

조선시대 鐵碑의 보존처리와 탈염방법 비교 연구

이혜연 | 조남철¹

공주대학교 문화재보존과학과

A Study of Conservation and Desalination Methods for an Iron Stele of the Joseon Dynasty

Hye-Youn Lee | Nam-Chul Cho¹

Department of Cultural Heritage Conservation Science, Kongju National University, Gongju 314-701, Korea

¹Corresponding Author: nam1611@kongju.ac.kr, +82-41-850-8541

초 록 외부 환경에 노출된 철제문화재는 환경오염요인에 직접적으로 영향을 받아 부식에 취약하다. 특히 철제유물에 있어서 활성부식을 일으키는 염화이온(Cl⁻)은 반드시 제거되어야 하지만 옥외 철제문화재는 유물의 특성상 탈염의 대상에서 제외되고 있다. 그러므로 본 연구에서는 조선시대 철비를 대상으로 보존처리 및 탈염실험을 실시하였으며, 탈염은 흡습지를 이용한 탈염방법과 기존의 침적탈염방법을 함께 실시하여 그 효율성을 비교하였다. 탈염의 평가는 실체·금속현미경, SEM-EDS, pH측정과 이온크로마토그래피(IC), XRD분석을 통하여 알아보았다. 실체·금속현미경으로 조사된 결과 부식은 층을 이루고 있으며 금속조직은 백주철로 확인된다. 또한 탈염 전 부식물에 대한 SEM-EDS분석결과 Fe와 O가 주로 검출되었으며 특히 Cl이 2.48wt%까지 측정되었다. 탈염용액에 대한 pH와 음이온을 분석한 결과에서는 흡습지를 이용한 탈염방법도 침적탈염방법과 유사한 탈염효과를 볼 수 있었다. 마지막으로 탈염 전·후 부식물에 대한 XRD분석 결과 탈염전에는 goethite, magnetite, lepidocrocite와 akaganeite가 검출되었으나 탈염 후에는 akaganeite가 검출되지 않아 흡습지를 이용한 탈염의 효과를 확인할 수 있었다. 그러므로 본 연구를 통하여 흡습지를 이용한 탈염방법에서도 기존의 침적탈염방법과 유사한 탈염효과를 확인할 수 있었다.

중심어: 옥외 철제문화재, 철비, 염화이온, 탈염방법, 흡습지

ABSTRACT Outdoor iron artefacts are easily corroded by affection of environmental pollutants directly. Especially they need to be removed Cl⁻ ions, but outdoor iron artefacts are excluded for desalination owing to their special features. Therefore this study contains the conservation processes of an iron stele of the Joseon Dynasty as the sample as well as desalination experiments that were carried out the desalting method using spill pads and the immersion desalting method together in order to compare. Desalting methods were compared by analyses such as an optical and metallurgical microscope, SEM-EDS, pH meter, Ion Chromatography and X-ray diffraction. As a result of the analysis, the optical and metallurgical microscopy show that the corrosion products are constituted by the layers and the metallurgical microstructure is a white cast iron. The SEM-EDS results of corrosion products detected mainly Fe, O, and especially Cl upto 2.48wt%. The results of pH and anion analysis for the washing solution, the desalting method using spill pads shows the similar effect to the immersion desalting method. As a result of XRD analysis before and after desalting corrosion products, goethite, magnetite, lepidocrocite and akaganeite are detected before desalting, but akaganeite is not detected after desalting at the desalting methode using spill pads, which indicates to have an effect on desalination. Therefore the results show that the desalting method using spill pads has an effect on desalination similar to the immersing desalting method.

Key Words: Outdoor iron artefacts, An iron stele, Cl⁻ ions, Desalting methods, Spill pads

1. 서론

옥외 철제문화재란 야외에 위치하고 있는 문화재로, 주로 종(鐘), 철화(鐵鑊), 비(碑)등으로 대체적으로 대형이며, 보호각안에 위치하기 보다는 외부에 노출되어 있다. 유물의 특성상 옥외 철제문화재는 환경오염인자에 직접적으로 노출되어 대기부식(Atmospheric Corrosion)이 쉽게 발생하게 된다. 금속의 대기 부식이란 대기 중의 수분이 금속 표면에 흡착 혹은 응축되어 얇은 수막(~200 μ m)을 형성하고, 여기에 대기 중의 오염 물질(SO₂, etc)이 용해되어 얇은 전해질 층을 형성함으로써 금속의 부식을 발생시키는 것을 말한다.¹ 여러 금속 중, Pb나 Al은 부식 산물이 우수한 보호 특성을 나타내며, Cu(Sn)은 그 다음으로 우수한 대기 부식의 저항성을 갖고 있다. 그러나 다른 금속에 비해 Fe의 경우 초기에는 대기 부식 산물인 보호성 피막의 형성으로 낮은 대기부식속도를 나타내지만 대기부식의 진전에 따라 부식 속도는 크게 증가하게 된다.² 철은 대기 부식으로 표면에 형성된 물과 대기 중의 산소와 반응하여 iron oxides와 oxyhydroxides가 형성된다. 철의 대기부식은 초기 단계에서 대기 중의 산소와 반응하여 2가와 3가의 iron oxide가 형성되나, 시간의 경과에 따라 3가의 iron oxide로 변화한다. Fe²⁺의 산화는 수용액 중의 OH⁻, HO₂⁻, H₂O₂에 의해 영향을 받으며, 특히 대기 중 SO₂는 금속 표면에 형성된 수막을 산성화시켜 금속의 양극 산화 반응을 촉진하는 촉매 역할을 한다. 또한 철의 대기 부식은 대기 중의 HCl나 Cl₂에 의해서 가속화 되며 대기 부식 산물로 iron(II,III) chlorides와 FeOOH를 형성한다.¹ 특히 부동태 막의 파괴로 공식(pitting corrosion)이나 균열 등 부분적으로 일어나는 국부부식(localized corrosion)이 발생되었을 때 그 부분에서 Cl⁻이온의 급격한 상승과 pH의 급강하를 보여주고 있어 부식에 있어서 Cl⁻이온이 크게 영향을 미침을 알 수 있다.³

또한 Cl⁻이온은 수분과 함께 금속 유물의 부식 속도를 증가시킨다. 특히 Cl⁻이온은 활성부식을 일으키는 요인으로 weeping현상과 akaganeite(β -FeOOH)를 형성하여 철제유물의 형태를 파괴^{4,5}하므로 Cl⁻이온을 제거하는 탈염처리는 보존처리에 있어 필요한 과정이다. 그러나 옥외 철제유물의 탈염처리 과정은 유물의 형태나 크기 때문에 탈염과정이 생략되고 있으며, 실제 현장에서 옥외 철제문화재의 보존처리는 표면 이물질이나 부식물을 제거한 후 표면강화처리가 주로 이루어지고 있다.^{6,7} 그러나 Cl⁻이온을 제거하

지 않고 실시하는 표면처리는 내부에 함유된 Cl⁻이온에 의해 재부식이 발생하기 때문에, 옥외 철제문화재에 대한 탈염처리 기술의 개발과 적용은 반드시 필요하다.

