

# 동합금 행정박물에 적용 가능한 표면강화처리제 비교 연구

박창수 | 조현경 | 조남철<sup>1</sup> | 강대일\*

공주대학교 문화재보존과학과, \*한국전통문화대학교 보존과학과

## Comparative Study on Applicable Consolidants for Archival Objects of Copper Alloy

Chang-su Park | Hyun-kyung Cho | Nam-chul Cho<sup>1</sup> | Dai-ill Kang\*

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

\*Department of Conservation Science, Korean National University of Cultural Heritage, Buyeo, 323-812, Korea

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

**초록** 행정박물이란 공공기관의 업무수행과 관련된 유형적 증거물로, 독특하고 유일하며 특정 사건, 시간, 또는 인물을 표현하는 정보적인 가치를 지니고 있다. 근대문화유산으로써의 가치를 지니고 있는 행정박물은 그 중요성에 비해 체계적으로 분류·관리·보존하는 지침은 마련되지 않았다. 이 중 금속제 행정박물의 경우 보존처리 및 연구사례가 적고 복합적인 행정적 가치를 지니고 있어 일반화된 발굴유물의 보존처리 과정을 적용하기 어렵다. 그러므로 본 연구에서는 강화처리에 초점을 두어 동합금 행정박물의 표면강화처리에 알맞은 재료와 적용방법을 실험을 통해 찾아보고자 하였다. 현재 사용하고 있는 Wax 3종과 발굴유물에 사용하는 아크릴계 수지를 선정하여 종류와 코팅방법에 따른 특성을 비교 분석하였다. 표면관찰, 박막 두께, 접착력, 접촉각 및 표면에너지, 항변실험 등 일련의 분석을 통해 코팅 특성을 비교한 결과, 아크릴계 수지를 행정박물에 사용해도 무방하나 기존에 사용하던 Wax B를 Dip-coating 한 후 가열처리하여 강화처리하는 것이 가장 우수한 강화효과를 얻을 수 있음을 확인하였다.

**중심어:** 행정박물, 동합금, 강화처리제, Wax, 아크릴계 수지

**ABSTRACT** The archival objects are tangible evidence related to the public service. They are unique and offer information representing the specific events, time or person. The archival objects as modern cultural heritage do not have the guideline to classify, manage and conserve them. Especially, it is difficult to apply general conservation process for burial artifacts, because there are few study example of conservation for metal archival objects and they have complex administrative value. We tried to find suitable material and application method for consolidation of copper alloy archival object. We choose three kinds of wax and acrylic resin for burial artifacts and had done comparative analysis of their characterizations following kinds and coating methods. As a result of evaluation by several surface analysis such as optical microscope, measuring film thickness, adhesive strength, contact angle and yellowing test, acrylic resin can use to archival objects of copper alloy, effectively but the method of heating after dip-coating with Wax B used before can get best effect of consolidation.

**Key Word:** Archival objects, Copper alloy, Consolidant, Wax, Acrylic resin

## 1. 서론

행정박물이란 공공업무의 활동을 반영하는 유형적 증거물로서 역사적·상징적·문화적·예술적 가치를 지니는 영구기록물이다. 즉 공공기관의 업무수행과 관련하여 생산되거나 활용된 기록물<sup>1</sup>로 기관의 직인과 같은 관인류, 대통령 업무수행의 결과물·행사 및 기관기념물·우표·훈장·현판 등의 상징, 대통령 등의 주요 공직자가 업무수행에 사용한 집기류, 기록물 등 모든 시청각 기록물이 이에 해당된다. 여기에는 직접적으로 업무와 연관되는 관인, 현판 외에도 공직자의 업무수행 중에 생산된 미술품·공예품과 같은 예술작품 역시 포함된다.

행정박물은 공공업무에 사용된 기록물의 특성상 대부분 독특하고 유일하며, 특정 사건, 시간, 또는 인물을 표현하는 정보적인 가치를 지니고 있다. 현재 우리나라에서 행정박물은 특수 기록물의 하나로 국가기록 관리대상에 해당되며 업무수행의 행정적인 가치 뿐 아니라, 해당 분야의 역사를 또 다른 관점에서 입증해주는 사료이기도 하다. 그렇기 때문에 일반적 형태의 기록물에 비해 시각적·상징적 효과가 크며, 후대 사람들이 행정박물이 생산된 기관 혹은 사회·문화적 환경을 객관적으로 판단하고 유추할 수 있도록 한다.

최근 근대화유산에 대한 관심이 증가하고 있으며 그 가치를 평가하기 위한 많은 작업이 이루어지고 있다. 사라질 위기에 처한 근대화유산을 보호하기 위해 2001년 등록문화재 제도를 도입하였으며 현재에는 건조물, 시설물 뿐만 아니라 역사유적, 생활문화자산, 동산문화재 등으로 그 범위를 확대하고 있다. 이에 행정박물은 아직 그 수요량이 많지 않지만 향후에는 역사 및 문화의 해석을 위한 자료로써 근대화유산으로써의 가치를 지닐 수 있을 것이라 예상되며 앞으로는 역사적·문화적 유용성과 현물적 가치를 다양하게 지니고 있는 행정박물의 등록이 늘어날 것으로 예상된다<sup>2</sup>.

그러나 높아지는 관심과 중요성에 비해 현재 우리나라에서는 행정박물에 대한 법규적 정의만 간단히 제시하고 있을 뿐이며, 행정박물의 재질별 특성에 알맞은 관리·보존을 위한 분류의 표준화와 기술에 대한 지침은 제도적으로 마련되지 않은 상황이다. 또한 행정박물에 대한 관련 기관들의 통계 기초가 되어 있지 않으며, 일반 문서 자료의 수집량이나 특수매체인 시청각 기록물의 수집량을 근거로 비교해 볼 때 소장된 행정박물은 다른 형태의 기록물에 비

해 수집과 관리 면에서 지극히 소홀히 처리되고 있으므로 이러한 행정박물의 특성에 알맞은 보존 방법 및 기술개발이 필요하다<sup>3</sup>.

