Dry-ice Pellet Cleaning 적용 옥외 금속문화재 표면 페인트 및 유성물질 제거방법 비교 연구

이지은 | 조남철¹ | 이종명* | 유재은**

공주대학교 문화재보존과학과, *(주)아이엠티, **국립문화재연구소

Application Study of Dry-ice Pellet Cleaning for Removing Oil Paint and Lacquer of Outdoor Metal Artifacts

Jee-Eun Lee | Nam-chul Cho¹ | Jong-Myoung Lee* | Jae-Eun Yu**

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

*Laser Engineering Group, IMT Co. Ltd., Uiwang, 437-821, Korea

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

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

초 록 문화재의 훼손은 다양한 형태로 발생된다. 특히 옥외에 노출되어 있는 금속문화재의 표면 손상은 인위적인 훼손인 페인트나 유성물질 성분의 낙서 등과 같은 행위로 유물의 역사적, 미술사적 가치를 저하시킨다. 그러므로 본 연구에서는 친환경적이고 인체에 무해한 dry-ice pellet cleaning을 페인트 및 유성물질을 제거하는데 적용하였으며 결과를 습포법과 비교하였다. 실험 결과 습포법으로 제거할 경우 유성페인트는 제거는 되었으나 금속 표면에 얼룩이 남아 있었으며 락카 스프레이는 제거가 잘 이루어지지 않고 수지가 들떠 있는 현상이 나타났다. Dry-ice pellet cleaning으로 유성페인트를 제거한 경우 표면관찰, 색도계, FT-IR, SEM 분석을 통해 유물 표면에 손상 없이 깨끗하게 제거되었으며 락카 스프레이로 제거한 경우 육안 관찰로는 깨끗하였으나 SEM 관찰 결과 미세 입자가 표면에 남아있는 것이 관찰되었다. 그러므로 본 연구를 통해 dry-ice pellet cleaning의 대체 가능성과 한계성을 함께 확인할 수 있었다.

중심어: 금속문화재, 페인트, 습포법, Dry-ice pellet cleaning, 친환경

ABSTRACT Damage of cultural properties happens variously. Particularly, the surface damage of metal cultural properties exposed outdoors lowers historical and art historical value of artifact by artificial damage such as paint, scribbling containing oily material and so on. Therefore, this study compared dry-ice pellet cleaning with poultice when clearing paint and oily material environment-friendly, harmlessly to humans and without damage of artifact. As the result of experiment, when clearing those (paint and oily material) by poultice, oily paint was cleared, but there were spots of metal surface. Also, Lacquer spray wasn't well cleared, and resin came off the surface of artifact. When clearing those by dry-ice pellet cleaning, oil paint was cleanly cleared without surface damage of artifact according to Stereoscopic microscope observation, color-measurement, FT-IR, SEM analysis. Also, lacquer spray seemed to be cleared with the naked eye, but there were minute particles on surface according to the result of SEM observation. Consequently, we could confirm possibility of dry-ice pellet cleaning substitution.

Key Words: Metal artifacts, Oil paint, Poultice, Dry-ice pellet cleaning, Environment-friendly

1. 서론

문화재의 훼손은 다양한 형태로 발생된다. 특히 옥외에 노출되어 있는 금속문화재 표면의 손상은 산업화가 가속화 되고 환경문제가 심각해짐에 따라 서서히 퇴색되거나 손상되며 인위적 훼손 즉, 페인트나 유성물질 성분의 낙서 등과 같은 행위로 유물의 역사적, 미술사적 가치를 저하시킨다¹. 이러한 오염물 제거에는 유기용제 등을 이용하는 화학적 방법과 sand blaster, motor tool, 치과용 소도구 등의 물리적 방법이 있다. 그러나 화학적 방법은 오염물에 맞는 유기용매를 찾는 것이 어려우며 사용된 유기용매가 유물에 잔류하여 2차 손상을 초래할 수 있다. 또한 물리적 방법인 sand blaster의 경우 유리가루가 분사되어 유물의 표면에 손상을 줄 뿐만 아니라 환경오염을 유발하며 보존처리자의 인체에도 유해하다. 그러므로 본 연구에서는 금속문화재 표면에 부착된 페인트 및 유성물질의 제거 가능성을 알아보고자 화학적 방법 중 하나인 습포법과 현재 다양한 산업분야에서 사용되고 있는 dry-ice pellet cleaning을 상호 비교실험 하였다.

Dry-ice pellet cleaning은 기존의 화학적 방법과 물리적 방법과는 다르게 모재에 손상 없이 오염물을 제거할 수 있으며 세정 시간이 빠르다. 또한 입자와 표면간의 결합 충격 에너지의 분산 및 빠른 열 전달 뿐만 아니라 고체 CO₂는 가스 상으로 즉시 승화하여, 증발되어 버리기 때문에 드라이아이스 세정은 오염물질 만을 제거하고 다른 2차 폐기물을 생성하지 않게 된다².

