-clave(150°C-150°C))

그림 8(a)와 (b)는 150°C 1M FeCl₃ · 6H₂O 수용액에서 8시간 침지하고 150°C에서 건조시킨 시편의 표면에 형성된 부식 생성물을 시간에 따라 나타낸 XRD 결과이다. XRD를 이용하여 부식 생성물을 조사해 본 결과 표면에 형성된 부식 생성물은 Fe₂O₃인 것으로 나타났으며 부식 생성물이 색은 그림 8(b)에 보여지는 것과 같은 붉은 갈색을 나타내고 있다. Fe₂O₃는 철기 유물에서 형성될 수 있는 가장 안정한 산화물의 형태이며, β-FeOOH도 온도와 부식환경에 따라서 Fe₂O₃로 변태할 수 있다.

4.1.3 침염 시편제조 방법 III의 결과

매장되어 있던 유물에서 발견되는 여러 부식 생성물의 중 β-FeOOH는 유물의 재부식에 가장 크게 영향을 미치는 생성물인데 β-FeOOH는 낮은 pH의 FeCl₃ 수용액에서 형성되는 것으로 알려져 있다. 따라서 β-FeOOH가 가장 잘 형성되는 온도를 확인하기 위하여 1M FeCl₃ · 6H₂O 수용액에서 온도를 80, 90, 110, 130°C로 차례로 변화시켜 가면서

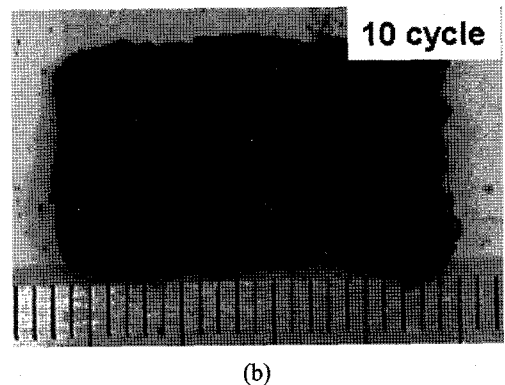
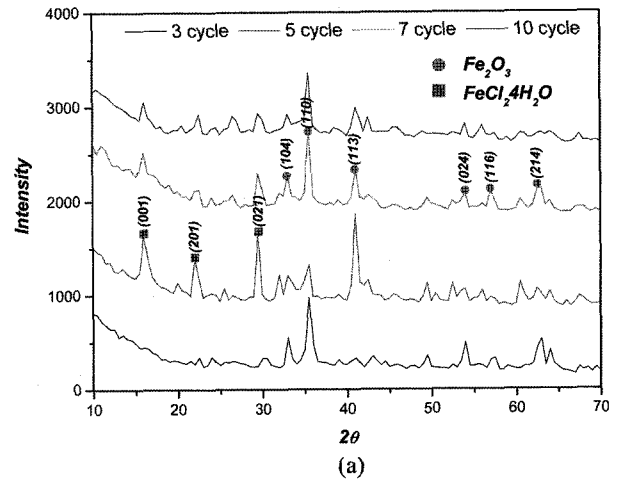


Fig. 8. (a) XRD data of corrosion products, (b) surface corrosion products formed in 1M FeCl₃ · 6H₂O aqueous solution at 150°C.

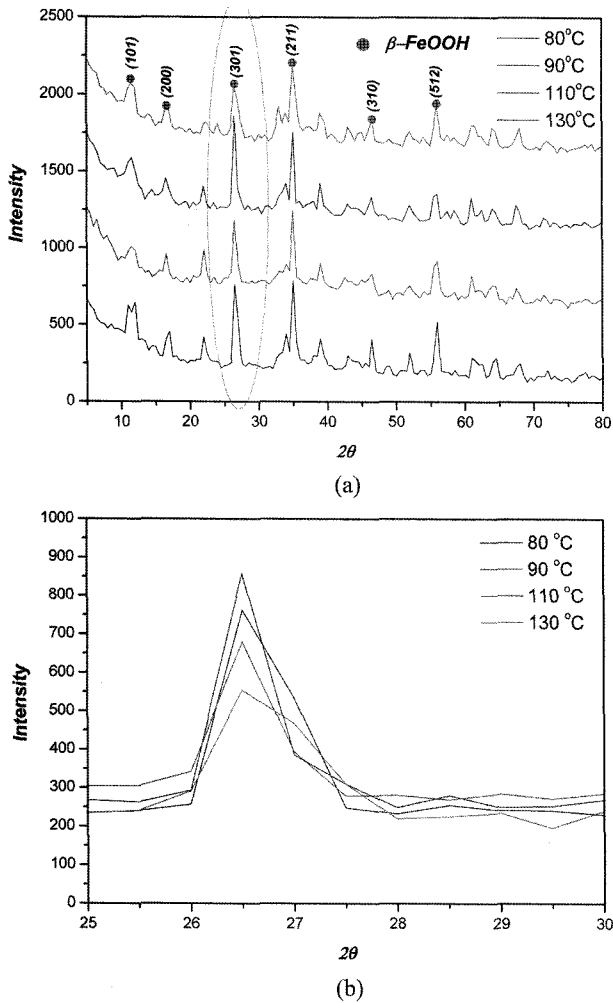


Fig. 9. (a) XRD data of corrosion products formed in 1M $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ aqueous solution at 80, 90, 110 and 130°C, (b) XRD data of (301) peaks at $2\theta=26.5^\circ$.