행정박물 중 금속제의 경우 다양한 부식인자로 인해 표면의 흑화현상 또는 박락, 청동병과 같은 반점 등이 발생하게 되며 이러한 상태의 행정박물을 방치하게 되면 손상되고 원형을 잃게 되어 전시나 보관에 어려움을 겪게 된다. 발굴유물 중 금속제 유물의 경우 많은 보존처리 사례 및 연구를 통해 보존처리 과정(오염물 제거-안정화처리-강화처리)의 일반화가 어느 정도 이루어진 상태이다. 그러나 행정박물의 경우 국내에서는 보존처리 및 연구 사례가 발표된 바가 없으며 다양한 재질과 복합적인 행정적 가치를 지니고 있어 보존처리 과정을 일반화하기에는 다소 어려운 실정이다.

본 연구에서는 금속제 행정박물 중 동합금 재질의 행정박물의 보존처리에 대해 논하고자 한다. 현재 동합금 행정박물의 표면강화처리에 사용하는 약품은 Wax계열의 수지로, 함침하거나 도포한 후 용으로 문질러 코팅하는 방법을 사용하고 있다. 그러나 이 역시 보존처리자에 따라 다르게 적용되고 있어 표면강화처리제의 선정 및 사용기준이 마련되지 않고 있다. 따라서 본 연구에서는 발굴 청동유물의 강화처리에 많이 사용하는 아크릴계 수지와 현재 사용하고 있는 Wax의 코팅 특성을 다양한 표면분석방법을 통해 비교하여 이후 동합금 행정박물에 가장 적합한 강화처리제를 제시하여 보다 표준화된 행정박물 보존처리 매뉴얼 작성에 필요한 기초자료를 제공하고자 한다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 실험재료

동합금 행정박물의 표면강화처리에 주로 사용되는 Wax 3종과 발굴 청동유물에 쓰이는 아크릴계 수지 1종을 선택하였으며 그 특징은 다음에 서술하였다.

#### 2.1.1. Wax B<sup>4</sup>

주로 마루바닥, 목가구, 금속, 가죽 등의 코팅과 광택제로 사용되고 있는 합성 Wax이다. 반죽형태인 이 Wax는 얇게 펴지기 쉬워 광택이 잘 나지만 코팅효과 및 부식인자의 차단을 위해서는 수회에 걸쳐 코팅처리를 해주어야 한다. 또한 방수·방식 효과가 우수하고 가열용융법 방식의 사용으로

Wax를 처리 대상에 침투시켜 강화 효과를 얻는다. 접착력이 좋으며 먼지나 이물질이 잘 묻지 않는 편으로 테라핀유 등으로 제거가 가능하다는 가역성을 가지고 있다.

### 2.1.2. Wax R<sup>5</sup>

천연 Wax에 비해 정교한 결정구조를 가지고 있으며 방수성이 아주 뛰어나며 대기오염에 노출되어 있는 동상, 금속조형물 등의 부식방지를 위해 사용되고 있다. 산성을 띠는 Bee's Wax, Carunaba Wax 등 천연 Wax와는 달리 이 Wax는 중성이므로 민감한 소재인 종이, 사진 등의 코팅제로도 사용된다. 금속유물 및 조형물, 대리석, 목가구 등의 코팅제로 사용되며 얼룩방지 및 부식방지에 큰 효과를 나타낸다. 액체비누를 희석한 따뜻한 물이나 White sprit으로 제거되는 가역성을 가지고 있으며 다른 Wax에 비해 비용이 저렴하고 상온에 밀봉 보관 시 장기간 사용이 가능하다.

### 2.1.3. Wax S<sup>6</sup>

인도와 태국의 Kusmi, Rain-Tree등에서 생활하는 Lac이라는 곤충의 체액과 분비물을 추출한 것이다. 담황색 또는 황갈색이며, 얇은 판, 입자, 가루 등 여러 형태로 생산된다. 초기에는 인도에서 사용되었으나 영국을 통해 유럽에 전파된 이후 18세기 유럽황실기구와 바이올린, 기타를 비롯한 악기의 대표적인 마감기법인 프렌치 팔러싱(French Polishing)의 재료로 각광을 받기 시작하였다. 알콜과 알칼리 물질에는 용해되나 탄화수소(석유류)계 물질에는 전혀 녹지 않으며 아세톤, 에테르 등에는 일부 녹는다. 접착력이 우수하여 목재, 금속, 플라스틱, 종이 등의 코팅제 및 접착제로 활용되고 있다.

### 2.1.4. Resin P

Rohm&Hass Co.에서 개발한 상품으로 poly methyl acrylate와 poly ethyl methacrylate(MA/EMA)의 공중합체 물질(copolymer)이다<sup>7</sup>. 이 Resin은 고품으로 되어있으며, 기존의 methacrylate가 자외선에 취약하다는 단점을 보완하기 위하여 사용하기 시작하였다. 비교적 자극이 적은 코팅제로 다양한 용제에 용해가 가능하고 가역성이 뛰어나 유기질 경화용 또는 철, 동 화합물 등 금속유물의 강화 및 코팅제로 문화재 보존처리에 가장 널리 사용되고 있다. 다양한 사용방법에 따라 선명한 상태의 코팅 또는 착색된 상태의 코팅으로 사용할 수 있으며 비닐, 셀룰로오즈, 염소화 처리된 고무, 규소 등과 상호 교환이 가능하다<sup>8</sup>.