드라이아이스를 이용한 분사 기술은 1970년대 Lockheed 사에 의해 항공기의 도장 제거를 연구할 때부터 시작되었으며 1980년대 시장에 소개되면서 여러 회사들이 드라이아이스 blasting 기술을 개발하게 되었다. 이후 산업계에서 표면에 흡착되어 있는 오염물을 제거하기 위한 방안으로 많은 개발과 연구가 이루어지고 2차 폐기물 발생량 감소와 비용이 절감될 수 있는 건식 세척기술들이 개발되어 적용

되고 있다. 드라이아이스 세정법으로 오염물을 제거한 대표적인 예로는 2002년 프랑스 파리의 에펠탑의 페인팅 제거에 적용되었으며 2007년 Lemos는 부식된 15세기 포르투갈 대포의 이전 코팅제를 제거하는데 드라이아이스를 사용하였다³. 드라이아이스 분사에 의한 세정효과가 입증되면서 다양한 분야에서 응용되고 있으며 국내에서도 문화재에 적용된 사례가 증가되는 추세이나 이에 대한 검증은 이루어지고 있지 않은 실정이다. 최초로 사용한 예로는 2007년 서울 광화문 세종로에 있는 이순신 장군 동상을 드라이아이스와 고압세척기를 이용하여 과거 페인트 층과 대기오염물질 등이 뒤섞인 표면층을 제거하였으며 이외에도 남산의 김구 선생, 안중근 의사, 이시영 선생의 동상과 부산 3·1 운동 기념탑, 우장춘 동상, 최치원 동상 등이 세정되었다. 그러므로 본 연구에서는 습포법과 dry-ice pellet cleaning을 비교하여 옥외 금속문화재의 표면 페인트 및 유성물질의 제거 실험과 분석을 통하여 dry-ice pellet cleaning의 적용 가능성을 검토해보고자 한다.

2. 드라이아이스 클리닝의 원리

드라이아이스란 상온 가압에 의해 만들어진 액체 이산화탄소를 순간 감압에 의한 단열 팽창을 통해 만들어진 고체 형태의 이산화탄소이며 분사에 사용되는 이산화탄소는 미국 E.P.A, F.D.A, U.S.D.A가 공식적으로 승인한 안전하고 환경오염을 유발시키지 않는 가스로 분류되어 있다. 드라이아이스 미세 알갱이를 고압가스와 함께 분사 시켜 작업물과 충돌시킴으로서 표면을 클리닝하는 방법을 말한다. 드라이아이스 입자의 모오스(Mohs)경도는 2mohs 내외로 calcium sulfate (CaSO₄·2H₂O), 혹은 calcium carbonate (CaCO₃)와 비슷하며 작업물 표면에 손상을 입힐 가능성은 매우 낮다⁴. 드라이아이스 입자 분사는 세정 및 세척 대상의 표면에 충격을 가하는 sand blasting, plastic bead blasting, soda

Figure 1. Diagram of dry-ice pellet cleaning.

blasting 등과 유사하나 드라이아이스 세정의 특징은 표면에 충돌하자마자 드라이아이스 입자가 승화한다는 점이다. 드라이아이스의 세정 메커니즘은 첫 번째 고압 분사에 의한 물리적 블라스팅(blasting) 효과, 두 번째 초저온(-78.5℃) 드라이아이스 온도에 의한 표면 열충격(thermal shock), 세 번째 드라이아이스의 승화(sublimation) 현상 시 부피 팽창력, 네 번째 액체 CO₂의 유기 물질에 대한 용해력(solubility)으로 나눌 수 있다. 드라이아이스와 충돌한 작업물 표면은 급속 동결 수축되며, 열충격이 발생한다. 이로 인해 오염층은 수많은 균열이 발생하고, 이 균열을 통해 드라이아이스가 침투하며, 부피가 약 800배 이상으로 승화 팽창하는 특성으로 인해 오염물질들은 위로 들어 올려 지게 된다(Figure 1).

드라이아이스 세정에는 상온 고압 상태의 이산화탄소를 노즐을 통해 대기압 상태로 분사하였을 때 순간적인 단열 팽창현상에 의해 표면 오염물이 제거된다. 드라이아이스 클리닝의 종류로는 표면과 충돌함으로써 세정이 이루어지는 CO₂ snow cleaning이 있으며 다른 하나는 고압 CO₂를 상압으로 낮출 때 만들어지는 드라이아이스를 고체 드라이아이스 알갱이(pellet)로 만든 후 고속의 기류에 의해 표면 오염물질이 제거되며 드라이아이스는 승화하는 dry-ice pellet cleaning이 있다. 본 연구에서 사용된 dry-ice pellet cleaning은 세정시간이 매우 빨라 금속, 화학, 선박, 건물 내외 벽 및 터널 벽, 옥내의 조형물, 의뢰기, 핵발전소, 인쇄기 등의 오염물질을 제거하는데 이미 널리 사용되고 있으며, 항공기를 비롯한 표면의 페인트 제거에 그 기술적, 환경적, 경제적 우월성이 입증된 바 있다⁴. 또한 드라이아이스 클리

닝은 세정 후 곧바로 승화되어 없어지는 건식 세정 방식으로 인체에 무해하며, 친환경적인 세정 기술이며, 이산화탄소를 원료로 사용하기 때문에 자원이 무궁하다⁵.

