

금속문화재의 보존관리

정 광 용

(한국전통문화학교)

금속문화재의 보존관리

<목차>

- | | |
|-------------|--------------|
| 1. 머리말 | 4. 금속유물 보존처리 |
| 2. 자연과학적 분석 | 5. 맺음말 |
| 3. 녹과 고고학 | |

1. 머리말

매장환경에서 발굴되는 금속문화재는 구성 재료와 부식의 정도가 다종다양하다. 이러한 문화재를 과학적으로 보존하기 위해서는 그 재료와 구성성분에 따라 전문가에 의한 보존처리 방안과 대책이 강구되어야 한다. 고대 유물을 후세에 보존하고 전승하는 것은 단순히 외형상의 형태만을 보존하는 것이 아니라 유물의 표면에 묻어 있는 고고미술사적 증거물과 유물 내부에 포함되어 있는 구성성분, 제작기법 등의 기능성을 최대한 보존하는 것이 과학적인 보존처리 방법이다.

고대 유물은 제작년대, 제작기술, 원료산지와 가공기술에 이르기까지 여러 면에서 희소 가치가 높은 중요한 정보를 제공한다. 그리고 흙 한 덩어리나 녹 한 조각이라도 고대인의 생활과 환경 등을 밝힐 수 있는 수많은 정보가 포함되어 있기 때문에 보존처리 과정 중에 그냥 지나치거나 소홀히 취급해서는 안 된다. 즉 고고학적 유물을 보존하기 위한 약품처리 기술만이 아니라 자연과학적인 분석 방법을 응용하여 절대연대측정, 원료산지추정, 제작기술 등을 종합적으로 규명해야 한다.

고대의 금속유물을 보존처리 하기 위해서는 기본적으로 그 당시에 사용된 기술과 전통 재료를 사용하는 것이 가장 바람직하다. 그러나 현실적으로 고대의 기술과 전통 재료를 사용하려고 해도 전통적인 기술과 기능을 보유하고 있는 사람이 적고 무엇보다 전통적인 보존 재료가 생산되지 않고 있다. 따라서 문화재의 과학적인 보존과 수리·복원 기술의 맥을 잇기 위해서는 전통 기술과 재료를 사용해야 하지만, 현대 과학기술의 발전과 더불어 자연과학 이론을 바탕으로 한 보존처리 재료가 새롭게 개발되고 있으므로 이를 응용하여 과학적으로 보존하는 것이 바람직하다.

다양한 재질과 보존환경에 노출되어 있는 문화재의 보존과 관리는 보존과학자의 노력만으로는 현실적으로 불가능하다. 그러므로 자연과학과 인문·사회과학 분야의 전문가가 공동으로 참여하여 과학적인 조사 연구와 보존처리가 동시에 이루어져야 하며, 무엇보다 국민 모두가 우리 문화유산을 보존하고 계승하기 위한 의무와 책임을 져야할 것이다.

本考는 국내에서 일반적으로 사용되는 금속유물의 자연과학적 조사 연구방법 및 과학적 보존처리 방법을 중심으로 기술하였다. 그리고 실무 현장에서 우리나라 전통문화유산의 지킴이로 수고하시는 모든 분들께 금속문화재의 보존관리에 보탬이 되었으면 한다.

2. 자연과학적 분석

전국의 유적에서 매년 발굴되는 고고학적 자료는 다양한 재질과 성분으로 구성되어 있다. 그중에서도 금속유물을 과학적으로 보존하고 자연과학적으로 어떻게 해석할 것인가? 어떤 분석방법을 응용하면 고고학적 해석에 있어서 시너지 효과가 있을 것인가? 이러한 문제점 등을 해결하기 위해서는 고고학자와 자연과학자의 상호 협력이 절실하게 요구된다. 그러므로 매장문화재의 발굴과정에서부터 보존과학자가 공동으로 참여하여 금속유물을 수습한다면 보다 더 많은 과학적인 정보를 얻을 수 있을 것이다.

금속유물의 자연과학적 분석 연구와 보존처리를 위해서는 매장환경의 사전조사가 필요하다. 이는 금속문화재가 매장되어 있던 토양성분과 수질분석으로 pH나 염화물이온 등을 측정하게 된다. 그리고 유물의 출토상황에 대한 자연과학적 정밀 조사 연구도 동시에 실시되어야 한다. 이러한 분석 정보는 과학적인 보존처리에 있어서 매우 중요하다. 경우에

따라서 보존처리시 직접적으로 사용되지 않더라도 수많은 데이터의 축적은 향후 새로운 연구 자료로 활용될 수 있기 때문이다. 매장환경의 조사에 이어서 유물의 내부구조, 구성물질, 材質分析 및 腐蝕生成物(녹)에 대한 조사도 동시에 이루어져야 한다.

금속유물의 자연과학적 조사 연구방법은 비파괴분석과 파괴분석으로 나눌 수 있다. 非破壞分析 방법은 문화재 자료에 손상을 전혀 주지 않는 분석방법으로 방사선촬영법, 형광 X-선분석법 등이 가장 많이 이용된다. 破壞分析 방법은 원자흡광분광분석법(AAS), 고주파 유도결합플라즈마 발광분광분석법(ICP-ES), 열이온화질량분석법(TIMMS), 금속현미경, 주사 전자현미경(SEM), 에너지분산형X선분석법(EDS) 등이 이용된다. 또한 녹 등의 광물종류와 화합물의 분석은 X-선회절분석법(XRD)이 응용되고 있다.

문화재 자료는 가능한 비파괴 분석방법을 응용하여 각 재질의 상태와 내부구조 등을 우선적으로 분석함으로써 보존처리 방안을 세우게 된다. 특히 연구를 진행하는데 있어서 보다 더 상세하고 정확한 데이터가 필요하다고 해도 우선 비파괴적인 분석방법에 의한 분석 조사를 선행한 다음, 그 결과를 바탕으로 연구 목적에 맞는 최소한의 시료를 채취하여 분석하게 된다. 각종 분석방법에 따라서 시료의 양이 결정되지만 일반적으로 금속유물의 경우는 녹슬지 않은 素地 金屬부분에서 약 5mg ~ 10mg 정도를 채취하여 사용한다. 이러한 시편으로 定性·定量分析과 미세조직분석을 통하여 귀중한 학술자료를 얻을 수 있다.

3. 녹과 고고학

금속유물의 녹은 어디까지 제거하면 좋을까? 이러한 질문을 자주 받게 되는데 이른바 고고학적 자료로서의 유물과 골동품의 취급에 있어서 녹을 제거하는 방법은 크게 다르다. 골동품의 경우는 적당한 녹청 녹이 부착되어 있는 상태가 좋으며 이는 녹이 부착되었을 때 고풍스러운 맛이 있어서 그 가치가 있어 보인다. 그러나 유물의 형태나 문양을 알 수 없는 상태에서는 고고 자료로서의 평가나 조사 연구가 어렵다. 예를 들어 확실하게 필요 없다고 생각되는 녹은 제거되어야 하지만, 필요·불필요의 결정이 애매할 때는 그대로 두는 편이 좋다. 단 그 녹이 새로운 녹을 유발하는 종류의 것일 때는 당연히 제거해야 한다.

고고학적 자료의 보존처리는 골동품을 감상하는 미술사적인 견해와 사고방식을 완전히 부정해야 한다. 따라서 어떠한 약품을 사용해서 어떠한 방법으로 보존처리 하였는가를 명

백하게 기록해야 한다. 즉 문화재는 보존처리 전 과정을 상세하게 기록하여 카드를 작성하고 문화재 자료와 함께 보존관리 되어야 한다. 그렇지 않으면 장래, 보다 뛰어난 보존재료나 보존 기술이 개발되었을 때에 새로운 재처리를 할 수 없다. 현재의 보존처리 재료와 기술이 아무리 높은 수준의 것이라고 해도 영구적인 보존처리가 될 수 없기 때문에 언젠가는 보존 효과를 잃어버릴 때가 올 것이다. 때문에 그때를 대비하여 보존처리전 상태로 복귀할 수 있는 재료와 보존처리 방법을 사용해야 한다.

3. 1 금속의 부식요인

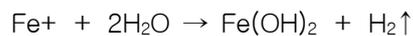
금속유물의 부식은 금속이 그들의 본래 상태인 산화물로 되돌아가려는 본질적인 성질 또는 자연적인 경향이라 말할 수 있다. 금속 그 자체가 자연속에 존재하는 산화물상태의 광석에 에너지를 가해서 얻은 것이기 때문이다.