## 2.2. 시편 제작

동합금 행정박물의 주 재료에 해당하는 순동판을 준비하여 3.5×6cm의 일정한 크기로 제작하였다. 상부에는 용액에 침적시키고 꺼내기 위한 구멍을 뚫었다. 각 강화처리제들은 순동판을 침적한 후 꺼낼 때 충분히 순동판을 코팅할 수 있는 점도가 필요하므로 각 강화처리제에 적절한 용제를 선별하기 위한 예비실험을 실시하였다. 예비실험에 사용한 용제는 Xylene, Naphtha, Ethanol, Acetone 4종이며, 각 강화처리제를 용제에 용해하여 가장 잘 용해되는 용제를 선택하고 각각 10wt%, 20wt%의 농도로 용액을 제조하여 본 실험에 이용하였다. 이 중 아크릴계 수지는 선행연구를 통해 Xylene에 용해시킬 경우 코팅효과가 우수하다는 결과를 얻은 바 있으므로<sup>9</sup> 예비실험 없이 Xylene을 용제로 하여 10wt%, 20wt% 용액을 제조하였다.

실험에 사용한 순동판의 한쪽 면은 SiC 연마지 #400으로 연마하였고 반대편, 즉 코팅 후 분석을 하게 될 분석면은 연마지 #220, #400, #800, #1200의 순으로 연마하였다. 일정한 거칠기로 표면처리가 완료된 동판은 표면처리 중에 생성된 표면의 유지를 제거하기 위해 Ethanol에 침적시켜 5분 동안 초음파세척기로 세척하였다. 세척이 끝난 후 얼룩이 생기지 않도록 Blower를 이용하여 빠르게 건조시켰다.

## 2.3. 표면 처리

세척이 완료된 시편은 용액에 침적시켰다가 일정한 속도로 꺼내는 Dip-coating 방식으로 코팅을 실시하였으며 24시간 동안 자연 건조시켜 코팅을 완료하였다. Wax 계열의 시편은 추가로 제작하여 Dip-coating을 실시한 후 60℃의 열풍으로 가열시켰다. 가열되어 용융된 Wax를 부드러운 용을 사용하여 문질러 주는 방식으로 코팅을 완료하였다. 실험에 사용한 표면강화처리제와 용제, 농도 및 코팅방법에 따른 시편은 Table 1에 나타내었다.

## 2.4. 코팅 후 표면관찰

각 표면강화처리제로 코팅한 동판의 표면을 현미경(MZ75, LEICA 社)으로 20배 확대하여 관찰한 후 디지털 카메라(D200, Nikon 社)로 촬영하였다. 그리고 현미경으로 관찰되지 않은, 보다 미세한 표면 관찰을 위해 AFM(XE-150, PSA 社) 측정을 실시했다. 시료 표면에 손상을 주지

**Table 1.** The name of samples.

Consolidating agents	Solvents	Concentrations (wt %)	Coating method	Sample name
Wax B	Xylene	10	Dip-coating	BX-10
		10	Heating after coating	BXH-10
		20	Dip-coating	BX-20
		20	Heating after coating	BXH-20
Wax R	Xylene	10	Dip-coating	RX-10
		10	Heating after coating	RXH-10
		20	Dip-coating	RX-20
		20	Heating after coating	RXH-20
Wax S	Ethanol	10	Dip-coating	SE-10
		10	Heating after coating	SEH-10
		20	Dip-coating	SE-20
		20	Heating after coating	SEH-20
Resin P	Xylene	10	Dip-coating	PX-10
		20	Dip-coating	PX-20

않는 비접촉식모드(Non-contact mode)로 실온에서 측정을 실시하였고 측정 범위는 256×256(px)이다.

## 2.5. 코팅 박막의 두께와 접착력 측정

박막의 광학적 두께 측정 방법은 박막 표면에서의 반사광과 하부 계면으로부터의 반사광들에 의한 간섭현상 또는 광의 위상차를 이용하는 것이다. 따라서 이 방법을 이용하면 박막의 두께 및 조도는 물론 광학적 상수도 측정할 수 있다<sup>10</sup>. 코팅 박막의 분광 특성을 통한 반사량에 근거하여 비접촉식 박막두께 측정 장비인 광학박막두께측정기(ST5000, K-MAC 社)를 이용하여 박막의 두께를 측정하였다.

강화처리제와 처리대상 표면과의 친화력은 접착력으로 표현될 수 있으며, 접착력을 알아보기 위해 Scratch Test를 실시하였다. Nano Scratch Tester(CSM Instrument 社)를 이용하였으며, 3.00mm의 범위에서 Diamond Indenter를 사용하여 측정하였다. 측정 압력은 0.5mN에서 15mN까지 증가시켰으며 시작 지점의 압력은 0.1mN이다. 코팅 박막에 대한 마찰계수의 변화에 의해 발생하는 임계하중(critical load- $L_C$ )의 스크래치 패턴은 3단계로  $L_{C1}$ 은 코팅 박막이 압력에 의해 변형되기 시작한 시점(buckling crack),  $L_{C2}$ 는 코팅 박막이 벗겨지기 시작한 시점이며(delamination),  $L_{C3}$ 은 코팅 박막이 완전히 벗겨진 시점이다(total delamination)<sup>11,12,13</sup>. 본 연구에서는 압력에 의해 변형이 시작되는 시점인  $L_{C1}$ 을

기준으로 하였다.

## 2.6. 접촉각 측정 및 표면에너지 산출

코팅된 박막의 표면 특성을 알아보기 위해 접촉각 측정기(DSA100, KRUSS GmbH 社)를 이용하여 접촉각을 측정하였고, 이를 통해 표면에너지를 계산하였다. 접촉각( $\theta$ )은 고체 표면의 젖음성(wettability)을 나타내는 척도이며 대부분 고착된 물방울에 의해 Young의 방정식을 이용하여 측정되며, 낮은 접촉각은 높은 젖음성(친수성, hydrophilic), 높은 접촉각은 낮은 젖음성(소수성, hydrophobic)을 나타낸다. 또한 여기에 극성항과 분산항을 알고 있는 두 개의 용액을 사용하는 Owens-Wendt-geometric mean과 Young의 방정식을 이용하여 표면에너지를 계산하였다<sup>14</sup>.