현재 국내에서 주로 사용하고 있는 탈염방법은 매장문화재를 대상으로 알칼리 용액에 침적시켜 Cl⁻이온을 확산시키는 방법^{8,9}이다. 그러나 옥외 철제문화재는 용액에 침적시키기 어려우므로 본 연구에서는 탈염용액을 재료에 흡수시켜 유물에 흡착하는 방법을 실험해 보았다. 이는 1990년 Puhringer와 Johnsson이 옥외 청동유물에 세척액(poultice of Calgon ;sodium polyphosphate)을 섞은 점토를 표면에 발라 세척한 것¹⁰을 착안한 것이다.

본 연구에 앞서 매장 문화재를 대상으로 적절한 흡수 재료를 알아보는 예비실험을 실시하였다. 예비 실험은 매장문화재인 관정을 대상으로 0.1M NaOH 용액을 사용하였으며, 상온(25 $^{\circ}$ C), 60 $^{\circ}$ C 항온 침적방법과, 전통한지, 거즈, cotton wipers, 흡습지를 사용하여 흡착하는 탈염방법을 실험하여 효율성을 비교하였다. 예비실험 결과 흡습지를 이용하는 방법이 다른 재료 중에서 가장 우수한 결과를 보여주었으며, 용액에 침적하는 방법과 유사한 효과를 보여주었다.¹¹ 그러므로 본 연구에서는 조선시대 철비의 보존처리과정 중 탈염처리를 실시할 때 상온(25 $^{\circ}$ C) 침적방법과 흡습지를 이용한 흡착방법으로 나누어 실험하였으며 그 결과를 비교하여 효율성을 평가해 보았다. 탈염전 유물의 내부구조 및 미세조직관찰을 위해 X-ray촬영, 실체현미경, 금속현미경 조사를 실시하였으며, 부식물의 형태와 성분은 SEM-EDS분석으로 알아보았다. 탈염실험의 안정성 평가를 위하여 탈염용액은 pH와 음이온분석(Ion Chromatography)을 실시하였으며, 탈염 전·후 부식물의 변화는 XRD분석을 통하여 확인하였다.

2. 鐵碑의 보존처리

2.1. 처리전 상태

본 연구의 대상은 조선시대로 추정되는 철비로 자세한 유물의 내력과 수습 및 보존환경에 대한 정보는 없다. 그러나 철비는 본래 옥외 철제문화재이기 때문에 외부에 위치해 있었을 가능성이 높으며, 유물의 크기나 두께가 옥외 철제문화재 적용 실험에 적절하여 보존처리 및 탈염실험의 대상으로 선정하였다. 철비의 제원은 총길이 약 1,162mm, 최대폭 330mm, 평균두께 15mm, 총 무게 31,600g이다. 보



Figure 1. Before treatment of the iron stele(front and back).

존처리 전 상태는 크게 3조각으로 파손되어 있었으며, 첩비①의 윗부분이 다시 파손되어 총 4조각으로 이루어져 있다.

첩비④는 두 부분으로 파손된 것을 용접물질로 접합한 흔적이 보이며 처리 당시, 용접물질이 부식되어 양 옆으로 부풀어져 있는 상태였다. 육안 관찰시 첩비는 전체적으로 부식이 상당히 진행되어 있었다. 또한 부식물과 흙 등의 오

염물들이 섞여 양각된 글씨를 덮고 있었다. 특히 첩비①과 ②에 비해 첩비③과 ④의 부식이 더욱 심한 상태로, 활성 부식의 징후인 weeping현상이 나타나고 있었다. 이는 내부의 높은 Cl⁻이온으로 인한 부식이 계속 진행 중임을 의미한다(Figure 1, Figure 2).

2.2. X-ray 조사

첩비의 내부구조 관찰 및 이전 접합부분의 확인을 위하여 X-ray 촬영을 실시하였다. X-ray는 가시광선보다 파장이 짧아 물체를 투과하는 성질이 있으며 가시광선과 마찬가지로 필름에 감광시키는 성질이 있다. 그래서 X-ray를 물체에 조사하면 감광필름에 밀도 혹은 원소의 차이를 반영하여 그 흑백의 농도차로부터 문화재의 내부 상황을 알 수 있다.¹² 본 실험에서는 Hard X-ray기기를 사용하였으며, 촬영조건은 전압 240kV, 전류 5mA, 촬영시간은 75초, 촬영거리는 95cm이다.

X-ray 판독 결과 부식물로 덮여 있어 잘 보이지 않았던 글자들을 파악할 수 있었으며, 주조시 생성된 주물공들이 유물 전체에 넓게 분포함을 확인할 수 있었다. 또한 첩비의 표면뿐만 아니라 심부까지 전체적으로 부식이 진행되었음을 확인할 수 있었다. 특히 첩비④의 경우 두 조각으로 파손된 것을 이전의 복원작업으로 접합하였으며, 양 옆의 부식되어 부풀 부분은 용접 물질이라는 것을 확인하였다(Figure 3-(a)).

이물질 제거 후 X-ray촬영사진을 토대로 양각된 글씨를 추정해 보았다(Figure 3-(b)). 문장을 해석해 본 결과 본 첩비는 김종하 진사의 덕을 기리는 첩비로 추정된다.

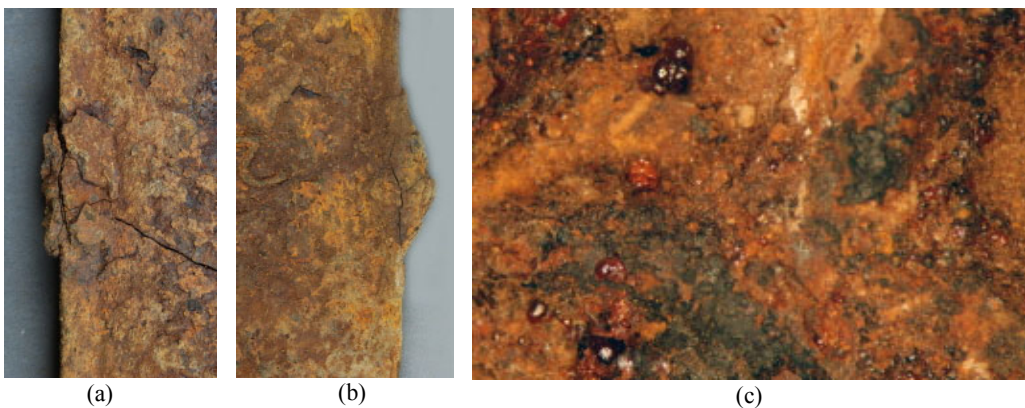


Figure 2. The details of the iron stele. The weldings of the previous work were corroded and swelled at the left side (a) and the right side (b) in the sample ④, (c) Weeping on the surface of the samples.