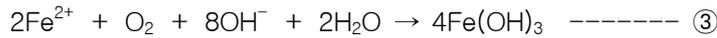
고대 금속유물의 대부분은 매장상태에서 출토되고 있고, 유물의 매장환경도 여러 가지 조건들이 있을 수 있다. 예를 들면 토광묘처럼 흙 속에 존재하는 것, 석실분·전축분과 같이 밀폐공간에 놓여있었던 것, 지하수의 침수로 인해 수침상태에 놓여있는 금속유물 등이 존재

할 것이다. 따라서 부식영향을 주는 요인을 크게 두 가지로 나누어 생각할 수 있다. 첫째, 환경요인으로 수분, 산소, 염화물, 용존산소, 용존이온, pH, 온도, 유속, 미생물, 농담전지 작용, 열 유속, 빛, 가스 등 이다. 둘째, 금속인자의 요인으로 순도, 합금조성, 조직, 결정방위, 격자결함, 결정립계, 결정립도, 냉간가공, 표면상태, 열처리 등이 있다. 이와 같이 부식은 여러 가지 많은 요인들로부터 부식속도에 영향을 미치고 있음을 알 수 있다.

3. 2 철 녹

철기유물은 이온화 경향이 활성적이기 때문에 전기 화학적으로 쉽게 부식된다. 철 이온들이 녹이라 불리는 철산화물을 만들기 위해서 수산이온들과 결합함으로써 수산화제 II 철의 부식화합물이 형성된다. 이러한 현상의 화학반응식은 다음과 같다.





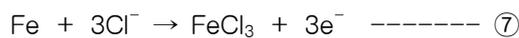
①, ②, ③, ⑥은 수산화제II철이고, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (보통 $\text{Fe}(\text{OH})_3$) 나타내며, 일정한 조성을 가진 것은 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 또는 $\text{FeO} \cdot \text{OH}$ 로서, α형(적갈색)과 γ형(황색)이다. α-FeOOH는 모래와 흙 등으로 혼합되어 유물표면에 Goethite층을 형성한다. 그러므로 보존처리시 부식생성물을 제거할 때 Goethite층은 제거하게 된다.

산화되는 금속의 하나인 철은 산소와 반응하고 적갈색과 검은색의 산화물을 형성한다.

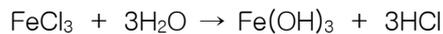


④는 산화제II철로써, α형과 γ형이 있다. α형은 천연으로 적철석이 산출되며, 질산염·옥살산염·수산화물 등을 공기 속에서 태우면 α형이 Fe_3O_4 로 서서히 산화하며 γ형(Magnetite)이 얻어진다. ⑤는 산화제III철로써, 자연계에서는 자철석으로 나오고, 자성 산화철이라고도 한다. 안정하고 물에 녹지 않으며, 산에 잘 침식되지 않으나 염산에는 비교적 쉽게 녹아 염화제I철, 염화제II철의 혼합물로 된다. 그리고 한정된 산소 조건하에서 β-FeOOH, γ-FeOOH는 Fe^{2+} 와의 반응으로 금속표면과 부식물사이에 밀집된 검은 Magnetite층을 형성한다. Magnetite층은 오랜 기간에 걸쳐 형성된 녹으로 금속유물을 보호하기 때문에 녹제거시 Magnetite층이 보호될 수 있도록 주의해야 한다.

철은 토양 속에 염화물과 반응하여 염화제II철을 형성한다.



염화제2철은 물과 반응하여 수산화제II철과 염산으로 되고, 이 반응에서 생성된 염산은 다시 부식을 촉진시킨다.



⑦은 염화제 II 철로써, 수용성이며 부식된 철기유물 표면에 방울모양으로 나타나며 강산화제 역할을 한다. ⑧은 염화제 I 철이 수분과 산소의 반응으로 유물이 건조되었을 때 틈속의 용액에서 $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 침전물을 볼 수 있는데 이 침전물은 흡수성 염으로 상대습도 18% 이상에서 수분을 흡수한다. 높은 상대습도에서 방치한다면 후에 Akaganeite(β - FeOOH)로 되고, 보통 판상으로 떨어진 철제유물의 내부에서 노란분말로 나타난다. 그리고 유물표면에 갈색방울(HCl, pH 3정도)이 맺힘으로써 부식을 촉진하게 된다.

그밖에 매장환경에서는 각종 미생물에 의한 영향으로 부식이 진행된다. 미생물이 직접 금속제를 영양원으로서 침식하는 것은 아니고 대사생성물이 양극반응 혹은 음극반응을 촉진하는 것이 부식의 원인이다. 호기성 박테리아에 의한 부식과 혐기성 박테리아에 의한 부식이 있다. 호기성 박테리아(aerobic bacteria)란 그 번식생장에 산소를 필요로 하는 것으로, 2종 부식에 관계가 있는 것으로서는 철박테리아와 유황박테리아의 2종류가 알려져 있다. 혐기성(=산소가 없는 상태에서의 생활) 박테리아(anaerobic bacteria)란 번식에 산소를 필요로 하지 않을 뿐만 아니고, 산소가 없는 장소가 아니고서는 번식을 할 수 없는 종류의 박테리아이다. 혐기성 박테리아로 알려져 있는 것은 황산염환원 박테리아, 초산염환원 박테리아 및 메탄발효 박테리아 등 3종류가 있다. 아래의 [표 1]에 철기유물에 나타나는 부식화합물의 종류와 특징을 나타냈다.

[표 1] 철기유물의 부식화합물 종류와 특징

화합물(녹)명	화학식	색상	특징
Ferrous chloride (염화제1철)	FeCl ₂ ·4H ₂ O	Pale Green(담록색)	수용성, 산성용액에 안정, 부식되는 금속표면에 방울로 나타남
Ferric chloride (염화제2철)	FeCl ₃ ·4H ₂ O	Orengy-Brown (주황색)	수용성, 강산화제, 부식되는 표면에 방울로 나타남
Ferrous hydroxide (수산화제1철)	Fe(OH) ₂	Pale Green(담록색)	수용성이나 공기 중에서 급속히 산화되어 Fe ₂ O ₃ ·H ₂ O로 됨
Goethite	α-FeOOH	Red-Brown(적갈색)	불용성, 철 산화물 중 가장 안전한 화합물
Akaganeite	β-FeOOH	Light Red-Brown (엷은 적갈색)	불용성, 세척으로는 제거가 불가능함
Lepidocrocite	γ-FeOOH	Red-Brown(적갈색)	불용성, Goethite, Akaganeite와 함께 매장유물 주요 부식화합물
Magnetite	Fe ₃ O ₄	Black(검은색)	불용성, 매장 철제유물 표면의 부식화합물로 안정하고 녹 제거시 이 부식층을 표출함
Vivianite	Fe ₃ (PO ₄) ₂ ·8H ₂ O	Blue(푸른색)	불용성 상온에서 생성
Ferric phosphate	FePO ₄	White(하얀색)	불용성 상온에서 생성
Siderite(능철광)	FeCO ₃	Yellow-Brown	불용성, 유리질 광택이 남

※ α,β,γ-FeOOH는 동질삼상체(각 결정구조가 다름)로 존재하나 자연계에서 생성될 때는 습도, 주변 pH, 이온 등에 지배된다. 즉 α,γ-FeOOH는 황산이온, β-FeOOH는 염소이온에 기인한다.

철의 종류¹⁾에 따라 부식되는 형태는 크게 2가지로 나눌 수 있다. 첫째, 주조품인(주철) 경우는 표면부식이 먼저 진행되나 금속조직 사이가 부식되는 입계부식²⁾이 발생되면 금속조직간의 결합력이 떨어지며 빠른 속도로 와해되어 산화철 가루로 된다. 둘째, 단조품(강)인 경우는 층상부식³⁾으로 먼저 부식된 산화철이 들떠 일어나고, 또한 단조시 접은 부분 또는 평면조직사이가 부식되어 판상이나 크랙이 형성되어 유물이 와해된다.

1) 철(Fe)은 금속학적으로 탄소함유량에 크게 순철, 탄소강, 주철 등으로 구분된다. 순철은 0.035% 이하, 탄소강 0.035~2.0%, 주철은 2.0~6.6.5% 탄소를 함유한다.

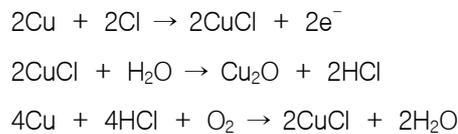
2) 입계부식(intergranular corrosion)은 결정립계에서 또는 결정립계 부근에서 발생하는 국부적 부식을 입계 부식이라 한다. 주조품인 철재유물에서 발생하는 경우가 많으며, 입계부식이 발생되면 토막토막 조각으로 되어 보존·복원처리가 불가능하게 된다.

3) 층상부식은 한편씩 들떠 일어나는 것으로 단조품의 철기유물에서 흔히 볼 수 있다.

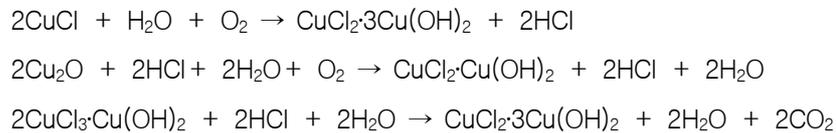
3.2 청동 녹

일반적으로 고고학에서 구리합금의 유물 표면에 녹청이 생성되어 있으면 청동이라 부르는데, 금속학적으로 분류하면 합금성분에 따라 청동(Cu+Sn), 황동(Cu+Zn), 납청동(Cu+Sn+Pb) 등으로 구분된다. 고대의 불상이나 장식품 등은 엄밀하게 구분하면 납청동이라고 불러야 한다.

