

동(Cu) 및 동합금(Bronze)의 부식생성물과 탈염처리

김상범* · 김현철** · 박형호***,†

*연세대학교 재료공학과, **연세대학교 신소재공학과

Corrosion Products and Desalting Treatments of Copper and Copper Alloy (Bronze)

Sang-Beom Kim*, Hyuncheol Kim** and Hyung-Ho Park***,†

*Department of Materials Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

**Department of Materials Science and Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(2010년 1월 11일 접수 : 2010년 2월 1일 최종수정 : 2010년 2월 1일 채택)

Abstract Benzotriazole (B.T.A) which has been mainly used for the stabilization processing method of excavated copper and bronze artifacts is vaporized within 2~3 years after the usage because it is unstable at the acid conditions and cannot protect the surface of artifacts. In this study, NaOH method which has been used for the steel artifacts was applied as a stabilization process for the method of copper and bronze artifacts to gush chlorine ion out. For the reproduction of excavated samples, copper and bronze plates were dipped in 0.1 M HCl for 26 hrs to form CuCl, rusted at 70°C with RH 75% for the formation of corrosion products, and desalted in 0.1 M NaOH solution. The concentration of chlorine ion was measured by using ion-chromatography. During the desalting process, a large quantity of chlorine ions was gushed out in early period and corrosion products were not additionally generated through the re-corrosion experiment. This NaOH desalting process was found to be a method of stabilization process for copper and bronze artifacts from the formation of Tenorite (CuO) during desalting as a protection layer for corrosion.

Key words copper, bronze, corrosion, bronze disease, desalting.

1. 서 론

출토된 유물은 보존되어온 매장환경에 따라 각기 보존 상태의 차이는 있겠지만 대부분 녹슬고, 깨지고, 만지면 부서지는 상태로 출토되고 있는데 오랜 기간 토양 속에 매몰되어 온 매장문화재를 비롯한 동(Cu) 및 동합금(Cu-Sn계)의 부식은 형성된 부식생성물에 따라 잔존가치와 형태가 다르게 나타난다. 동(Cu)은 전해질에 염소(Cl⁻)이온이 존재하거나, 물의 가수분해로 인한 수산화이온(OH⁻)이 존재하면 염화 제 1구리(CuCl: cuprous chloride) 또는 산화 제 1구리(Cu₂O: cuprite)를 형성한다. 즉, $Cu + Cl^- \rightarrow CuCl + e^-$ 또는 $2Cu + 2OH^- \rightarrow Cu_2O + H_2O + 2e^-$ 로 CuCl이 형성되어지는 임계 Cl⁻ 농도 (critical chlorine ion content)는 $4.5 \times 10^{-2} M$ 정도로 알려져 있다.¹⁾ 일반적으로 청동은 Cu에 Sn을 혼합한 합금으로 합금상태가 균등하게 용융된 것이 아니라 부분적으로 편석되어 있으며, 동 및 동합금의 부식은 매장환경과 출토 후 대기 중 환

경에 따라 부식이 다르게 나타난다. 먼저 매장환경의 청동은 흙 속에 있는 가용성 염류가 전해질로 작용하고, 청동내부 편석의 금속조성비 차이가 전위차로 작용되어 부식이 일어나게 되는데 산소가 거의 없고 습한 조건에서 염소이온이 존재하면 동은 염소와 반응하여 CuCl을 형성하며, 이렇게 형성된 CuCl은 물과 반응하여 Cu₂O와 염산(HCl)을 생성한다. 이렇게 생성된 HCl은 산소가 충분한 조건에서는 Cu와 반응하여 CuCl을 형성하게 된다. 또한 생성된 Cu₂O는 이산화탄소가 존재하는 환경에서는 염기성 탄산구리(malachite 또는 azurite, CuCO₃·Cu(OH)₂)를 생성하게 된다. 매장 환경에서 물과 산소가 함께 존재하면 청동병(bronze disease) 이라고 불리는 염기성 염화 제 2구리(paratacamite: CuCl₂·3Cu(OH)₂) 또는 Cu₂Cl(OH)₃가 생성되는 것으로 보고되어 있다.²⁾ 위의 제시한 주위환경에 따른 반응들의 진행을 도식적으로 나타내면 Fig. 1과 같다.

매장상태에서 CuCl이 표면에 형성되어 있는 유물이 출토되면 대기 중의 산소와 물과 반응, 급속히 paratacamite가 생성된다. 이와 같은 반응물은 Sn과 같은 합금성분이 존재할 때 전형적인 Cu부식물의 형태로 형성되는 것으

†Corresponding author

E-Mail : hhpark@yonsei.ac.kr (H. -H. Park)

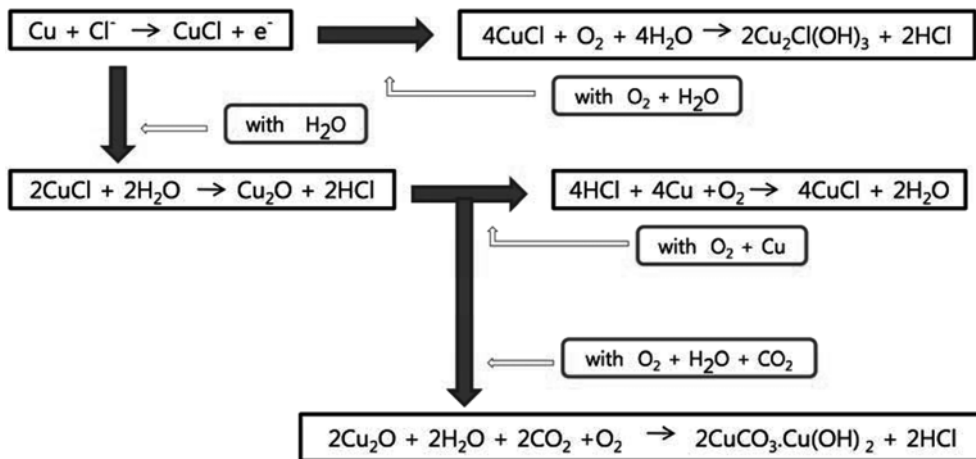


Fig. 1. Corrosion process of copper.

