

銅이 주종을 이루는 조형물 보존용 왁스의 산성강하물 및 부식 가스에서의 영향성 연구

오승준* | 위광철**¹

*한국고고환경연구소 보존과학연구실, **한서대학교 문화재보존과학연구센터

Study on the Effect of Corrosion Gas and Acidic Falling Materials for Conservational Wax on the Copper based Sculpture

Seung-jun Oh* | Koang-Chul Wi**¹

*Division of Conservation Science, Korean Institute for Archaeology & Environment, Jochiwon, 339-806, Korea

**The Research Center of Conservation Science for Cultural Heritage, Hanseo University, Seosan, 356-706, Korea

¹Corresponding Author: kcwi@hanseo.ac.kr, +82-41-660-1043

초 록 화석 연료의 생성물인 유해 부식 가스 및 이들의 원인으로 나타나는 산성 강하물이 야외銅조형물을 보호하고 있는 왁스에 미치는 환경에 대한 영향성을 연구하였다. 부식이 유해 가스보다는 체류성이 강한 산성 강하물에 의해 급격히 진행되는 것으로 볼 수 있었으며, 이 부식의 시작이 코팅된 왁스의 백화 현상으로부터 시작되는 것을 알 수 있었다. 산성도가 증가할수록 백화 현상이 크게 발생하였으며 결과적으로 산성강하물 및 부식 가스에 의해 백화 현상의 시작으로 내부 금속의 노출 현상이 나타나게 되어 부식이 진행되는 것으로 알 수 있었다. 왁스가 코팅된 동 시편은 유해 부식 가스와 산성비, 0.1 M의 산들에 노출되었으며 이의 결과로 가장 변화가 적고 산성도에 대한 저항성이 큰 왁스로는 황산의 결과를 제외하고는 모든 실험에서 Renaissance wax의 변화가 가장 작은 것으로 나타났다.

중심어: 동, 부식, 왁스, 산도, 유해가스

ABSTRACT The influence of noxious corrosive gas, which is the product of fossil fuel, and the acidic descent material, which becomes the reason for such reaction, on wax which protects the cultural assets, and the habitat factor were researched. It could be viewed that corrosion occurred rapidly due to the acidic descent material, which have the long staying on the material, rather than harmful corrosive gas. Also, it could be figured out that such corrosion began from whitening phenomenon of coated wax. As the acidity increased, more whitening phenomenon occurred, and eventually, it could be found out that whitening effect began due to the acidic descent material, corrosive gas and various 0.1 M acid solution, which lead to the exposure of internal metal, and corrosion occurred. The wax with the greatest resistance to the acidity due to its least changing aspect seemed to be Renaissance wax, except sulfuric acid.

Key Words: Copper, Corrosion, Wax, Acidity, Noxious gas

1. 서 론

인류의 역사를 구분할 때 청동기시대, 철기시대 등 그

시대에 주로 사용되거나 제작된 금속의 이름을 이용할 정도로 한 시대의 주를 이루는 금속은 그 시대를 살아온 인간의 삶과 역사에 주된 영향을 미치고 있다. 이런 이유로 그

시대의 금속 생활 도구나 생활용품, 장식품들에는 그 시대 사람들의 생활과 역사가 담겨 있다고 해도 과언이 아니며, 이에 대한 연구는 바로 단순한 금속에 대한 연구가 아니라 그 시대의 삶과 우리 문화의 뿌리에 대한 연구로 연결된다고 할 수 있다. 이렇게 다양하게 이용된 금속 문화재는 산화물이나 황화물, 탄화물 등의 형태로 석출되어 원하는 형태의 금속 상태로 변형, 제조되어 인류에게 이용되었다. 이렇게 원하는 형태로 제조된 금속들은 가장 안정한 상태인 원래의 석출 상태로 돌아가려는 경향을 가지게 되는데 이 과정을 우리는 부식이라 정의하고 있다^{1,2}. 산화 과정이 가장 일반적인 부식의 형태로 나타나며 이들은 축진 인자인 수분, 산소, 온도 변화와 대기 오염과 같은 유해 환경 등에 의해 더욱 가속화된다³. 특히 옥외에 설치된 금속 문화재는 오염된 환경 상태에서 그 피해를 오랜 기간 동안 자연스럽게 받게 되는데 현대에 들어오면서 더욱 악화되는 환경 문제로 더욱 극악한 부식 환경이 조성되고 이로 인한 피해가 추후 더욱 심해질 것으로 보인다. 특히 산업화로 인한 부식 환경 변화의 대표적인 예가 바로 산성 강하물과 화석 연료의 사용으로 인한 유해 가스에 대한 노출이라 볼 수 있어 이에 대한 문화재의 보존은 매우 중요한 문제로 대두되고 있다^{4,5,6}.