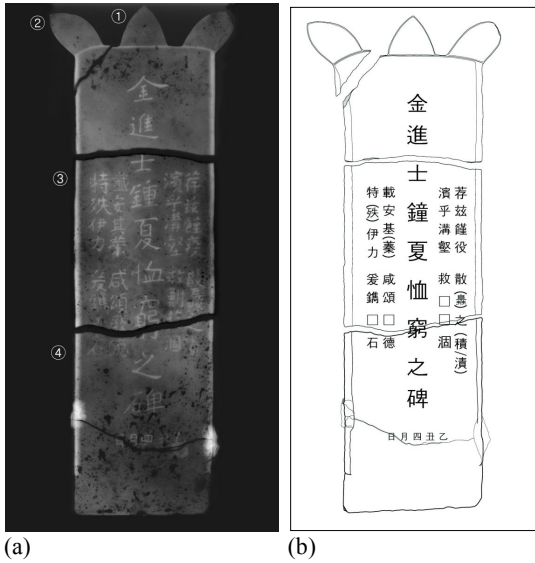


Figure 3. The iron stele. (a) X-ray radiography, (b) The presumed drawing.

2.3. 보존처리 내용

2.3.1. 이물질 제거

철비에 대한 예비조사로 육안 관찰 및 사진촬영과 실측을 실시하였다. 예비조사 후 X-ray촬영사진을 참고하여 메스와 치과용 소도구, Sand Blaster(Air-Brasive)를 사용하여 이물질을 제거하였다. 철비 표면의 양각된 글씨에 고착된 이물질과 철비④의 양 옆으로 부식되어 부풀어진 용접물질 및 이전 접합부분의 부식물은 유물에 손상가지 않도록 주의하면서 제거하였다.

2.3.2. 탈염처리

표면의 이물질을 제거한 후 0.1M Sodium Sesquicarbonate 용액으로 탈염을 실시하였다. 탈염은 총 22차를 실시하였으며, 24시간을 주기로 탈염용액을 교체하였다. 철비①과 ②은 상온(25℃)에서 탈염용액에 침적하여 1차부터 22차까지 탈염하였으며, 철비③과 ④은 1차부터 15차까지 상온(25℃)에서 흡습지를 이용한 흡착탈염을 하였으며, 16차부터 22차까지는 다시 용액에 침적하여 탈염하였다. 탈염이 완료된 후 증류수로 탈알칼리처리를 3차에 걸쳐 실시하였다.

2.3.3. 건조 및 강화처리

탈염 및 탈알칼리처리가 완료된 후 90℃로 유지된 열풍



Figure 4. After treatment of the iron stele (front and back).

건조기에서 7일 동안 건조하여 유물에 남아 있는 모든 수분을 완전히 제거하였다. 완전히 건조된 철비를 진공 함침기를 이용하여 강화처리 하였다. 강화처리는 10% Paraloid NAD-10(in naphtha)으로 2차에 걸쳐 실시하였다.

2.3.4. 접합 및 복원

강화처리가 완료된 철비를 자연건조한 후 접합 및 복원 처리를 실시하였다. Epoxy수지인 Araldite(Rapid type)에 무기안료를 섞어 철비①과 ②을 접합하였으며 균열부위를 채워주었다. 접합 후 motor tool과 메스를 이용하여 표면을 다듬어 원형에 가깝도록 하였으며, 아크릴 물감을 이용하여 표면의 색감이 이질감이 생기지 않도록 색맞춤하여 마무리하였다(Figure 4).

3. 탈염방법 비교 연구

3.1. 탈염실험

본 연구에서는 철비의 탈염실험을 실시하였으며 실험방법은 Table 1과 같다. 전체적으로 철비의 부식이 상당히 진행되었기 때문에 탈염용액은 0.1M NaOH용액보다 염기도

Table 1. The sample list.

Sample	Figure1 No.	Size (mm)	Weight (g)	Desalting Materials	Desalting Solution
An iron stele	①	332×303	7,600	Immersion (cycle 1~22)	0.1M Sodium Sesquicarbonate (At Room Temperature; 25℃)
	②	155×130	900		
	③	387×311	11,700	Spill pads(cycle 1~15)	
	④	443×330	11,400	Immersion(cycle 16~22)	

가 낮은 0.1M Sodium Sesquicarbonate 용액을 선정하였다. 탈염방법으로는 상온(25℃)에서 탈염용액에 침적시키는 방법(침적탈염방법)과 탈염용액을 흡습지에 흡수시켜 시료에 밀착시키고 다시 방수필름으로 포장하는 방법(흡착탈염방법)을 사용하였다. 흡습지는 예비실험에서 사용한 Universal Plus社의 Spill Pads(11x13")(polypropylene)을 동일하게 사용하였다.

탈염은 24시간을 주기로 탈염용액을 교체하여 총 22차를 실시하였다. 탈염1차부터 15차까지 철틀①과 철틀②는 침적탈염방법, 철틀③과 철틀④는 흡착탈염방법으로 실시하였고 16차부터 22차까지는 모든 시료를 상온(25℃) 침적 방법으로 탈염하여 비교하였다. 탈염용액에 대한 pH와 음이온분석은 용액 교체시 채취하여 분석하였으며, 흡습지를 이용하는 방법은 탈염 후 흡습지에 흡수된 용액을 분석하였다.

탈염용액의 용량은 흡습지가 흡수하는 정도가 매번 다르기 때문에 일정한 용량을 적용하지 못하였으나, 탈염용액을 충분히 흡수한 일정한 양의 흡습지를 사용하였다. 그러므로 탈염방법에 대한 결과는 절대적 수치가 아닌 상대적 비교로 효율성을 평가하고 탈염경향을 알아보고자 한다.