로 알려져 있다.³⁾ 위의 반응에서 생성된 HCl은 남아 있는 Cu와 반응하여 CuCl을 생성하는 반복부식과정(auto-catalytic reaction)으로 인하여 paratacamite가 생성된다. 이렇게 생성된 HCl은 남아있는 Cu가 모두 부식되어 없어질 때까지 반복해서 생성되며 부식을 진행시키므로 출토된 유물은 그 상태가 크게 훼손되게 되는 것이다. 위의 반응에서 생성된 HCl은 아래 식과 같이 반응할 수 있다.

- (1) 동과 반응하여 CuCl을 생성한다.
 $2\text{Cu} + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{CuCl} + \text{H}_2$
- (2) Cu₂O 와 반응하여 paratacamite를 생성한다.
 $2\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$
- (3) 염기성 탄산구리와 반응하여 paratacamite를 생성한다.
 $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{CO}_2$

Fig. 2의 Pourbaix diagram은 neutral condition에서 CuCl은 Cu₂O로 가수분해 되고 bronze disease pit이 형성되는 산성(pH3~5) 조건에서는 CuCl이 γ-CuCl₂·3Cu(OH)₂로 산화하여 변화하는 것을 나타내고 있음을 알 수 있다.³⁾

이제까지 철제유물에 대한 보존처리의 연구는 체계적으로 많이 진행되어 왔으나, 동 및 은제유물에 대한 연구는 아직 비체계적으로 부식생성물을 동정하고, 비활성화 처리를 하는 수준에 머물고 있다. 금속유물은 보존처리과정을 기준으로 철제유물과 동 및 은제유물로 크게 분류할 수 있는데, 철제유물은 주요 부식인자인 Cl⁻ 이온을 제거하는 탈염처리 과정을 거쳐 강화/복원처리 된다.

동, 은제유물은 부식인자인 Cl⁻ 이온의 활동을 억제시키는 안정화 처리과정을 거쳐 강화/복원처리 된다. 동, 은제유물에서 사용되는 안정화처리 방법은 Benzotriazole (BTA) 용액을 사용하여 Cu와 BTA가 반응하여 Cu 금속에 Cl⁻ 이온의 침식활동을 저지하는 화합물피막(cuprous-BTA)을 만들어 유물의 부식을 방지토록 하는 방법^{4,5)}과 유물의 국부적인 부식에 적용되는 silver-oxide (Ag₂O) 코

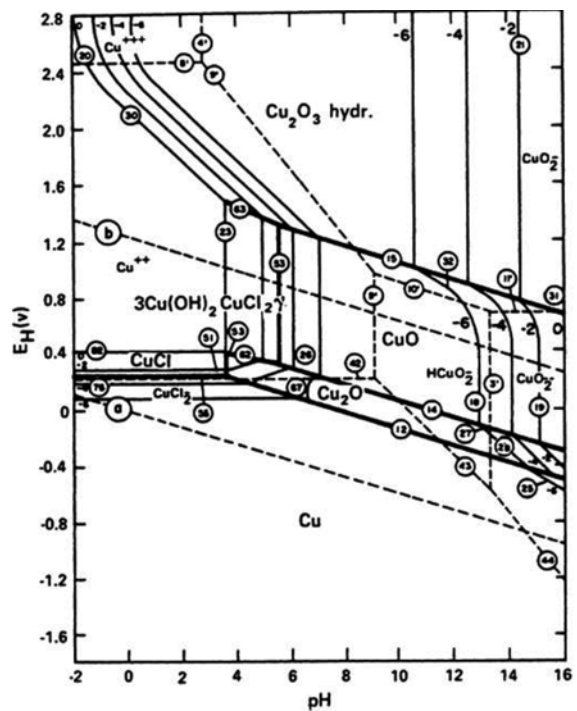


Fig. 2. Pourbaix diagram for the system copper-chlorine-water at 250°C and a chloride ion concentration of 10⁻² g-ion per liter (3550 ppm)³⁾.

팅법이 있다. 그러나 주로 사용되는 BTA 가 발암성 물질로 알려져 작업자의 안전을 위협하고 특히 BTA는 기화성이 있어 2~3년 내에 유물표면에서 기화되고 산성조건에서는 불안정하여 동의 표면을 보호하지 못하는 단점을 가지고 있는 바,⁶⁾ 본 논문에서는 금속유물중 동 및 동합금 유물의 표면에 산화반응으로 형성된 부식생성물(CuCl₂·3Cu(OH)₂)³⁾의 형성과정을 살펴보고 철제유물에서 사용되는 탈염방법인 NaOH법을 사용하여 부식인자(Cl⁻)를 제거하는 탈염과정을 적용해 보고자 하였다. 이를 위해

침염/부식/탈염 과정에 대해 화학적 이론 및 반응식을 적용해보고 거시적/미시적으로 관찰함으로써 동 및 동합금 유물의 안정화 처리에 철제유물의 보존방법의 적용여부를 확인하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용한 재료는 99.99%Cu, Cu-5%Sn, Cu-15%Sn으로 재료의 화학조성은 X-선 광전자 분광기(XPS: X-ray photoelectron spectroscopy, ESCALAB 220i-XL) 분석을 통해 확인하였다. 시편은 주물로 제작 또는 시판 용 압연품의 양면을 milling 질삭하여 XPS 등으로 측정이 가능하도록 10 mm × 10 mm × 3 mm로 절단하여 sand paper #800, #1000으로 연마후 탈 이온수로 세척, 표면의 산화물형성을 방지하기 위하여 N₂ gas로 건조하였다. 침염 실험은 부식생성물이 형성되는 침염시간을 결정하기 위하여 Cu plate로 상온에서 다양한(1, 2, 4, 6, 17, 26, 50, 74 hrs) 시간동안 0.1 M HCl에서 침적 처리하여 XPS 분석을 통하여 얻은 Cu Auger peak와 Cu 2p peak로 CuCl과 CuCl₂의 변화를 관찰하였다.