이와 같이 금속이 주어진 환경에서 가장 안정하였던 산화물로 돌아가려는 현상을 인위적으로 완벽히 차단한다는 것은 거의 불가능하다고 볼 수 있으나 진행하는 속도를 늦추거나 부식 원인으로부터 격리시키는 일은 가능한 작업이라 할 수 있다⁷. 이런 작업은 주로 금속의 표면에 접근되는 유해 물질을 차단하는 작업이 주를 이루게 되며 이들은 금속 코팅 처리의 작업으로 시행되고 있다⁸. 현재 일반적으로 사용되고 있는 코팅 재료로는 아크릴 수지와⁹ 왁스 등이 사용되며 이들에 대한 효과성은 이미 다양한 논문에서 증명된 바 있다¹⁰. 하지만 시간이 지남에 따라 나타나는 왁스의 백화 현상은 코팅 효과나 미적 효과가 떨어질 수 있음에도 이에 대한 연구는 거의 이루어지지 않고 있다.

본 연구에서는 옥외에 설치된 금속 문화재와 조형물의 대표적 재료 중 주종을 이루고 있는 Cu 를 대상으로 코팅 처리에 일반적으로 사용되는 왁스를 선정하여 코팅 처리 후 유해 부식성 가스와 이들이 만들어 내는 산성비에 의해 왁스가 어떠한 변화를 가져오는지 확인해 보고자 하였다. 실험 과정 중에서 백화 현상의 발생과 부식의 연관성을 보고자 했으며 코팅 전·후의 상태를 비교 분석하여 코팅 효과와 미적 효과, 수치적 변화를 확인하고자 하였다. 이를 통하여

현재 사용되고 있는 왁스의 문제점을 보완하고 향후 유해 환경에 노출된 금속 문화재와 조형물을 보다 안정적이고 지속적으로 관리하는데 활용될 수 있는 기초 자료를 제시하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 실험대상 및 시편 제작

옥외에 노출된 금속 문화재 또는 조형물은 다양한 동합금들이 주재료를 이루고 있어, 이러한 다양한 조형물의 주재료인 동에 대한 왁스의 효과를 알아보기 위하여 인탈산동 (99.9% Cu , 0.004~0.015% P)을 시편으로 선정하였으며, 크기는 $60 \times 60 \times 2.0$ mm로 각 실험당 10개씩 제작하였다. 시편의 표면은 sand paper 1000번을 이용하여 균일하게 연마하였으며 연마 후에는 acetone으로 세척하여 유기물을 제거하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 왁스의 선정

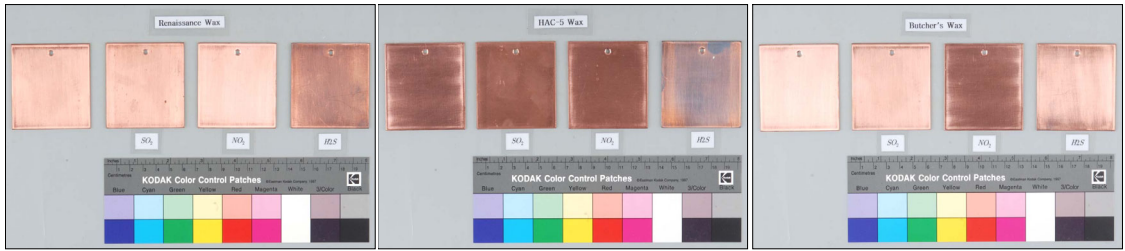
코팅제로는 현재 일반적으로 가장 많이 사용되고 있는 금속 보존용 왁스 중에서 마이크로 크리스탈린계 혼합 합성 왁스인 Renaissance wax, 비즈왁스와 브라질왁스, 단말수지 등의 혼합 왁스인 HAC-5 wax¹¹, 동물성 왁스가 주재료인 Butcher's wax 3 가지를 선정해 deep coating 방법으로 코팅 처리하여 시편을 제작하였다.