측정된 접촉각( $\theta$ )이 0~90°일 경우 젖음을 형성하고 접촉각( $\theta$ )이 90°보다 크면 액체는 젖음을 형성하지 않는데, 이는 코팅막이 형성되어 측정용액이 표면에 맺히는 현상이 나타나는 것이다. 또한 고체의 표면이 고르지 못하거나 기공이 있을 때에는 평평한 면에서보다 접촉각이 작게 나오게 된다<sup>15</sup>. 두 측정용액의 접촉각을 통해 계산된 표면에너지가 클수록 인력은 증가하고, 표면에너지가 낮아질수록 인력은 감소한다. 즉, 어떤 물질이 표면에너지가 큰 물질에 접촉할 경우 강한 접착력을 나타내게 된다. 또한 표면에너지를 구성하는 코팅 표면의 극성항과 분산항의 기여도는

표면의 성질을 예측할 수 있게 한다.

본 연구에서는 측정용액으로 초순수(distilled water, H<sub>2</sub>O)와 디오도메탄(diiodomethane, CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>)을 사용하였으며 Sessile drop 방식으로 측정용액을 기판에 떨어뜨려 50회 반복 측정 후 평균값을 산출하고 표면에너지를 계산하여 코팅 박막의 성질을 파악하였다.

### 2.7. 황변실험

자외선으로 인한 표면강화처리제의 노화 정도를 알아보기 위해 인위적으로 자외선을 조사하여 색변화를 알아보는 황변실험을 실시했다. 시편을 Ultraviolet Fluorescence Analysis Cabinet(Model CL-150, Spectroline 社)에 넣고 1440시간(60일) 동안 254nm와 356nm의 자외선을 조사하였다. 이를 간격으로 색도를 측정하였으며, 색도는 색도계(Chroma Meter CT-200, Minolta 社)로 3회 연속 측정하여 평균을 내었다. 이를 통해 황변실험 전·후의 색도차를 산출하여 그 변화를 알아보았다. 측정기준은 국제조명위원회(International Commission of Illumination)에서 정한 L\*a\*b\*값을 이용하였다.

## 3. 실험 결과

### 3.1. 표면관찰

Figure 1은 각 강화처리제로 코팅한 동판을 실체현미경으로 관찰한 결과이다. 아크릴계수지로 코팅한 표면은 매우 깨끗한 편이다. 그러나 Wax계열은 균일하지 못한 코팅막이 형성된 것을 발견할 수 있다. 이것은 용제에 용해된 Wax가 시편의 표면에 고르게 퍼지지 못하고 응집되어 나타나는 현상이다. 응집된 Wax는 BX, RX 시편의 경우 20%에서 더욱 크게 형성되었다. 그러나 열풍을 가하게 되면 응집된 Wax가 열에 녹아 고르게 퍼지게 되어 균일한 표면을 형성하였으나, SE 시편의 경우 10%에서 응집된 현상이 현저하게 나타났으며 열을 가하여도 응집된 Wax가 표면에 퍼지지 않았다. 이로 보아 Wax 코팅을 고르게 하기 위해서는 가열처리가 필요함을 알 수 있었으나 Wax S의 경우는 큰 변화가 없음을 확인할 수 있었다.

실체현미경을 통해 농도와 표면의 고른 정도의 상관성

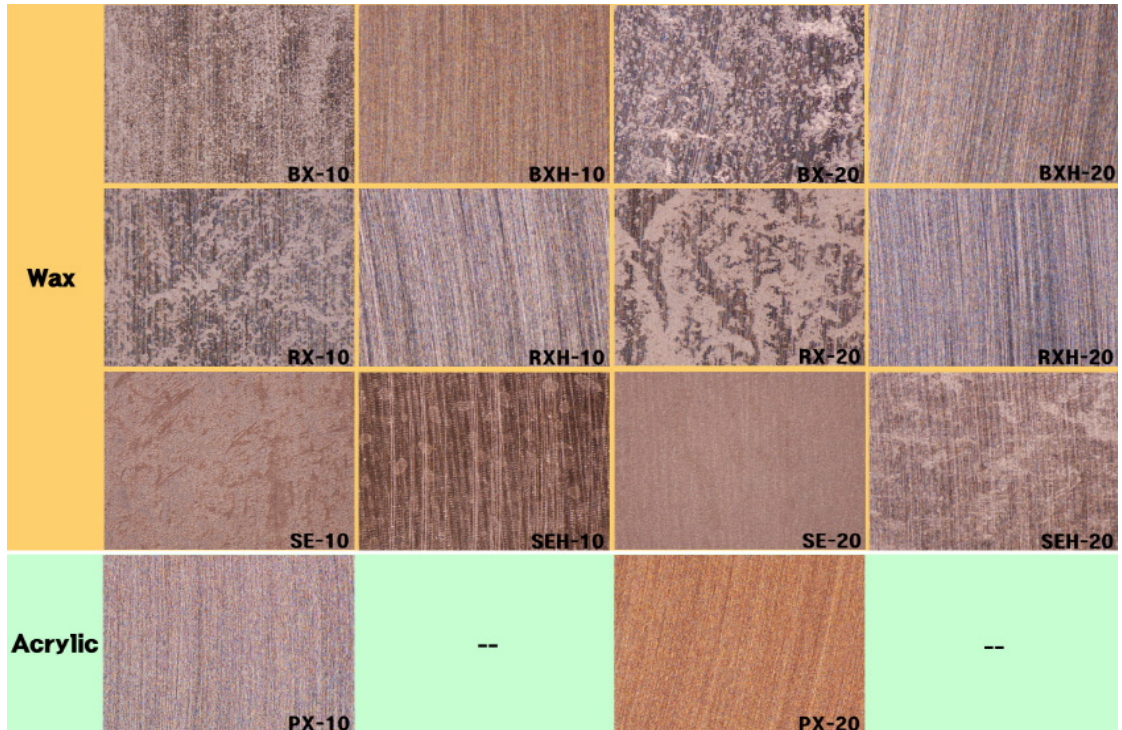


Figure 1. Optical microscope images of coated samples (×20).

