

에틸알코올 용매를 이용한 주조철제유물의 탈염 실험 연구

이혜연¹ | 조주혜*

국립나주문화재연구소, *국립문화재연구소 복원기술연구소

Experimental Study of Desalting Methods Using Ethyl Alcohol for Archaeological Cast Iron Objects

Hye Youn Lee¹ | Ju Hye Cho*

Naju National Research Institute of Cultural Heritage, Naju, 520-230, Korea

*National Research Institute of Cultural Heritage, Daejeon, 305-380, Korea

¹Corresponding Author: wisdomlake@korea.kr, +82-10-3277-9802

초록 주조철제유물은 발굴 후 보존환경이 맞지 않은 경우 부식이 급속하게 진행되며 특히 블록형 파손이 발생하고 최종에는 분말화 된다. 따라서 부식 요인, 즉 Cl^- 이온을 제거하는 탈염처리가 중요하다. 그러나 주조철제유물은 탈염 과정 중 형태가 파손되는 경우가 빈번히 발생하여 탈염 과정을 생략하거나 탈수 등의 안정화처리로 그치는 경우가 많다. 기존의 탈염 방법은 주로 물을 이용한 알칼리 수용액 방법이다. 그러나 물의 수산화이온은 부식을 촉진시키고 높은 표면 장력으로 내부 균열을 확대시켜 주조철제유물의 탈염 과정 중 파손 원인으로 판단된다. 따라서 본 연구에서는 표면 장력이 낮은 에틸알코올을 이용하여 탈염을 실시하고 그 탈염 효과를 알아보았다. 실험 결과 에틸알코올 탈염방법은 상온의 알칼리 수용액 방법과 유사하거나 더 높은 Cl^- 이온 용출 효과를 보여주었다. 또한 에틸알코올 방법은 수용액 방법보다 유물의 파손이 적고 Fe의 용출이 거의 없어 탈염의 안전성 측면에서 우수함을 확인하였다. 본 실험은 현장 적용 가능한 유기 용매 탈염 방법을 검토한 것으로 추가 연구를 통하여 주조철제유물의 안전하고 효율적인 안정화 방안을 마련하고자 한다.

중심어: 주조철제유물, 안정화 처리, 탈염, 에틸알코올, 유기 용매, Cl^- 이온

ABSTRACT Excavated archaeological cast iron objects in improper storage are quickly corroded and disintegrated into block and powder finally. Hence desalination treatment which is a way of removing internal corrosive factors, especially chloride ion, is an important process. But desalination is often omitted or objects are dehydrated by alcohol because the destruction of objects could occur during desalting. Although current desalting methods mostly use an aqueous alkali solution, OH^- ions of water could accelerate corrosion and broaden internal cracks cause of high surface tension. Therefore this study experimented desalting using ethyl alcohol, which is low surface tension, to investigate an effect of desalination. As a result, desalting using ethyl alcohol showed the similar or more effective results of desalting using water. In addition, as aspects of desalting safety, ethyl alcohol desalting method was smaller destruction of objects and extraction of Fe from the objects than the aqueous alkali solution. However, this study explored the possibility of desalting methods using organic solvent in fieldwork, so the results would provide basic date for making the safe and effective desalting method for archaeological cast iron objects through further experiments.

Key Words: cast iron object, desalination, desalting methods, organic solvent, ethyl alcohol, chloride ions

1. 서 론

토양에서 발굴한 주조철제유물은 부식이 진행되면 부식물이 층의 형태로 떨어져 나가거나 블록 형태로 파손되어 심각한 경우 분말이 된다(Moon *et al.*, 1997; Scott and Eggert, 2009; Cronyn, 2005). 따라서 주조철제유물은 부식의 진행을 억제해 주는 안정화 처리, 즉 탈염이 중요하다(North and Pearson, 1978; Turgoose, 1982; North, 1987). 탈염이란 부식의 주요 원인인 Cl^- 이온을 제거하는 처리를 말한다. 현재 가장 많이 사용되고 있는 탈염 방법은 알칼리 수용액에 철제유물을 침적시켜 Cl^- 이온을 제거해 주는 방법이다. 그러나 주조철제유물은 탈염 과정에서 형태가 파손되는 경우가 빈번히 발생하고 있다(Scott and Seeley, 1986). 이는 탈염 용액의 물이 주조철제유물의 내부로 침투하여 부식을 더욱 촉진하거나 표면 장력이 큰 물 분자가 내부 균열에 스며들어 균열을 확대하는 것으로 보인다. 그러나 이에 대한 정확한 원인이나 대처 방안에 관한 연구는 거의 없다. 따라서 많은 보존과학자들은 주조철제유물의 탈염을 생략하거나 단순히 알코올로 탈수하는 방법으로 안정화 처리를 수행하고 있다. 그러나 탈염 처리를 하지 않은 철제유물은 내부의 Cl^- 이온으로 재부식이 발생하여 형태가 훼손되는 경우가 발생하게 된다(Moon, 1997; Lee *et al.*, 2012).

알칼리 수용액을 사용하지 않은 탈염 연구는 국외에서 1980년 ~ 1990대에 주로 진행되었다. 그 방법으로는 LiOH법(in alcohol) 및 전기화학방법 등이 있었으나 그 효과가 미비하여 현재는 거의 사용하고 있지 않다(Scott, 2009). 특히 물을 사용하는 탈염 방법은 물의 높은 표면 장력으로 염화 이온이 존재하고 있다고 추정되는 금속과 부식층의 경계면까지 침투하기 어렵다. 따라서 내부 Cl^- 이온이 충분히 용출되지 못하여 재부식이 발생하는 문제점이 제기되고 있다(Neff *et al.*, 2005). 물보다 표면장력이 낮은 유기용매는 미세한 균열을 통하여 내부 경계면까지 침투가 가능하며 부식을 촉진하는 수산화이온(OH^-)이 없어 유물에 안전할 것으로 판단되었다. 유기 용매를 사용하는 탈염 연구는 국외에서 일부 진행하고 있으나 그 효과에 대해 충분히 입증하지 못하고 있다(Kuhn *et al.*, 2011). 따라서 본 연구는 주조철제유물에 대하여 유기용매 중 에틸알코올을 이용하여 탈염 실험을 실시하고 기존의 알칼리 수용액 방법과 그 결과를 비교해 보았다. 이 연구에 앞서 본 연구진은 유물의 손상 정도에 맞는 탈염 처리 기준을 마련하기 위하여 주조철제유물의 손상 평가 방법에 대한 연구를 진행하였다(Lee *et al.*, 2013). 본 연구는 선행 연구를 참고하여 진행하였으며 유물을 대상으로 하기 때문에 X-ray, CT(Computer Tomography), 적외선열화상 촬영, 균열을 및 비중 측정 등의 비파괴 평가 방법을 적용하였다.