생성된 부식 생성물을 XRD로 조사해 본 결과 모든 온도에서 β -FeOOH가 형성되는 것을 확인할 수 있었다(그림 9). 그렇지만 결과에 나타난 peak의 크기와 폭은 온도에 따라 그 정도가 달랐으며, 110°C에서 형성된 β -FeOOH가 가장 높은 peak 값을 나타내어 110°C에서 가장 결정성이 좋은 β -FeOOH가 형성되었음을 알 수 있었다. 이와 같은 시험 결과를 통하여 110°C를 β -FeOOH 형성 온도로 결정하여 현재의 의사 철풀기 유물의 침염온도로 선택하였다. 110°C, 1M $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 수용액에서 형성된 β -FeOOH가 시간에 따라 어느 정도 안정상을 유지하는지 알아보기 위하여 시간을 1~5일로 변화시켜 가면서 시간 변화에 따른 β -FeOOH의 XRD 결과를 측정하였다(그림 10). 110°C, 1M $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 수용액에서 1일 후에도 β -FeOOH가 잘 형성되는 것을 확인할 수 있었으며 5일이 경과하여도 β -FeOOH peak가 여전히 잘 유지되는 것을 확인

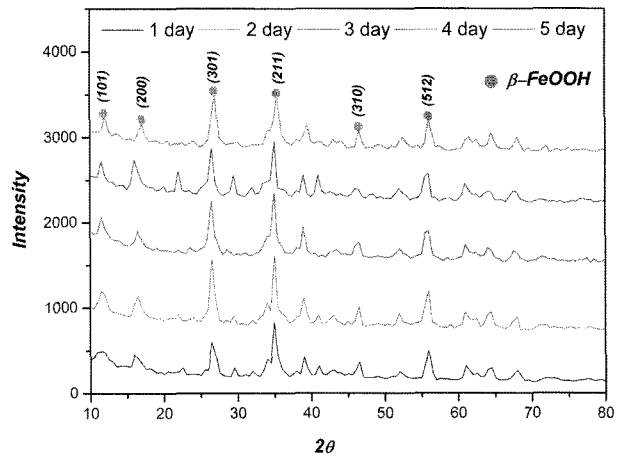


Fig. 10. XRD data of corrosion products formed in 1M $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ aqueous solution at 110°C with increasing time.

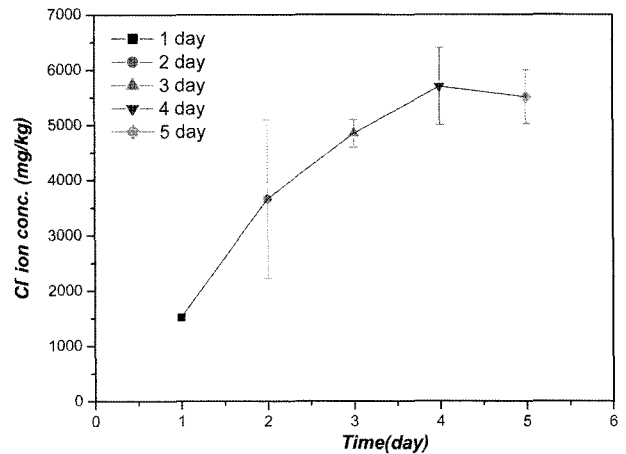


Fig. 11. Variation of chloride concentration in corrosion products formed in 1M $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ aqueous solution at 110°C with increasing time.

할 수 있었다. 주철 시편 위에 형성된 부식생성물 β -FeOOH의 염소 이온 함유량을 조사하기 위하여 부식 생성물을 질산으로 용해시킨 후 습식분석을 실시하였다. 형성 시간에 따른 염소 이온 농도의 변화를 그림 11에 나타내었다. 침지 4일 후까지는 염소 이온의 농도가 증가하는 경향이 보이다가 5일 후의 염소 이온 농도는 포화되는 것으로 나타났다. 이 결과를 통하여 110°C, 1M $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 수용액에서 5일간 침염시키는 것이 β -FeOOH를 유지하면서 가장 많은 염소 이온이 침투하는 조건임을 알 수 있었다.

Cl⁻ 이온이 함유된 환경에서는 Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , β -FeOOH 등의 다양한 부식 생성물이 형성되는 것을 알았다. 이렇게 형성된 부식 생성물들은 실제 유물에서 형성되는 화합물들이다. 1M $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 에서는 Fe_2O_3 과 β -FeOOH 두 가지 형태의 부식층이 생성되었다. 1M $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 수용액, 80~130°C의 조