3. 연구방법

3.1. 시편 제작

본 연구에서는 옥외에 노출된 근·현대 문화재 표면에 페인트 및 락카 스프레이를 제거하기 위하여 우선 유사시편을 제작하여 실험한 후 청동유물에 적용하였다. Dry-ice pellet cleaning을 실험할 유사시험편은 청동편으로 조성은 Cu 93.20%, Sn 6.80%이며 크기는 가로 50mm, 세로 50mm, 두께 1mm이다. 청동 시험편의 표면을 균일하게 만들고 이물질을 제거하고자 연마지에서 #1200까지 연마한 후 표면에 알키드 NC계 수지 도료인 락카 스프레이를 약 50cm 거리에서 균질하게 분사하였고 에나멜계 유성페인트는 신나를 10% 희석하여 도포하였다.

청동시험편으로 실험을 진행하기 전 유성페인트와 락카 스프레이의 도장 두께를 알아보기 위하여 유성페인트와 락카 스프레이가 도포된 시료를 잘라 단면을 마운팅한 뒤 3 μ m, 1 μ m로 미세 연마하여 도장 두께를 SEM으로 측정하였다. 측정 결과, 10%의 신나로 희석한 유성 페인트는 평균 75 μ m의 두께로 도포되었으며 락카 스프레이는 12.94 μ m로 균일하게 도포되었다(Figure 2, 3).

유물 적용 실험에 사용된 시료는 청동유물이 대상이며 표면의 이물질을 알코올로 세척 후 청동시험편과 동일한

Figure 2. Thickness of oil paint on bronze coupons by SEM. ① Oil paint, ② Bronze coupons.

Figure 3. Thickness of lacquer spray on bronze coupons by SEM. ① Lacquer, ② Bronze coupons.

Table 1. Specification of dry-ice pellet cleaning equipment.

Model		Dry-ice pellet equipment
Application		Hard & general cleaning, particle/resin/residue removal De-oil & de-burring & de-smearing, mold & equipment maintenance
Type		Manual operation (optional: automation operation)
Cleaning	method	Dry ice pellet
	hose	3/4", Single Hose System
	supply	Dry ice pellet
Module	size(mm)	Approx. 580×550×800
	weight(kg)	Approx.85Kg
Air consumption		1~3m ³ /min
Electricity		220VAC, Single phase, 60Hz

Figure 4. Bronze mirror samples before cleaning. (A) Before and after cleaning of oil paint on bronze mirror. (B) Before and after cleaning of lacquer spray on bronze mirror.

조건으로 시편의 오른쪽에 유성페인트와 락카 스프레이를 도포하였다(Figure 4).

3.2. 실험 방법

청동시편 표면의 유성페인트와 락카 스프레이를 제거하기 위해 기존에 사용되고 있는 화학적 방법 중 하나인 습포법과 첨단 건식 세정방식인 드라이아이스 장비 중 dry-ice pellet cleaning으로 이물질의 제거 가능성 여부 및 제거 정도를 비교하였다.

3.2.1. Dry-ice pellet cleaning

Dry-ice cleaning에는 두 가지 세정 방법이 있다. 첫 번째는 dry-ice snow cleaning으로 밀도가 낮고 입자가 작은 드라이아이스 또는 눈 입자를 사용하여 가속도 변화와 용매 작용을 통해서 입자를 제거하는 방법이며 두 번째는 고압으로 액화된 탄산가스를 대기압으로 분출하여 snow의 형태로 만들고 이를 저온 가압하여 만들어진 pellet으로 제거하는 방법이 있다.

본 연구에 적용된 드라이아이스 클리닝 기기는 (주) IMT 레이저 그룹의 P302 JET의 pellet nozzle이 사용되었다. 저온 가압되어 만들어진 드라이아이스 pellet의 크기는 약 3mm 이며 일반 중대형 대상을 세척하거나 표면에 부착된 먼지, 오일, 페인트를 제거하는데 주로 사용된다. 기기 사양은 Table 1과 같다.

유성페인트와 락카 스프레이가 균일하게 도포된 청동시편면에 분사거리는 약 20cm로 두었으며 분사시간은 분사압력이 가장 높은 5bar에서 완전히 제거되는 시간을 기준으로 유성페인트는 6초, 락카 스프레이는 7초로 정하였다. 또한 드라이아이스 분사 시 압력에 따른 방사입자의 속도와 충격압에 따른 청동 시편면 표면의 제거정도를 비교하고 드라이아이스 pellet에 의한 제거효과에 영향을 미치는 공정변수별 최적 조건을 확립하기 위해 압력을 1bar씩 증가시키면서 표면의 제거양상을 관찰하였다. 본 실험의 공정변수들의 실험조건은 Table 2에 나타내었다.

3.2.2. 습포법

습포법이란 용제를 펌이나 습포의 형식으로 적용하는

Table 2. Spray condition of dry ice in testing samples.