3.2. 분석방법

3.2.1. 부식층 및 미세조직 관찰

탈염 전 철제유물의 부식층과 미세조직을 관찰하기 위하여 철틀②의 파손부분에서 시료를 일부 채취하여 에폭 시수지로 마운팅 한 후, 200mesh에서 4000mesh까지 연마한 다음 3μm와 1μm에서 미세연마를 실시하였다. 그 이후 부식층 관찰을 위해 실체현미경(LEICA社, MZ7₅)으로 확대하여 관찰하였으며 디지털 카메라(Nikon社, D200)로 촬영하였다. 그리고 금속조직을 알아보기 위해 3%의 나이탈(HNO₃ in ethyl alcohol)용액으로 에칭한 후 금속현미경(LEICA社, DM2500M)으로 촬영하였다. 또한 철제유물 내부의 결정 및 부식생성물의 특징을 관찰하고 부식물의 구

성성분을 알아보기 위해 탈염 전 시료에 대하여 SEM (Scanning Electron Microscope, JEOL JSM-7401F)-EDS (Energy Dispersive Spectroscopy, INCA, Oxford) 분석을 실시하였다.

3.2.2. 탈염용액 분석

탈염용액의 pH변화를 알아보기 위해 용액 교체시 시료를 채취하여 pH(istek社, pH/ISE meter750P)를 측정하였으며, 탈염용액에 용출되는 음이온은 Ion Chromatography (Dionex社, ICS-90)로 측정하였다. 검출이 가능한 음이온은 F⁻, Br⁻, Cl⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻으로 총 7가지이다.

3.2.3. 탈염 전·후 부식물 분석

철제유물의 부식생성물의 종류를 조사하기 위해 탈염 전·후 부식물을 채취하여 분석을 실시하였다. 정확한 시료분석을 위해 채취한 부식물을 200mesh이하로 분말화하여 슬라이드글라스에 고착시킨 뒤 X-선회절분석기(X-Ray Diffractometer, X'Pert PRO MPD)로 분석하였다. 분석 시 Target은 Cu를 사용하였으며 분석조건은 40kV, 30mA이다. 계측 후 분석 데이터는 피크매칭(peak matching) 프로그램을 이용하여 동정하였다.

3.3. 결과 및 고찰

3.3.1. 탈염처리 전 분석

① 부식층 및 미세조직 관찰

탈염 전 시료의 부식층을 실체현미경으로 관찰하였다. 관찰한 결과 일반적인 대장 철제유물의 단면형태인 맨 바깥층은 갈색의 부식층이며 그 아래에 검은색 부식물층, 그리고 금속심으로 이루어진 층상 형태이며 부식층 내에 다양한 크기의 기공도 관찰되었다(Figure 5-(a)).

금속조직 관찰을 위해 3% 나이탈용액으로 철틀을 에칭하여 금속조직을 100배 촬영하였다(Figure 5-(b)). 관찰 결과 펄라이트와 세멘타이트가 혼합된 백주철로 확인되었다.

② SEM-EDS 분석

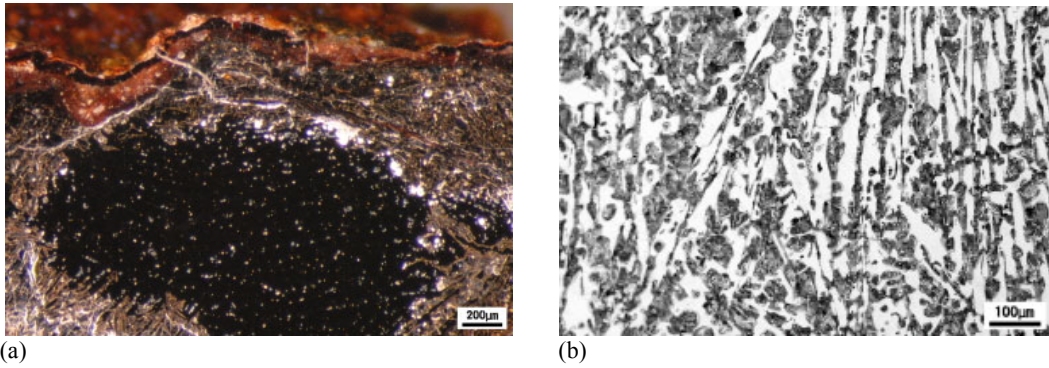


Figure 5. The microscope of the iron stele. (a) The optical microscope($\times 50$), (b) The metallurgical microscope($\times 100$).

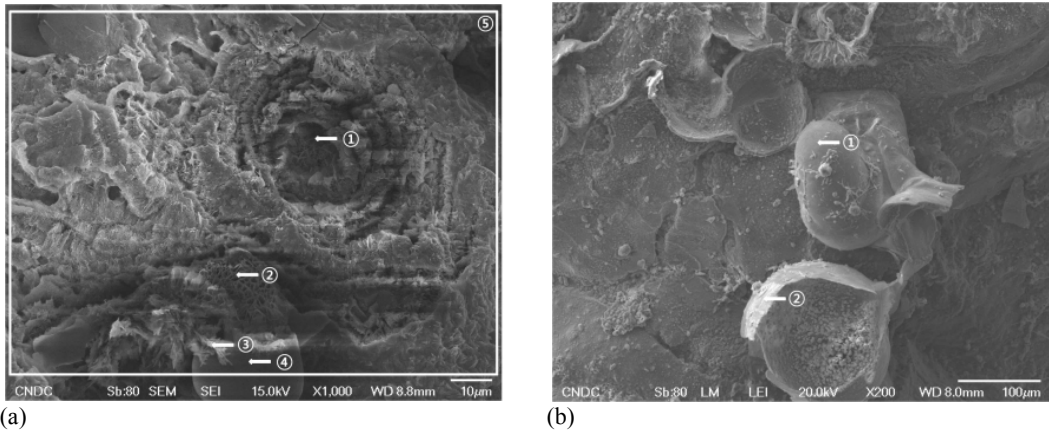


Figure 6. The SEM-EDS results of the corrosion products.

Table 2. The EDS results of the corrosion products.

Figure 6 No.	Spectrum No.	Elements(wt%)									
		C	O	Na	Mg	Si	S	Cl	K	Ca	Fe
(a)	①	1.90	10.18	-	-	-	-	0.34	0.47	-	87.11
	②	4.58	42.67	-	-	-	-	1.37	-	-	51.38
	③	5.01	48.36	0.62	-	-	0.22	2.13	-	-	43.66
	④	4.30	38.84	-	-	-	-	2.48	-	-	54.38
	⑤	4.33	40.98	0.52	-	-	-	2.30	-	-	51.87
(b)	①	4.21	37.91	1.43	0.94	0.25	0.35	1.31	0.54	10.06	43.01
	②	3.23	58.18	1.33	0.64	0.25	0.23	0.81	0.23	7.27	27.84

- : not detected

철제유물 내부 부식물의 형태 및 부식생성물의 특징을 관찰하고, 부식생성물의 성분을 알아보기 위해 SEM-EDS 분석을 실시하였다.