청동유물의 부식 원리는 매장환경과 대기 중에서 화학적으로 부식되는 화학반응이 서로 다르다. 매장당시의 동합금 유물은 산소가 거의 없는 습한 조건에서 다음과 같이 염소이온은 동과 반응하여 염화제1동으로 염화제1동은 물과 반응함으로써 산화되어 산화제1동과 염산을 형성하고 염산은 다시 동과 산소가 반응하여 염화제1동을 생성하는 과정을 반복하게 되어 완전히 부식된다.



대기 중에서 동합금유물의 부식은 출토된 유물인 경우, 다량의 산소와 고습도일 때 아래의 화학반응식과 같이 염화제1동은 물, 산소와 빠르게 반응하여 청동병(Bronze-disease)이라 불리는 염화제2동으로 되고 탄산제2동과 반응하여 염화제2동이 생성되어 외부의 부식인자에 영향을 받지 않고 빠르게 유물표면을 파고들며 가루로 되어 유물의 형체를 알 수 없게 한다.



동합금유물 중에서 전제품과 같이 대기중에 노출된 유물은 오염되지 않은 공기에서는 금속과 접촉되는 부분은 산화제1동, 공기와 접하는 부분은 산화제2동의 층을 이룬다. 오염된 공기의 황화수소(H₂S)는 황화제1동과 황화제2동 층을 이루고 이산화황(SO₂)은 황화제2동의 녹색 층을 형성하게 된다. 다음 [표 2]에 청동유물에 나타나는 부식화합물의 종류와 특징을 나타냈다.

[표 2] 청동의 부식화합물의 종류와 특징

화합물(녹) 명		화학식	색 상	특 징
Oxides (산화물)	Cuprite	Cu ₂ O	Red/Orange·Yellow	적동광, 불용성 알칼리와 산성 액에 녹음
	Tenorite	CuO	Black	흑동광, 불용성 알칼리와 산성 액에 녹음
Carbonates (탄산염)	Malachite	CuClO ₃ ·Cu(OH) ₂	Dark green	공작석, 불용성, 치밀한 녹으로 내부 금속을 보호함
	Azurite	2CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂	Bright blue	남동광 또는 감청석
Chlorides (염화동)	Nantokite	CuCl	Pale Grey/White	염화제1구리, 불용성 분말
	Paratacamite	CuCl ₂ ·3Cu(OH) ₂	bright Green	염기성염화제2구리로 분말태의 청동 병으로 불림
Sulfides (황화물)	Covellite	CuS	Indigo blue	황화제1구리로 휘동광
	Chalcocite	Cu ₂ S	Black	람동광
	Chalcopyrite	CuFeS ₂	Black	황동광
	Bornite	Cu ₅ FeS ₄	Black	방동광

일반적으로 동은 순동으로 사용되는 것 보다 청동이나 황동 같은 합금상태로 많이 사용한다. 동에 주석이나 납 같은 금속을 합금하여 주조할 때 많이 생기는 편석⁴⁾이나 기공⁵⁾ 등에 의해 여러 가지 부식이 발생되고 부식정도의 차이가 심하게 된다. 청동은 비교적 균일부식⁶⁾이 많으나 합금성분에 따라 선택부식⁷⁾, 석출부식⁸⁾, 틈부식⁹⁾, 공식¹⁰⁾ 등의 부식이 일어난다. 또한 동은 철에 비해 이온화 경향이 비활성적이기 때문에 부식속도는 느리나 청동병에 걸리면 치명

- 4) 편석은 용융된 금속합금이 냉각되며 각 원소가 균일하게 분포하지 않고 국부적으로 농도차이가 생기는 현상으로 macro와 micro편석이 있고 청동은 macro편석인 결정편석이 많다.
- 5) 기공은 용융된 금속합금이 응고시 방출된 가스가 완전히 빠지지 못하고 내부에 작은 공동이 생기는 것으로 큰 것을 blow hole 작은 것을 pin hole이라 한다.
- 6) 균일부식은 금속유물의 표면에 균일하게 발생하는 녹을 균일부식 또는 일반부식이라고 한다.
- 7) 선택부식은 합금중의 한 성분이 부식으로 인해 선택적으로 제거되어지는 현상을 말한다. 보통 황동합금에서 아연이 달아나는 탈아연현상을 말한다.
- 8) 환경 인자에 의해 발생하는 형태로 이것을 녹혹 또는 녹암이라고 한다. 이러한 녹은 대부분 박테리아에 의한 부식현상에서 발생하는 경우가 대부분이다.
- 9) 틈 부식은 금속표면상의 어떤 틈이나 매장 환경인자에 의한 부식 생성물의 침전 등으로 인하여 국부적으로 심한 부식이 발생한다.
- 10) 공식은 부식이 금속표면의 국부에만 집중하고 이 부분에서의 부식속도가 특히 빨라서 금속 내로 깊이 뚫고 들어가는 심한국부부식을 이룰 때 이를 공식이라 한다. 청동유물에서 발생하는 부식의 형태로 이것을 청동병 이라고 한다.

적인 영향을 주므로 신속하게 처리해야 한다.

3.3 기타 금속

매장환경에서 출토되었거나, 오랜 기간 대기환경에서 전세된 금속유물은 철과 동으로된 재질 이외에도 금, 은, 주석, 납 등 여러 가지 재질로 구성되어 있다. 주석과 납은 국내의 고고학적 유물에서 단일금속으로 만들어진 예는 많지 않으나 합금재료로 많이 사용되었으므로 이러한 재질의 부식과 녹에 대해서도 알아둘 필요가 있다.

은제유물은 매장상태의 흡수에 녹아 있는 염화물 이온과 반응하여 염화은(AgCl)을 형성하며, 황화물이 존재하는 환경(고분, 하수구, 갯벌 등)에서는 황화은(Ag₂S)과 산화은(Ag₂O)의 혼합물이 생성된다. 은(Ag)은 이온화 경향이 비활성적이기 때문에 철이나 청동보다 부식속도가 느리며, 이온화경향이 활성적인 재질과 함께 만들어진 복합된 유물(은장철제, 은상감 등)에서는 부식이 거의 진행되지 않고 소지 금속인 철이나 청동부분에서 부식이 촉진되고, 은 부분은 전기화학적인 보호를 받아 쉽게 부식되지 않는다. 아래의 [표 3]은 은·납·주석유물에 나타나는 부식화합물의 종류와 특징을 나타냈다.

[표 3] 은·납·주석의 부식화합물의 종류와 특징

화합물(녹) 명	화 학 식	색 상	특 징
Argentite	Ag ₂ S	Black	황화은, 불용성, 산성용액에 용해
Cerargyrite	AgCl	Grey/연보라	염화은, 암모니아수에 용해
Cerussite	PbCO ₃	Grey	탄산납
Hydrocerussite	2PbCO ₃ ·Pb(OH) ₂	White	염기성탄산납
Massicdtor	PbO	Yellow	일산화납, 분말
Plattnerite	Pb ₃ O ₄	Red Brown	이산화납, 분말
Phosgenite	PbCO ₃ ·PbCl ₂	White	염화탄산납, 분말
Galena	PbS	Black	황화납, 불용성
Cassiterite	SnO ₂	White	산화주석, 분말

4. 금속유물 보존처리

금속유물의 보존처리 과정은 다음과 같다. 보존처리전 예비조사 ▶ 부식생성물 제거 ▶ 세척 ▶ 유기물질강화 ▶ 탈염처리 ▶ 항온건조 ▶ 방청처리 ▶ 항온건조 ▶ 경화처리 ▶ 접합·복원 ▶ 경화

처리 ▶ 끝손질 ▶ 포장·보관 등의 각 단계를 거쳐 순차적으로 처리하게 된다. 단, 유물의 재질, 부식상태, 명문이나 문양 등이 상감되어 있는 경우에는 이러한 보존처리 순서를 일부 바꾸어서 보존처리 하게 된다.

4. 1 예비조사

예비조사는 고고미술사적인 형식 분류 및 부식정도·손상여부·유기물질의 부착여부 등을 종합적으로 조사하여 유물카드에 기록한다. 특히 사진촬영은 보존처리 전과 중간단계 그리고 처리후의 상태를 가능한 같은 비율로 촬영해야 한다. 유물의 재질 및 상태에 따라 자연과학적인 조사연구도 필요하다. 방사선촬영으로 상감문양, 명문, 부식정도, 결함, 내부구조, 제작기법 등을 파악할 수 있고, 보존처리 중 극미량의 시료를 채취하여 定量分析과 미세조직 분석 등으로 야금기술, 가공방법, 열처리기술 등 당대의 기술체계를 규명할 수 있다.