은 없는 것으로 확인되어 20% 농도의 용액으로 코팅한 시편을 대상으로 하여 AFM으로 정밀 관찰하였다(Figure 2). BXH-20, RXH-20, SEH-20의 경우 Dip-coating 후 60°C 열풍으로 가열하고 부드러운 용으로 문지른 상태이다. 표면에 나타난 굴곡은 동판 연마 시 생성된 것으로 굴곡이 적고, 고른 색상이 나타난 것일수록 표면 코팅이 고르다고 볼 수 있다. AFM 관찰 결과 육안 및 실체현미경으로 관찰하였을 때 나타나지 않은 미세한 굴곡을 발견할 수 있었다. 가열처리를 실시하지 않은 Resin P의 시편 PX-20은 색상차가 거의 나타나지 않아 매우 고르게 코팅막이 형성된 것을 알 수 있다. Wax B와 Wax R의 관찰 결과 응집된 Wax의 백색 부분이 가열처리 후에는 보다 고르게 퍼진 것을 확인하였다. 반면 Wax S의 SE-20은 다소 불균일한 코팅막이 형성되었으나 가열처리 후엔 오히려 백색의 응집된 Wax가 두드러지게 나타난다.

### 3.2. 코팅 박막의 두께와 접착력

실체현미경 관찰 결과 비교적 고른 표면으로 나타난 시편을 대상으로 하여 코팅 박막의 두께와 접착력을 측정하였다(Figure 3). Dip-coating 방식으로 코팅할 경우 박막의 두께는 대체로 용액의 농도, 점도, Pulling-up speed, 용제의 증발속도 등에 의해 결정된다. 여기서 Pulling-up speed는 동일하므로 두께에 영향을 주는 변수는 농도와 증발속도이다. 증발속도는 증발율(evaporation rate)로 표시하며, 25°C에서 초산부틸아세테이트(n-BUAC)를 100으로 놓고 같은

양의 다른 용제가 증발하는 속도를 상대적으로 나타내는데 이 기준에 따르면 Ethanol은 1미만, Xylene은 75로 Ethanol이 Xylene보다 빠르게 증발한다<sup>16</sup>.

가열처리를 하지 않고 Dip-Coating만을 실시한 SE-10, SE-20, PX-10, PX-20은 강화처리제의 농도가 높을수록 박막의 두께가 두껍게 나타났다. 10%용액을 기준으로 하였을 때, Wax S의 경우 약 1.00 $\mu\text{m}$ 의 두께로 코팅되었으며 Resin P는 이보다 두꺼운 1.28 $\mu\text{m}$ 이다. 20%용액의 경우 Wax S는 10% 코팅과 두께차이가 없는 반면 Resin P는 1.79 $\mu\text{m}$ 로 큰 차이를 나타냈다. 이는 용제로 사용된 Ethanol과 Xylene의 증발속도에 기인한 것으로 보인다. 접착력 역시 박막 두께와 비례하여 농도가 높을수록 강한 접착력을 나타내며 전체적으로 Resin P가 Wax S에 비해 두꺼운 코팅 박막과 강한 접착력을 가지는 것을 확인하였다.

Dip-coating 후 가열처리를 한 Wax B와 Wax R의 두께는 코팅 방식이 다르므로 용제간의 증발속도, Pulling-up speed는 코팅 박막의 두께와 접착력에 영향을 주지 못한다. 측정 결과 Wax B는 농도가 높은 BXH-20의 코팅 박막이, Wax R은 농도가 낮은 RXH-10의 코팅 박막의 두께가 두꺼웠다. 접착력은 농도 및 박막두께와는 상관없이 Wax B는 약 6mN, Wax R은 약 8mN로 측정되어 일정한 값을 유지하였다.

### 3.3. 접촉각 및 표면에너지

접촉각 측정을 통해 코팅 박막의 소수성과 친수성 정도를 판단할 수 있으며, 두 종류의 측정용액인 초순수(distilled

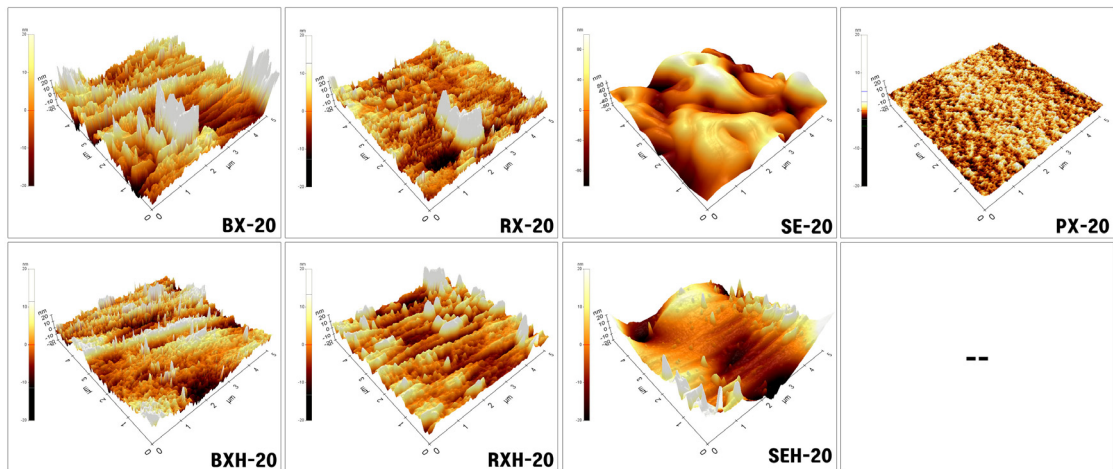


Figure 2. AFM images of coated samples.