Table 1. Sample list of desalination experiments.

No.	Sample name	Date	Quantity	Type
1	A1	AD 12-13th	13	excavated
2	A2	AD 9-10th	7	excavated
3	A3	AD 4-5th	1	excavated
5	M	1970s	7	outdoor
Total			28	

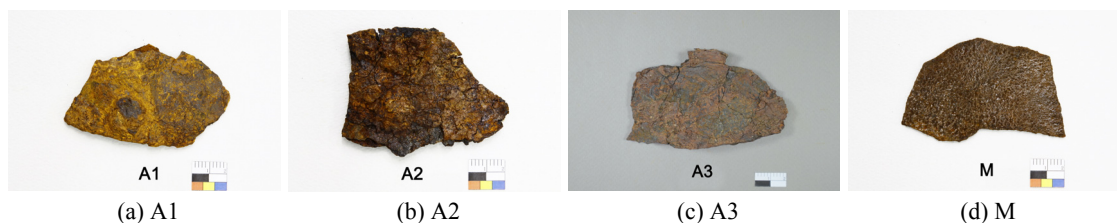


Figure 1. Representative samples of A1, A2, A3, and M for this experiment.

Table 2. Experimental details of desalination methods.

No.	Abbreviation	Solvent	Solution	Concentration	Temperature	pH
1	SW-H	S.S.C.*	distilled water	0.1M	60℃	9
2	SW-R	S.S.C.	distilled water	0.1M	25℃	9
3	NW-H	NaOH	distilled water	0.1M	60℃	12~13
4	NW-R	NaOH	distilled water	0.1M	25℃	12~13
5	NA	NaOH	ethyl alcohol	0.1M	25℃	9
6	TA	TMAH**	ethyl alcohol	0.1M	25℃	9
7	AI	-	ethyl alcohol	-	25℃	-

*S.S.C. : Sodium Sesquicarbonate($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3$)

**TMAH : Tetramethylammonium Hydroxide solution($\text{C}_4\text{H}_{13}\text{NO}$)

2. 연구방법

2.1. 시료 선정

탈염실험에 사용된 시료는 AD 4~13세기 유적에서 발굴된 주조철제유물과 1970년대에 제조되어 야외에서 부식된 철솔편이다. 발굴 주조철제유물은 출토위치에 따라 그룹을 분류하였다. 발굴(Archaeological) 유물편은 A1, A2, A3과 현대(Modern) 철솔편 M으로 명명하였다(Table 1, Figure 1). 선정된 시료는 스칼펠 및 샌드 블라스터로 흙 등의 표면 이물질질을 제거하고 무게 측정 및 사진촬영 등 예비 조사를 하였다.

2.2. 실험 방법

탈염 실험은 증류수(1차)와 에틸알코올(순도 95%)로 나누어 진행하였다. 알칼리 용제는 Sodium Sesquicarbonate ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3$, 이하 S.S.C.), NaOH (assay: $\geq 98\%$), Tetramethylammonium Hydroxide($\text{C}_4\text{H}_{13}\text{NO}$, 이하 TMAH)를 사용하였다. TMAH는 알코올, 메탄올 등에 용해도가 높으며 국외 연구에서 탈염 효과가 확인되어 본 연구에 용제로 선정하였다(Kuhn *et al.*, 2011). 실험에 사용한 TMAH는 $1.0\text{M} \pm 0.02\text{M}$ (in H_2O)이며 $\text{Cl}^- \leq 0.03\%$, $\text{K} \leq 2\text{ppm}$, $\text{Na} \leq 2\text{ppm}$ 의 성분을 함유하고 있다. 탈염 용액은 0.1M S.S.C.(in distilled water), 0.1M NaOH(in distilled water), 0.1M NaOH(in ethyl alcohol), 0.1M TMAH(in ethyl alcohol)이다. 탈염 온도는 알칼리 수용액의 경우 상온(약 25°C)와 고온(60°C)으로 실험하였으며 에틸알코올의 경우는 상온에서만 진행하였다. 탈염 용액의 양은 시료 무게의 10배이며 탈염 용액은 1차부터 3차까지는 매일 교

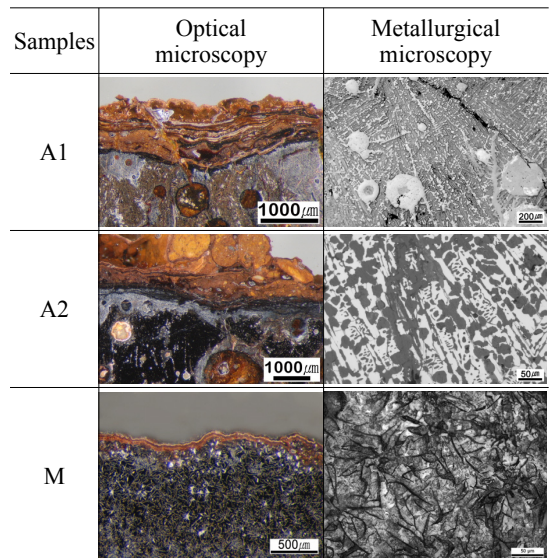


Figure 2. Cross-sections of A1, A2, and M by microscopy.