□ 유물카드 작성

유물카드 작성은 보존처리 이전의 유물상태를 고고학적, 미술사학적, 보존과학적 관점에서 기술한다. 즉 유물의 전체적인 구조형식을 먼저 기술하고, 녹과 부식상태, 재질, 파손(크랙)부위, 유기물질 부착여부, 가실측, 중량, 크기 등을 상세하게 조사하여 유물카드에 기록한다.

□ 사진·실체현미경 촬영

사진촬영은 정면, 후면, 측면, 평면과 밀면 등을 촬영하고, 세부사진은 보존과학적으로 중요한 결손이나 크랙부위, 특이한 녹과 부식상태, 제작당시의 흔적, 표면의 유기질 부착 여부를 촬영한다. 또한 고고학적, 미술사학적으로 중요한 구조, 문양 및 제작기법 등을 상세하게 촬영한다. 유물 촬영시 주의할 점은 유물의 각 재질에 맞는 조명을 선택하여 유물이 손상되지 않도록 주의한다.

□ 기본적인 자연과학적 분석 응용

방사선촬영법(X-ray)은 X선을 시료에 조사시켜 배면에 설치된 필름에 투과 상이 나타난다. 이때 필름에 나타난 농담의 비율을 관찰하여 문양이나 명문의 상감 여부, 내부구조 및 제작기법 등을 판독하게 된다. 방사선촬영은 비파괴분석법으로 금속유물의 보존처리 과정에

서 수시로 촬영하여 제작기법 및 원래의 형태로 복원하는데 있어서 많은 기여를 하고 있다.

금속현미경 및 주사전자현미경(SEM)은 전자선을 시료 상에 주사시켜 발생하는 2차 전자 및 반사전자를 이용하여 확대 관찰한다. 이러한 전자 또는 전자기파를 신호로 하여 브라운관의 밝기의 변화로써 상을 나타낸다. 주사전자현미경은 주로 시료 내부의 표면을 확대하여 구성재질의 형태를 관찰하고, 에너지분산형X-선분석기(EDX)를 부착하여 주요성분 원소와 불순물 등을 분석한다.

형광X-선분석법(XRF)은 비파괴분석법으로 X선을 시료에 조사하고, 이때 발생하는 특성X-선(형광X-선)을 분광하여 다원소 동시분석으로 정성분석 및 정량분석이 가능하다. 청동기, 자기의 유약성분, 유리, 토기 및 안료분석 등에 응용되고 있다.

고주파유도결합플라즈마염광분광분석법(ICP-ES)은 고주파 자기장에서 무전극방전으로 고온(약 1000K) 플라즈마 중에 용액을 흡취하여 발광분광분석법으로 시료를 정량하는 다원소 동시 분석법이다. 정밀도 및 정확도가 우수하여 문화재 자료의 정량분석에서 널리 활용되고 있다.

X-선회절분석법(XRD)은 X-선을 시료에 조사시키고, 시료의 특성에 따라 회절되는 X-선을 측정하며 격자 간격으로부터 화합물을 동정하여 조성분석 및 상태분석을 할 수 있다. 점토질 유물(도기, 토기, 자기)의 화합물 동정, 단청안료 및 벽화안료 색소의 성분, 금속 표면의 부식생성물(녹)의 화합상태 분석에 활용되고 있다.

이외에도 여러 가지 분석기기가 활용되고 있으며 문화재 분석에서는 그 물질을 구성하고 있는 원소의 성분 확인과 원소들의 결합 등에 관한 정보를 연구하고 이를 통하여 문화재의 연대, 산지, 기원, 문화의 흐름, 재질 등의 과학적 정보를 제공하는 분야이다.

4. 2 부식생성물(녹) 제거

4. 2. 1 철기유물

철기유물은 부식화합물(녹), 이물질(흙) 등이 심하게 고착되어 있으므로 유물의 형태가 변형되어 있거나 부풀어 있는 경우가 대부분이다. 그러므로 보존처리시 유물의 형태를 정확하게 규명하여 원래의 형태로 복원하는 것이 매우 중요하다. 따라서 부식생성물질(녹)과 심하게 고착되어 있는 흙을 제거하려면 우선적으로 실체현미경과 확대경 등을 사용하여 유물표면에 대한 자세한 관찰을 실시하고, 방사선촬영사진을 참고로 하면서 물리적인 방법으로 녹을 제거해야 한다. 물리적인 방법에 의한 녹제거는 유물의 외형에 손상을 줄 우려가 크기 때문에 사전조사(방사선촬영, 유물의 재질, 실측, 유물에 관련된 문헌, 고고학적 견해 등) 결과에 따라 숙련된

보존처리자에 의해서 실시되어야 한다.

유기물질(아주 작은 나뭇조각·천 등)이 부착된 경우에는 Paraloid B72 2~7% 용액을 이용하여 붓으로 경화처리 한 다음 녹을 제거 한다. 경화처리는 저농도에서 고농도의 수지가 유기질 내부로 완전히 침투될 수 있도록 하고, 유기질이 없는 부분은 경화제가 묻지 않도록 조심한다.

특히 방사선촬영결과 명문, 문양 등이 象嵌된 경우에는 보존처리 순서를 일부 바꾸어 실시한다. 즉, 녹제거 전에 약화된 재질을 경화처리한 다음 실체현미경을 보면서 부식생성 물질(녹)을 제거 한다. 상감표출 작업은 X-선 필름을 분석하고, 실체현미경으로 상감부위와 상감 주변의 철녹(α -FeOOH)을 제거하게 되는데, 이때 象嵌이 表出되지 않을 정도까지 Power Pen으로 조심스럽게 한층 한층 벗겨 낸다. 그리고 수술용 칼을 수직으로 세워 상감된 부분을 눌러 주면 나머지 얇은 철녹층은 金 또는 銀과 친밀성을 갖지 못하므로 쉽게 제거된다. 참고적으로 철기유물을 단면으로 관찰하면 최외각 층에 Goethite층, 철산화물과 모래, 흙 등이 혼합된 Soilmineral 층으로 되어 있고, 그 바로 밑층에 Magnetite층, 그 안에 鐵芯으로 되어 있다. 특히 문양이나 명문 등은 제작당시의 표면층 이었던 Magnetite층에 상감되어 있으므로 녹 제거시 주의해야 한다.

□ 정밀분사가공기(Air-Brasive)

고압의 질소 gas 또는 공기압으로 미세한 유리분말을 분사시켜 철기유물에 형성된 녹 및 이물질 제거하는 방법이 정밀분사가공기이다. 이 방법은 금속유물, 석재, 경질토기 등 비교적 재질이 강한 유물의 녹제거 유용하나, 재질이 연한 금속(금, 은, 청동, 주석 등)에는 사용하지 않는다. 상감된 철기유물이나 금동유물에는 상감이나 도금막이 손상되므로 사용하지 않는다. 그리고 유기질 층이 남아있을 경우에는 유기질이 훼손되지 않도록 가스의 압력과 유리가루의 함량을 조절하여 유물이 훼손되지 않도록 사용해야 한다. 정밀분사가공기는 철기유물 표면의 녹과 이물질 제거에 가장 효과적인 방법이다. 이때 철 금속심이 드러나지 않도록 유물과 먼 거리에서부터 유리가루를 분사시키고, 점차적으로 가까운 거리에서 분사시켜 녹 및 이물질을 제거해야 한다. 녹제거 작업이 끝나면 미세한 유리가루가 유물 표면에 잔류할 수 있으므로 고압의 질소 가스 또는 공기압으로 잘 털어 주어야 한다.

□ Vibrotool 과 Motortool

바이브레틀과 모타들은 전기적인 떨림과 회전하는 힘을 이용하여 철·청동·금동·은제유물 등에 심하게 고착된 부식생성물질과 철기유물의 상감을 표출할 때 사용한다. 바이브레틀은 유

물표면 위로 녹 및 이물질이 단단하게 고착된 것을 제거할 때 유용하고, 이를 사용할 때는 현미경으로 관찰하면서 부식화합물이나 이물질의 가장자리부터 조심스럽게 바이브레틀의 바늘에 힘을 가하며 사용한다.

모타들은 단단하게 고착된 부식화합물을 갈아내거나 잘라낼 때 유용하고, 이때 갈아내거나 잘라낸 부분은 광택이 있으므로 정밀분사가공기나 치과용소도구로 광택을 줄여 전체적인 질감과 맞추어 준다. 특히 바이브레틀로 금동유물이나 은제유물의 단단한 부식화합물을 제거하거나, 모타들로 상감을 표출할 때는 숙련된 보존처리 자가 해야 한다. 바이브레틀과 모타들을 사용할 때는 보존처리자의 눈에 부식생성물질이 들어갈 수 있으므로 가급적 보안경을 착용해야 한다.