water, H<sub>2</sub>O)와 디오도메탄(diiodomethane, CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>)을 사용하여 박막의 극성과 분산성의 기여도를 판별할 수 있다. 측정 결과를 Fig. 4에 도시하였다. 초순수의 접촉각은 박막의 소수성 정도를 지시하는데, 대체로 0~90°의 접촉각이 나타나면 젖음을 형성하는 것으로 접촉각이 클수록 소수성이며 박막의 결합이 적음을 의미한다. 또한 두 종류의 측정용액의 접촉각을 통해 계산된 표면에너지는 박막의 인력을 나타내는데, 표면에너지가 클수록 인력은 증가하며 외부 물질의 흡착정도가 빈번함을 의미한다. 표면에너지는 분산항과 극성항의 합으로 나타내며 분산항 값이 클수록 강화처리제가 시편의 표면에 넓게 분포함을 의미한다<sup>17</sup>.

측정 결과는 코팅 방식에 따라 크게 두 그룹으로 나눌 수 있었다. Dip-coating 방식으로 코팅한 Wax S와 Resin P는 모두 90°미만의 접촉각을 나타내며, 표면에너지 중 분산항이 차지하는 비율이 77%미만으로 나타났다. 반면 가열 처리를 실시한 Wax B와 Wax R은 접촉각이 100°이상이며 분산항이 차지하는 비율(Dispersibility)은 98%이상이다. 이러한 결과는 가열처리를 한 Wax B와 Wax R의 코팅 박막이 소수성이 크고 박막의 결합이 적으며, 표면에 강화처리제가 넓게 도포되었다는 것을 알려준다. 특히 Wax S의 경우 표면에너지가 140mN/m 이상으로 매우 크게 나타나는데 강화처리 후 표면이 오염될 경우 오염물의 제거가 용이하지 않을 것으로 예상할 수 있다.

3.4. 황변실험

각각의 강화처리제로 코팅한 시편에 1440시간(60일) 동안 자외선을 조사하여 황변실험을 실시하였다. 이를 간격으로 색도 L\*a\*b\*값을 측정하였으며 그 변화 양상을 Fig. 5

에 나타내었다. 밝기를 지시하는 L값은 모든 시편에서 (-) 방향으로 이동하여 어두워진 양상을 보이며 특히 RXH-20에서 두드러진다. 적녹변화를 나타내는 a값의 변화양상은 시편에 따른 경향성을 나타내지 않지만 RXH-20을 제외하고는 그 변화량이 매우 미미하다. 황변도를 지시하는 b값은 (-)방향으로의 변화는 전혀 나타나지 않고 오히려 청색도가 증가한 것으로 나타났다. 이를 간격으로 측정한 색도 값은 대체적으로 꾸준한 증가 혹은 감소 양상을 보이지만 Wax S와 Resin P의 시편에서 다소 변동이 심한 색도값이 측정된 경우가 발생했다. 이는 Wax S와 Resin P가 자외선으로 인한 색상 변화에 민감하다는 것을 지시한다.

Table 3은 황변실험 전·후의 색차를 정리한 것이다. 미국 국가 표준국(NBS; National Bureau of Standard Unit)의 기준에 따르면, ΔE\*ab가 0~0.5 미만일 경우는 색차가 미약하며, 0.5~1.5미만은 근소한 정도, 1.5~3.0미만은 눈에 떨 정도, 3.0~6.0미만은 감지할 정도, 6.0~12.0미만은 색차가 많은 정도, 그 이상은 매우 많은 색차가 발생한 것으로 규정하고 있다<sup>18</sup>. 이에 따라 시편을 분류하여 보면 Wax B와 Resin P는 눈에 떨 정도의 색차가 발생하였으며, 이와 비교하여 Wax R과 Wax S는 농도에 따라 색차 발생 정도가 다르며 보다 많은 색차가 발생함을 알 수 있다. 따라서 Wax R과 Was S는 자외선으로 인한 노화에는 다소 불안정함을 의미한다.

4. 고찰 및 결론

본 연구는 동합금용 행정박물의 표면강화처리에 사용되는 Wax 3종과 발굴유물의 강화처리에 사용되는 아크릴계 수지의 특성을 각각의 종류 및 적용 방법에 따라 비교하여

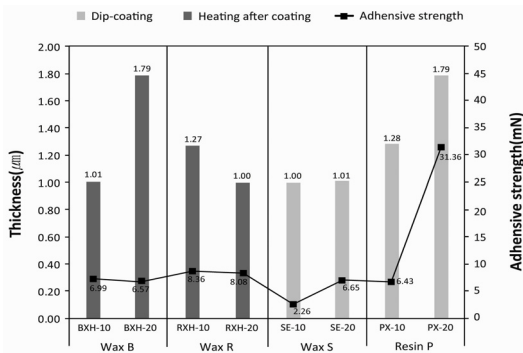


Figure 3. Thickness and adhesive strength of films.