침염을 위한 HCl은 시약급 용액을 사용하였으며, petri-dish에 0.1 M HCl을 30 ml씩 넣고 시편을 침적하였다. 침염 후 부식생성물의 형성여부를 X-선 회절기(XRD: X-ray diffractometer, Rigaku)로 측정하였으며, 부식실험은 부식생성물의 형성을 촉진하기 위하여 bronze disease를 일으키는 paratacamite (CuCl₂·3Cu(OH)₂)가 가장 잘 형성된다⁷⁾고 알려진 습도(RH 75%)에서 밀폐형 제습기와 dry oven을 사용하여 12일 동안 부식을 실시하였고, 상대 습도 RH 75%를 유지하기 위해 온도 70°C에서의 포화 수증기압 233.7 mmHg로부터 밀폐형 제습기 용적에 맞는 수분의 양을 계산하여 micro-pipette으로 탈 이온수를 하루에 한 번씩 보충해 주었다. 부식실험 후 부식생성물의 변화를 확인하기 위하여 XRD 측정을 실시하였다. 탈염처리는 0.1 M NaOH 용액을 petri-dish에 30 ml씩 넣어 침적시켜 4 주간 실시하였으며 탈염용액은 1 주일 단위로 교체하였다. 초기 1 주일은 침적 1일, 2일, 3일, 5일째 Cl⁻ 이온이 용해된 용액시료를 각 2 ml씩 채취했고, 탈염용액 교체 후 7일간 침적 시킨 후 용액을 2 ml 채취, 14일 경과 후 용액을 2 ml 채취하여 Ion-chromatography에서 Cl⁻ 이온의 농도를 측정하였다. 재부식 실험은 탈염처리가 끝난 시료의 안정성 여부를 확인하기 위하여 온, 습도(70°C, RH 75%)의 분위기에서 부식실험과 동일한 조건으로 밀폐형 제습기와 dry oven을 사용하여 5일간 실시하여 부식생성물의 변화를 관찰하였다.

본 연구에서는 시료의 산화상태에 따라 Cu(I)와 Cu(II)의 결합에너지에서 화학적 전이가 나타나므로 HCl로 침염시켜 생성된 부식생성물의 연구에 XPS를 이용하였으

며 탈염 처리한 0.1 M NaCl 용액 속에 용출된 Cl⁻ 이온의 양을 측정하기 위하여 Ion-chromatography (DX-500)를 이용하여 측정 하였다. 그리고 각 시료별로 침염/부식/탈염의 각 단계에서의 부식생성물의 확인은 광학 현미경과 XRD를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

동 및 동합금 유물은 오랜 시간 토양에 매장되어 있는 동안 토양 속에 존재하는 Cl⁻ 이온과의 반응으로 유물표면에 CuCl이 형성되고, 출토 후 대기 중의 수분(H₂O)과 공기(O₂)와의 작용으로 청동병의 원인이 되는 Cu₂Cl(OH)₃이 형성되어 유물의 부식이 진행된다. 출토시의 상태와 유사한 부식생성물인 CuCl이 형성되는 침염시간을 결정하기 위하여 다양한 시간 동안 침염시킨 시편의 Cu 2p 스펙트럼과 Cu LMM Auger 스펙트럼 영역의 XPS분석을 진행하였다.⁸⁾ Fig. 3에 제시된 Cu LMM Auger 스펙트럼과 Cu 2p 스펙트럼에서 26 hrs 침염시킨 시료의 경우 Cu(I) 이온이 형성되고 50 hrs 이상 침염시킨 시료의 경우

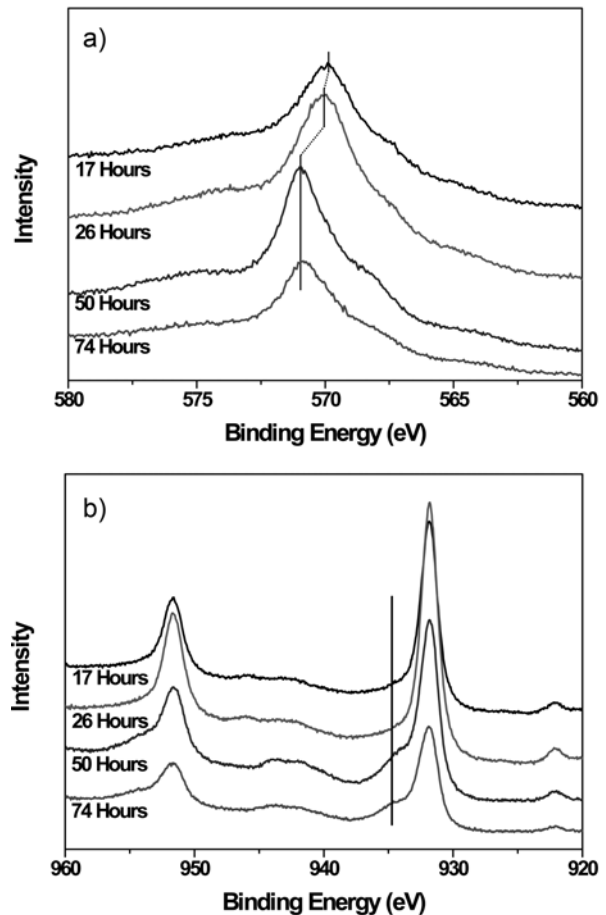


Fig. 3. Cu LMM Auger spectra and Cu 2p XPS spectra of immersed Cu in HCl a)Cu LMN and b) Cu 2p.