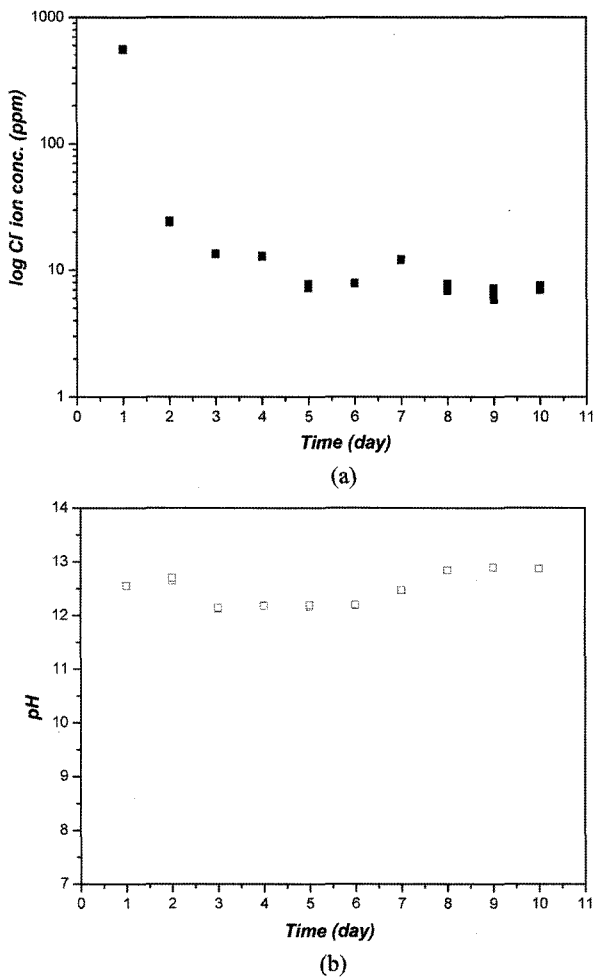


Fig. 12. (a) Variation of chloride ion concentration, (b) pH after desalination process in 0.1M NaOH solution at 60°C with increasing time.

건에서 형성된 β -FeOOH는 FeCl₃ 용액의 가수 분해에 의하여 형성된 것으로 생각되지만 온도가 150°C에 이르면 부식 생성물은 Fe₂O₃인 것으로 나타나는데 이는 150°C에서는 β -FeOOH가 Fe₂O₃로 상변태가 일어난 것으로 사료된다. 왜냐하면 β -FeOOH는 온도의 증가에 따라 Fe₂O₃로 변태될 수 있기 때문이다.

4.2 탈염 결과

4.2.1 NaOH법

그림 12(a)와 (b)는 NaOH 탈염 방법에 의해 60°C 0.1M NaOH 수용액에서 10일간 탈염을 실시한 후 측정된 염소이온농도와 pH의 결과이다. 탈염 1일 560 ppm의 염소이온이 탈염 용액으로 용출되었으며 탈염 5일까지 용출되는 염소이온의 농도는 꾸준히 감소하여 탈염 5일 이후에는 5~8 ppm 수준의 염소이온이 용출되었다. 탈염 진행하는 10일 동안 pH를 측정한 결과 pH는 12~13을 일정하게 유지하였다.

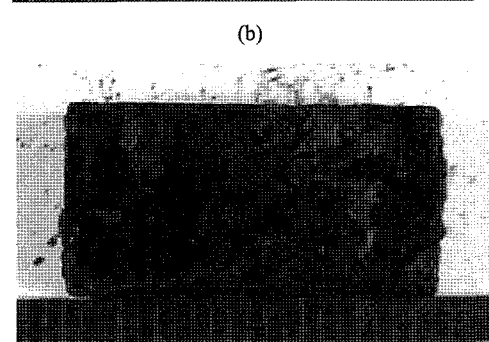
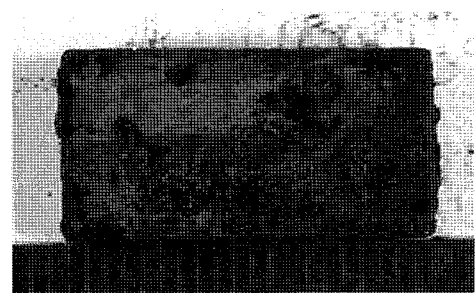
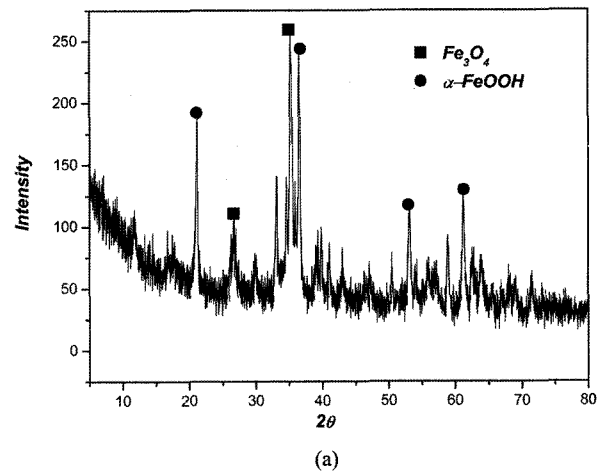


Fig. 13. (a) XRD data, (b) top view, (c) bottom view of surface after desalination process in 0.1M NaOH solution at 60°C.

탈염 후 시편의 XRD 결과와 표면 사진을 그림 13(a), (b), (c)에 나타내었다. 그림 13(a)는 시편 상부의 XRD 결과를 나타내는데 침염 시에 존재하던 β -FeOOH가 NaOH 탈염 후 모두 Fe₃O₄와 α -FeOOH로 변태된 것을 확인할 수 있었다. 그림 13(b), (c)는 탈염 후 시편의 상부와 하부의 표면 사진을 나타낸다.