Working distance		Injection pressure(bar)		
20cm	2bar	3bar	4bar	5bar
Injection time		Oil paint : 6 sec, Lacquer : 7 sec		

방법이다. 용제를 습포 물질에 섞어서 유물의 표면에 넓게 바르면 용제는 유물 표면에 흡수되어 오염물 등을 용해시킨다. 그러면 팩의 바깥쪽에 있는 표면의 용제가 먼저 마르기 때문에 용해된 오염물이 팩의 바깥으로 빠질 수 있게 된다. 결국, 모든 용제가 팩의 가장 바깥쪽 표면으로 이동하면서 용해 또는 희석된 오염물이 팩에 남게 되는 것이다⁶. 습포법은 화학용제를 이용한 방법으로 도자기나 석조문화재에는 적용된 사례뿐만 아니라 섬유 또는 깃털 장식에 이르는 넓은 범위에서 응용되고 있다. 그러나 금속문화재에는 적용된 사례가 미비한 실정이며 본 연구에서는 금속문화재에 적용하여 안정성 여부를 검토하였다.

청동 시험편에 도포된 유성페인트와 락카 스프레이를 잠정적으로 확인하기 위해 다양한 유기용매를 문혀 제거가 되는지 확인하였다. 면봉을 이용하여 용해도 테스트를 실시한 결과 디클로로메탄(dichloromethane, CH_2Cl_2)에 용해되었으며 습포제는 메틸셀룰로오스(Methyl cellulose)로 선정하였다⁷. 디클로로메탄과 메틸셀룰로오스를 혼합한 팩을 제작하여 유성페인트와 락카 스프레이가 도포된 청동 시험편에 약 5mm 두께로 바른 뒤 그 위에 거즈로 밀봉하여 24시간 씩 2번에 걸쳐 실시한 후 금속 표면의 제거 변화를 관찰하였다.

3.3. 분석 방법

3.3.1. 표면 관찰

Dry-ice pellet cleaning과 습포법을 이용하여 청동시험편 표면의 유성페인트와 락카 스프레이를 제거하였으며 제거 전·후의 제거 정도를 알아보기 위해 디지털카메라(D200, Nikon)와 실체현미경(MZ95, Leica)으로 관찰하였다. 이후 dry-ice pellet cleaning과 습포법을 이용하여 제거 후 육안으로 깨끗하게 제거된 시험편을 대상으로 주사전자현미경(JEOL JSM-7401F, Bruker QUANTAX800)으로 높은 배율에서 선명하게 제거 전·후의 표면 상태를 비교하였다.

3.3.2. 색도 측정

색도 변화를 알아보기 위해 색도계(Chroma Meter CT-200,

Minolta)를 사용하였으며 측정 방법은 동일한 위치를 3회 연속 측정하여 평균값을 구하였다. 국제조명위원회(International Commission of Illumination, CIE)의 측정기준인 $L^*a^*b^*$ 값을 이용하여 dry-ice pellet cleaning과 습포법을 이용하여 유성페인트와 락카 스프레이 제거 전·후의 색도차를 산출하였으며 표면 변화를 알아보았다.

3.3.3. Auto-CAD 면적 측정

유성페인트와 락카 스프레이가 도포된 청동시험편을 dry-ice pellet cleaning과 습포법을 이용하여 제거된 면적량을 알아보기 위해 Auto-CAD를 이용하였다. Auto-CAD를 사용하여 표면의 제거 전 면적을 구하고 dry-ice pellet cleaning과 습포법을 이용하여 제거 한 후 표면 잔류물(residue, R)의 면적을 계산하였다. 전체 면적에서 표면의 잔류물(R)의 면적 비율을 계산하며, 공식은 다음과 같다(1).

$$R = \frac{\text{covered area of contaminants after cleaning}}{\text{covered area of contaminants before cleaning}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (1)$$

3.3.4. FT-IR 분석

Dry-ice pellet cleaning과 습포법을 이용하여 제거한 청동시험편 중 가시적으로 판단하였을 때 세정이 완전히 이루어진 시험편을 대상으로 표면 잔류 여부를 FT-IR(Perkin Elmer社 spectrum 100)분석을 이용하여 $500 \sim 4000\text{cm}^{-1}$ 파장영역을 측정하고 자외선 흡수 피크 스펙트럼의 변화 양상을 비교 관찰하였다.

4. 연구결과

4.1. 청동시험편 적용 실험

4.1.1. 표면 관찰

청동 시험편을 대상으로 유성페인트와 락카 스프레이를 균일하게 도포하고 약 20cm거리에서 드라이아이스 분사 시 압력에 따른 방사입자의 속도와 충격 압에 따른 제거 정도를 비교하기 위해 압력을 1bar씩 증가시키면서 표면의 제거 정도를 실체 현미경과 주사전자 현미경으로 관찰하였

다. 유성페인트의 경우 압력이 높을수록 제거율이 높으며 가장 높은 압력인 5bar에서 완전히 제거가 되었음을 확인 하였다. 습포법을 이용하여 유성페인트가 도포된 청동 시험편을 24시간씩 2차에 걸쳐 제거 실험한 결과 도포되었던

Figure 5. Bronze coupons with oil paint before and after cleaning by dry-ice and poultice.