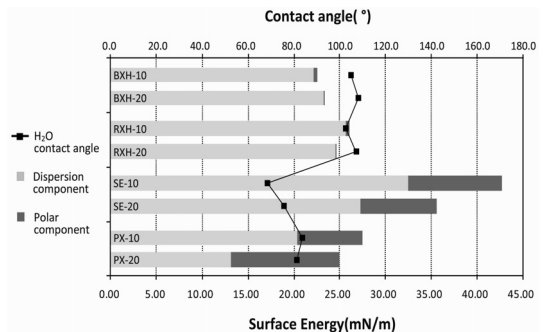
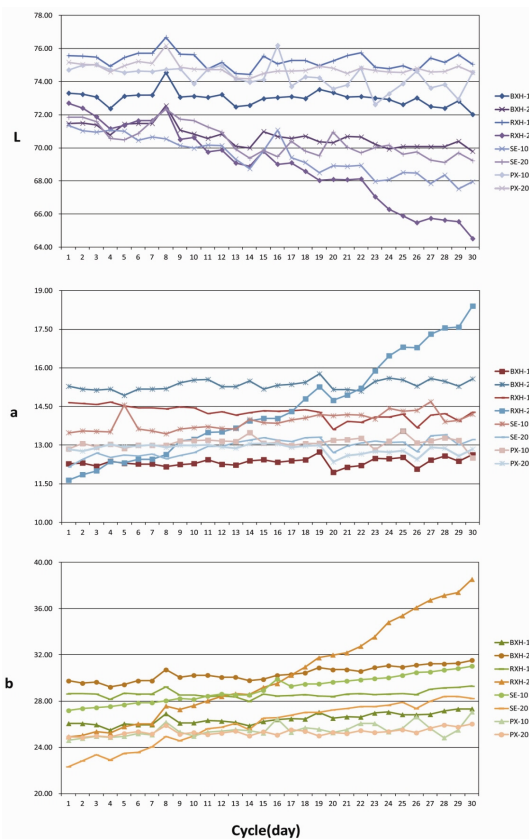


Figure 4. Contact angle and surface energy that is the edition of polar component and dispersion component of films.

**Table 2.** The calculation result of surface energy.

Coating method	Sample	Surface energy	Dispersion component	Polar component	Dispersibility (%)	Polarity (%)
Heating after coating	BXH-10	22.56	22.14	0.42	98.14	1.86
	BXH-20	23.38	23.30	0.08	99.66	0.34
	RXH-10	26.06	25.70	0.36	98.62	1.38
	RXH-20	24.65	24.56	0.08	99.68	0.32
Dip-coating	SE-10	42.78	32.51	10.26	76.02	23.98
	SE-20	35.63	27.28	8.35	76.56	23.44
	PX-10	27.43	20.34	7.09	74.15	25.85
	PX-20	25.01	13.13	11.87	52.54	47.46

**Figure 5.** Chromaticity variation of films for 1440 hours (60 days).

보다 우수한 강화처리 효과를 얻을 수 있는 강화처리제를 선별하고자 한 것이다. Wax B, Wax R, Wax S, Resin P 4종의 표면강화처리제와 그에 맞는 용제를 선정한 후 Dip-coating 방식과 이후 가열처리 하는 방식을 각각 적용하여 코팅하고 일련의 분석을 실시하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 실체현미경을 통해 코팅 직후의 표면을 관찰한 결과,

용해된 Wax는 시편에 고르게 코팅되지 못하고 응집되는 반면, 아크릴계수지인 Resin P는 고르게 코팅된 것을 확인하였다. 응집된 Wax를 다시 가열처리하게 되면 Wax B와 Wax R은 고르게 코팅되나, Wax S는 오히려 응집된 부분이 더욱 두드러졌다. 이를 통해 강화처리 시 Wax B와 Wax R은 가열처리가 필요함을 알 수 있었다.

2. 고르게 코팅된 시편의 미세한 표면을 AFM으로 관찰한 결과, 가열처리를 실시하지 않은 Resin P의 시편 PX-20의 코팅이 가장 균일하게 이루어졌음을 확인하였다. 가열처리를 한 BXH-20과 RXH-20의 표면에는 열에 녹지 못한 Wax의 일부가 확인되었다.

3. 코팅 박막의 두께 및 접착력을 측정한 결과, Dip-coating만을 실시한 Resin P는 농도가 높을수록 박막의 두께와 접착력 측정값이 크게 나타났지만, Wax S는 농도에 따른 두께 차이는 없으며, 접착력은 20%에서 더 크게 나타났다. 가열처리를 실시한 Wax B와 Wax R은 농도에 따라 두께 차이는 있으나 접착력의 차이는 거의 없으며 Wax R의 접착력이 우수한 편이다.

4. 접착각 측정을 통해 가열처리를 실시한 Wax B와 Wax R의 박막이 결함이 적어 소수성이 크게 나타남을 확인하였다. 또한 계산된 표면에너지는 대부분 분산항으로 구성되어 있으며, 가열처리를 실시할 경우에 시편의 표면에 보다 넓고 고르게 코팅되는 것을 확인할 수 있었다. 표면에너지가 가장 크게 나타난 것은 Wax S로 강화처리에 이용할 경우 외부 오염물질에 의해 쉽게 오염될 가능성이 크다.

5. 황변실험 결과, Wax R, Wax S가 비교적 자외선에 의한 색상변화에 불안정함을 확인하였다. 또한 L값의 변화양상을 통해 자외선을 조사하게 되면 모든 강화처리제의 색상이 어두워지게 됨을 확인하였다. 농도와 관계없이 자외선에 가장 안정한 것은 가열처리를 실시한 Wax B이며,



**Table 3.** Chrominance of films.

Coating method	Samples	Value (L*a*b*)	Before experiment	After experiment	Chrominance	ΔE*ab	Estimation by NBS
Heating after coating	BXH-10	L	73.30	72.01	-1.29	1.84	noticeable
		a	12.28	12.63	+0.35		
		b	26.07	27.34	+1.27		
	BXH-20	L	71.46	69.79	-1.67	2.47	noticeable
		a	15.28	15.57	+0.29		
		b	29.75	31.54	+1.79		
	RXH-10	L	75.57	75.05	-0.52	0.93	slight
		a	14.65	14.28	-0.37		
		b	28.63	29.30	+0.67		
	RXH-20	L	72.70	64.52	-8.18	17.27	very much
		a	11.64	18.40	+6.76		
		b	24.92	38.54	+13.62		
Dip-coating	SE-10	L	71.37	67.95	-3.42	5.19	appreciable
		a	13.48	14.20	+0.72		
		b	27.19	31.03	+3.84		
	SE-20	L	71.84	69.22	-2.62	6.55	much
		a	12.16	13.22	+1.06		
		b	22.33	28.24	+5.91		
	PX-10	L	74.71	74.56	-0.15	2.48	noticeable
		a	12.85	12.50	-0.35		
		b	24.61	27.06	+2.45		
	PX-20	L	75.17	74.55	-0.62	1.31	slight
		a	12.85	12.85	0		
		b	24.88	26.03	+1.15		

Resin P의 경우 측정 중에 변동이 심한 색도값이 측정되어 변화에 다소 민감한 것으로 보인다.