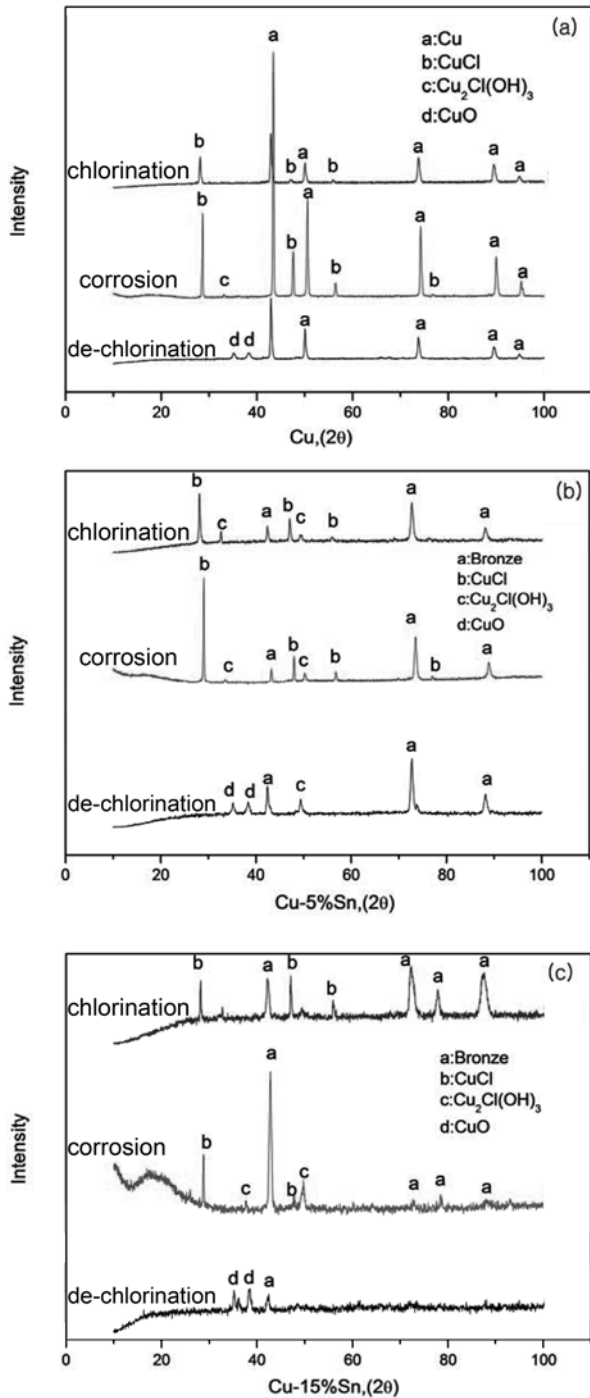


Fig. 4. XRD spectra of (a) Cu, (b) Cu-5%Sn, and (c) Cu-15%Sn samples after chlorination, corrosion, and de-chlorination.

Cu(II) 이온이 형성됨을 확인 하였다. 이는 Cl^- 이온이 농도와 시간에 따라 $\text{CuCl} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{CuCl}_2 + \text{e}^-$ 의 반응으로 Cu(II) 이온이 형성된다^{1,9)}는 문헌보고와 일치하는 결과이다. 따라서 본 연구에서는 자연적인 매장상태에서 일반적으로 관찰되는 CuCl이 형성되는 26 hrs 를 침염시간으로 정하였다. Fig. 4에 제시된 XRD 측정결과에서도 위 26 hrs의 침염시간으로 동(Fig. 4(a))과 동합금(Fig. 4(b-c))에서 침

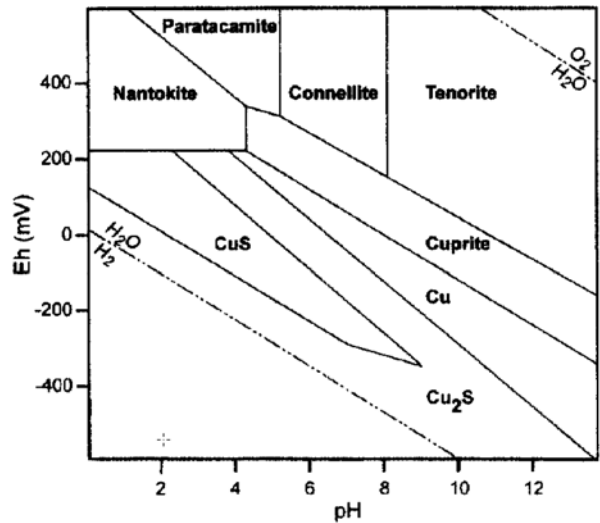


Fig. 5. Eh-pH diagram for copper minerals in the system of Cu-O-H-S-Cl¹¹⁾.

염 후 CuCl이 형성되었음을 확인할 수 있다. 또한 형성된 CuCl이 고온 고습의 부식과정에서는 O_2 와 H_2O 와의 반응으로 $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ 을 형성함을 알 수 있으며 탈염 후 tenorite(CuO)로 변태가 이루어지는 것을 알 수 있다. 즉 형성된 부식생성물인 CuCl과 $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ 는 중간단계의 생성물인 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 를 거쳐 CuO로 변태된다. 화학식으로는 $\text{CuCl} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{CuCl}_2 + \text{e}^-$ 로 침염과정중 산화되거나 $2\text{CuCl} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{HCl}$ 로 Cu_2O 를 형성하고 생성된 Cu_2O 는 부식과정중 $2\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$ 의 반응으로 paratacamite($\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$)를 형성하며 이렇게 생성된 부식 생성물인 CuCl_2 와 paratacamite는 탈염 용액 속에서 $\text{CuCl}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + 2\text{CuO} + 2\text{H}_2\text{O}$ 의 반응으로 CuO를 형성하게 된다.