체하였고 4차부터 17차까지는 3일 간격으로 교체하였다. 단, 시료가 파손된 경우는 탈염을 중단하였다. 에틸알코올로 탈염한 경우 종료 후 0.1M S.S.C. 수용액으로 3일 간격으로 1차~3차 재탈염하였다. 탈염 용액 및 방법은 Table 2에 정리하였다.

2.3. 분석 방법

실험 전 주조철제유물의 부식층 및 금속조직을 조사하기 위하여 단면을 채취하여 실체현미경(MZ7s, Leica)과 금속현미경(DM2500M, Leica)으로 관찰하였다. 주조철제유물의 부식물은 X-ray diffraction(D8 Focus, Bruker, 이하 XRD)로 성분을 확인하였다.

탈염 용액은 용액 교체할 때 샘플을 채취하여 Ion Chromatography(ICS-3000, Dionex, 이하 IC)로 Cl⁻ 이온을 분석하였다. 탈염 결과는 탈염 전 측정된 탈염용액의 Cl⁻ 이온 농도를 차감하여 제시하였다. 탈염 후 용액의 화학 성분은 ICP-AES(OPTIMA 8300, Perkin elmer)를 이용하여 분석하였다.

3. 연구결과

3.1. 탈염 실험 전 상태 조사

3.1.1. 현미경 관찰

탈염 실험 전 시료의 단면을 채취하여 부식층의 구조와 금속 조직을 실체현미경 및 금속현미경으로 관찰하였다

(Figure 2). 관찰 결과 발굴 주조철제유물인 A1와 A2는 금속 내부에 기공과 균열이 관찰되었다. 부식층은 바탕 금속 위에 검은 부식층이 형성되어 있으며 그 위로 갈색부식층이 형성되어 있었다. 현대 주조철제품인 M는 표면에만 부식이 진행된 상태이며 단면 관찰에서도 비교적 얇은 갈색 부식층이 확인되었다. 금속 조직은 A1와 A2의 경우 백주철로 확인되었으며 M는 회주철이었다(Schumann and Oettel, 2009).

3.1.2. 부식물 분석

철제 시료의 부식물을 채취하여 XRD로 성분을 확인하였다(Figure 3). 분석 결과 A1는 비교적 안정한 부식화합물인 goethite, magnetite, lepidocrocite 등이 검출되었다. A2는 magneite, goethite, lepidocrocite와 akaganeite가 검

Table 3. Experimental results of specific gravity and crack ratio of A1, A2, and M before desalting('×': no test).

Sample	Specific gravity	Crack ratio(%)	Sample	Specific gravity	Crack ratio(%)	Sample	Specific gravity	Crack ratio(%)
A1-1	2.68	1.02	A2-1	3.33	7.51	M-1	6.62	0.15
A1-2	2.57	0.07	A2-2	3.35	×	M-2	6.53	0.24
A1-3	4.28	2.00	A2-3	3.44	×	M-3	6.55	0.14
A1-5	2.48	1.28	A2-4	3.83	×	M-4	6.89	0.02
A1-6	2.59	1.14	A2-5	3.54	×	M-5	6.83	0.00
A1-7	2.48	3.21	A2-7	2.93	×	M-6	6.65	0.03
A1-8	2.32	1.62	A2-8	3.36	×	M-7	6.85	×
A1-9	2.69	2.52	A2-9	3.90	×	M-8	6.52	×
A1-10	2.64	1.70	A2-10	3.48	×	M-9	6.56	×
A1-11	2.66	1.10	A2-11	2.73	×	M-10	6.65	×
A1-13	4.44	3.74	A2-12	3.41	×	M-11	6.51	×
A1-15	3.27	4.17	A2-13	2.98	×	M-12	6.70	×
A1-16	4.06	3.64	A2-14	3.79	×	M-13	6.78	×
A1-17	4.54	0.65	A2-15	4.91	×	M-14	6.52	×

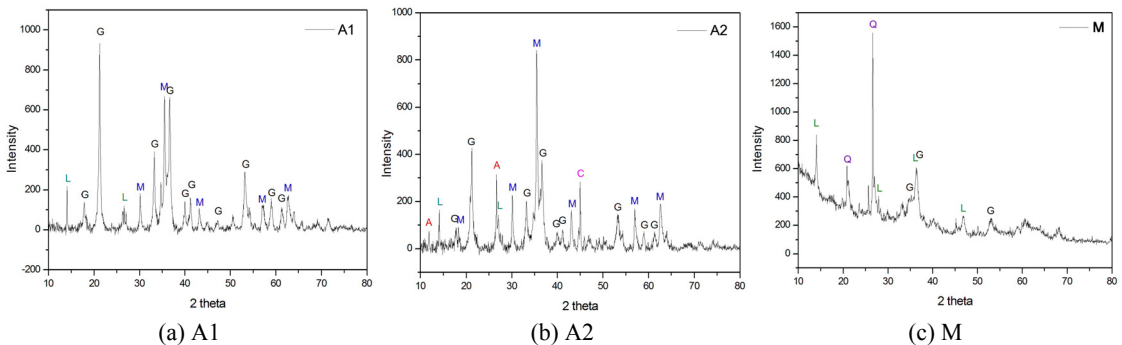


Figure 3. XRD results of corrosion products of A1, A2, and M(G: goethite, M: magneite, A: akaganeite, L: lepidocrocite, C: cementite).

출되었다. Akaganeite의 검출은 활성부식의 증후로 유물 내부에 높은 농도의 Cl^- 이온을 함유하고 있어 계속 부식이 진행되고 있음을 의미한다(Selwyn *et al.*, 1999). M는 lepidocrocite와 goethite가 검출되어 야외에 노출된 철제 유물에서 lepidocrocite가 형성되는 특징을 확인할 수 있었다(Selwyn, 2004).