4.2.2 Intensive washing법

그림 14(a)와 (b)는 Intensive washing 탈염 방법에 의해 80°C 증류수에서 10일간 탈염을 실시한 후 측정된 염소이온 농도와 pH의 변화를 나타낸다. Intensive washing법의 염소이온 농도와 pH는 80°C와 상온의 결과를 모두 표시하였다. 탈염 1일

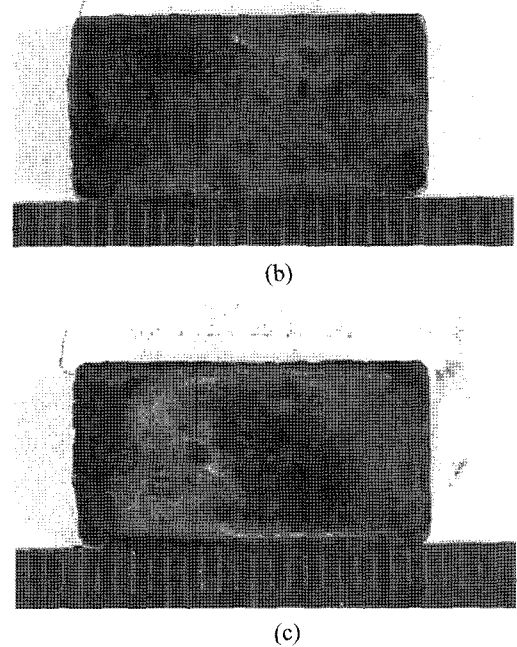
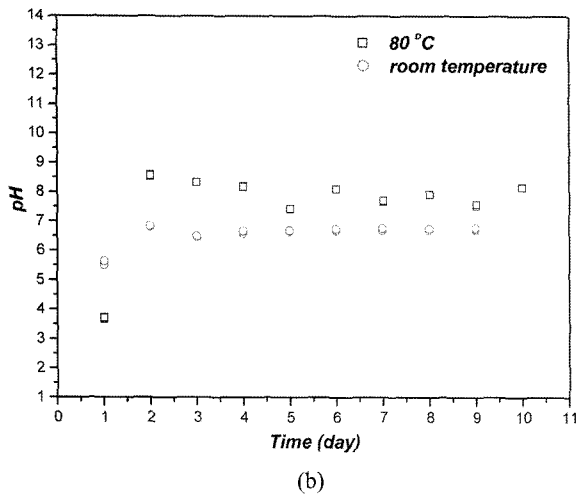
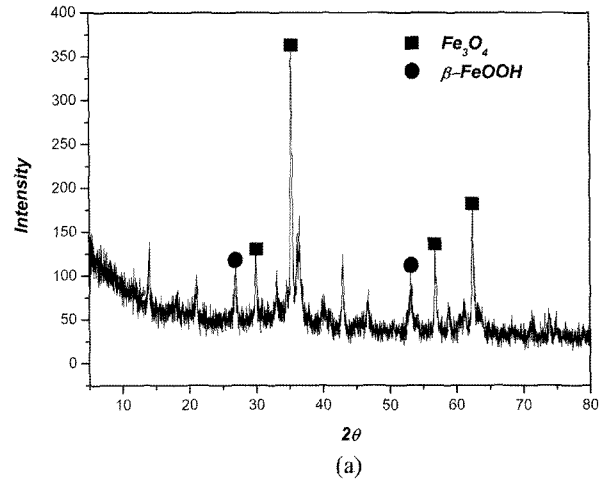
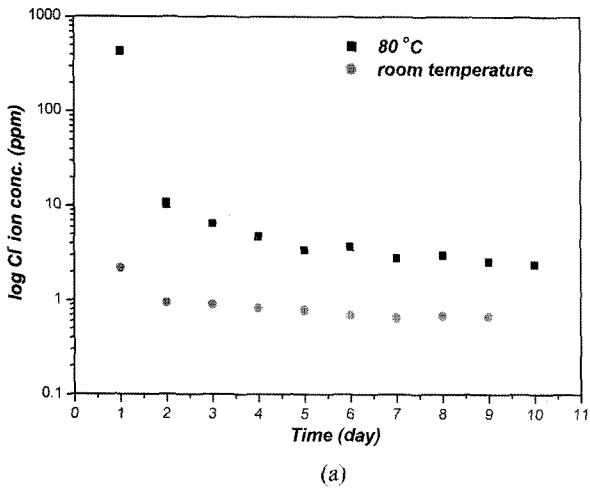


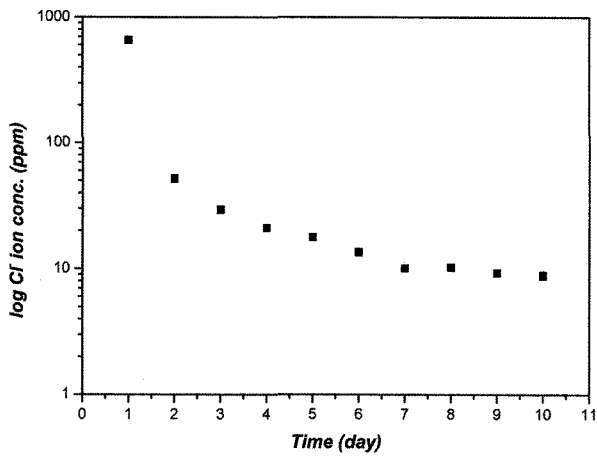
Fig. 14. (a) Variation of chloride ion concentration, (b) pH at 80°C and 25°C after desalination process of Intensive washing with increasing time.