이는 Bin Liu 등이 보고한 XRD 패턴¹⁰⁾ 과도 일치하며, Fig. 5의 Eh-pH 다이어그램¹¹⁾에서 나타난 바와 같이 nantokite(CuCl)와 paratacamite($\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$)는 알칼리 분위기에서 대부분 tenorite(CuO)로 변태되는 것과도 일치한다. 이렇게 변태된 CuO는 고온($210^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$)의 수소(H_2) 분위기하에서 Cu로 환원된다는 보고¹²⁾가 있는데($\text{CuO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$) 이의 문화재 보존처리에서의 적용여부는 차후에 좀 더 유물의 안정성 여부를 확인한 후 판단해야 할 것으로 생각된다. 그리고 Fig. 4(b-c)에 제시된 bronze 합금의 경우 XRD 패턴을 비교해보면 Sn의 함량이 많은 시료(Fig. 4(C))가 형성되는 부식생성물이 적음을 알 수 있는데 이는 Sn이 먼저 passivating Sn-oxides 층을 형성하여 순수 Cu에 비해 Cu의 용해속도가 감소¹³⁾하게 되는 corrosion resistance에 기인하는 것이다. 이와같은 Sn-oxides의 존재를 확인하기 위해 Sn 3d 스펙트럼을 XPS로 측정하여 그 결과를 Fig. 6에 제시하였다. 측정결과 각

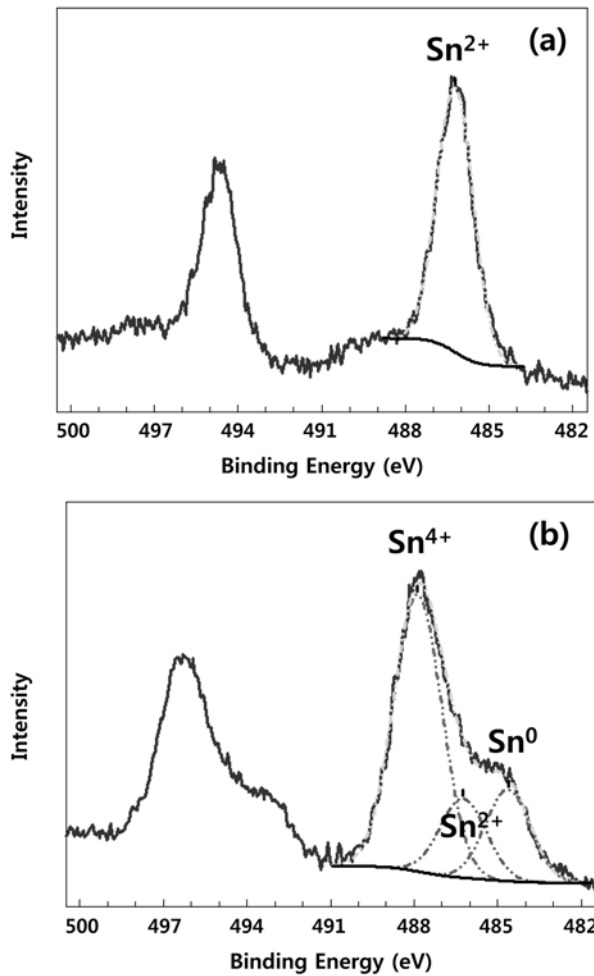


Fig. 6. XPS spectra of Sn 3d in (a) Cu-5%Sn and (b) Cu-15%Sn after corrosion for 9 days.

bronze시편에 형성된 Sn-oxides 피크를 확인할 수 있었으며 Cu-5%Sn의 시편에서는 Sn(II)인 SnO, Cu-15%Sn의 시편에서는 Sn(IV)인 SnO₂가 주로 형성되어 있음을 알 수 있었다. Fig. 7의 광학현미경 관찰사진 결과에서도 침염 후 Cu-15%Sn의 시편은 corrosion resistance로 인하여 passivate film으로 형성된 Sn-oxides가 편석된 부분 이외의 부분에서 CuCl이 형성되어 있는 것을 볼 수 있다. 부식 실험에서는 침염으로 형성된 CuCl이 O₂와 H₂와의 작용으로

부식생성물인 CuCl₂·3Cu(OH)₂가 많이 형성됨을 광학현미경 사진(Fig. 7)과 XRD 측정결과(Fig. 4)를 통하여 확인할 수 있었고, Fig. 8의 부식이 진행되는 상황에서도 나타나는 바와 같이 비교적 빠른 시간내에 부식이 신속히 진행되고 있음을 알 수 있다. Cu-5%Sn 시편의 경우 편석된 Sn의 양이 많지 않아 Sn이 미세하게 분포됨에 따라 전체적으로 부식이 진행되는 양상을 보이고 시간경과에 따라 부식이 심화되는 것을 볼 수 있으며, Cu-15%Sn 시편의 경우 Sn의 편석이 dendrite조직으로 나타나며 이에 따른 Sn-oxides가 형성된 부분 이외의 지역에서 부식이 진행되고 또한 시간경과에 따라 부식이 심화되어 가는 것을 볼 수 있다. Cu는 전체적으로 부식생성물이 형성되었고, bronze는 CuCl이 형성된 부분에 집중적으로 CuCl₂·3Cu(OH)₂가 형성되는 것을 알 수 있으며^{5,9,16,17}, CuCl+H₂O → CuCl₂·3Cu(OH)₂+HCl의 반응으로 생성된 HCl이 자기촉매 반응(auto-catalytic reaction)으로 남아있는 합금내 Cu와 반응하여 CuCl을 형성하여 부식부위가 점점 넓어져 가는 것을 알 수 있다.