관찰한 결과, 침상형, 판상형, 입방체, 방사형 등 다양한 모양의 부식물 형태가 관찰되었다. 크기가 큰 육각 입방체

사이에 작은 입방들이 성장하고 있으며, 방사형 모양의 덩어리 형태의 조직은 치밀하고 견고해 보인다¹³. 에너지분산형분광기(EDS)를 이용한 성분분석 결과 Fe, O와 같은 성분이 높게 나타나 시료에 생성된 부식물은 대부분 철산화물계통으로 파악되며, S이나 Si, Ca 등은 소량 검출되어 불

Table 3. The pH results of the desalting solution.

pH	Immersion		Spill pads	
	1	2	3	4
weight(g)	7,600	900	11,700	11,400
S.S.(blank)	9.88	9.88	9.88	9.88
1	9.88	9.89	9.85	9.83
2	9.90	9.90	9.84	9.85
3	10.02	10.02	9.99	9.96
4	10.00	9.99	10.00	9.98
5	9.96	9.97	9.97	9.97
6	9.97	9.96	9.97	9.97
7	9.86	9.87	9.87	9.86
8	9.88	9.87	9.87	9.87
9	9.89	9.88	9.88	9.87
10	10.03	10.02	10.02	10.02
11	9.86	9.87	9.87	9.87
12	9.85	9.84	9.85	9.84
13	9.85	9.84	9.84	9.83
14	9.86	9.85	9.86	9.85
15	9.83	9.83	9.85	9.85
16	9.86	9.84	9.85	9.86
17	9.88	9.86	9.86	9.87
18	9.85	9.87	9.86	9.84
19	9.87	9.88	9.88	9.87
20	9.84	9.84	9.85	9.85
21	9.86	9.85	9.87	9.85
22	9.86	9.87	9.86	9.86
Dealkalified 1	9.32	9.07	9.13	9.00
Dealkalified 2	9.23	9.24	9.26	9.13
Dealkalified 3	8.90	8.93	8.64	7.76

순물로 섞여 있는 것으로 보인다(Table 2). 특히 Cl이 약 2.48 wt%정도 검출되며 빈 알형태¹⁴가 관찰되어 β-FeOOH (akaganeite)가 형성되었음을 추측할 수 있다(Figure 6).

3.3.2. 탈염 용액 분석

① pH 분석

탈염처리 동안 pH의 변화를 알아보기 위하여 pH를 측정하였다. 측정 전 먼저 탈염용액과 흡습지의 pH에 대하여 알아보았다. 탈염용액인 0.1M Sodium Sesquicarbonate의 pH는 9.88로 측정되었다. 탈염실험재료인 흡습지의 pH는 위 용액에 24시간 침적한 후 흡수된 용액의 pH를 측정하였다. 그 결과 9.88으로 측정되어, 흡습지는 pH에 영향을 주지 않는다는 것을 알 수 있었다.

본 실험의 탈염용액에 대한 pH측정결과는 Table 3에서

볼 수 있듯이, 탈염방법이나 차수에 관계없이 pH 10 내외의 값을 보여주어 탈염과정 중 pH의 변화는 거의 없음을 알 수 있다. 탈염 후, pH의 알칼리도를 낮추기 위하여 종류수로 상온(25℃)침적하여 탈알칼리처리를 실시하였다. 탈알칼리 3차 처리 후, 모든 용액의 pH는 7~9값을 갖는다.

② 음이온 분석

탈염 재료와 방법에 따라 용출되는 음이온의 종류와 농도를 알아보기 위해 이온 크로마토그래피(Ion Chromatography; IC)분석을 실시하였다. 실험방법은 탈염1차부터 15차까지 침적방법(철비①,②)과 흡착방법(철비③,④)으로 각각 탈염을 실시하였으며, 탈염방법에 따라 용출되지 못하고 남아 있는 음이온 농도를 알아보기 위하여 16~22차까지 침적방법으로 추가 탈염을 실시하였다.

탈염실험 전, 탈염용액과 흡습지에 대한 음이온 측정 결과, 탈염용액인 0.1M Sodium Sesquicarbonate(blank)의 Cl⁻ 농도는 8.49ppm이고, NO₃⁻ 농도는 약 6.15ppm으로 검출되었다. 흡습지에 대한 음이온 분석은 흡습지를 0.1M Sodium Sesquicarbonate용액에 침적한 상태로 24시간 경과 후 흡습지에 흡수된 용액을 채취하여 측정하였다. 측정 결과, Cl⁻ 농도는 9.68ppm으로 0.1M Sodium Sesquicarbonate 보다 약 1.19ppm 높게 측정되어 흡습지는 Cl⁻이온을 약 1.19ppm 정도 용출하고 있다. 또한 NO₃⁻ 농도가 약 8.60ppm 측정되어 흡습지 자체에서 NO₃⁻ 이온을 약 2.45ppm정도 용출하고 있으며, NO₂⁻와 SO₄²⁻는 소량 검출되었다. 따라서 흡습지의 음이온 용출은 비교적 낮은 편이다.

탈염실험 결과는 0.1M Sodium Sesquicarbonate(blank)와 흡습지의 음이온 값을 제외하여 Table 4에 나타내었으며 검출된 음이온은 Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, PO₄³⁻이며, F와 Br⁻은 검출되지 않았다. 음이온별 탈염결과를 살펴보면 아래와 같다.

침적탈염방법을 실시한 철비①과 철비②에서 검출된 음이온은 Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, NO₂⁻이다. 철비①는 Cl⁻이온농도 측정 결과, 탈염1차에서 11.42ppm, 탈염2차에서 5.51ppm으로 측정되었다. 그 이후 약 2ppm내외의 값을 보이며 용출량의 변화가 없어 용출될 수 있는 Cl⁻이온은 대부분 용출되었음을 알 수 있었다. SO₄²⁻이온은 탈염1차에서 10.02ppm을 용출시키고 2차부터 2ppm내외로 용출되어 1차에서 대부분의 SO₄²⁻이온이 용출됨을 알 수 있었다. NO₃⁻이온과 NO₂⁻이온은 소량 검출되어 탈염의 효과를 확인할 수 없었다.