Fig. 15. (a) XRD data, (b) top view, (c) bottom view of surface after desalination process of Intensive washing at 80°C.

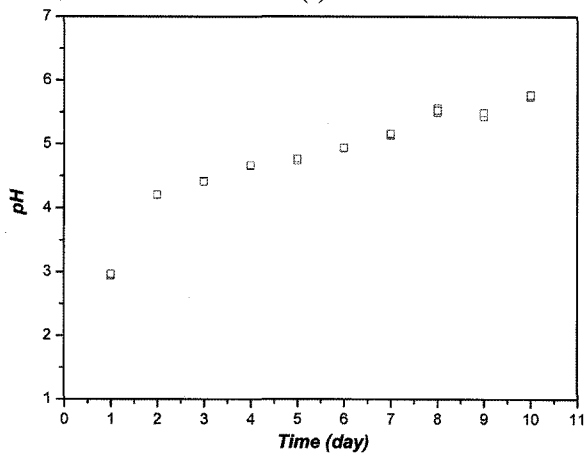
430 ppm의 염소이온이 탈염 용액으로 용출되었으며 탈염 5일까지 용출되는 염소이온의 농도는 꾸준히 감소하였다. 그러나 탈염 5일 이후에는 4 ppm 이하의 염소이온농도를 유지하였다. 80°C와 상온의 탈염 정도를 보면 상온의 탈염 용액보다 80°C의 탈염 용액에서 더 많은 염소이온이 검출되는 것을 확인할 수 있었다. 탈염을 진행하는 10일 동안 pH의 변화를 측정한 결과 침지 시간과 탈염 온도의 변화에 따라 pH가 변하는 것을 알 수 있었다. 탈염 1일 80°C와 상온 탈염 용액의 pH는 각각 3.7과 5.6이었다. 그러나 탈염 2일부터 pH는 상승하여 80°C의 pH는 7.4~8.5 수준을 유지하였으며 상온의 경우는 pH가 6.6~6.8 수준을 유지하였다. 탈염 후 시편의 XRD 결과와 표면 사진을 그림 15(a), (b), (c)에 나타내었다. 그림 15(a)의 XRD 분석 결과 β-FeOOH 중 일부는 Fe₃O₄로 탈염과정을 거치면서 변태 하였으나 탈염 후에도 여전히 시편 표면에 β-FeOOH가 남아있는 것을 확인할 수 있었다.

4.2.3 Auto-clave법

그림 16(a)와 (b)는 120°C 증류수에서 Auto-clave를 이용하여 10일간 Auto-clave 탈염을 실시한 후 측정한 염소이온 농도와 pH의 변화를 나타낸다. 탈염 1일 660 ppm의 염소이온이 탈염 용액으로 용출되었으며 탈염 10일까지 용출되는 염소이온의 양은 꾸준히 감소하였다. 탈염 10일 후 탈염 용액의 염소이온농도는 10 ppm이었다. 이는 NaOH법과 Intensive washing법과 비교하여 가장 많이 용출된 염소이온의 농도를 나타낸다. 탈염을 진행하는 10일 동안 pH를 측정한 결과 탈염 1일 pH 2.9가 측정되었으며 2일 pH 4.2가 측정되었다. 그 이후 10일 pH 5.7까지 증가하였다. 탈염 후 시편의 XRD 결과와 표



(a)



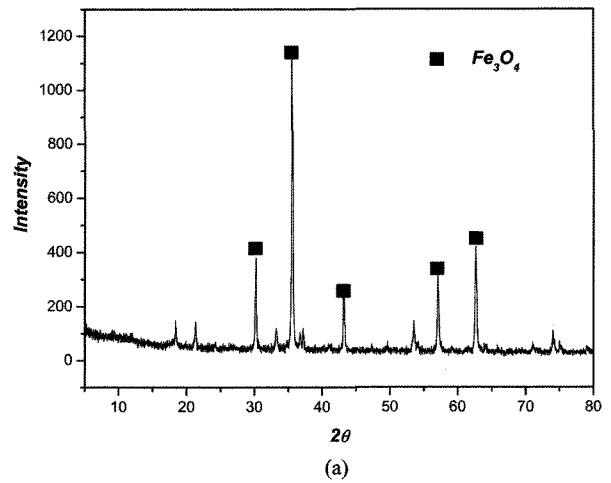
(b)

Fig. 16. (a) Variation of chloride ion concentration, (b) pH after desalination process of Auto-clave at 120°C with increasing time.

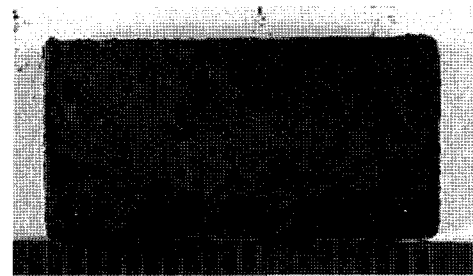
면 사진을 그림 17(a), (b), (c)에 나타내었다. 그림 17(a)의 XRD 분석 결과 β -FeOOH는 모두 Fe_3O_4 로 탈염과정 동안 변태된 것으로 확인되었다.