□ 소도구

일반적으로 치과용 소도구, 조각용 도구, 각종 붓, 핀셋, 나무로 된 핀, 소형의 니퍼 등을 보존과학에서는 소도구라 칭한다. 소도구로 녹이나 이물질을 제거할 때는 유물의 형태와 구조가 변형되지 않도록 소도구 종류를 선택적으로 사용하게 된다.

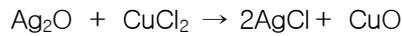
4. 2. 2 청동유물

고대의 청동유물은 부식 환경과 합금성분에 의해서 부식화합물(녹)의 종류와 표면층의 색상이 다양하게 형성되며, 오랜 기간 보존된 환경에서 자신을 보호하려는 본능과 화학적으로 보다 안정된 파티나(patina)를 형성하게 된다. 청동 표면의 안정된 파티나는 얇고 균일한 녹색으로 형성되어 있으며, 그 성분은 구리탄산염 녹인 Azurite and Malachite로 청동유물을 더 이상 부식시키지 않는 좋은 녹이다. 따라서 청동유물을 보존하기 위해서는 앞에서 제시한 청동유물의 부식 메커니즘을 충분히 이해한 다음 보존처리 해야 한다.

청동유물의 부식생성물 및 이물질을 제거할 때는 반드시 실체현미경으로 관찰하면서 유물 표면에 형성되어 있는 좋은 녹인 Azurite와 Malachite는 제거하지 않는다. 그러나 청동병을 유발하는 나쁜 녹인 염화동 Nantokite와 Paratacamite는 반드시 제거해야 한다. 따라서 청동유물의 부식생성물질 및 이물질 제거는 실체현미경으로 세심하게 표면층을 관찰하면서 치과용 소도구를 이용하여 제거해야 한다. 특히 소도구를 이용한 녹제거는 숙련을 요구하는 만큼 많은 경험이 필요하다.

청동유물에 형성되어 있는 청동병(청동암)은 여러 가지 형태로 유물에 치명적인 손상을 주므로 가급적 발병 초기에 신속하게 처리하는 것이 중요하다. 청동병을 초기에 안정시키

는 데는 산화은법(Ag₂O)을 적용한다. 이 산화은법은 청동병이 진행 중인 흰색 또는 옅은 하늘색 분말로된 반점들을 소도구를 이용하여 물리적으로 제거하고 에틸알코올 용액에 Ag₂O 분말을 부피비율 1:1로 반죽하여 청동병이 발생되었던 부분에 채워넣거나 덮어씌운 다음 2~3일 뒤 다시 새로운 Ag₂O 가루 반죽으로 교체하는 방법이다. 이렇게 산화은 분말을 5회 정도 교체하고 데시케이터에 물을 적신 솜을 바닥에 깔 다음 그 위에 Ag₂O 처리를 한 유물을 올려놓고, 뚜껑을 닫은 채로 2~3일간 방치한다. 그 후에 유물을 꺼내어 Ag₂O로 처리한 부분에 푸른 물방울(new Paratacamite)이 발생되었는지 여부를 현미경으로 관찰하고, 새로운 청동암을 유발하는 Paratacamite가 발생되지 않을 때까지 산화은법 처리를 반복 한다.



이러한 Ag₂O 방법은 위의 반응식과 같이 Ag₂O는 염화제일구리와 반응하여 염화은을 생성하고 염화은은 산화구리로 반응하여 녹의 진행을 억제하게 된다.

4. 2. 3 금동유물

금동유물의 금박 위에 형성된 청동 녹을 제거하기 위해서는 화학적인 방법을 이용한다. 화학 약품을 사용하는 것은 유물의 상태를 잘 파악해야 하며 화학적인 방법은 물리적인 방법보다 오히려 유물에 손상을 줄 수 있는 우려가 있으므로 유물의 상태를 세심하게 관찰하면서 두 가지 방법을 적절하게 사용해야 한다. 유물의 상태를 잘 관찰하여 도금 막의 색상변화, 박락 등에 유의해야 하고, 화학적인 처리 후에는 필히 흐르는 물에서 장시간 세척하여 잔류되는 약품이 없도록 한다. 잔류약품이 있을 경우에는 그 약품으로 인하여 유물이 재부식될 수 있으므로 주의해야 한다. 또한 사용하는 약품들이 강산이나 강알칼리이므로 약품 제조 시에는 적정량의 증류수를 먼저 용기에 넣고, 만들고자 하는 농도만큼 약품을 넣어야 한다. 만약 역으로 약품에 물을 넣으면 폭발할 수 있으므로 약품이 튀어 처리 자가 다칠 위험이 있다. H₂SO₄나 개미산(formic acid)과 같이 강산은 산 가스가 발생되므로 뚜껑이나 덮개를 하지 않고 방치하면 주변의 유물이나 기기가 급격히 부식될 수 있으므로 필히 약품 병에 넣고 뚜껑을 닫아야 하며, 사용자가 코로 직접적으로 냄새를 맡으면 기관지를 다칠 수 있으므로 주의하여야 한다.

□ Formic acid법

3~5% 개미산(in 증류수)을 제조하여 얇고 작게 만든 탈지면 또는 고탄수 수지에 흡수시켜 제거하고자 하는 녹 표면에 3~5분 정도 올려놓아 녹을 용출시키고 흐르는 물로 잘 씻어내는 과정을 반복하여 도금막이 나타날 때까지 처리하는 방법이다. 도금층 표출에 가장 많이 사용되는 방법으로 너무 장시간 용출시키거나 탈지면으로 처리할 때 너무 많은 약품이 흡수되면 도금의 색상이 변화하고, 도금막 밑의 녹이 용해되어 도금막이 들떠 일어날 수 있으므로 잘 관찰하면서 처리해야 한다. 만약 이러한 현상이 발견되면 즉시 중단하고 흐르는 물에서 잘 세척하고 건조한 후 물리적인 방법으로 도금 층을 표출한다. 또한 고탄수 수지로 녹을 용출한 후에는 유물을 건조하기 전에 60℃이상의 뜨거운 증류수에 1시간 정도 침적하여 잔류약품을 제거하고 pH가 중성이 될 때 까지 반복 처리한다.

□ Alkally Glycerine법

5~10% 수산화나트륨(NaOH)을 제조한(in 증류수) 후 Glycerine 40ml를 잘 혼합하여 제거하고자 하는 녹을 용출하는 방법이다. 이 방법은 Glycerine의 점성이 높아 용액상의 약품이 유물 틈에 들어가므로 흐르는 물에서도 잘 씻겨지지 않는 단점이 있어 근래에는 이 방법을 많이 사용하지 않는다.

□ 묽은 황산법

1% 이하의 묽은 황산(H_2SO_4)액을 제조(in 증류수)하여 면봉에 용액을 묻혀 제거하고자 하는 녹을 현미경으로 관찰하면서 조심스럽게 닦아 준 뒤 개미산법과 같이 흐르는 물에서 잘 세척한 후 건조하는 방법이다.

이 방법은 주로 Cuprite(붉은색 청동녹)를 제거하는데 많이 사용되며, 1% 이상 고농도 H_2SO_4 용액을 사용하거나 묽은 H_2SO_4 용액으로 장시간(3분 이상) 유물에 올려놓으면 유물이 손상될 수 있으므로 주의해야 한다. 특히 강산인 H_2SO_4 를 사용하기 때문에 유물이 손상 될 수 있으므로 각별한 주의가 필요하다.

4. 2. 4 은제품의 녹제거

고대 은제품도 약간의 불순물(동, 납, 철 등)을 포함하고 있는 것이 보통이고, 제작 방법은 주물이 어려워서 대부분 단조품이다. 대기 중에서는 대체로 안정하며 이때 얇고 검

은색의 녹(산화은, 황화은)이 생성되는 것이 일반적이다. 매장시에는 두꺼운 부식층이 형성되는데 짙은 회색의 염화물 녹은 위험한 상태임을 나타낸다. 은제품의 녹제거는 유물의 상태에 따라 물리적인 방법으로 규조나 규사를 에탄올에 혼합하여 면봉을 이용하여 녹을 제거한다. 화학적으로는 개미산 또는 레몬산, 중탄산나트륨, EDTA·2Na 등 약산이나 약알칼리로 세척이 가능하다. 또한 물리적방법과 화학적 방법을 같이 혼용하기도 한다. 2차적으로 초음파, 증류수, 에탄올 세척으로 잔류약품과 규조, 규사 등을 완전히 제거한다.

은제품에 얇게 형성된 산화물을 제거하거나 광택을 요구하는 금속제품을 닦아줄 때는 유리섬유로 만든 솔이 유용하게 이용된다. 또는 유리섬유솔 대용으로 볼펜잉크 지우개를 사용하기도 한다. 유리섬유 솔이나 볼펜잉크 지우개를 사용할 때는 부드러운 것을 선택하여 사용하며 강하고 거친 것을 사용하면 광택을 내고자하는 표면에 수많은 굵은 자국이 생기거나 손상되므로 유물이 아닌 다른 물질에 예비실험 후 주의 깊게 관찰하면서 사용한다.