따라서 기존에 동합금 행정박물에 사용되고 있던 Wax 3종과 발굴유물에 사용되던 아크릴계 수지인 Resin P의 특성을 비교하면, Wax S는 용제에 용해하여 사용하는 방식이 고른 코팅 표면을 얻기에 적합하나 코팅 두께가 얇고 대상 행정박물과의 접착력이 떨어진다. 또한 코팅 표면의 소수성도 낮은 편이며 표면에너지가 커서 오염물질의 흡착 가능성이 높아 강화처리 이후 보존에는 적합하지 않다.

Wax R의 경우 가열처리를 실시하여 코팅을 하는 것이 좋으며, 대상 행정박물과의 접착력이 가장 우수하고 소수성 또한 적절한 것으로 판단된다. 그러나 자외선에 불안정하여 Wax의 노화 속도가 빨라 강화처리의 효과가 지속되기 어려울 것으로 보인다. 반면 Wax B는 가열처리를 하여 코팅할 경우 Wax 3종 중 가장 우수한 소수성 및 분산성의

코팅특성을 보이며 자외선으로 인한 색상변화에도 가장 안정할 뿐 아니라 접착력 또한 우수한 편이다. 아크릴계 수지 Resin P를 행정박물에 적용할 경우 가열처리가 요구되지 않아 Wax 3종에 비해 빠르고 고르게 강화처리를 할 수 있으며 우수한 접착력을 얻을 수 있다는 장점이 있다. 그러나 가열처리를 한 Wax B와 비교하면 소수성 및 표면에너지의 특성이 우수하지 못하며 자외선의 색상 변화가 많은 편이다. 그러므로 차후 동합금 행정박물의 강화처리에 Resin P를 사용하여도 무방하나 Wax B를 가열처리하여 적용하는 강화처리 방법이 가장 우수한 강화 효과를 얻을 수 있을 것으로 본다. 그러나 본 연구에서는 4종류의 표면강화처리제를 이용하여 실험 및 분석하였으므로 행정박물에 적합한 표면강화처리제와 관련하여 보다 다양한 종류의 수지와 용제에 대한 실험이 진행된다면 지금보다 더 효율적인 표면 강화처리제를 선택할 수 있을 것으로 본다.

## 참고문헌

1. 한국외국어대학교 산학협력단, "행정박물 관리체계 구축 방안", 행정자치부 국가기록원, (2007).
2. 강대일, "행정박물의 근대문화유산적 가치와 보존방향", *보존과학회지*, **26**, p69-76, (2010).
3. 강대일, "행정박물의 보존과 미래가치", *보존기술 공동 학술세미나*, 국가기록원, (2009).
4. 오승준, "대기오염에 의한 금속 코팅제(Wax)의 물성변화 연구-유해성 가스 산성비의 영향", 한서대학교 석사학위논문, (2010).
5. Renaissance Wax, <http://www.samheung.com>
6. Shellac, <http://shellac.cafe24.com>
7. O. Chiantore, M. Lazzari, "Photo-oxidative stability of paraloid acrylic protective polymers". *Polymer*, **42**, p17-27, (2001).
8. Rohm&Hass Company, "*Acryloid<sup>®</sup> Thermoplastic solution Grade & solid grade Acrylic Resins for Solvent-borne Industrial Finishing*", Rohm&Hass. (1992).
9. 조현경, 조남철, "표면분석을 활용한 청동문화재 보존처리용 Paraloid B72의 용제별 특성 연구", *보존과학회지*, **22**, p61-76, (2008).
10. 조재홍, "*파동광학*". 테크미디어, (2003).
11. Guilherme Veloso, Heleno Rocha Alves and José Roberto Tavares Branco, "Effect of Isothermal Treatment of Microstructure and Scratch Test Behavior of Plasma Sprayed Zirconia Coatings", *Material Research*, **7**, p195-202, (2004).
12. M. Barletta, A. Gisario, G. Rubino, L. Lusvarghi, "Influence of scratch load and speed in scratch tests of bilayer powder coatings", *Progress in Organic Coatings*, Available online 5, (2008).
13. Frank Butz, Hideki Aita, Kazuo Takeuchi, Takahiro Ogawa, "Enhanced mineralized tissue adhesion to titanium over polystyrene assessed by the nano-scratch test", *Journal of Biomedical Materials, Research Part*, **74A**, p164-170, (2005).
14. 김영호, "접촉각 측정 및 표면에너지", *공업화학전망*, **8**, 3, (2005).
15. 허윤현, *금속유물 보존처리에 사용되는 아크릴 수지의 용제 연구*, 용인대학교 석사학위논문, (2003).
16. SK Energy, "*물질안전보건자료*", (2008).
17. 박진구, 차남구, 신형재, 박장호, "접촉각 측정을 통한 불화 유기박막의 특성 평가", *한국마이크로전자 및 패키징학회지*, **6**, p39-49, (1999).
18. 김신희, "*에폭시수지의 자외선 노화 거동에 관한 연구*", 한서대학교 석사학위논문, (2005).