3.1.3. 균열 및 비중 측정(Lee *et al.*, 2013)

본 연구에 앞서 주조철제유물의 손상도 평가에 관한 연구를 수행하였다. 이 연구에서는 X-ray 촬영 사진을 이용한 균열율과 증류수에 침적시켜 비중 값을 측정하여 주조철제유물의 손상 정도를 정량화하고자 하였다. 본 연구는 주조철제유물의 손상도 평가의 후속 연구로서 동일한 시료를 사용하였으며 연구 결과에 참고하기 위하여 균열율과 비중 결과를 Table 3에 제시하였다.

균열율은 X-ray 영상을 바탕으로 시편의 전체 면적당 균열 면적의 비율을 계산한 값으로 CAD(Computer Aided Design) 시스템을 이용하였다. 측정은 A1 15점, A2 1점, M 6점을 대상으로 하였다. A2의 경우 균열 면적이 비교적 많고 복잡하여 CAD 시스템을 수행하는 시간의 문제로 1점만 측정하였다. 측정 결과 A1는 0.07~4.17%, A2는 7.51%, M는 0~0.24%로 측정되었다. 비중은 시료를 증류수에 침적시켜 건조질량, 포화질량, 수중질량을 측정하여 공식에 의하여 비중 값을 계산하였다.(KS L 1201; KS L 4008). 측정 결과 A1는 2.32~4.54, A2는 2.73~4.91, M는 6.51~6.89이다. 철 밀도는 7.87, 산화철은 5~6, 수산화철계열은 4~5이므로 금속심이 감소할수록 비중이 낮아짐을 알 수 있다(Cornell and Schwertmann, 2003). 본 연구에서는 탈염 실험을 통하여 비중과 균열율에 따른 탈염 안전성도 함께 확인하고자 하였다.

3.2. 탈염 용액의 IC 분석

3.2.1. 탈염 방법에 따른 탈염 효과

발굴 주조철제유물인 A1는 SW-H 방법에서 1차부터 8차까지 Cl^- 이온이 용출되지 않았으며 9차부터 11차까지 약 0.33~0.47ppm으로 소량 검출되어 탈염을 완료하였다. 또한 SW-R 방법에서도 1차에서 0.13ppm이 측정되었고 2차부터 7차까지 Cl^- 이온이 검출되지 않았으나 8차부터 11차까지 0.06~0.39ppm으로 소량 검출되어 탈염을 완료하였다. NW-H 방법은 1차에서 3.19ppm이 검출된 이후 6차까

지 0.16~3.72ppm이 검출되었으나 6차에서 파손되어 탈염을 중단하였다. NW-R 방법은 1차부터 8차까지 0.08~3.20ppm이 검출되었으며 8차에서 0.23ppm으로 소량 검출되어 탈염을 완료하였다. NA 방법은 1차부터 17차까지 각 차수마다 약 2.45~3.73ppm으로 일정하게 용출되었다. TA 방법은 1차부터 9차까지 약 2.58~4.00ppm이 검출되었으나 9차에서 파손되어 탈염을 중단하였다. AI 방법은 2차부터 4차까지 약 3.32~3.61ppm이 검출되었으나 5차부터 8차까지 용출되지 않아 탈염을 중단하였다. 에틸알코올을 사용한 경우는 SW-H 방법으로 재탈염 한 결과 NA와 TA 방법에서는 검출되는 Cl^- 이온이 없었으며 AI 방법에서만 미량 검출되어 수용액을 이용한 방법으로 더 이상 용출되는 Cl^- 이온은 없었다. A1는 모든 시료가 파손되지 않은 탈염 6차까지 Cl^- 이온 총량을 비교하였다. 그 결과 에틸알코올을 사용한 TA 방법이 20.35ppm으로 가장 높았으며 NA 방법이 13.31ppm, NW-H·NW-R·AI 방법이 약 10ppm 내외 값으로 측정되었다. SW-H와 SW-R 방법은 거의 용출되지 않았다(Table 4a, Figure 4a). A1는 고온을 적용한 NW-H 방법에서 가장 이른 차수인 6차에서 파손되었으며 NW-R과 TA 방법에서도 8, 9차에서 파손되었다.

발굴 주조철제유물 A2는 SW-H 방법으로 1차에서 51.57ppm, 2차에서 43.31ppm이 검출되고 파손되었다. SW-R 방법은 1차에서 19.28ppm이 검출되고 2차부터 4차까지 0.77~9.50ppm이 검출되었으나 4차에서 파손되었다. NW-H 방법은 1차에서 99.08ppm, 2차에서 192.65ppm이 검출되고 파손되었다. NW-R 방법은 1차부터 5차까지 10.54~59.89ppm으로 검출되고 5차에서 파손되었다. 에틸알코올을 사용한 NA 방법은 1차부터 17차까지 약 3.96~13.01ppm이 검출되었으며 파손되지 않았다. 그러나 TA 방법은 1차부터 3차까지 약 12.39~15.78ppm이 검출되고 3차에서 파손되었다. AI 방법은 1차부터 8차까지 약 2.82~5.65ppm이 검출되었으며 8차에서 파손되었다. 따라서 A2는 상온 및 고온 알칼리 수용액 방법에서 5차 이내에 파손되었으며 에틸알코올을 이용한 방법에서는 NA 방법을 제외한 TA와 AI 방법에서 파손되었다(Table 4b).

현대 주조철제품인 M는 알칼리 수용액 방법으로 탈염한 결과 3차부터 12차까지 Cl^- 이온농도가 1ppm 미만으로 소량 검출되었다. 알칼리 수용액 방법으로 탈염한 Cl^- 이온 농도 총합계는 SW-H방법이 1.91ppm, SW-R 방법이 1.50ppm, NW-H 방법이 10.62ppm, NW-R 방법이 8.63ppm으로 검출되어 NW-H 방법이 가장 용출량이 많았다. 에틸

Table 4. Experimental desalting results of A1, A2, and M('×': no test, '-': not detected).