철제유물의 탈염처리 방법인 NaOH 법을 이용하여 부식된 시편에 대해 0.1 M NaOH로 탈염 실험을 실시한 결과, 동 및 청동합금에서도 Table 1에서 나타나는 바와 같이 초기 5일간 탈염 실시 후 탈염용액에서 Cl⁻이온이 다량 용출됨을 알 수 있고, 이후 용액교체 후인 총 14일간의 탈염후에는 Cl⁻이온이 거의 용출된 것으로 볼 수 있을 정도인 10 PPM 이하의 양이 검출되었다. 용출된 Cl⁻이온의 양이 10 PPM 이하이면 재부식의 염려가 없다고 판단할 수 있는 양이라는 보존과학적 판단¹⁴)에 따라 동 및 청동 유물 등에서도 MacLead가 추천한 sodium dithionite 법¹⁵) 이외에도 NaOH 법이 단시간에 다량의 Cl⁻이온을 제거하는 방법임을 알 수 있는 바, 부식 인자의 안정화 처리 방법으로 사용될 수 있음을 알 수 있다.

본 연구에서의 탈염실험은 출토 후 유물이 대기 중에 장시간 노출된 상태와 대기 중에 노출되지 않아 CuCl₂·3Cu(OH)₂가 아직 형성되지 않은 상태를 비교하기 위하여 침염-부식-탈염 처리한 시료와 침염-탈염 처리한 2가지 시료에 대하여 실시하였다. 두 시료 모두 Cl⁻이온의 용출량의 차이만 있을 뿐 초기에 다량의 Cl⁻이온이 용출되는

Table 1. Concentration of chlorine ion after desalting (unit : PPM).

	chlorination - corrosion - de-chlorination			chlorination - de-chlorination		
	Cu	Cu-5%Sn	Cu-15%Sn	Cu	Cu-5%Sn	Cu-15%Sn
1 day	148	366	261	36	163	156
2 days	174	481	326	83	276	150
3 days	194	348	291	152	219	145
5 days	171	305	267	168	199	158
14 days	5	7	13	7	4	6
30 days	37	33	29	35	35	29

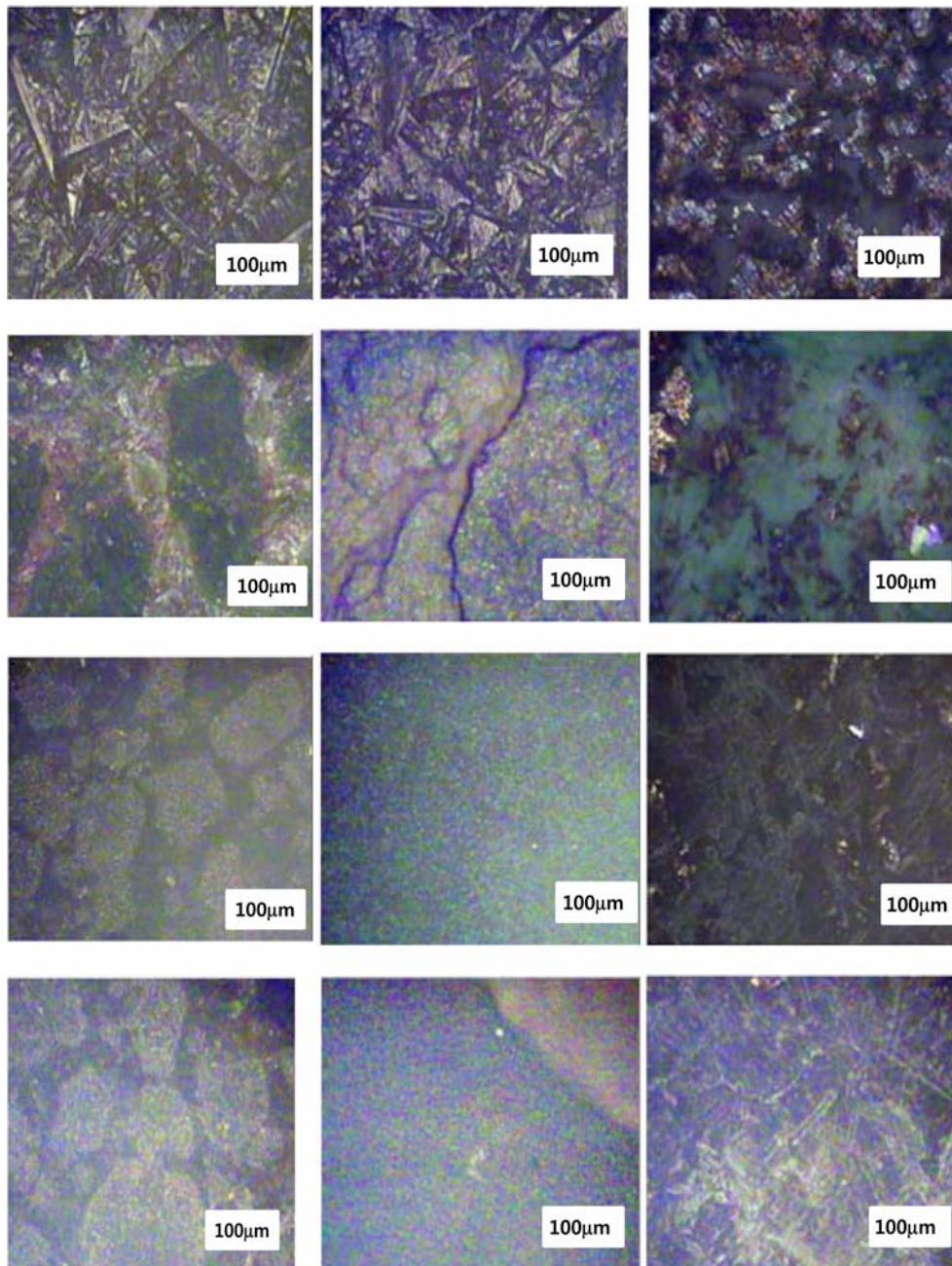


Fig. 7. Photographs of optical microscope: from top to bottom; chlorination, corrosion, and de-chlorination, re-corrosion of (a) Cu, (b) Cu-5%Sn and (c) Cu-15%Sn samples.