2.2.2. 가스 부식 실험

가스 부식 실험은 가스 부식 시험기 (Suga test instruments) GS-4SOS를 이용하였으며 유해 가스로는 이산화황 (SO_2)과 이산화질소 (NO_2), 황화수소 (H_2S) 3 가지를 선정하여 사용하였다. 사용된 이산화황 가스와 황화수소가스의 농도는 25 ppm이었으며, 이산화질소 가스 농도는 1 ppm이었다. 세 가스의 노출은 모두 20 시간으로 조정하였고 주위 환경은 40°C 의 온도, 80%의 습도를 유지하였다.

2.2.3. 인공 산성비 실험

인공 산성비는 0.1 N 황산과 0.1 N 질산을 부피비로 3 : 1로 혼합한 후에 증류수로 희석하여 pH 5.6으로 조절하여 제조하였다¹². 제조된 인공 산성비는 시편 표면에 2 mm 정



a. Renaissance wax coated copper board, b. HAC-5 wax coated copper board, c. Butcher's wax coated copper board
Figure 1. Before and after noxious gas test.

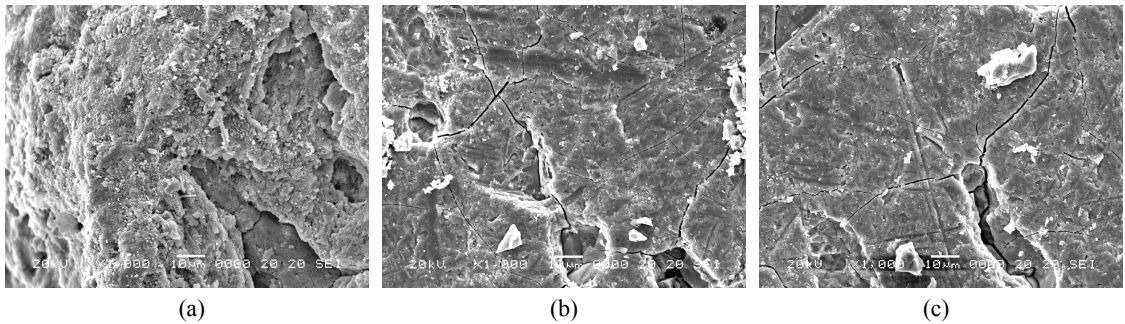


Figure 2. SEM image of corrosion part HAC-5 wax coated copper plate exposure in (a) H₂S gas, (b) SO₂ gas, (c) NO₂ gas.

도의 물방울이 맺힐 정도의 양을 1 회로 하여 분무한 후, 24 시간 건조를 반복하여 총 분무 횟수 5 회, 총 건조 시간 120 시간으로 실험을 진행하였다. 실험 온도는 25℃로 유지하였다.

2.2.4. 산 용액에서의 실험

산성비 보다 극한 산성 상태에서의 왁스의 변화를 보기 위하여 HCl, H₂SO₄, HNO₃, HCOOH를 모두 0.1 M 용액으로 제조하여 인공 산성비와 같은 조건과 환경으로 분무, 건조하여 실험하여 변화를 관찰하였다.