Sample name	Desalting cycles	Desalting interval	SW-H	SW-R	NW-H	NW-R	NA	TA	AI
(a) A1	1	1 day	-	0.13	3.19	2.95	3.39	3.76	-
	2	1 day	-	-	1.06	0.77	3.68	4.00	3.32
	3	1 day	-	-	3.72	3.20	3.73	3.82	3.42
	4	3 days	-	-	2.64	2.60	-	3.59	3.61
	5	3 days	-	-	0.25	0.08	2.51	2.60	-
	6	3 days	-	-	0.16	-	-	2.58	-
	7	3 days	-	-	(destroyed)	1.54	2.52	2.62	-
	8	3 days	-	0.05	-	0.23	2.45	2.62	-
	9	3 days	0.39	0.39	-	(finished)	2.64	2.89	(stopped)
	10	3 days	0.47	0.36	-	-	2.65	(destroyed)	-
	11	3 days	0.33	0.06	-	-	2.70	-	-
	12	3 days	(finished)	(finished)	-	-	3.18	-	-
	13	3 days	-	-	-	-	3.08	-	-
	14	3 days	-	-	-	-	3.40	-	-
	15	3 days	-	-	-	-	3.30	-	-
	16	3 days	-	-	-	-	3.34	-	-
	17	3 days	-	-	-	-	3.30	-	-
total of 1~6 cycles			-	0.13	11.03	9.60	13.31	20.35	10.35
total of 1~17 cycles			1.19	0.99	11.03	11.37	45.87	28.48	10.35
re-desalting 1			×	×	×	×	-	-	-
re-desalting 2			×	×	×	×	-	-	0.09
total of re-desalting			-	-	-	-	-	-	0.09
(b) A2	1	1 day	51.57	19.28	99.08	19.08	7.56	12.39	4.72
	2	1 day	43.31	0.77	192.65	29.09	10.73	14.11	5.20
	3	1 day	(destroyed)	11.93	(destroyed)	46.00	13.01	15.78	5.65
	4	3 days	-	9.50	-	59.89	8.28	(destroyed)	3.95
	5	3 days	-	(destroyed)	-	10.54	5.75	-	3.24
	6	3 days	-	-	-	(destroyed)	5.86	-	3.17
	7	3 days	-	-	-	-	4.36	-	2.82
	8	3 days	-	-	-	-	4.91	-	2.93
	9	3 days	-	-	-	-	3.96	-	(destroyed)
	10	3 days	-	-	-	-	5.43	-	-
	11	3 days	-	-	-	-	4.00	-	-
	12	3 days	-	-	-	-	5.58	-	-
	13	3 days	-	-	-	-	10.64	-	-
	14	3 days	-	-	-	-	4.57	-	-
	15	3 days	-	-	-	-	4.26	-	-
	16	3 days	-	-	-	-	4.19	-	-
	17	3 days	-	-	-	-	4.24	-	-
total of 1~17 cycles			94.88	41.48	291.73	164.60	107.34	42.28	31.68
(c) M	1	1 day	0.60	0.43	2.23	1.17	3.48	3.52	3.18
	2	1 day	-	-	3.31	1.59	3.67	3.72	3.50
	3	1 day	0.10	-	3.37	1.68	3.83	3.71	3.44
	4	3 days	0.10	-	0.37	0.67	3.35	3.54	-
	5	3 days	-	-	0.46	1.12	3.08	2.72	-
	6	3 days	-	-	0.34	0.69	2.48	2.45	-
	7	3 days	-	-	-	0.36	-	2.51	-
	8	3 days	-	0.01	0.22	0.48	-	2.62	-
	9	3 days	0.29	0.23	0.15	0.21	2.87	2.75	(stopped)
	10	3 days	-	0.31	-	0.26	-	2.72	-
	11	3 days	0.36	0.24	0.09	0.21	2.73	-	-
	12	3 days	0.46	0.28	0.09	0.19	3.37	3.28	-
	13	3 days	(finished)	(finished)	(finished)	(finished)	3.66	3.27	-
	14	3 days	-	-	-	-	3.27	3.27	-
	15	3 days	-	-	-	-	3.32	3.28	-
	16	3 days	-	-	-	-	3.33	3.20	-
	17	3 days	-	-	-	-	3.32	3.22	-
total of 1~12 cycles			1.91	1.50	10.62	8.63	28.86	33.54	10.12
total of 1~17차 cycles			-	-	-	-	45.76	49.78	10.12
re-desalting 1			×	×	×	×	-	-	-
re-desalting 2			×	×	×	×	-	-	-
re-desalting 3			×	×	×	×	0.40	0.25	0.27
total of re-desalting			-	-	-	-	0.40	0.25	0.27

알코올을 사용한 NA 방법과 TA 방법은 17차까지 약 3ppm 내외로 일정하게 검출되었으며 AI 방법은 3차까지 3.18~3.44ppm이 검출되고 8차까지 Cl⁻ 이온이 검출되지 않아 탈염을 중단하였다. 따라서 M는 수용액보다는 에틸알코올을 사용한 경우 Cl⁻ 이온 용출량이 더 많았다. 에틸알코올로 탈염한 경우 SW-R 방법으로 재탈염 한 결과 1ppm 미만으로 소량 검출되었다. M의 1차부터 12차에 검출된 Cl⁻ 이온 총량을 비교한 결과 TA 방법이 33.54ppm으로 가장 높았으며 NA 방법은 28.86ppm, NW-H·NW-R·AI 방법은 약 8.63~10.62ppm으로 검출되었다. SW-H와 SW-R 방법은 약 1.50~1.91ppm으로 가장 낮았다. M는 모든 탈염 방법에서 파손되지 않았는데 이는 균열율이 작고 비중이 높은 재질이기 때문에 판단된다(Table 4c, Figure 4b).