4.2.4 탈염 방법간의 탈염 정도 비교

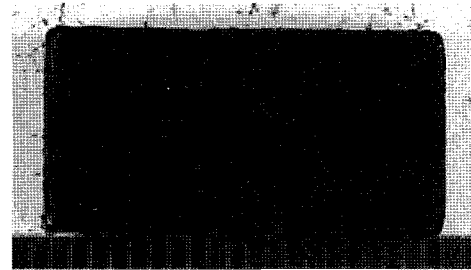
그림 18은 탈염 용액의 양을 탈염 시편 무게의 10배로 하여 탈염을 실시한 후 탈염 용액에 용출되는 염소이온의 양을 나타낸 것이다. 탈염 용액에 용출되는 염소이온의 양은 Auto-clave법, NaOH법, Intensive washing법 순서로 나타났다. 따라서 침염된 시편의 염소이온을 제거하는데 있어서 가장 효율적인 방법은 Auto-clave법, NaOH법, Intensive washing법으로 생각되며 특히 XRD 결과에 따르면 Intensive washing법인 경우에는 탈염 후에도 침염 시편에서 존재하던 안정된 염소이온을 포함하고 있는 것으로 생각되는 β -FeOOH가 여전히 잔존하여 재부식의 가능성이 존재하는 반면에 Auto-clave 방법은 염분 제거의 효율이 높고 탈염 후 모든 β -FeOOH가 안정된 산화물인 Fe_3O_4 로 변화한다는 점



(a)



(b)



(c)

Fig. 17. (a) XRD data, (b) top view, (c) bottom view of surface after desalination process of Auto-clave at 120°C.

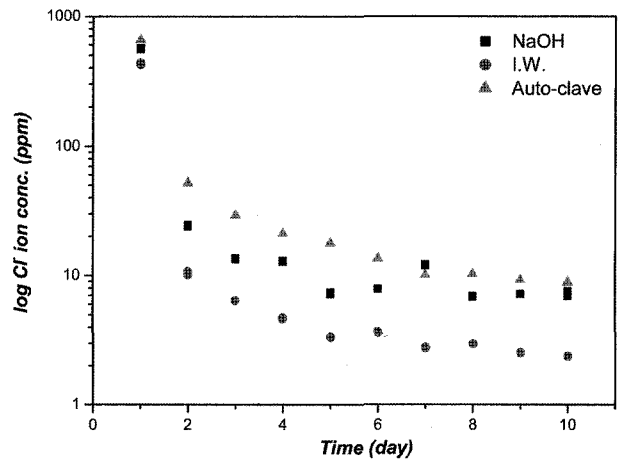


Fig. 18. log chloride concentration vs. time according to NaOH, Intensive washing and Auto-clave methods.

에서 효과적인 탈염 방법이라고 생각된다. 그러나 철기 유물의 탈염 처리를 높은 온도에서 진행해야 하므로 온도 증가에 따른 압력의 증가로 유물의 손상 가능성이 존재한다.

Intensive washing법의 경우는 XRD 결과가 탈염 후에도 침염 시에 존재하던 β -FeOOH가 여전히 남

아있어 재부식의 가능성이 존재하고 탈염의 효율도 상대적으로 낮은 것으로 판단되며 NaOH법의 경우는 탈염의 효율이 Auto-clave법에 필적하지만 탈염 후 침염 시 존재하던 β -FeOOH가 Fe_3O_4 나 α -FeOOH로 변태하여 안정된 화합물로 진행되는 과정에 있는 것으로 판단된다.

4.2.5 탈염 용액 양의 변화에 따른 탈염 정도

그림 19(a), (b), (c)는 탈염 용액의 양을 시편 무게의 5배와 10배로 하였을 때 각각의 탈염정도를 나타낸 것이다. NaOH법의 경우 탈염 용액의 양을 시편 무게의 5배로 하였을 때 탈염 1일은 370 ppm의 염소이온이 탈염 용액을 용출되었으며 2일에는 33 ppm의 염소이온이 용출되었다. 그 후 10 ppm 이하로 염소이온의 양이 감소하였으며 탈염 10일까지 10 ppm 이하 수준을 유지하였다. Intensive washing 법, 시편 무게의 5배 용액의 경우 탈염 1일 185 ppm의 염소이온의 용출되었으며 탈염 2일부터 10 ppm 이하의 염소이온 농도를 유지하여 10일까지 그 수준을 유지하였다. Auto-clave법, 시편 무게의 5배 용액의 경우 탈염 1일에는 400 ppm의 염소이온의 용출되었으며 탈염 2일 28 ppm까지 탈염 용액 안에 염소이온 농도가 감소하였다. 이후 20 ppm 수준의 염소이온 농도를 유지하였으며 탈염 10이 지난 후에도 10 ppm 이하로 감소하진 않았다.