Figure 6. Bronze coupons with oil paint before and after cleaning by dry-ice and poultice.

유성페인트는 완전히 제거는 되었으나 금속표면에 어렵게 얼룩이 남아 있는 것을 확인하였다(Figure 5). 락카 스프레이도 압력이 높을수록 제거율이 높으며 가장 높은 압력인 5bar에서 육안으로 깨끗하게 제거가 되었으나 습포법을 이용하여 제거한 경우 일부만 제거가 되었으며 제거되지 않은 락카 스프레이는 들뜸 현상들이 관찰되었다(Figure 6).

Dry-ice pellet으로 5bar에서 육안으로 깨끗하게 제거된 청동시험편을 대상으로 주사전자현미경 관찰을 실시하였다. 유성페인트의 경우 dry-ice pellet 분사 전 시편은 blank 시편과 달리 모재 표면에 유성페인트가 도포되어 있는 것을 확인할 수 있었으나(Figure 7B), 분사 후 시험편의 모재 표면의 경우 손상은 없으며 유성페인트도 모두 제거된 것이 확인 되었다(Figure 7C).

락카 스프레이의 경우 dry-ice pellet 분사 전 시편이 blank 시편과 달리 모재 표면에 락카 스프레이가 도포되어 있는 것을 확인할 수 있었다(Figure 8B). 그러나 유성페인트와 달리 dry-ice pellet 분사 후 시험편의 모재 표면의 손상은 없었으나 락카 스프레이 미세입자가 잔류한 것으로 확인되었다(Figure 8C).

4.1.2. 색도 측정

Dry-ice pellet cleaning과 습포법을 이용하여 유성페인

트와 락카 스프레이가 도포된 시편을 제거하였을 때 가시적 관찰과 실체현미경 관찰을 통해 원래의 청동시험편의 표면이 드러나는 것을 확인하였다. 도포되었던 유성페인트와 락카 스프레이의 제거 전·후의 색상 차이를 정확하게 알아보기 위해 동일한 위치를 3번 연속 측정하였으며 측정값은 국제조명위원회에서 규정한 CIE $L^*a^*b^*$ 로 표시하였다. 또한 명도차(ΔL^*), 적색과 녹색도 차(Δa^*), 황색과 청색도 차(Δb^*)로 전체 색차(ΔE^*ab)를 계산하였다⁸.

a^* 와 b^* 는 채도를 나타내는 것으로, a^* 는 (+)값을 가질수록 적색을 나타내고 (-)값을 가질수록 녹색의 경향을 띤다. b^* 는 (+)값을 가질수록 황색을 나타내며, (-)값을 가질수록 청색을 띤다. L^* 는 명도를 나타내는 것으로 (+)값을 가질수록 명도가 높으며 (-)값을 가질수록 명도가 낮음을 의미한다. dry-ice pellet cleaning과 습포법을 이용하여 유성페인트와 락카 스프레이를 제거했을 때 제거효과를 알아보기 위해 a^*b^* 의 경향성과 명도차를 나타냈다(Figure 9). 유성페인트로 도포한 청동시험편 표면을 dry-ice cleaning으로 제거하였을 경우 a^*b^* 경향성은 적색과 황색 계열인 우측 상단에 위치하였으나 파란색 페인트를 도포한 뒤에는 청색과 적색계열인 우측 하단에 위치하고 있다. 그러나 dry-ice pellet으로 제거한 후에는 제거되지 않았던 가장 낮은 압력인 2bar를 제외하고는 원래의 청동시험편 표면색인 적색과

Figure 7. SEM image on the surface of bronze coupons with oil paint before and after cleaning.

Figure 8. SEM image on the surface of bronze coupons with lacquer spray before and after cleaning.

황색계열로 나타났다. 습포법을 이용하여 제거한 청동시험편은 짙은 얼룩으로 원래 청동시험편의 색상보다 적색의 경향성이 강하게 나타났다. L^* 경향성은 유성페인트 제거 전·후의 명도차가 컸으며 제거 후에는 원래 청동시험편과 명도 값이 유사하게 나타났다. 습포법을 이용하여 제거한 청동시험편도 모재 표면에 얼룩은 있었으나 명도 값은 원래 청동시험편과 비슷한 경향을 보였다. 이를 통해 가장 낮은 압력인 2bar를 제외한 시험편은 dry-ice pellet cleaning을 이용하여 제거가 이루어짐을 확인하였다(Figure 9A).