2.3. 분석방법

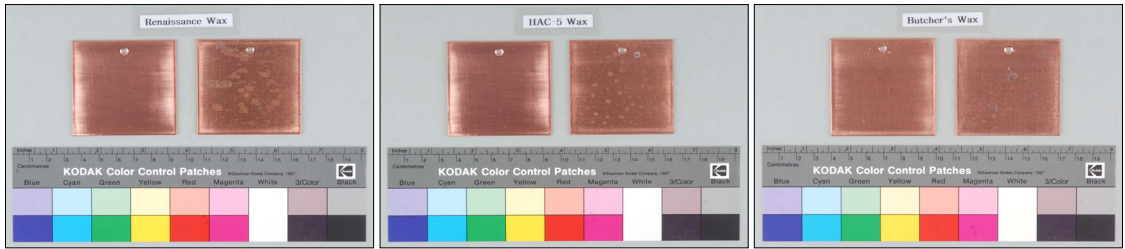
가스 노출과 인공 산성비 실험 전과 후의 변화는 표면 관찰을 주로 시행하였으며 이의 수치화를 위하여 색상 변화도, 광택 변화도, 두께 변화도를 실험 전과 후로 측정하여 비교하였다. 표면 관찰은 실체현미경 (LEICA, CH/MZ 9.5)을 이용하였으며 색상 변화는 분광측색계 (MINOLTA CM-2600d)를 이용하였다. 색상 변화는 정반사광은 제거하고 UV성분을 포함한 D 65광원으로 10°의 관찰 시야와

측정경 8 mm에서 측정하였다. 측정 기준은 국제 조명 위원회(CIE)¹³에서 정한 $L^*a^*b^*$ 값을 이용하였다. 광택 변화는 KS L 2405 (거울면 광택도 측정 방법)의 규정에 준하였으며, 광택도 측정기 (HORIBA Gloss meter IG-320)를 이용하여 측정하였다. 유리 거울의 광택도 100을 기준으로 측정 조건은 주사 광원 LED (파장: 880 nm), 주사각 60°, 수광각 60°, 단면적 12 × 6 mm로 0.1 단위까지 측정하였다. 박막두께 측정은 비철체류를 측정하는 와전류 측정 방법을 이용하여 코팅 처리에 사용되는 왁스가 유해 환경에 의해 나타나는 두께 변화를 측정하였다.

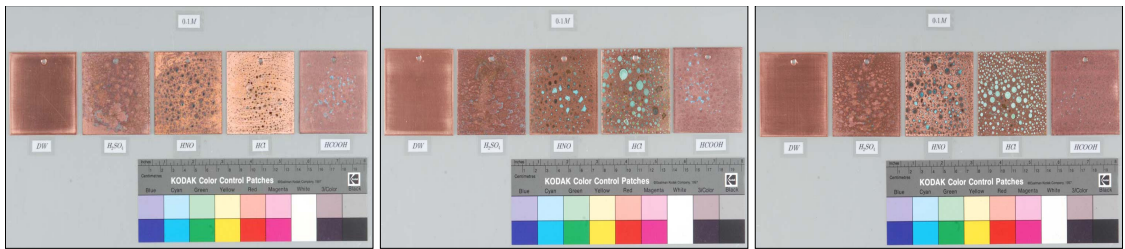
3. 결과 및 고찰

3.1. 표면의 부식

시편의 가스 부식 실험 후 표면의 변화를 Figure 1에 나타내었다. 이들의 결과에서는 SO₂ 가스나 NO₂ 가스에 의한 큰 부식 현상이 발생하지 않는 것을 알 수 있었으나 H₂S 가스에 의해서 큰 변화가 나타나는 것을 확인할 수 있었으며, Figure 2에서 볼 수 있듯이 특히 HAC-5 wax를 사용한



a. Renaissance wax coated copper board, b. HAC-5 wax coated copper board, c. Butcher's wax coated copper board
Figure 3. Before and after artificial rain test.



a. Renaissance wax coated copper board, b. HAC-5 wax coated copper board, c. Butcher's wax coated copper board
Figure 4. Various 0.1 M acid test.

시편에서 가스에 의해 매우 심한 부식이 발생하는 것을 확인할 수 있었다.