탈염 용액의 양을 탈염 시편 무게의 5배로 하여 탈염을 실시한 후에도 탈염 용액에 용출되는 염소이온의 양은 Auto-clave법, NaOH법, Intensive washing 법 순서로 나타나 탈염 용액의 양을 탈염 시편 무게의 10배로 하여 탈염을 하였을 때와 같은 경향을 나타낸다. 탈염 용액안의 염소이온의 농도 역시 용액의 양과는 상관없이 비슷한 농도가 용출되는 것으로 나타났다. 따라서 탈염 용액의 양을 시편 무게의 5배로 한 경우가 시편 무게의 10배로 한 경우보다 탈염되는 염소이온의 양은 다소 낮은 값을 나타내나 용액을 반으로 한다고 하여 탈염정도가 반으로 감소하는 것은 아닌 것으로 판단되어 현장에서 철기유물의 탈염 시 탈염용액의 양을 현재의 시편 무게의 10배로 하는 기존의 방법 이외에 현장 사정에 따라 탈염 용액의 양을 시편 무게의 10배로 적용할 수 없는 경우에는 탈염용액의 양을 시편 무게의 5배로 탈염 처리를 하는 것도 적용 가능하리라 판단된다.

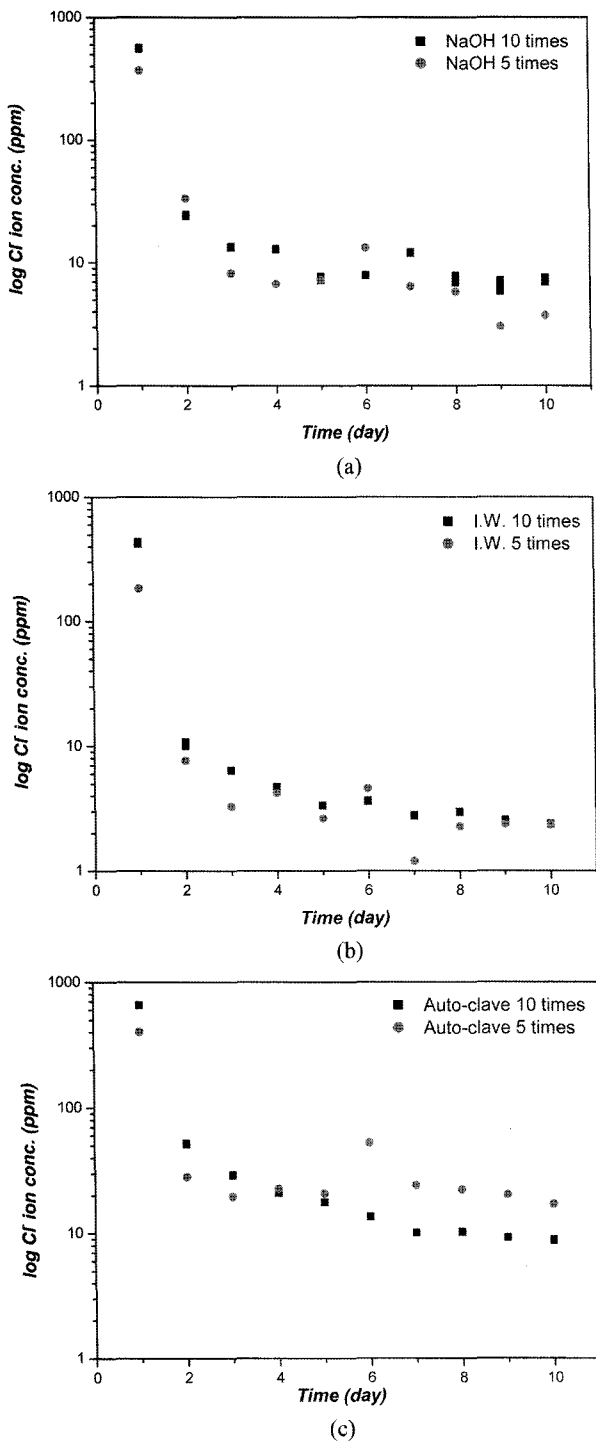


Fig. 19. log chloride concentration vs. time depending upon the amount of solution (5, 10 times of weight of specimen) according to (a) NaOH, (b) Intensive washing, (c) Auto-clave methods.

5. 고 찰

150°C, 3M NaCl 수용액에서 침염시킨 의사 철기

유물에 형성된 주된 부식 생성물은 XRD 분석결과 Fe_3O_4 인 것으로 나타났다. 검은색을 띠는 Fe_3O_4 는 철재 유물표면에 형성되는 안정한 부식 생성물이다. 150°C 1M $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 수용액에서 8시간 침지하고 150°C 에서 건조시킨 침염 시편 표면에 형성된 부식 생성물은 Fe_2O_3 로서 철기 유물에서 형성될 수 있는 가장 안정한 화합물이다. 따라서 이러한 부식 생성물들은 안정한 상태로 존재하기 때문에 철기 유물의 재부식에 영향을 주지 않아 유물을 손상하지 않는다. 그러나 $\beta\text{-FeOOH}$ 는 염소이온과 결합하면 안정화되는 화합물로서 매장되어 있던 철기 유물에서 발견되는 여러 부식 생성물 중 유물의 재부식에 가장 큰 악영향을 미치기 때문에 철기 유물의 보존을 위하여 반드시 탈염 처리를 통하여 제거시켜야만 되는 화합물이다. $\beta\text{-FeOOH}$ 가 형성되고 변태가 일어나는 온도는 논문^{13,15-18)}마다 다르게 제시되고 있지만 주위 환경(온도, pH, 염분 등)에 따라 여러 철 화합물을 거쳐 궁극적으로 Fe_2O_3 로 변태할 수 있는 화합물로 알려져 있다. 본 연구에서는 1M $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 수용액에서 온도 110°C 의 조건을 사용하여 $\beta\text{-FeOOH}$ 의 부식 생성물을 제조하여 탈염시험을 위한 의사 철기유물 시편으로 사용하였다.