경향을 보이고 있다. 다만 탈염실험 결과 중 Cl^- 이온의 양이 10 PPM 이하로 용출된 후 용출 양이 다시 증가하는 결과를 보이고 있는데 이는 합금내부로 확산, 침투된 Cl^- 이온이 추가로 용출됨에 기인하는 것으로 보인다. 이를 위해서는 탈염조건의 변화와 침염층의 깊이를 확인하는 연구가 추가되어야 할 것이다. 일반적으로 알려진 corrosion patina는 형태I(2층 구조 : 외부-내부 층으로 구성)과 형태II(3 층 구조 : 외부-중간-내부 층으로 구성)의 2가지로 분류¹⁷⁾되는데 I. Constantinides의 보고에서도

corrosion patina의 형태I과 형태II의 경우 내부 층에서 모두 Cl^- 이온의 농도가 상대적으로 높은 것으로 나타난 바¹⁶⁾, 탈염처리 시 탈염시간을 충분히 함으로써 내부로 확산하여 침투된 Cl^- 이온까지 제거될 수 있도록 하는 과정이 필요함을 알 수 있다. 탈염처리 후 Cl^- 이온이 용출되는 경향은 침염-부식시킨 시료와 침염만 실시한 시료 모두에서 유사한 경향을 나타내고 있다. 이는 초기 침염단계에서 형성된 CuCl 의 양 즉, 침염된 Cl^- 이온의 양이 유사하므로 부식이 진행되어도 최종적으로 용출되는 Cl^- 이

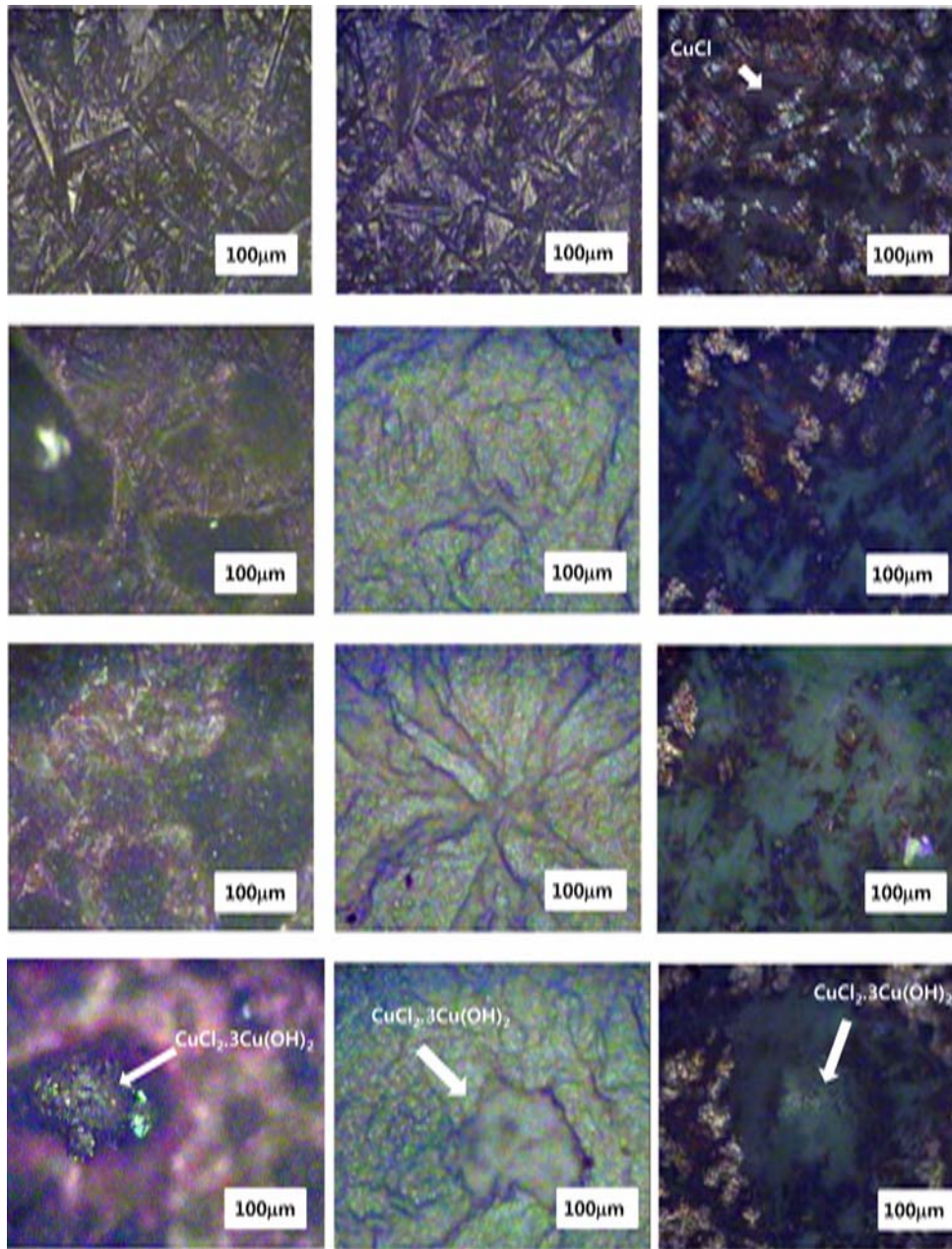


Fig. 8. Photographs of corrosion processing: Photographs of optical microscope: from top to bottom; after corrosion for 0, 5, 8, and 12 days of (a) Cu, (b) Cu-5%Sn and (c) Cu-15%Sn samples.