산성 강하물에 대한 영향을 보기 위하여 시행한 인공 산성비 실험 결과를 Figure 3에 나타내었다. 산성도가 증가할수록 모든 시편에서 백화 현상이 발생하였으며 이를 기점으로 왁스가 금속판과의 접착력이 약화되기 시작하였고 내부의 금속까지 부식되는 현상을 확인할 수 있었다. 이는 왁스와 금속간의 접착 지속력, 그리고 왁스와 금속 표면의 지속적인 체류성이 큰 액체 산성 강하물의 잔류성과 왁스의 부풀음 현상이 맞물려서 나타나는 결과로 보이며, 산성 용액에 의한 왁스의 백화에 의해 부식이 시작되는 상태를 확인할 수 있었다.

백화의 발생과 부식의 진행 현상들은 종류별 0.1 M 산 용액을 이용한 경우에 더 극명한 결과를 나타내어 모든 종류의 왁스에서 백화 현상이 초기에 발생되지 않는 경우에는 내부의 동의 부식이 발생하는 경우를 발견할 수 없었으나, 백화 현상이 발생한 시편의 경우에는 코팅제의 내부로 산이 침투하여 부식이 발생하는 것을 알 수 있었다. 이것은 산의 농도가 더 증가할수록 더 심한 백화와 부식이 발생하는 것으로 보아 낮아진 산도와 백화 현상의 발생원이 연관이 있는 것으로 볼 수 있었다. Figure 4에 보이듯이 산과 접

촉한 코팅제는 부분적으로 산에 의해 왁스가 용해되거나, 백화 현상이 발생된 후에 바로 금속 표면으로부터 부식이 시작되었다. 상대적으로 약산인 HCOOH의 경우에는 표면에는 적은 백화 현상이 발생하여 다른 산들에 비하여 비교적 작은 부식 활동이 일어난 것을 그림을 통하여 알 수 있었다.

지금까지 야외의 금속 조형물에서의 백화현상은 사용된 왁스들이 직사광선과 주변 온도에 의하여 금속 조형물의 온도가 올라감에 따라 왁스 내의 용매분이나 낮은 비중점을 갖는 용액 부분이 증발되고, 이어서 왁스 잔유물들이 표면에 나타나는 현상들로 설명이 되었다^{14,15}. 이 백화의 발생 결과, 금속 표면의 일부가 노출된 후에 부식성 물질에 의해 부식이 진행되는 것으로 부식 과정이 설명되었다. 그러나 본 실험의 결과 직사광선이나 고온에 의한 백화 현상과 더불어 부식 유해 가스나 산성 강하물 자체가 백화 현상의 주된 발생원이 되며, 이들에 의해 백화의 발생과 동시에 금속의 부식이 진행되는 상황으로 볼 수 있었다.

이런 이유로 금속 조형물들은 주변 부식 환경으로부터의 격리가 매우 절실한 상황이지만, 조성된 환경상 피할 수 없는 경우에는 금속 조형물 표면의 꾸준한 육안 관찰만으로도 백화 현상의 발생을 확인할 수 있고 백화가 부식의 초기 상태를 인지하고 바로 재 코팅을 시행하는 것이 조형

Table 1. Variation of surface color change after noxious gas test (ΔE^*ab).

		SO ₂	NO ₂	H ₂ S
Renaissance wax	*L	5.32	13.12	-2.05
	*a	-1.32	0.55	-5.61
	*b	-1.08	-1.49	-8.14
	ΔE^*ab	5.63	13.24	10.11
HAC-5 wax	*L	9.20	9.61	-10.03
	*a	-0.86	-0.30	-13.24
	*b	-2.63	-2.59	-19.33
	ΔE^*ab	9.85	10.02	25.55
Butcher's wax	*L	5.70	1.20	9.40
	*a	-1.68	-1.62	-0.44
	*b	-2.54	-4.01	-7.91
	ΔE^*ab	3.74	3.7	4.55