유물 시료의 탈염 결과는 유물마다 함유한 Cl⁻ 이온 농도 차이가 크기 때문에 탈염 방법에 따른 결과를 절대적으로 비교하기는 어렵다. 그러므로 추가 실험으로 A3 1점을 5등분하여 NW-H, NW-R, NA, TA, AI 방법으로 탈염하여 결과를 비교하여 보았다. 탈염은 1일을 주기로 10차까지 진행하였다. 탈염 결과 1차부터 10차까지 Cl⁻ 이온 총 검출량은 NW-H 방법이 162.53ppm으로 가장 많았으며 TA

방법이 32.61ppm, NW-R 방법이 29.17ppm, NA 방법이 27.65ppm이었다. AI 방법은 1차에서 2.68ppm이 검출되고 그 이후 검출되지 않았다(Table 5, Figure 4c). 이는 A1, A2, M 에 대한 탈염 결과와 일치하지 않았으나 NA와 TA가 NW-R과 유사한 탈염 효과를 가지고 있음을 확인할 수 있었다.

3.2.2. 에틸알코올 용매의 기간에 따른 탈염 효과

에틸알코올을 사용하는 경우 침적 기간에 따른 탈염 효과를 확인하기 위하여 AI 6점을 10일 동안 침적하는 방법(long)과 1일 간격으로 용액을 교체하는 방법(day)으로 실험하였다. NA 방법으로 장기간 침적한 결과 최종 9.65ppm이 검출되었으며 매일 탈염한 경우 10차까지 총 10.20ppm이 검출되어 유사한 결과를 보여주었다. 그러나 장기간 침적한 경우 SW-R 방법으로 재탈염한 결과 11.06ppm이 추가로 검출되어 탈염이 완료되지 못한 것으로 확인된다. TA 방법은 장기간 침적한 경우 10차에서 3.76ppm이 최종으로 검출되었으나 매일 탈염한 경우 10차까지 약 28.67ppm이 검출되었다. 그러므로 TA방법은 장기간 침적보다는 매일 탈염방법이 더 효율적이었다. TA의 재탈염 결과 장기간

Table 5. Experimental desalting results of A3('-' : not detected).

Sample name	Desalting cycles	Desalting interval	NW-H	NW-R	NA	TA	AI
A3	1	1 day	58.34	11.52	3.35	4.98	2.68
	2	1 day	17.38	2.93	2.54	3.03	-
	3	1 day	20.54	2.83	2.39	2.92	-
	4	1 day	16.68	2.85	2.46	2.91	-
	5	1 day	12.96	3.07	2.80	3.04	-
	6	1 day	11.52	2.83	2.69	3.21	-
	7	1 day	10.11	3.14	2.82	3.20	-
	8	1 day	9.36	-	2.92	3.08	-
	9	1 day	2.80	-	2.79	3.02	-
	10	1 day	2.84	-	2.89	3.21	-
	total		162.53	29.17	27.65	32.61	2.68

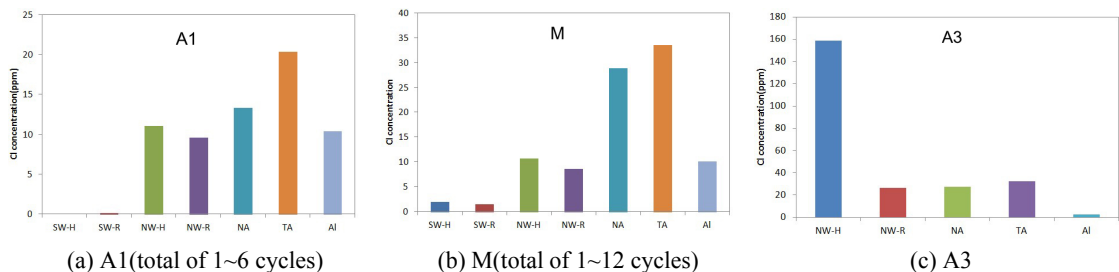


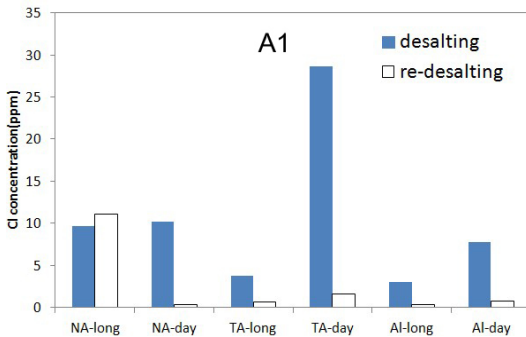
Figure 4. Comparing desalting results corresponding to desalting methods of A1, M and A3.

Table 6. Experimental desalting results of A1 corresponding to immersing period('-' : not detected).

Sample name	Desalting cycles	NA		TA		AI	
		long*	day**	long	day	long	day
A1	1	4.88	2.58	2.90	3.96	2.51	2.60
	2	6.27	2.44	3.08	2.67	2.61	2.43
	3	7.00	2.43	3.13	2.70	2.61	-
	4	7.73	-	3.35	2.66	2.73	-
	5	8.28	-	3.22	2.51	2.49	-
	6	8.65	-	3.23	2.65	2.59	-
	7	8.65	-	3.82	2.85	2.99	-
	8	9.40	2.74	3.75	2.83	2.75	2.69
	9	9.31	-	3.71	2.93	2.80	-
	10	9.65	-	3.76	2.90	3.04	-
	total of 1~10	9.65	10.20	3.76	28.67	3.04	7.72
	re-desalting 1	3.22	-	0.30	0.82	-	0.34
	re-desalting 2	5.40	-	-	0.06	-	0.11
	re-desalting 3	2.44	0.28	0.31	0.74	0.28	0.25
	total of desalting	11.06	0.28	0.61	1.62	0.28	0.70

*long : desalting without changing desalting solution

**day : desalting by one day

**Figure 5.** Experimental results of A1 desalting corresponding to immersing period.

침적법에서 0.61ppm, 매일 탈염법에서 1.62ppm이 검출되어 알칼리 수용액 탈염으로 추가로 용출되는 Cl^- 이온은 소량이었다. AI 방법의 장기간 침적법은 10차에서 3.04ppm이 검출되고 매일 탈염법은 10차까지 7.72ppm이 검출되어 AI 방법에서도 매일 탈염법이 더 효과적임을 확인하였다. AI의 재탈염 결과 장기간 침적 방법은 0.28ppm, 매일 탈염법은 0.70ppm으로 알칼리 수용액으로 추가적으로 용출되는 Cl^- 이온은 소량이었다(Table 6, Figure 5).