또한 락카 스프레이로 도포한 청동시험편 표면을 dry-ice pellet cleaning을 이용하여 제거하였을 경우 a^*b^* 경향성은 도포하기 전 청동시험편 표면은 적색과 황색 계열인 우측 상단에 위치하였으나 회색 락카 스프레이를 분사한 뒤에는 녹색과 황색계열에 위치하고 있다. 그러나 Dry-ice pellet으로 제거한 후에는 제거되지 않았던 가장 낮은 압력인 2bar

를 제외하고는 원래의 청동시험편 표면색인 적색과 황색계열로 나타났다. 습포법을 이용하여 제거한 청동시험편은 제거가 완전히 이루어지지 않아 제거 전 회색 락카 스프레이와 비슷한 경향을 보였다. L^* 경향성은 락카 스프레이 제거 전·후의 명도차가 컸으며 제거 후에는 원래 청동시험편과 명도 값이 유사하게 나타났다. 습포법을 이용하여 제거한 청동시험편은 제거가 완전히 이루어지지 않아 제거 전 청동시험편의 명도차가 약하게 나타났다. 이를 통해 가장 낮은 압력인 2bar로 분사한 청동시험편과 습포법을 적용한 청동시험편을 제외한 시험편은 dry-ice pellet cleaning을 이용하여 제거가 이루어짐을 확인하였다(Figure 9B).

ΔE^*_{ab} 는 전체 색차 값을 나타내며 아래의 식(2)을 이용하여 계산하였다. 유성페인트의 경우 원래 청동시험편과 dry-ice pellet cleaning을 이용하여 분사압력 3, 4, 5bar로 분사한 시편과 습포법을 이용한 청동시험편의 색차 값이 적

Figure 9. Graph shows tendency of $L^*a^*b^*$ of before and after cleaning. (A) Oil paint, (B) Lacquer spray.

Figure 10. Color difference of ΔE^*_{ab} . (A) Oil paint, (B) Lacquer spray.

Table 3. The area of removing oil paint according to injection pressure and distance by dry ice cleaning and poultice.

Pressure (bar)	Pellet nozzle				Poultice
	2bar	3bar	4bar	5bar	24hour ×2times
20cm
Rate of rejection(%)	0	83.26	98.59	100	100

Table 4. The area of removing Lacquer spray according to injection pressure and distance by dry ice cleaning and poultice.

Pressure (bar)	Pellet nozzle				Poultice
	2bar	3bar	4bar	5bar	24hour ×2times
20cm
Rate of rejection(%)	0.25	47.99	75.97	100	41.61

으며 dry-ice pellet cleaning을 이용하여 분사압력 2bar로 분사한 시편은 색차 값이 큰 것으로 보아 분사압력이 높은 시편과 습포법으로 실험하였던 시편의 유성페인트가 제거됨을 확인하였다(Figure 10A).

락카 스프레이의 경우 원래 청동시험편과 dry-ice pellet cleaning을 이용하여 분사압력 3, 4, 5bar로 분사한 시편의 색차 값이 적으며 dry-ice pellet cleaning을 이용하여 분사압력 2bar로 분사한 시편과 습포법을 이용한 청동시험편의 색차 값이 큰 것으로 보아 분사압력이 높은 시편의 락카 스프레이가 제거됨을 확인하였다(Figure 10B).

$$\Delta E_{ab}^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \dots\dots\dots (2)$$

4.1.3. 면적 측정

면적 측정은 dry-ice pellet cleaning을 이용하여 유성페인트와 락카 스프레이를 제거한 후 Auto-CAD로 제거된 면적을 도식화하여 나타낸 것이다. 제거된 면적의 백분율을 구하고 유성페인트와 락카 스프레이를 분사 압력별로 나누어 나타냈으며 dry-ice pellet cleaning과 비교하기 위하여 습포법을 적용한 시험편도 제거 면적을 계산하였다. 유성페인트와 락카 스프레이를 각각 도식화한 결과는 Table 3,

4에 나타내었다.

유성 페인트는 분사거리 20cm, 분사압력 2bar에서는 제거되지 않았으나 분사압력이 높을수록 제거되는 면적이 넓어졌다. 분사압력에 따른 제거율은 0%, 83.26%, 98.59%, 100%이며 분사압력 5bar에서는 제거율 100%로 완전히 제거됨을 확인할 수 있었다. 습포법으로 제거한 시험편은 24시간씩 2차에 걸쳐 제거한 결과 제거율 100%로 완전히 제거되었다.

락카 스프레이는 분사거리 20cm, 분사압력 2bar에서는 세정 효과가 없었으며 유성페인트와 마찬가지로 나머지 시험편은 분사압력이 높을수록 제거되는 면적이 넓었다. 분사압력에 따른 제거율은 0.25%, 47.99%, 75.97%, 100%이며 분사압력 5bar에서 육안상 100%로 제거됨을 확인할 수 있었으나 유성페인트보다 분사시간이 길고 제거되는 면적의 넓이가 상대적으로 적음을 확인할 수 있었다. 습포법으로 제거한 시험편의 제거율은 41.61%로 깨끗하게 제거되지 않았다.

4.1.4. FT-IR 분석

Dry-ice pellet cleaning으로 제거한 청동시험편 중 육안으로 깨끗하게 제거된 분사압력 5bar인 시험편을 대상으로

표면의 이물질 잔류여부와 성분변화를 알아보기 위하여 FT-IR 분석을 실시하였다. 분석 대상 시료는 깨끗한 청동 시험편(Blank), 유성페인트와 락카 스프레이가 도포된 청동 시험편(Before) 그리고 유성페인트와 락카 스프레이가 제거된 청동 시험편(After)이다.