철비②의 경우, Cl⁻이온은 탈염1차에서 3.24ppm, 탈염2차에서 4.35ppm이 측정되었으며 그 이후 0.19~3.84ppm 사

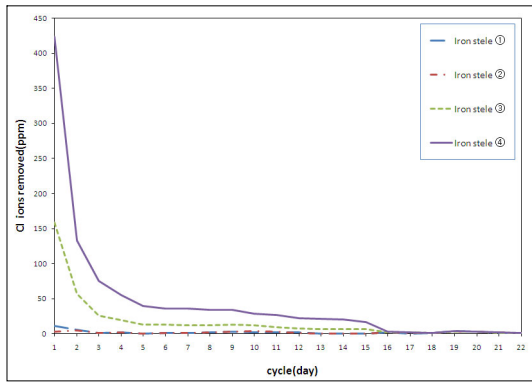


Figure 7. The Ion Chromatography results of Cl⁻ ions.

이의 값이 측정되어 철비② 자체 내의 Cl⁻농도가 낮음을 알 수 있었다. NO₃⁻, SO₄²⁻, NO₂⁻이온은 소량 검출되어 탈염의 효과를 확인할 수 없었다.

흡습지를 이용한 흡착탈염방법은 철비③과 철비④에 실시하였으며, Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, PO₄³⁻이온이 검출되었다. 철비③은 Cl⁻농도 측정 결과, 탈염1차에서 158.89ppm, 탈염2차에서 56.63ppm, 탈염3차에서 25.98ppm이 측정되었으며 서서히 용출량이 감소하여 탈염 15차에서 7.03ppm이 측정되었다. 반면에 침적방법을 사용한 16차부터 22차까지 0.88 ~ 3.32ppm의 Cl⁻이온 용출량을 보여주어 흡착탈염방법보다 용출량이 감소하였다. 그러므로 흡착탈염방법이 침적탈염방법보다 더 많은 Cl⁻이온을 용출시킴을 확인할 수 있었다. SO₄²⁻이온은 1차에서 74.17ppm을 용출하고 3차에서 1.74ppm이 용출되어 용출량이 크게 감소하였다. 3차 이후 탈염에서 용출량이 서서히 감소하여 탈염 후반에는 2ppm 내외로 일정하게 용출되어 SO₄²⁻이온의 용출이 완료되었다. NO₃⁻이온도 탈염1차에서 59.50ppm, 2차에서 10.81ppm으로 크게 감소하였다. 탈염3차에서 3.41ppm, 4차에서 1.43ppm이 측정되고 그 이후로 거의 검출되지 않아, 탈염 1, 2차에서 탈염이 완료되었다. 철비③번에서는 철비①번과 ②번과는 다르게 PO₄³⁻이온이 검출되었는데 탈염1차에서 8.94ppm이 측정되고 그 이후로 감소하여 15차에는 3.81ppm 측정되었으나 침적탈염방법을 사용한 16차부터 22차까지는 검출되지 않았다. 이 외에 NO₂⁻이온은 소량 검출되었다.

육안관찰시 가장 부식이 많이 진행되었던 철비④의 경우는 Cl⁻이온은 탈염1차에서 423.67ppm이 측정되어 철비 중 가장 높은 Cl⁻이온의 용출을 보여주었다. 탈염2차에서

132.96ppm이 측정되었으며, 그 이후 탈염15차까지 서서히 용출량이 감소하여 15차에서 16.66ppm이 검출되었다. 침적방법을 실시한 16차부터 22차에서는 0.99~3.94ppm가 측정되어 흡착탈염방법보다 더 적은 용출량을 보여주고 있다. 그러므로 흡착탈염방법이 침적탈염방법보다 더 많은 Cl⁻이온을 용출시킴을 확인할 수 있었다. NO₃⁻이온은 Cl⁻이온 다음으로 용출량이 높는데, 탈염1차에서 168.09ppm, 2차에서 25.83ppm이 검출되어 용출량이 크게 감소하고, 3차부터 15차까지 검출 되지 않았다. 그러나 침적탈염 한 16차부터 22차까지 1ppm내외로 용출되어 흡착탈염방법에서 대부분의 NO₃⁻이온이 용출되었음을 알 수 있다. SO₄²⁻이온의 경우는 탈염1차에서 89.27ppm로 측정되었으나 3차에서 11.51ppm이 검출되어 용출량이 큰 폭으로 감소하였다. 그 이후 탈염 4차부터 15차까지 4~9ppm 사이의 용출량이 측정되었으며, 침적탈염 한 16차부터 22차까지 약 2ppm내외로 용출되어 흡착탈염방법이 침적탈염방법보다 비교적 탈염효과가 더 높았다. 철비④번에서도 철비③번과 동일하게 PO₄³⁻이온이 검출되었다. PO₄³⁻이온은 탈염1차에서 9.55ppm이 검출되었으며, 그 이후로 3~5ppm으로 측정되었으나 침적탈염방법을 사용한 16차부터는 검출되지 않았다. 이것은 철비③번과 동일한 결과로 PO₄³⁻이온은 침적탈염방법보다 흡착탈염방법이 더 효과적임을 알 수 있다. 그 외에 NO₂⁻이온은 소량 검출되었다. Figure 7은 Cl⁻이온의 용출량을 그래프로 나타낸 것이다.

3.3.3. 탈염 전·후 부식물 분석

탈염 전·후 부식물의 변화를 알아보기 위하여 철비표면에서 부식생성물을 채취하여 X-선회절분석(XRD)을 실시하였다.

탈염 전 XRD결과를 살펴보면 철비①과 철비②에서는 주로 goethite, magnetite, lepidocrocite, quartz 등이 검출되어 비교적 안정한 수산화철산화물¹³이 형성되어 있음을 알 수 있었다. 그러나 철비③과 철비④의 경우는 goethite, magnetite, lepidocrocite 이외에 akaganeite가 측정되었다. akaganeite는 철비내의 Cl⁻이온농도가 높은 경우 형성되는 수산화철산화물로서 철비 내에서 계속 부식이 진행되고 있는 활성부식의 징후¹³로 볼 수 있다.

탈염 후 XRD분석 결과, 철비①과 철비②에서는 탈염 전과 동일하게 goethite, magnetite, lepidocrocite, quartz가 검출되었으나, akaganeite가 검출되었던 철비③과 철비④의 경우는 akaganeite가 제외된 goethite, magnetite, lepidocrocite,

Table 4. The Ion Chromatography results of the anion concentration(ppm).