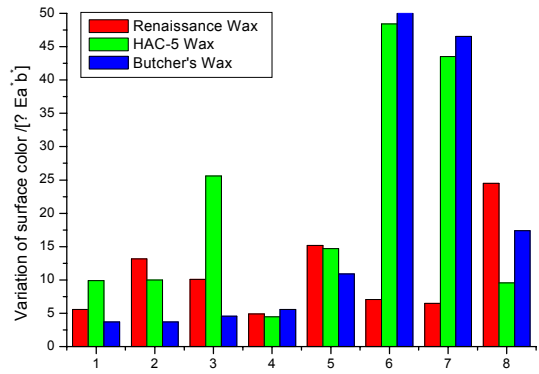


Figure 5. ΔE^*a^*b variation of surface color in (SO₂ gas; 1), (NO₂ gas; 2), (H₂S gas; 3), (Artificial rain; 4), (H₂SO₄; 5), (HNO₃; 6), (HCl; 7), (HCOOH; 8).

Table 2. Variation of surface color change after exposure in artificial rain and various 0.1 M acid (ΔE^*ab).

		artificial rain	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl	HCOOH
Renaissance wax	*L	-7.05	-8.63	-4.61	3.33	7.28
	*a	-6.45	-6.21	-4.99	-4.44	-13.11
	*b	-6.46	-10.87	-1.95	-2.54	-19.38
	ΔE^*ab	4.89	15.15	7.09	6.47	24.51
HAC-5 wax	*L	-3.80	-11.42	12.00	15.76	-1.17
	*a	-5.01	-7.03	-38.98	-37.23	-3.26
	*b	-6.84	-5.43	-26.03	-15.87	-8.87
	ΔE^*ab	4.47	14.68	48.40	43.47	9.63
Butcher's wax	*L	-12.04	-4.49	14.13	24.43	3.55
	*a	-6.15	-6.20	-40.25	-37.25	-8.81
	*b	-9.58	-7.60	-26.57	-13.14	-14.5
	ΔE^*ab	5.61	10.91	50.29	46.46	17.44

물의 안전을 지키는 중요한 과정으로 볼 수 있었다.

3.2. 표면 색상의 변화

가스 부식 실험 결과 나타난 시편들의 표면 색상 변화를 Table 1에 나타내었다. 왁스가 코팅된 초기의 색상은 Renaissance Wax가 코팅된 경우 L: 34.81, a: 11.89, b: 15.85이었고, HAC-5 Wax는 L: 35.77, a: 12.00, b: 17.09이었으며 Butcher's Wax는 L: 36.53, a: 12.48, b: 17.07값을 나타내고 있었다. 변화된 결과는 Butcher's wax의 경우 전반적으로 색변화에서 가장 안정한 결과를 보이고 있었으며 Figure 5에서 볼 수 있듯이 HAC-5 wax는 H₂S 가스에 의한 색상 변화가 심하게 나타남을 알 수 있었다.

인공 강우에 대한 노출 시험에서는 Butcher's wax가

Table 3. Variation of gloss after noxious gas test.

	SO ₂	NO ₂	H ₂ S
Renaissance wax	-0.7	-1.8	-4.3
HAC-5 wax	-1.1	-1.5	-7.0
Butcher's wax	-1.6	-4.7	-7.7

장 적은 색상 변화를 보이고, HAC-5 wax는 가장 큰 색상 변화를 나타내었다. 산성도를 높인 0.1 M의 산을 이용한 부식 결과를 보면 Figure 5에서도 볼 수 있듯이, Butcher's wax도 질산과 염산에서 매우 큰 색상의 변화를 보이고 있다. 그러나 Renaissance wax는 비교적 적은 변화를 보이고 있어 마이크로 크리스탈린계 혼합 합성 왁스의 재질 특성상 강산에서의 용해도는 비교적 적은 것으로 보인다.

Table 4. Value of variation of gloss after exposure in artificial rain and various 0.1 M acid (μ m).

	artificial rain	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl	HCOOH
Renaissance wax	-1.8	-4.8	-3.1	-1.2	-1.8
HAC-5 wax	-4.5	-7.8	-1.2	-6.9	-6.2
Butcher's wax	-7.3	-6.1	-4.2	-1.9	-3.4

Table 5. Variation of thickness after noxious gas test (μ m).