4. 3 탈염처리

매장상태에서 금속유물 대부분은 고습도(98%), 염화물 이온, 토양중의 산소화산물이 적은 매장환경 등에서 여러 가지 부식인자들의 영향으로 서서히 부식되어 있다. 이러한 금속유물이 대기 중에 노출되면 산소화산물이 높고, 갑작스런 환경변화로 인하여 유물표면과 내부의 부식인자들이 활발하게 반응함으로써 발굴 후 2~3년 내에 급격하게 부식이 진행되어 가루처럼 산화되는 경우도 발생된다. 이처럼 갑작스런 환경변화에 의한 부식을 안정시키기 위해서는 부식인자들을 제거하고, 부식을 억제시킬 수 있는 탈염처리 과정을 거쳐야 한다.

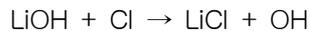
탈염처리는 철제유물의 부식인자 중 가장 치명적인 수용성 활성염 Cl^- 를 추출 제거하는 것이 과제이다. 탈염처리를 각각의 유물에 적용할 것인가? 이는 유물의 부식도와 상태, 매장환경, 제작기법 등을 철저히 조사한 다음 알맞은 탈염처리 방법을 적용해야 한다. 탈염처리 방법은 가열방법과 비가열방법으로 구분할 수 있다. 가열법은 비가열법보다 빨리 부식인자를 제거할 수 있으나, 금속심이 있는 철제유물은 금속심과 유물표면의 산화물인 Magnetite층과 열팽창 정도가 틀려 금속심이 열팽창이 더 되어 유물의 표면인 Magnetite층에 크랙이나 박락이 많이 일어나 접합 복원하는 시간이 많이 걸리게 된다. 이러한 크랙이나 박락이 많으면 아무리 잘 접합 복원한다 해도 유물이 손상되므로 가열법을 적용하는데 신중을 기해야 한다. 비가열법은 Cl^- 의 용출시간은 길으나 열팽창이 없어 크랙이나 박락이 비교적 심하지 않은 편이다. 균열이 심한 유물은 실로 묶어 탈염처리시 보다 안전하

게 처리할 수 있다. 단, 발굴된지 5년 이상이 지나 대기환경에서 잘 적응되었다면 활성염이 비교적 적어 고온다습(30℃, 60~70%)한 환경에서 녹물이 나오지 않는 철제유물(주로 철갑류)과 이미 부식되어 금속심을 완전히 잃어버린 유물의 경우는 탈염처리를 하지 않아도 된다.

금속유물은 염화물 이온이 함유되어 있으면 부식이 계속해서 진행되므로 염화물 이온을 제거하는 것이 가장 중요하다. 철제유물에 함유된 염화물은 수용성이나 청동유물의 경우 수용성이 아닌 것도 있다(Cu⁺, Ag⁺, P²⁺는 물에 용해되지 않음). 탈염처리시 염화물 이온을 제거하기 위해서는 약품 속에 함유되어 있는 Cl⁻ 값을 알고 있어야 하며, Cl⁻ 값이 일정한 탈염처리를 종료하게 된다. 그러나 약품 중에는 불순물로 Cl⁻ 값이 높게 나오는 경우가 있어서 탈염의 종료시점을 지나치는 경우가 있다. 예를 들어 탈염처리시 유물을 거르기로 감싸는 경우에는 관찰이 어려우므로, 가능한 유물을 한점씩 개별 바트에 담아 처리하는 것이 바람직하다.

□ LiOH법(Litium Hydroxide)

수산화 리튬으로 염소를 제거하는 방법으로 반응과정은 다음과 같다.



이 방법으로는 우선 무수메틸알콜과 에틸알콜을 같은 양으로 혼합한 후 중량비로 약 0.2% 수산화리튬을 혼합한다. 여기에 용액의 2배에 해당하는 용량의 이소프로필알콜을 더한 것을 탈염액으로 사용한다. 용액에 용출한 염화물 이온량을 측정하고 일정량에 달하면 새로운 수산화리튬, 알코올용액과 교환한다. 그 이상의 추출량이 없어지면 탈염처리를 완료하고 꺼낸 유물은 메틸알콜에 세척한다. 이후 열풍순환건조기에 넣어 강제 건조한다.

□ NaOH법(Sodium Hydroxide)

0.5~2% 정도가 되도록 수산화나트륨을 증류수에 용해시켜 pH 11 이상의 수용액을 만든 후 철제유물을 담가 주면 철제 유물 표면 및 내부의 염화물이 수용액으로 용출된다. 이후 증류수로 수회 세척하여 유물 표면의 수산화나트륨을 깨끗이 씻어낸다. 일반적으로 0.1M NaOH(in 증류수)용액에 유물을 5~7일간 침적한 후, 매회 용출된 Cl⁻ 양을 측정하여 더 이상 변화가 없을 때까지 실시한다. 강알칼리성(pH 13) 임으로 단조품에 사용하며,

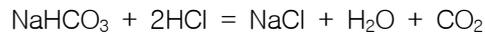
부식이 심한 주철이나 크랙이 심한 유물은 외형이 손상될 수 있으므로 사용하지 않는다.

□ Sodium Sesquicarbonate법

Na_2CO_3 은 열에 대해 안정한 흰색 고체로 물에 잘 용해된다. $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 는 공기 중에서 스스로 결정수를 잃고 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 흰색 가루로 된다(풍해 현상).



NaHCO_3 는 솔베이법의 중간 생성물로 얻어지는 무색의 결정성 가루로 물에 잘 용해된다.



가열법과 비가열법이 있으며, NaOH 용액보다 알칼리도가 낮아(pH 11) 유물에는 안전한 편이다.

비가열법은 $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{NaHCO}_3 = 5.2\text{g} : 4.2\text{g}$ 의 비율로 0.5~3% 용액에 (in 증류수) 유물을 침적후 증류수로 세척하는 방법을 반복하며, 매회 용출된 Cl^- 양을 측정하여 더 이상 변화가 없을 때까지 실시한다.

가열법은 60~80°C의 Sodium Sesquicarbonate 0.5~3% 용액에 유물을 넣고 유물을 8시간 침적 후 증류수로 세척하는 방법을 반복하여 매회 Cl^- 를 측정하여 변화가 없을 때까지 추출한다.

비가열법은 비교적 유물에 안정한 처리법이며, 가열법은 온도 상승으로 인한 화학반응을 촉진시켜서 추출되는 시간은 적으나 유물 표면인 Magnetite층과 크랙부분이 박락될 위험이 있으므로 유물상태를 잘 관찰하면서 사용해야 한다. 크랙이나 박락될 경우는 증류수로 용액을 완전히 제거하고 중단해야 한다. 크랙이 심한 주철 유물에 사용할 경우에는 사철과 같은 철가루처럼 될 수 있으므로 주의해야 한다. 주로 단조철기유물, 바다에서 인양된 청동유물 등에 사용되며 유물상태에 따라 용액농도를 조절하여 사용하는 것이 좋다.

□ Intensive Washing법(냉온수교체법)

80°C 항온수조에 유물을 6시간 이상 침적시킨 후 이를 다시 꺼낸 다음 상온의 증류수에 침적하여 세척하는 방법으로 8회 이상 반복하며, 매회 Cl^- 를 측정하여 변화가 없을

때까지 추출한다. 또한 탈염 후 잔류 알칼리용액을 추출하는 방법으로도 사용되고 있으나 처리 중 수중의 용존산소와 반응하여 수화물 부식이 일어날 가능성이 있으므로 용존산소가 없는 증류수로 처리해야 한다.

□ 봉사

금속유물이 매우 열악하고 부식이 심한 유물의 탈염처리 방법이다. pH가 9.5정도이고, 비교적 유물에 안전한 처리방법이다. 봉사 0.1M 수용액에 침적시켜 5~7일 간격으로 교체하고 매회 용출된 Cl^- 양을 측정하여 더 이상변화가 없을 때까지 실시한다. 봉사 방법은 가열법과 비가열법의 2가지 방법을 사용 할 수 있다.

□ Auto-Clave 법

이 방법은 Auto-Clave에 냉온수교체법과 Sodium Sesquicarbonate법을 병행하여 1.5기압 80℃에서 6~8시간 추출하고 증류수로 씻어주는 가열추출 방법으로 모든 금속유물에 적용이 가능하다.

고압과 열에 의해 철제유물의 부식인자인 혐기성박테리아를 제거할 수 있는 장점이 있다. 최근에는 Sodium Sesquicarbonate 용액을 사용하지 않고 산소를 제거한 탈산수소를 사용하여 추출시간과 처리 기간 중 부식을 억제하는 방법이 개발되고 있으나 장비가 너무 고가이고 금속심이 있을 경우 크랙과 박락될 위험이 큰 단점이 있다.