IC	Iron stele ①				Iron stele ②				Iron stele ③				Iron stele ④					
	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻
1	11.42	1.48	2.36	10.02	3.24	1.43	1.34	3.42	158.89	1.24	59.50	8.94	74.17	423.67	0.68	168.09	9.55	89.27
2	5.51	-	0.56	-	4.35	-	1.18	-	56.63	0.13	10.81	-	-	132.96	0.07	25.83	-	-
3	1.35	-	-	2.20	1.42	-	0.18	2.06	25.98	-	3.41	4.69	7.14	75.12	6.90	-	3.86	11.51
4	2.20	1.36	-	-	1.63	1.37	0.08	-	19.69	0.02	1.43	6.81	6.55	55.48	3.80	-	7.12	8.23
5	0.53	1.36	-	-	0.19	1.37	-	-	13.49	-	-	5.70	4.50	39.98	1.51	-	3.80	6.43
6	1.32	1.36	-	2.16	1.56	1.37	0.13	1.86	13.47	0.01	-	5.09	4.45	35.97	1.62	-	4.70	5.42
7	1.22	-	-	1.72	0.77	1.34	-	1.76	12.14	0.04	-	-	3.30	35.97	1.54	-	-	-
8	1.67	-	0.39	-	1.90	1.34	0.60	1.84	12.30	0.04	-	2.97	3.05	33.75	0.24	-	-	4.49
9	2.56	1.33	0.81	1.81	2.82	1.33	1.00	1.76	12.94	0.04	-	3.77	2.92	34.33	0.21	-	-	-
10	2.04	-	0.81	-	3.84	1.34	1.00	-	12.02	0.04	-	-	-	28.92	0.20	-	-	-
11	2.10	1.33	0.54	-	3.14	-	1.08	-	8.96	0.04	-	-	-	26.37	0.20	-	-	-
12	1.66	-	0.24	-	1.33	-	0.24	-	7.64	0.05	-	-	-	22.21	0.21	-	-	-
13	0.18	-	-	1.95	0.37	-	-	-	6.78	-	-	-	-	20.93	0.26	-	-	-
14	0.11	1.36	-	-	0.46	1.36	-	-	6.98	0.11	-	4.58	2.56	19.94	0.39	-	4.28	4.14
15	0.36	1.34	-	-	0.36	-	-	-	7.03	0.06	-	3.81	2.41	16.66	0.31	-	4.47	8.11
16	1.86	-	0.39	2.18	1.76	-	0.42	2.18	1.74	-	0.47	-	-	2.77	1.38	0.83	-	2.15
17	0.48	-	-	1.93	0.72	-	-	-	2.03	-	0.36	-	2.07	1.78	1.35	0.08	-	2.03
18	0.92	-	-	-	0.76	-	-	-	1.21	-	0.15	-	-	1.08	-	-	-	-
19	3.51	-	1.58	2.40	3.41	-	1.60	2.32	3.32	-	1.52	-	2.24	3.94	-	1.67	-	2.38
20	2.87	-	1.07	2.37	3.05	-	1.10	2.30	2.83	-	1.10	-	2.28	3.15	-	1.18	-	2.35
21	1.53	-	0.23	2.04	1.70	-	0.27	2.14	1.54	-	0.28	-	2.06	1.61	-	0.35	-	2.10
22	0.88	-	-	2.12	0.89	-	-	2.05	0.88	-	-	-	2.33	0.99	-	-	-	2.01

- : not detected

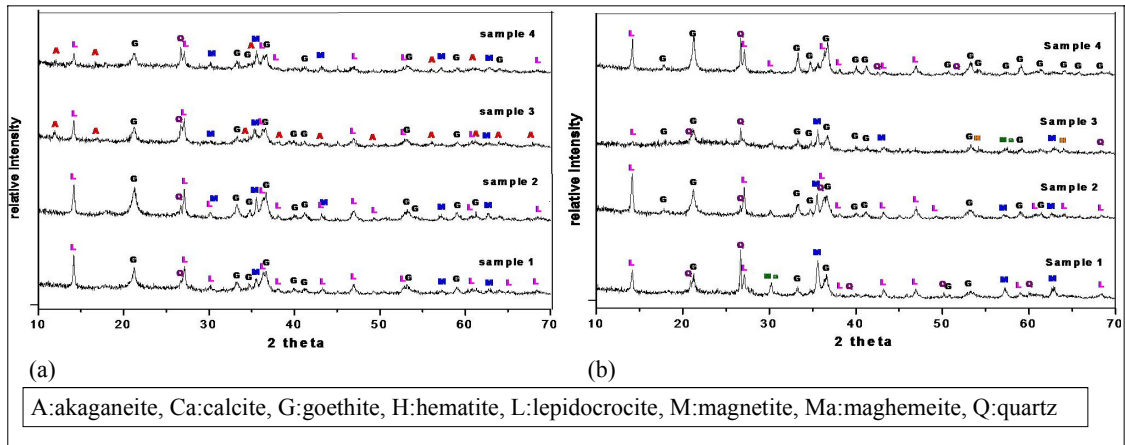


Figure 8. The XRD results of the corrosion products. (a) before desalting, (b) after desalting.

quartz만 검출되어 흡습지를 이용한 흡착탈염과정에서 제거되었음을 알 수 있었다(Figure 8).

4. 결론

본 연구는 옥의 철제문화재에 적용 가능한 탈염방법을 알아보기 위하여 흡습지를 이용한 흡착탈염방법을 매장 철제문화재에 대한 예비실험을 거쳐, 조선시대 철비를 대상으로 보존처리 및 탈염실험을 하였다. 탈염실험방법으로는 철비 4조각을 두 조각씩 나누어 침적탈염방법과 흡착탈염방법으로 실시하였으며 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. 조선시대 철비의 보존처리의 경우 예비조사로서 육안관찰 및 사진 촬영 그리고 X-ray 촬영을 실시하였다. 육안관찰 결과, 표면의 부식상태가 심각하였으며 weeping 현상이 나타나 활성부식이 일어나고 있음을 알 수 있었다. 또한 X-ray촬영 결과, 부식이 시료 내부까지 진행되어 있었으며, 주물시 형성되는 주물공으로 추측되는 많은 기공을 확인할 수 있었다. 그리고 X-ray 촬영으로 철비④의 양 옆에 부풀어진 부식물이 이전 보존처리작업으로 인한 접합 흔적을 알 수 있었다. 철비의 보존처리는 예비조사 후, 표면의 이물질을 제거하였으며 특히 철비④의 부식된 접합부분의 이물질을 제거하였다. 이후 탈염 및 탈알칼리, 건조, 강화처리 순서로 진행하였으며, Epoxy수지로 접합하고 아크릴물감으로 색맞춤하여 보존처리를 완료하였다.

2. 철비의 부식층 및 미세조직을 관찰한 결과 부식층은 층을 이루고 있으며 중심에 금속이 남아 있는 상태였다. 그리고 금속조직은 펠라이트와 세멘타이트가 혼합된 백주철

임을 알 수 있었다.