	SO ₂	NO ₂	H ₂ S
Renaissance wax	5.8	4.8	4.8
HAC-5 wax	6.3	4.9	5.3
Butcher's wax	6.4	6.3	6.4

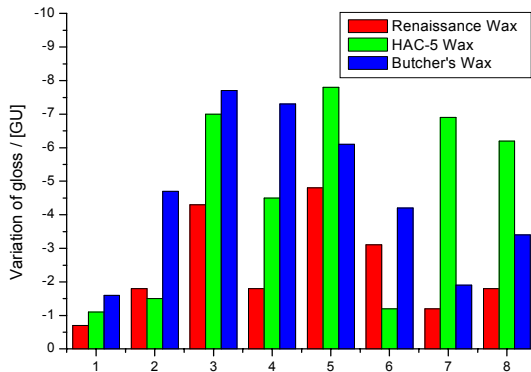


Figure 6. Variation of gloss after exposure in gas, artificial rain, and various 0.1 M acid : (SO₂ gas; 1), (NO₂ gas; 2), (H₂S gas; 3), (Artificial rain; 4), (H₂SO₄; 5), (HNO₃; 6), (HCl; 7), (HCOOH; 8).

3.3. 표면 광택도의 변화

가스 노출 후에 광택도의 변화를 Table 3에 나타내었다. 실험 전 시편의 광택도는 Renaissance wax의 경우 7.5 ± 0.2 , HAC-5 wax의 경우 10.4 ± 0.1 , Butcher's wax의 경우 10.5 ± 0.2 였으며 실험 결과 세 가지 가스 중에서 H₂S 가스에 의한 광택도 변화가 Figure 6에서 볼 수 있듯이 가장 크게 나타났고 왁스 중에서는 Butcher's wax의 변화가 가장 심한 것을 알 수 있었다.

인공 산성비 노출 시험도 역시 Table 4에 보이듯이 Butcher's

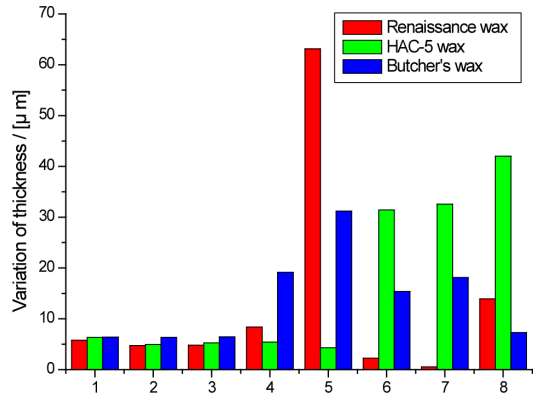


Figure 7. Variation of sample thickness after exposure in gas, artificial rain, and various 0.1 M acid : (SO₂ gas; 1), (NO₂ gas; 2), (H₂S gas; 3), (Artificial rain; 4), (H₂SO₄; 5), (HNO₃; 6), (HCl; 7), (HCOOH; 8).

wax의 광택 변화가 평균적으로 가장 심하였으며 Renaissance wax의 변화가 가장 작은 것을 알 수 있었다.

Figure 6에서 알 수 있듯이, 0.1 M의 산을 분무한 경우에는 산 중에서 황산의 경우가 평균적으로 가장 큰 광택도의 변화가 나타났으며 역시 전반적으로 Renaissance wax의 변화가 가장 적은 결과들을 보이고 있었다.

3.4. 시편의 두께 변화

가스 부식 실험 전후의 박막의 두께 변화를 Table 5에 나타내었다. 실험 전 시편의 두께는 평균 2.0 ± 0.2 mm였으며 실험 결과는 Butcher's wax 경우에 큰 변화를 나타내고 Renaissance wax의 변화가 가장 작은 것을 알 수 있었다. Figure 7에서 볼 수 있듯이 인공 산성비의 노출 실험과 산 용액의 노출 결과에서도 황산을 제외하고는 Renaissance

Table 6. Variation of thickness after exposure in artificial rain and various 0.1 M acid(μ m).

	artificial rain	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl	HCOOH
Renaissance wax	8.4	63.1	2.2	0.5	13.9
HAC-5 wax	5.4	4.3	31.4	32.6	42.0
Butcher's wax	19.2	31.2	15.4	18.1	7.3

wax의 변화가 비교적 적은 것을 알 수 있었다.