□ Soxhlet장치법

Soxhlet장치는 Auto-Clave법과 냉온수교체법을 혼합 자동화한 장치로 유물을 1.5기압 80℃ 증류수에 넣고 산소(O_2)를 차단하기 위해 질소가스(N_2 gas)를 주입한 탱크에 넣고 2시간 단위로 Cl^- 를 측정하여 변화가 없을 때까지 80℃ 증류수를 연속적으로 흘려보내 추출한다. 모든 금속유물에 적용할 수 있으며 비교적 적은 시간이 소모되며, 수소프라즈마 환원을 시켜야 좋은 효과를 얻을 수 있다. 이 방법 역시 가열법이므로 크랙과 박락이 발생되기가 쉽고, 설치비가 많이 드는 단점이 있다.

□ 수소 Plasma 환원장치

수소기체 속에 전극을 설치하여 방전하면 수소기체 분자는 이온과 전자의 혼합된 플라즈마 상태로 되는데 이 기체 플라즈마를 이용하여 유물표면에 충격을 주면서 산화된 금

속을 환원하는 장치이다. 부식이 심하지 않은 금속유물과 Soxhlet장치법의 전처리에 효과적이거나, 용융점이 낮은 유물과 부식층(두께 1mm 이상)이 두꺼운 유물에는 부적합하다. 또한 이 장치 내에서 유물이 350℃ 이상 열을 받기 때문에 금속조직에 변화를 줄 수 있는 단점이 있다.

□ 탈알카리 및 잔류약품 제거

유물의 상태에 따라 80~60℃로 항온수조, 가열기, Auto-Clave 등을 사용하여 증류수에 유물을 3시간~8시간 침적하여 pH가 중성이 될 때까지 반복처리 한다. 수증의 용존산소와 반응하여 수화물부식이 일어날 가능성이 있으므로 봉사 0.1%를 넣어주면 봉사가 물 속의 용존산소와 먼저 반응하여 철제유물에 일어날 수 있는 수화물부식을 막을 수 있다.

4. 4 항온건조

금속유물에 포함되어 있는 잔류수분을 제거하는 방법으로 다음과 같은 방법을 사용한다. 아세톤과 같은 유기용제로 표면을 잘 세척하고 메틸알코올 또는 에틸알코올에 8시간 이상 침적하여 물과 알코올이 치환되게 한다. 그리고 표면의 알코올을 자연건조 시킨 후 105℃ 열풍건조기에서 48시간 이상 건조 한다. 이때 유기질이 부착된 유물은 열풍건조기의 온도를 80℃~85℃로 낮추어 높은 열에 의한 유기질의 탄화나 화재의 위험성을 막고 대신 건조 시간은 72시간 이상 건조시킨다. 진공건조기를 이용하여 시간을 단축하는 방법도 있으나 재질이 약한 유물은 손상될 우려가 있으므로 주의해야 한다.

4.5 방청처리

금속유물 중 부식이 가장 활발한 부분은 유물의 표면이 아니라 부식층과 금속심이 접해 있는 부분과 크랙이 발생되고 있는 미세한 틈 같은 부분으로 이러한 부분에 부식억제제를 투입시켜 부식을 억제하는 과정을 방청처리라 한다.

부식억제제는 금속재질에 따라 여러 가지의 약품이 사용되며, 철, 동, 은 등 유물 하나에 여러 가지 재질이 복합된 유물은 이온화경향이 가장 활성적인 재질의 부식 억제제를 사용하는 것이 바람직하다. 이온화 서열은 K>Ca>Na>Mg>Al>Zn>Fe>Ni>Co>Sn>Pb>H>Cu>Hg>Ag>Pt>Au 이다. 부식억제제는 무기억제제와 유기억제제가 있으며, 금속유물에는 유물표면의 색상변화가 적고 안전한 유기억제제가 많이 사용되며, 각 재질의 성분에 따라

선별하여 사용된다.

□ KR-TTS

액상으로 원액을 크실렌(Xylene)으로 희석시킨 3% 용액에 유물을 2시간 이상 침적시킨 후 자연 건조한다. 주로 철제 유물의 부식억제제로 사용되며 흡착성이 있어 이 약품으로 처리한 후 아크릴 수지로 강화시키면 유물표면에 수지를 고르고 강하게 흡착 코팅시켜 주는 역할을 한다.

□ Dicyclohexyle Ammonium Nitrite, DAN 법

에틸알코올에 0.3% 용액을 만들어 사용하고 사용법은 B.T.A와 동일하다. 철기유물에 주로 쓰이는 부식 억제제이다.

□ B.T.A. (1.2.3-Benzotriazol)

벤조트리아졸법(B.T.A)은 동과 BTA가 반응하여 銅 금속에서 염화물이온의 침식활동을 저지하는 Cu-BTA(polymer film) 막을 형성시켜 부식을 억제하는 방법이다. 에틸알코올에 3%로 용해시켜 진공함침 또는 일주일정도 자연 침적시킨 후 자연 건조한다.

열풍 건조기를 사용하여 강제 건조 시키면 B.T.A는 승화성이 있으므로 빠르게 기화되어 부식억제 효과가 떨어질 수 있다. 또한 98℃ 이상에서 건조하면 B.T.A가 용해되고 크랙이나 동의 열화가 심한 부분에 결정화되어 유물에 손상을 주므로 유물의 상태에 따라 80℃ 이하에서 건조해야 한다. 또한 건조시 B.T.A용액이 많이 남아 있던 부분에서 흰색분말이 석출되는 경우가 많은데 이는 에틸알코올을 사용하여 붓으로 칠하거나 분무하여 제거해 주어야 한다. B.T.A는 발암물질인 벤젠기가 있어 승화시 인체에 해로우므로 사용시 주의한다.

4.6 강화처리

금속유물이 부식되면 금속특유의 성질인 강성, 인성, 연성, 전성 등을 상실하게 되어 취급이나 보존이 어렵다. 그러므로 약화된 금속유물에 수지를 주입하고 표면을 피복(coating)함으로써 부식으로 인해 약화된 유물을 강화시켜 주는 것을 강화처리라 한다. 또한 공기 중의 습기 및 오염가스의 부식인자도 차단해 준다.

4.6.1 강화처리 방법

□ 진공함침법

금속유물을 진공탱크에 속에 넣고 진공을 시킨 다음 유물이 수지에 완전히 잠기게 한 다음 진공을 풀어주면 약화된 유물의 미세한 기공 깊숙이 수지가 들어가게 되고 수지가 건조되면서 부식되고 연약한 재질은 강화되는데 이를 진공함침강화처리 한다.

□ 가열용융법

금속용기에 왁스를 가열용융 시키며(2시간 - 6시간 정도) 유물내부로 왁스용액을 침투시킨 후 유물을 냉각시키면 왁스는 고체로 되면서 약화된 유물이 고체 왁스에 의해 강화되고 표면이 코팅된다. 금속유물과 수침목재유물 등에 많이 사용되는데, 냉각시 서서히 온도를 낮추면서 왁스가 한곳에 뭉치지 않도록 잘 닦아 주어야 한다.

□ 자연 함침법

농도가 낮은 수지에 약화된 유물을 상태에 따라 2시간에서 6시간 이상 침적하고, 수지를 자연적으로 침투시킨 후 건조하는 방법이다. 부식이 심하지 않은 금속유물, 두께가 얇은 금동제유물, 연질토기 등에 사용되며, 저농도의 수지함침에 적합하나 접합된 유물과 너무 연약한 유물은 접합부위와 유물이 와해될 우려가 있다.

4. 6. 2 강화제의 종류

□ 아크릴계 수지¹¹⁾(Paraloid B72, Paraloid NAD-10, Incralac)

Paraloid N.A.D.-10(원액 40%), 용제(Naptha)를 사용하여 5~10% 용액으로 희석하여 진공함침강화처리 한다. 유기용제에 섞어 사용하는 수지로 비교적 휘발성이 느리며, 유백색이나 건조 후에는 투명하다. 필름은 농도가 높을수록 광택이 나고 공기 중의 이물질을 끌어당기는 단점이 있다. 주로 철기유물에 많이 쓰인다.

Paraloid B72, 용제(Acetone, Xylene)를 사용하여 3%~10% 용액으로 희석하여 진공함

11) 아크릴수지(Acryl resin)는 투명성과 내후성, 내약품성이 우수하며, 표면에 상처가 나기 쉽고 열에 약한 열가소성수지이다. 아세톤, 톨루엔 등 유기용제에 용해되며 산, 알칼리에 안정하다. 그러나 수용성 아크릴수지는 건조되어 경화되면 용해가 어렵다.

침 강화 피복 한다. 에탄올에 대해 높은 공차를 가지고, 유백색으로 정연한 필름이 형성됨으로 금속재질에 상관없이 사용해도 비교적 좋은 강화 및 부식인자 차단 효과를 얻을 수 있다.