유성페인트가 제거된 청동 시험편의 분석 결과, 깨끗한 청동 시험편(blank)은 모재 표면에 도포되어 있는 물질이 없기 때문에 흡수피크가 나타나지 않았다. 유성페인트가 도포된 청동 시험편(Before)은 $2900\sim 2700\text{cm}^{-1}$, 1750cm^{-1} , $1250\sim 1000\text{cm}^{-1}$, 750cm^{-1} 에서 흡수피크가 강하게 나타났다. Dry-ice pellet cleaning을 이용하여 분사압력 5bar에서 제거한 청동 시험편(After)은 깨끗한 청동 시험편(Blank)과 유사하게 나타나므로 이를 통해 청동 시험편 표면의 유성페인트가 제거됨을 확인할 수 있었다(Figure 11A).

락카 스프레이가 제거된 청동 시험편의 분석 결과, 깨끗한 청동 시험편(blank)은 모재 표면에 도포되어 있는 물질이 없기 때문에 흡수피크가 나타나지 않았으나 락카 스프레이가 도포된 청동 시험편(Before)은 $2900\sim 2700\text{cm}^{-1}$, 1750cm^{-1} , $1250\sim 1000\text{cm}^{-1}$, 750cm^{-1} 에서 흡수피크가 강하게 나타났다. Dry-ice pellet cleaning을 이용하여 분사압력 5bar에서 제거한 청동 시험편(After)은 일부 흡수피크가 락카 스프레이 도포 후(Before)와 유사함을 확인하였다. 이를 통해 청동 시험편 표면의 락카 스프레이가 완전히 제거되지 않고 일부 잔류함을 알 수 있었다(Figure 11B).

4.2. 유물 적용 실험

유물 적용 실험에 사용된 시료는 청동경 두 점이며 유성

페인트와 락카 스프레이가 도포된 청동 시험편을 드라이아이스 클리닝으로 제거 하였을 때 육안 관찰시 완전히 제거되었던 분사거리 약 20cm, 분사압력 5bar, 분사시간은 유성페인트 6초, 락카 스프레이 7초로 정하였다. 제거 전·후의 표면 변화를 비교하기 위해서 실체현미경(MZ95, Leica)의 6.3배율로 관찰하였다.

실체 현미경 관찰 결과, 유성페인트와 락카 스프레이는 제거가 이루어졌음을 확인하였다. 그러나 청동 시험편과 달리 청동경은 굴곡이 있는 부분이 있었기 때문에 완벽하게 제거되지 않음을 알 수 있었으며 락카 스프레이를 도포한 청동경은 유성페인트보다 도포된 입자가 미세하여 평평한 부분뿐만 아니라 굴곡이 있는 부분도 완벽히 제거가 되지 않았음을 확인할 수 있었다(Figure 12).

5. 고찰 및 결론

본 연구는 옥외 금속 문화재 표면의 오염물 제거를 위해 기존의 물리적, 화학적 방법을 대신해 친환경 첨단 건식 세정 방법인 드라이아이스와 화학적 방법인 습포법을 비교 실험하여 표면 이물질 제거 조건을 설정하고 안정성을 검토하여 현장 적용 여부를 알아보기로 실험 및 분석을 실시하였다. 실험은 청동 시험편을 대상으로 실시하였으며 가장 적절한 제거 조건을 찾아보고자 하였다. 실체현미경, SEM을 통한 표면상태 관찰, 성분분석은 FT-IR, 색도계를 이용한 표면의 색상변화, 마지막으로 Auto-CAD를 이용하여 제거 면적을 분석하였으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

표면상태 관찰 결과, 유성페인트와 락카 스프레이 모두 분사압력에 비례하여 제거가 이루어졌다. 제거된 청동 시험편을 대상으로 주사전자현미경을 이용한 표면 관찰 결과,

Figure 11. Surface of bronze coupons applied after dry ice cleaning. (A) Oil paint, (B) Lacquer spray.

유성페인트, 락카 스프레이 모두 모재 표면의 손상 없이 유성물질만 제거되었으나 락카 스프레이의 경우 확대 관찰하였을 때 표면의 미세입자가 잔류함을 확인할 수 있었다. 이것은 락카 스프레이의 부착 강도가 유성페인트에 비해 강하며 입자의 크기도 작기 때문인 것으로 판단된다. 색도 측정 결과, dry-ice pellet cleaning을 이용하여 제거 시 유성페인트와 락카 스프레이 제거 후의 청동시험편과 원래의 청동시험편 표면의 명도와 채도가 유사하게 나타남을 확인하였다. 습포법을 이용하여 제거한 유성페인트는 황색도가 원래의 청동시험편보다 높은 것으로 보아 표면에 남아있는 얼룩 때문인 것으로 판단되며 락카 스프레이는 제거 전 청동시험편과 변화가 거의 없는 것으로 보아 제거가 잘 이루어지지 않았음을 확인하였다. 또한 Auto-CAD를 이용한 제거면적 측정 결과, 분사압력에 비례하여 제거되는 면적이 넓어짐을 확인할 수 있었다. FT-IR 분석 결과에서는 유성페인트의 경우 깨끗한 청동시험편과 흡수피크가 유사하게 나타나 이를 통해 청동 시험편 표면의 유성페인트가 제거됨을 확인하였으며 락카 스프레이의 경우는 일부 흡수피크가 락카 스프레이

이 도포 후와 유사하여 청동시험편 표면의 락카 스프레이가 완전히 제거되지 않음을 확인할 수 있었다.