온의 양은 유사한 것으로 판단된다. 탈염 후 부식조건과 동일한 온, 습도(70°C, RH 75%)에서 실시한 재부식 실험결과(Fig. 9) 현저한 부식이 일어나지 않음으로부터 탈염처리에 의해 동 및 동합금의 표면에 형성된 부식생성물층에서 Cl^- 이온의 제거(용출)가 충분히 이루어 졌음을 알 수 있다.

4. 결 론

동과 청동의 유사 시료를 제작하여 침염-부식-탈염의 실험

을 실시하여 다음과 같은 몇 가지의 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 유사 시료로 동 및 동합금(bronze, Cu-Sn계)에서 부식생성물(paratacamite, $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$)이 생성되는 침염-부식 조건을 확인하였다(0.1 M HCl로 26 hrs 침염, 70°C, RH 75%로 부식).

(2) 부식이 진행되는 속도의 확인으로부터 유물 출토 후 신속한 안정화 처리의 필요성을 인식하였다.

(3) 탈염초기에 많은 Cl^- 이온이 용출됨을 확인함에 따라 동 및 동합금에도 NaOH 법이 안정화처리 방법으로

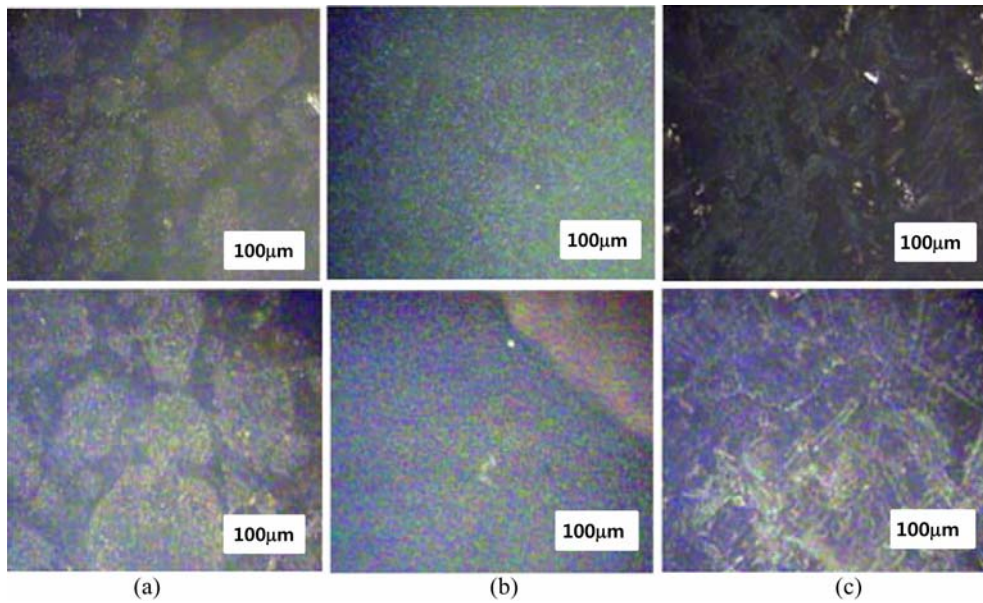


Fig. 9. Photographs of optical microscope: top (de-chlorination) and bottom (re-corrosion) of (a) Cu, (b) Cu-5%Sn and (c) Cu-15%Sn samples.

탈염처리가 가능함을 알 수 있었다.

(4) 실험과정 중 형성된 부식생성물이 0.1 M NaOH로 탈염 후 대부분 검은색의 tenorite(CuO)로 변태되어 있음을 알 수 있었다.

(5) 표면층의 Cl⁻ 이온이 용출된 후 내부로 확산, 침투된 Cl⁻ 이온이 나중에 용출되는 것으로부터 탈염처리는 표면과 내부의 Cl⁻ 이온의 단계적 제거를 위해 장시간 진행하는 것이 바람직함을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. A. E. Warraky, H. A. E. Shayeb and E. M. Sherif, *Anti-corrosion Method. M.*, **51**, 52 (2004).
2. J. Black, *Recent Advances in the Conservation and Analysis of Artifacts*, p. 135, University of London, London (1987).
3. D. A. Scott, *J. Am. Inst. Conservat.*, **29**, 193 (1990).
4. P. G. Fox, G. Lewist and P. J. Boden, *Corros. Sci.*, **19**, 457 (1979).
5. R. B. Faltermeier, *Stud. Conserv.*, **43**, 121 (1998).
6. O. H. Lee, *Conservation Science of Cultural Property* (in Korean), p. 153, Juluesung, Seoul, (2008).
7. W. S. Moon, J. J. Whang, S. D. Kim, D. I. Kang, K. J. Jung and Y. D. Jung, *Conservation Studies* (in Korean), **16**, 51 (1995).
8. M. G. Kang and H. H. Park, *Kor. J. Mater. Res.* (in Korean), **6**(2), 158 (1996).
9. C. Debiemme-Chouvy, F. Ammeloot and E. M. M. Sutter, *Appl. Surf. Sci.*, **174**, 55 (2001).
10. B. Liu and H. C. Zeng, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 8124 (2004).
11. P. stoffyn-Egli, D. E. Buckley and J. A. C. Clyburne, *Appl. Geochem.*, **13**, 643 (1998).
12. J. A. Rodriguez, J. Y. Kim, J. C. Hanson, M. Perez and A. I. Frenkel, *Catal. Lett.*, **85**, 247 (2003).
13. I. Mabelle, A. Bertrand, E. M. M. Sutter and C. Fiaud, *Corros. Sci.*, **45**, 855 (2003).
14. W. S. Moon, J. J. Whang and Y. D. Jung, *Conservation Studies* (in Korean), **17**, 3 (1996).
15. I. D. MacLead, *Stud. Conserv.*, **32**, 25 (1987).
16. I. Constantinides, A. Adriaens and F. Adams, *Appl. Surf. Sci.*, **189**, 90 (2002).
17. L. Robbiola, J. M. Blengino and C. Fiaud, *Corros. Sci.*, **40**, 2083 (1998).