인크라락(Incralac) 수지의 제조방법은 아세톤과 톨루엔을 1:5로 혼합한 용액을 용제로 하여 Paraloid B72 14.6%, B.T.A 0.4%를 넣어 만들며, 제조된 용액은 동합금유물 및 금동유물의 강화 코팅제로 사용된다.

수용성 아크릴수지인 Paraloid MVI-C는 방미제가 첨가된 수지로 철기유물에 주로 사용되며 진공함침 강화처리를 한다. 저농도(3% 이하)의 용액은 자연함침방법으로 연질토기 강화제로도 사용된다. 대부분의 수용성 수지가 그렇듯이 일단 건조되어 굳으면 재용해가 어려우므로 사용시 유물을 잘 판단하여 사용하고, 철제유물인 경우는 재부식 되지 않고 금속심을 잃어버린 유물에 만 사용하는 것이 좋다.

□ Wax류

비즈왁스(Bee's wax)와 마이크로크리스탈린왁스(micro crystalline wax)를 주로 사용하며, 금속유물을 가열용융법으로 함침하는 강화 코팅제이다. 이러한 왁스로 코팅된 유물을 접합할 때에는 접합면이 왁스 때문에 접합되지 않으므로 접합면의 왁스를 트리클로로에틸렌(trichloroethylene)으로 닦아 완전히 제거 한 다음에 접합해야 한다. 유물에 먼지와 같은 작은 입자들이 묻게 되면 잘 떨어지지 않는 점과 접합면을 용제로 제거해야 하는 불편함이 있어 근래 들어 잘 사용하지 않는다.

4. 7 접합·복원

부식된 유물을 강화처리하여 완전히 건조시킨 다음 유물의 원형을 찾아 주기 위해 깨어진 것은 접합하여 주고 결손된 부분은 복원하여 준다. 접합·복원시에는 다음과 같은 기본방침이 있다.

첫째, 가능한 발굴 당시의 형태 유지 및 원형으로 복원시켜야 한다.

둘째, 접합·복원 후 유물의 형태 변화가 없도록 한다.

셋째, 결손된 부분의 복원은 타당성과 필요성이 인정될 때 복원한다.

넷째, 재처리가 가능한 방법 및 재료를 선택하여 가역처리 방법을 사용한다.

다섯째, 틈새나 균열부분은 접착제로 꼼꼼하게 메워 준다.

유물의 결손된 틈이나 균열부분은 상대습도, 작은 온도차에 의해서 응결이 일어나고 먼지 등이 쌓여서 물방울이 맺히기 쉽고 재부식이 진행되는 것을 볼 수 있다.

접합·복원제는 여러 형태의 합성수지와 접착제, 충전제가 있으나 문화재 보존처리 목적에 맞는 재료를 선택하는 것이 가장 중요하다. 유물의 부식 상태, 접합면의 상태, 접합면적 및 두께 등을 접착제의 강도와 특성을 고려하여 Cyanoacrylate계의 순간접착제(상품명:LOCTITE 등), 셀룰로오스계 Cemedine-C, 에폭시계 Araldite Rapid 등의 접착제와 무기안료, 페놀계 충전제(Microballoon) 등을 함께 혼합하여 접합한다. 복원제의 재료는 에폭시계 합성수지인 Araldite SV427(주제), HV427(경화제)을 가장 많이 사용한다. 특히 에폭시 수지는 분자의 양끝이 에폭시기로 되어 있고 경화제에 의해 중화반응으로 경화되는 열경화성수지이다. 접착성, 기계적강도, 내약품성, 내구성이 우수하나 가역성이 없으며 유기용제에 잘 용해되지 않아 재처리시 유물의 손상을 주지 않는 범위로 사용해야 한다.

4. 8 끝손질

□ 고색처리

고색처리는 결손된 부분을 에폭시수지로 복원하고, 복원된 부분이 전체적인 분위기와 어울리는 색을 이용하여 착색한다. 이때 착색된 부위는 1m 거리 내에서 구분되지 않고 30cm 이내에서는 확인될 수 있도록 한다. 색맞춤에 사용되는 안료의 용제는 강화처리시에 사용된 것과 같은 수지를 이용하고, 안료가 잘 용해되지 않을 경우에는 적절한 선택이 필요하다. 접합·복원된 유물은 접합·복원시 복원제가 유물표면을 조금씩 덮게 되므로 그 형태를 관찰하면서 복원제를 제거한다. 이때 제거된 부분이 대부분 심한 광택이 나므로 커팅 성형으로 주변과 비슷한 질감이나 문양 등을 만들어 준다.

□ 사진촬영 및 유물카드 작성

보존처리 기록카드에 처리과정, 사용 약품 및 기기, 처리 후 중량, 크기, 처리과정에서 새로 발견된 문양이나 구조 등을 상세하게 기록하고, 처리 후 사진촬영으로 마무리한다. 사진촬영은 처리전과 같이 촬영하되 처리과정에서 새로 발견된 문양이나 구조 등을 세부촬영하고 필요시에는 현미경으로도 촬영하여 자료로 활용한다.

4.9 보관

금속유물은 보존처리가 완료된 유물이라 하더라도 금속의 물리화학적 특성상 불안정한 상태이므로 본래의 안정한 광물로 되돌아가려는 성질 때문에 재부식이 일어나게 된다. 그러므로 금속유물은 보존처리된 후에도 적정 보존환경에 보관하거나 전시되어야 한다. 보관·관리 방법은 크게 3가지로 분류할 수 있다.

첫째, 각 재질별로 유물을 수장고에 보관하거나, 전시실 전체를 항온·항습하여 전시하는 방법이 가장 이상적이다.

둘째, 유물의 재질, 상태 및 출토지 등에 따라 밀폐용기에 항습제를 넣어 임시 보관하는 방법으로 일반 공조시설을 그대로 사용하여도 무방하다.

셋째, 실링보관법으로 공기가 통하지 않는 비닐에 유물과 항습제를 함께 넣고 진공 포장하여 보관하는 방법이다. Rp-시스템은 금속산화의 원인인 산소와 수분, 그리고 부식가스 등이 전혀 발생되지 않는 환경을 간편하게 만들어 줌으로써, 오랜 동안 금속유물의 변형을 방지해주는 포장방법이다.

금속유물의 적정 보존환경은 온도 18°C ~ 22°C, 상대습도는 45% 이하가 좋으며 조도는 150 ~ 750Lx로 설정하는 것이 바람직하다. 금속유물중 철제유물은 상대습도가 60% 이상이면 녹물이 발생하고 50% 이하의 저습도인 경우에는 목재 및 지류 등 수분을 함유한 재질은 건조되어 비틀림이나 크랙 등의 현상이 올 수 있으므로 주의해야 한다.

5. 맺음말

21세기는 문화의 세기 혹은 지식 정보화 시대라고 한다. 날로 새롭게 변화되고 있는 시대에 걸 맞는 우리 문화유산을 보존하고 계승 발전시키기 위해서는 현재 여러 가지 유형으로 파괴되거나 훼손되고 있는 문화재 자료를 보존할 수 있는 대안과 책임이 우리 모두에게 주어진 과제이다. 특히 금속문화재는 매장환경에서 오랜 기간 적응하였다가 발굴과 동시에 환경의 변화로 급속한 부식이 일어난다. 그러므로 발굴과정에서 응급조치를 실시한 다음

큰 시일 내에 보존처리를 해야만, 금속유물의 원형 보존과 그 자료에 포함된 수많은 정보를 안전하게 복원할 수 있다. 이를 위해서는 발굴 과정에서부터 보존과학자의 참여가 필요하며, 출토된 금속문화재는 보존처리 전에 예방차원의 보존 관리가 매우 중요하다.

새로운 학문 분야인 문화재 보존과학은 보존처리 과정 중에 자연과학 이론과 최첨단 분석기기를 응용하여 유물의 내부구조, 구성성분, 미세조직, 제작기법 등을 종합적으로 분석하여 보다 과학적인 학술 연구 자료를 제공할 수 있다. 실제로 자연과학적인 분석으로 유물의 명칭과 용도 등을 규명하였고, 극미량의 금속편을 채취하여 미세조직 속에 담겨 있는 제련기술, 합금기술, 가공기술 및 열처리기술 등을 분석함으로써 지역과 시대에 따른 제작기술을 밝혀내기도 하였다.

금속유물은 과학적으로 보존처리 한 유물이라도 永久的으로 보존 관리하기는 매우 어렵다. 이는 금속의 특성상 완벽한 보존처리는 될 수 없으며 비교적 좋은 환경에서 잘 녹슬지 않게 되었을 뿐이다. 그러므로 적정 保存環境인 온도 18℃ ~ 22℃, 습도, 45% ~ 50% 정도의

항온항습을 상태를 항상 유지해 주어야 한다.

끝으로 문화유산을 지키고 보존 관리하는 것은 정부와 전문가 집단만의 힘으로 이루어질 수 없으며, 국민 모두가 지역사회 문화재를 바로 알고·가꾸고·지킴이 역할이 될 수 있는 운동을 전개해야 할 것이다.