3.3. 탈염용액의 ICP-AES 분석

탈염 과정에서 Cl^- 이온 이외 용출되는 성분을 확인하

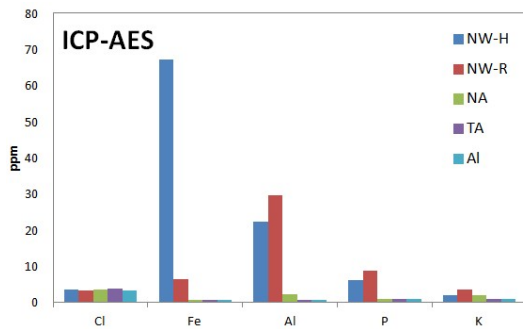
기 위하여 탈염 용액에 대한 ICP-AES 분석을 실시하였다. 분석 대상은 A1 시료 중 1차 탈염 결과 Cl^- 이온 농도가 약 3~4ppm으로 검출된 탈염 용액으로 하였다. 분석 결과 NW-H 방법에서 Fe가 67.18ppm으로 가장 높게 검출되었으며 NW-R 방법에서 Fe가 6.43ppm으로 검출되어 그 다음으로 높았다. 그러나 NA·TA·AI 방법에서 Fe가 0.50ppm 미만으로 검출되어 용출되는 Fe 성분이 매우 소량임을 확인하였다. Aluminum은 NW-R 방법에서 29.70ppm, NW-H 방법에서 22.28ppm으로 높았으며 NA 방법에서 2.24ppm으로 소량 검출되고 TA 방법과 AI 방법은 0.50ppm 미만으로 검출되었다. P, K, Ca 원소도 NW-H와 NW-R 방법에서 9ppm미만으로 검출되고 TA·NA·AI 방법은 거의 검출되지 않았다(Table 7, Figure 6). 따라서 ICP-AES 분석 결과 유사한 탈염 효과를 보여주지만 알칼리 수용액을 사용하는 탈염 방법은 에틸알코올 탈염 방법보다 Fe, Al, P, K, Ca 등의 원소들이 더 많이 용출되는 것을 확인 할 수 있었다 (Selwyn, 2005).

4. 고찰 및 결론

이 연구는 탈염 과정에서 파손 위험성이 높은 주조철제 유물의 안전한 탈염을 위하여 유기 용매를 이용한 탈염 방법을 실험하였다. 유기 용매는 메틸알코올과 에틸알코올

Table 7. ICP-AES results of A1 desalting solution.

Desalting methods	Chemical composition(ppm)					
	Cl	Fe	Al	P	K	Ca
NW-H	3.53	67.18	22.28	6.12	1.92	1.03
NW-R	3.29	6.43	29.70	8.66	3.49	0.76
NA	3.39	≤0.50	2.24	≤1.00	1.80	≤0.10
TA	3.76	≤0.50	≤0.50	≤1.00	≤1.00	≤0.10
AI	3.32	≤0.50	≤0.50	≤1.00	≤1.00	≤0.10

**Figure 6.** ICP-AES results of A1 desalting solution

등을 적용할 수 있으나 작업자의 안전과 작업 효율성을 위하여 에틸알코올을 선정하였다. 선정된 에틸알코올에 NaOH와 TMAH 등을 용해하여 탈염을 실시하였으며 기존의 알칼리 수용액 방법과 탈염 효과를 비교한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 탈염 실험 전 주조철제유물의 상태를 분석한 결과 발굴 시료의 경우 금속심 바로 위에 검은 부식층이 관찰되며 그 위로 갈색의 부식층이 형성되어 있었다. 부식물의 XRD 분석 결과 A1에서는 비교적 안정한 부식물인 goethite, magnetite, lepidocrocite 등이 검출된 반면, A2에서는 활성 부식의 증후인 akaganeite가 검출되어 부식이 계속 진행되고 있음을 알 수 있었다. 현대 주조품 M는 얇은 갈색부식층이 관찰되며 lepidocrocite와 goethite이 검출되었다. 비파괴 평가 방법을 이용한 손상도 분석 결과 발굴 주조유물인 A1와 A2는 비중이 2~5로 유사하게 측정되었으나 균열율이 A1의 경우 약 0~4.17%, A2는 7.51%로 측정되어 A2의 균열율이 상당히 높았다. 현대 주조품인 M는 비중 6~7, 균열율 0~1%로 측정되어 발굴 주조철제유물과의 비중 및 균열율 차이를 확인할 수 있었다.

2. 탈염 실험 결과 A1와 M는 TA > NA > NW-H > NW-R > AI > SW-H > SW-R 순서로 Cl⁻ 이온 용출량이 많았다. 특히 알코올 용매를 이용한 TMAH 방법은 알칼리

수용액 NaOH 방법보다 약 2배 이상 용출량이 많았다. 그러나 A3 1점을 5등분하여 각 방법으로 탈염한 결과 알칼리 수용액으로 고온(60°C) NaOH 방법이 가장 용출량이 많았다. 그러나 에틸알코올을 사용한 NaOH와 TMAH 방법도 상온의 알칼리 수용액 NaOH 방법과 유사한 용출량을 보여주었다. 따라서 에틸알코올은 알칼리 수용액보다 더 효과적이라고 단정할 수는 없으나 알칼리 수용액의 상온 방법과 유사한 탈염 효과를 가지고 있음을 확인할 수 있었다.