3. 철제유물의 부식물 형태 및 성분을 알아보기 위하여 주사전자현미경-에너지분산형분광기(SEM-EDS)로 분석한 결과, 반구형, 밤송이 모양, 침상형, 구상형 등 다양한 형태를 관찰할 수 있었으며, 알 형태의 akaganeite도 관찰할 수 있었다. 또한 EDS분석 결과 Fe, O 등과 같은 성분이 주로 검출되어, 대부분의 부식물은 철산화물계통으로 파악되었다. 특히 Cl이 2.48wt%까지 검출되어 부식물 내의 높은 Cl이온농도를 확인할 수 있었다.

4. 탈염용액에 대해 pH와 음이온을 분석한 결과, pH는 탈염방법과 차수와 관계없이 pH10 내외의 값을 갖는데 0.1M Sodium Sesquicarbonate의 pH가 약10인 점을 감안하였을 때, 탈염에 의한 pH변화는 크게 나타나지 않았다.

음이온분석 결과, 시료에서 검출된 음이온은 Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} 이다. 기존의 탈염방법인 침적방법을 사용한 철비①과 철비②는 탈염1차-2차에서 대부분의 Cl이온을 용출시키는 양상을 갖는다. 철제유물에 흡착하는 방법을 사용한 철비③과 철비④는 침적탈염방법과 유사하게 탈염1차와 2차에서 가장 많은 용출량을 보여주며 그 이후로 서서히 용출량이 감소하였다. 또한 흡습지를 이용한 마지막 탈염인 15차와 침적탈염을 실시한 탈염16차를 비교하였을 때, 15차에서 더 많은 용출량을 보여주고 있어 흡습지를 이용한 흡착탈염방법이 침적탈염방법보다 더욱 효과적임을 보여주고 있다. 그러나 효과가 더 좋은 이유를 설명하기에는 본 실험으로 부족하며 흡착작용에 대한 연구가 필요하다. 단지 흡착탈염방법은 흡습지를 시료에 밀착시키고 방수비닐로 포장하기 때문에 보온효과가 발생하여 음이

온들의 확산이 더 활발하게 이루어지는 것으로 보인다. Cl⁻이온 이외에 SO₄²⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, PO₄³⁻이온에서도 탈염1, 2차에서 대부분의 음이온이 용출되며 그 이후로 서서히 감소하는 양상을 보여주고 있어 탈염의 효과를 확인할 수 있었다.

5. 탈염 전·후의 부식물을 대상으로 X-선회절분석(XRD)을 실시한 결과, 철비①과 철비②에서는 비교적 안정한 부식물인 goethite, magnetite, lepidocrocite, quartz이 검출되었고 탈염 후에도 동일하게 측정되었다. 철비①과 철비②보다 부식이 심각한 철비③과 철비④에서 goethite, magnetite, lepidocrocite 외에 akaganeite가 검출되어 부식이 계속 진행중임을 알 수 있었다. 그러나 흡습지를 이용한 흡착 탈염 후, XRD분석 결과에서 akaganeite가 검출되지 않아 흡습지를 이용한 탈염방법에서 제거된 것으로 보인다. 그러나 본 실험은 상온에서 실시하였기 때문에 200℃미만에서 안정한 akaganeite¹⁵가 탈염에 의해 제거되었다고 보기는 어려우며, 단지 이물질 제거과정이나 탈염과정에서 용액 속으로 씻겨 빠져나갔을 것으로 추측된다.

이와 같은 분석결과로 보아 흡착탈염방법도 침적탈염방법과 유사한 탈염효과를 보여주고 있다. 그러나 본 실험은 조선시대 철비를 대상으로 실험하였으며 실험대상의 숫자가 적어 흡습지를 이용한 흡착탈염방법의 효과를 객관화하기에는 부족하다. 또한 실제 현장에 있는 옥의 철제문화재의 적용에 있어서 주변 환경이나 유물의 구조적 다양성 등 여러 가지 문제점을 가지고 있다. 그러므로 앞으로 이러한 문제점을 고려한 연구가 계속 진행되어 옥의 철제문화재에 실용 가능한 탈염방법을 개발해야할 것이다.

사 사

본 연구는 문화재청 국립문화재연구소의 지원을 받아 문화재보존기술연구개발(R&D) 사업의 일환으로 이루어졌다.

참고문헌

1. 김광범, “금속의 대기부식”. *한국강구조학회지*, **8**, p8-13,

(1996).
 2. N.D.Tomashov, “*Theory of corrosion and protection of metals*”. Macmillan, p367, (1966).
 3. 장현영, 박용수, 황운석, “틈 내 미소 균열이 틈부식 개시 단계에 미치는 영향”. *한국부식학회지*, **29**, p117-126, (2000).
 4. S.Turgoose, "Post-excavation changes in iron antiquities". *Studies in Conservation*, **27**, p97-101, (1982).
 5. S.Reguer, P.Dillmann, F.Mirambet, “Buried iron archaeological artefacts :Corrosion mechanisms related to the presence of Cl-containing phases”. *Corrosion Science*, **49**, p2726-2744, (2007).
 6. 김은숙, “*금속유물 보존처리에 관한 연구-전등사 소장 철 제법종 보존처리를 중심으로-*”. 동국대학교 석사학위논문, p58-83, (2004).
 7. 김수기, 강창구, 이오휘, “용두사지 철당간(국보 제41호) 보존처리”. *호암미술관 연구논문집*, **5**, p31-39, (2000).
 8. 정광용, “금속문화재의 보존관리”. *보존과학기초연수교육*, 국립문화재연구소, p61-87, (2006).
 9. L.S.Selwyn, W,R.McKinnon, V.Argyropoulos, "Models for chloride ion diffusion in archaeological iron". *Studies in Conservation*, **46**, p109-120, (2001).
 10. David A. Scott, "*Copper and Bronze in Art :Corrosion, Colorants, Conservation*". Getty Publication, p374-376, (2002).
 11. 이해연, 조남철, 김우현, “옥의 철제문화재 적용을 위한 탈염처리 방법 연구”. *보존과학회지*, **25**, p49-60, (2009).
 12. 히라오 요시미즈, “*문화재를 연구하는 과학의 눈*”. 학연문화사, p51, (2001).
 13. 전익환, “*출토 철제유물의 부식생성물 연구*”. 용인대학교 대학원 석사논문, p24-88, (2004).
 14. L.S.Selwyn, P.J.Sirois, V.Argyropoulos, "The corrosion of excavated archaeological iron with details on weeping and akaganeite". *Studies in Conservation*, **44**, p217- 232, (1999).
 15. R,M, Cornell, U, Schwertmann, “*The Iron Oxides*”. Wiley-VCH Verlag GmbH, p375-377, (2003).