4. 결론

화석 연료의 생성물인 유해 부식 가스와 이들의 원인으로 나타나는 산성 강하물이 동 문화재에 미치는 영향성을 보기 위하여, 금속 문화재 코팅 보존용으로 주로 사용하는 왁스 중에서 Renaissance wax, HAC-5 wax, Butcher's wax를 선택하여 이들이 산성 강하물이나 부식 원인 가스에 의해 나타나는 변화에 대하여 연구하였다.

이들을 색상 변화나 광택도 변화 두께 변화를 볼 때의 가스에 의한 부식보다는 산성 강하물에 의한 부식이 더 진행되는 것으로 볼 수 있었으며 산도가 증가할수록 백화 현상이 크게 발생하는 것을 알 수 있었다. 특히, 부식의 시작이 코팅된 왁스의 백화 현상으로부터 시작됨을 확인할 수 있었으며, 이는 왁스의 금속에 대한 접착력과 용해 물질에 대한 저항력의 정도에 따라서 백화의 진행이 좌우되는 것으로 보인다. 가스 부식에서는 H₂S에 의해서 HAC-5 wax를 사용한 시편의 경우에 심한 부식이 발생하는 것을 확인할 수 있었으며, 모든 실험을 통하여 볼 때, 황산을 제외하고는 가장 변화가 적고 산성도에 대한 저항성이 큰 왁스로는 Renaissance wax의 변화가 가장 작은 것을 알 수 있었다.

사 사

이 논문은 (재)한국고고환경연구소 학술연구비 지원에 의하여 연구되었다.

참고문헌

1. 이학열, "금속부식공학". 연경문화사, p4, (1997).

2. 이창규, 김홍표, 이병국, 이흥로, 류우석, "DL-EPR과 Huey 방법을 이용한 예민화된 Alloy 600의 입계 부식 연구". *한국부식학회지*, **28**, p142, (1999).

3. 진지영, "루이즈 부르주아의 <Maman> 재질과 보존 방안 조사". *삼성미술관Leeum 연구논문집*, **4**, p132, (2008).

4. 강대일, "문화재보존환경개론". 가삼, p148, (2007).

5. 김희강, "대기오염개론". 동지, (1993).

6. 정원석, 김정구, 서창제, 이병훈, "산성비 분위기에서 교량용 강재 SWS400의 용접부 부식에 관한 연구". *대한용접접합학회지*, **15**, p124, (1997).

7. 황정순, "자연 환경에 의한 야외 청동물 부식성에 관한 연구". 한서대학교 석사학위논문, p10, (2006).

8. 이혜연, 조남철, 김우현, "옥외철제문화재적용을위한탈염처리방법연구". *보존과학회지*, **25**, p50, (2009).

9. 이수, 박근호, 진석환, 박신규, "금속 코팅용 아크릴 올리고머 에멀전의 합성에 관한 연구". *한국유화학회지*, **25**, p485, (2008).

10. 박혜진, "야외금속 코팅재료의 특성과 차단효과성에 관한 연구". 한서대학교석사학위논문, p1, (2006).

11. 한서대학교, "국보 제41호 용두사지 철당간 보존 처리 보고서". 청주시, p17, (2002).

12. 서동진, "인공 산성비에 의한 덩굴 식물의 내성에 관한 연구". 경상대학교 석사학위논문, p4, (2008).

13. Commission internationale de L'ECLAIREGE.

14. 이해욱, 김홍준, "TEOS-MTMS-PDMS 혼성 코팅막의 금속 부식 방지 특성". *가야대학교 논문집*, **9**, p53, (2000).

15. 구광덕, 성장현, "카르보닐 철분말의 사출성형시 결합체의 왁스 함량이 성형성에 미치는 영향". *대한금속재료학회*, **1992**, p61, (1992).