청동시험편을 이용한 dry-ice pellet cleaning 실험에서 도출한 결과를 바탕으로 유성페인트는 분사시간 6초, 분사압력 5bar, 분사거리 20cm로 락카 스프레이는 분사시간 7초, 분사압력 5bar, 분사거리 20cm로 제거 조건을 선정하여 실험하였다. 표면 상태를 실체현미경으로 확대 관찰한 결과 유성페인트를 도포한 청동경의 경우 청동시험편처럼 납작하고 평평한 부분은 깨끗하게 제거되었지만 굴곡이 있는 부분은 잔류된 미세입자가 남아있음을 확인하였다. 락카 스프레이를 도포한 청동경의 경우도 유성페인트보다 도포된 입자가 미세하여 굴곡이 없는 부분도 완벽히 제거가 되지 않음을 알 수 있었다.

위의 실험 및 분석을 통하여 옥외 금속 문화재에 적용 가능한 dry-ice pellet cleaning과 습포법을 비교하였다. 습포법의 락카 스프레이 제거 효과는 거의 없었으며 유성페인트는 dry-ice pellet cleaning과 제거 효과가 유사하게 나타났으나 제거 시간이 길고 화학적 방법을 이용하기 때문

(a) Bronze mirror with oil paint

(b) Bronze mirror with lacquer

Figure 12. Bronze mirror before and after dry ice cleaning.

에 인체에도 유해하다. 또한 청동시험편 표면에 얼룩과 메틸셀룰로오스 잔류물이 남아있어 이러한 잔류물에 의한 2차 손상이 우려되므로 문화재에 적용하는데 어려움이 있을 것으로 판단된다.

Dry-ice pellet cleaning은 분사압력에 비례하여 유성페인트와 락카 스프레이가 제거되었으며 세정시간이 짧고 오염물에 따라 선택적인 화학적 방법이나 물리적 방법을 대체 할 수 있는 가능성이 크다고 판단된다. 그러나 dry-ice pellet cleaning 장비는 대형으로 휴대용 장비와 달리 이동이 불편하다는 단점이 있으며 분사 노즐은 다른 기기와 달리 압력으로 제거하는 방법이므로 작업자의 숙련도가 성공적인 제거를 좌우한다. 또한 옥외 금속 문화재는 오랜 시간 동안 대기오염, 습도, 온도에 따라 청동 표면에 부식이 점차 가중되며 특히 인위적 훼손인 유성페인트와 락카 스프레이가 복합적으로 형성되어 유물 표면의 오염정도나 상태에 따라 제거 방법은 달라질 수 있다. 그러므로 좀 더 다양한 장비 개발과 많은 연구와 실험을 통한 기초자료를 바탕으로 신중하게 현장에 적용되어야 하며 옥외 금속 문화재 뿐만 아니라 대형의 금속 예술품에도 다양하게 적용될 수 있을 것으로 본다.

사 사

본 연구는 문화재청 국립문화재연구소의 문화재보존기

술연구개발(R&D)사업의 일환으로 이루어졌다.

참고문헌

1. 국립현대미술관, “청동 조각의 파티네이션-파티나의 해석과 보존의 문제에 관하여”. *국립현대미술관연구논문*, 1, p51-60, (2009).
2. 주민수, 고문성, 박광현, “드라이아이스 눈 입자를 이용한 표면세척 연구”. *2005년 한국표면공학회 학술대회 발표집*, p145-146, (2006).
3. Scott, D.A. “Iron and steel in art”. *Corrosion, Colorante, Conservation*. Artchetype Publications Ltd., (2009).
4. Spur G., Uhlmann E., Elbing F., “Dry ice blasting for Cleaning Process, Optimization and application”. *Wear*, p233-235, 402-411, (1999).
5. Jeffery Lapointe, “Sand less sandblasting”. *Pollution engineering*, 36, p16, (2004).
6. 국립문화재연구소, “보존처리, 과거로 가는 새로운 길을 이야기하다”. *문화재 보존처리 워크숍 논문집*, p60-61, (2011).
7. 이주완, 함철희, 김사덕, 이찬희, “습포제를 이용한 석조문화재의 페인트 오염물 제거기법 연구”. *보존과학회지*, 25, p421-430, (2009).
8. Roy S. Berns, “색채학 원론”. 시그마프레스, 한국, p80, (2003).