3. 에틸알코올을 사용하는 탈염은 증류수를 사용하는 탈염보다 파손되는 경우가 적었으며 증류수를 사용한 탈염은 상온보다 고온에서 파손 위험이 높았다. 주조철제유물의 손상도 평가 결과를 참고한다면 탈염의 안전성은 철제유물의 비중보다는 균열율이 더 큰 영향을 미치는 것으로 확인되었다. 또한 탈염 용액의 ICP-AES 분석 결과 알칼리 수용액으로 탈염한 용액에서 Fe, Al, P, K, Ca 성분이 에틸알코올 탈염 방법보다 높게 검출되었다. 이 성분들은 철제 부식화합물의 구성 성분이다. 따라서 증류수를 이용한 탈염은 이러한 성분이 다량 용출되어 철제유물의 밀도를 감소시켜 유물의 파손에 영향을 준다고 볼 수 있다.

4. 용액 침적 기간에 따른 에틸알코올 용매의 탈염 효과를 확인한 결과 NaOH 방법의 경우 장기간 침적 방법과 매일 탈염 방법이 유사한 결과를 보여주었다. 따라서 매일 탈염 용액을 교체하기 보다는 3일 이상 침적 후 용액을 교체해주는 것이 효율적인 것으로 판단된다. 그러나 TMAH 방법과 Alcohol 침적법은 장기간 침적보다는 매일 탈염법이 효과적이었다.

이와 같은 연구 결과 에틸알코올의 탈염 효과를 확인할 수 있었으며 증류수를 이용한 탈염보다 유물에 더 안전함을 확인하였다. 그러나 이 실험은 실제 유물을 대상으로 하였기 때문에 유물간의 내부 Cl⁻ 이온 농도 차이가 크고 상태도 다양하므로 에틸알코올 탈염 방법이 증류수를 이용하는 방법보다 효율적이라고 단정하기는 아직 이르다. 또

한 에틸알코올 탈염 이후 유물 내부에 미치는 영향 및 장기간 보관에 대한 안정성은 더 연구해야할 문제이다. 그러므로 추가 연구를 통하여 에틸알코올 탈염법의 실험 데이터를 축적한다면 주조철제유물의 안전하고 효율적인 안정화 방안을 마련할 수 있을 것이다.

사 사

본 연구는 문화재청 국립문화재연구소 문화유산융복합연구(R&D) 사업의 일환으로 이루어졌다.

REFERENCES

- Cornell, R.M., and Schwertmann, U., 2003, The iron oxide. Wiley-VCH, Weinheim.
- Cronyn, J.M., 2005, The Elements of Archaeological Conservation. Routledge, London.
- Han, M.S., Kim, S.J. and Hong, J.O., 2010, A study of manufacturing techniques extracting from the analysis of corrosion status and microstructure for the cast-iron pot in Bubjusa. *Journal of Conservation Science*, 26, 269-276.
- Keene, S., 1994, Real-time Survival Rates for Treatments of Archaeological Iron. *Ancient & Historic Metals*, The Getty Conservation Institute, 249-264.
- KS. L. 1201, 2009, Testing method for specific gravity of fired whiteware materials. Korean Standard Association.
- KS. L. 4008, 2006, Testing method for water absorption, bulk density, apparent specific gravity and apparent porosity of fired whiteware products. Korean Standard Association.
- Kuhn, C.F., Wunderlich, C.H., Eggert, G., and Schleid, T., 2011, Another Base, Another Solvent? Desalinating iron finds with Tetramethylammonium Hydroxide solution. *e-PRESERVATION Science*, 8, 81-85.
- Lee, H.Y., Park, H.H, Kim, S.J., and Yu, J.E., 2012, Study on characteristics and features of re-corrosion on archaeological iron nails after conservation treatments. *Journal of Conservation Science*, 28, 343-351(in Korean with English abstract).
- Lee, H.Y., Park, H.H, Cho, J.H., and Yu, J.E., 2013, Assessing the condition of archaeological cast iron objects using non-destructive methods. *Studies in Conservation*, 59, supplement 85-87.
- Moon, W.S., 1997, The conservation and current condition of the excavated metallic objects. *Journal of Conservation Science*, 6, 141-148(in Korean with English abstract).
- Moon, W.S., Hwang, J.J., and Jung, Y.D., 1997, Desalting method for removing Cl⁻ ions from the excavated irons objects. *Conservation Studies*, 17, 3-25.
- Neff, D., Dillmann, P., Bellot-Gurlet, L., and Beranger, G., 2005, Corrosion of iron archaeological artefacts in soil: characterisation of the corrosion system. *Corrosion Science*, 47, 515-535.
- North, N.A. and Pearson, C., 1978, Washing Methods for Chloride Removal Marine Iron Artifacts. *Studies in Conservation*, 23, 174-186.
- North, N.A., 1987, Conservation of metals. *Conservation of Marine Archaeological Objects*, Butterworths, London.
- Schumann, H., and Oettel, H., 2009, Metallografie. Node media, Seoul(in Korean).
- Scott, D.A. and Seeley, N.J., 1986, The Washing of Fragile Iron Artifacts. *Studies in Conservation*, 32, 73-76.
- Scott, D.A. and Eggert, G., 2009, *Iron and Steel in Art*. Archetype Publications Ltd., London.
- Selwyn, L.S., Sirois, P.J. and Argyropoulos, V., 1999, The Corrosion of Excavated Archaeological Iron with Details on Weeping and Akaganéite. *Studies in Conservation*, 44, 217-232.
- Selwyn. L.S., 2004, *Metals and Corrosion A handbook for the conservation professional.*, Canadian Conservation Institute, Ottawa.
- Selwyn. L.S., 2005, Removal of chloride and iron ions from archaeological wrought iron with sodium hydroxide and ethylenediamine solutions. *Studies in Conservation*, 50, 81-100.
- Turgoose, S., 1982, Post-Excavation Changes in Iron Antiquities. *Studies in Conservation*, 27, 97-101.