$\beta\text{-FeOOH}$ 를 함유한 침염시킨 의사 철기 유물 시편을 사용하여 NaOH법, Intensive washing법과 Auto-clave법에 의하여 탈염을 실시함 후 XRD로 시편 표면을 분석하였다. 분석한 결과 $\beta\text{-FeOOH}$ 는 탈염 방법에 따라 각기 다르게 상변태가 발생하는 것을 알 수 있었다. NaOH법의 경우는 $\beta\text{-FeOOH}$ 가 각각 Fe_3O_4 와 $\alpha\text{-FeOOH}$ 로 상변태하였고, Auto-clave법의 경우는 $\beta\text{-FeOOH}$ 가 전부 Fe_3O_4 로 변태하였으며, Intensive washing법의 경우는 $\beta\text{-FeOOH}$ 가 탈염 후에도 일부 잔류하는 것을 알 수 있었다. 따라서 Intensive washing법의 경우는 탈염 후에도 염소이온과 안정한 상을 이루는 $\beta\text{-FeOOH}$ 가 잔존하여 염소이온에 의한 재부식 발생 가능성이 존재할 것으로 생각된다. 탈염 후 탈염용액의 염소이온의 양을 분석한 결과, Intensive washing법에 의한 염소이온 농도가 가장 작은 양의 염소이온을 나타내어 탈염의 양이 가장 적을 것으로 예상되어 $\beta\text{-FeOOH}$ 가 아직 완전히 안정한 상으로 변태하지 못하고 잔존하는 탈염 시편의 XRD 결과와 잘 일치한다.

6. 결 론

1. 1M $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 수용액에서 온도 110°C 의 조건으로 결정성이 좋은 $\beta\text{-FeOOH}$ 를 형성시킴으로 발

굴된 철기 유물에 필적하는 의사 철기 유물 제조 방법을 확립할 수 있었다.

2. 침염된 의사 철기 유물 시편을 Auto-clave법, NaOH법, Intensive washing법으로 탈염한 결과 염소이온의 용출량은 Auto-clave법, NaOH법, Intensive washing법의 순으로 나타났으며 Intensive washing법이 가장 낮은 용출 염소이온 양을 나타내는 이유는 탈염 처리 후에도 잔존하는 $\beta\text{-FeOOH}$ 때문인 것으로 판단된다.

3. 탈염 용액의 양을 기존의 시편 무게의 10배로 하는 것 이외에도 시편 무게의 5배로 하는 경우도 현장에서는 적용 가능하리라 판단된다.

참고문헌

1. Ph. Dillmann, F. Mazaudier, S. Hoerlé, Corrosion Science, 46 (2004) 1401.
2. S. Turgoose, Conservation of Iron, No. 53 (1982) 1.
3. B. Weckler, H. D. Lutz, European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry, 35 (1998) 531.
4. Refait, J.-M. R. Génin, Corrosion Science, 39 (1997) 539.
5. P. Refait, J.-M. R. Génin, Corrosion Science, 34 (1993) 797.
6. T. Misawa, Corrosion Science, 13 (1973) 659.
7. Turgoose, Current Problems in the Conservation of Metal Antiquities, (1993) 35.
8. A. Askey, S. B. Lyon, G. E. Thompson, J. B. Johnson, G. C. Wood, M. Cooke, P. Sage, Corrosion Science, 34 (1993) 233.
9. P. Refait, J.-M. R. Génin, Marine Corrosion of Stainless Steels, (1993) 167.
10. North, Studies in Conservation, 27 (1982) 75.
11. Knight, Conservation of Iron, No.53 (1982) 50.
12. Turgoose, Studies in Conservation, 27 (1982) 97.
13. L. S. Sewyn, P. J. Sirois, V. Argyropoulos, Studies in Conservation, 44 (1999) 217.
14. J. E. Post, V. F. Buchwald, American Mineralogist, 76 (1991) 272.
15. Kenny Ståhl, Kurt Nielsen, Jianzhong Jiang, Bente Lebech, Jonathan C. Hanson, Poul Norby, Jettie van Lanschot, Corrosion Science, 45 (2003) 2563.
16. Tadao Sugimoto, Shuzo Waki, Hiroyuki Itoh, Atsushi Muramatsu, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 109 (1996) 155.
17. Zhong-Yong Yuan, Tie-Zhen Ren, Bao-Lian Su, Catalysis Today, 93 (2004) 743.
18. Tatsuo Ishikawa, Yoshinori Kondo, Akemi Yasukawa, Kazuhiko Kandori Corrosion Science, 40 (1998) 1239.