보존처리 후 철제유물에 생성된 부식물 특성 연구

정지해 | 양희제* | 하진옥**,¹

영남문화재연구원 보존처리팀, *경주대학교 문화재학과, **순천향대학교 에너지환경공학과

Study on Characteristics of Corrosion Products Generated in Iron Artifacts after Conservation Treatments

Ji-Hae Jeong | Hee-Jae Yang* | Jin-Uk Ha**,¹

Division of Conservation Treatment, Yeongnam Institute of Cultural Properties, Chilgok, 718-912, Korea

*Department of Cultural Properties, Gyeongju University, Gyeongju, 780-712, Korea

**Department of Energy & Environmental Engineering, Soonchunhyang University, Asan, 336-745, Korea

¹Corresponding Author: chejwh@sch.ac.kr, +82-41-530-1364

초록 철제유물은 출토되는 순간 급격한 환경변화로 인해 빠른 속도로 부식이 진행되므로 보존처리 과정을 거쳐 부식을 억제한다. 그러나 보존처리가 완료된 철제유물도 재부식이 발생하는 경우가 다수이며, 재부식된 유물의 보존처리는 1차 보존처리 시보다 그 처리가 어렵고 처리기간 또한 길어진다. 본 연구는 보존처리가 완료된 이후 보관과정에서 발생하는 부식생성물을 과학적으로 분석하여 재부식의 요인을 찾고자 하였다. 경주지역의 세 유적에서 출토된 철제유물을 동일한 약품과 방법으로 2002~2009년 동안 보존처리를 완료하였으나, 포장·보관 상태의 일부 철제유물에서 재부식 징후가 관찰되었다. 이중 재부식의 징후가 확인된 단조 철제유물 9점을 선별하여 질량측정, 육안관찰, 현미경을 통한 물리적 변화를 관찰하였고, SEM-EDS, XRD, IC, ICP분석을 통해 화학적 변화를 분석하였다. 그 결과, 유물에서 탈락된 부분의 접면에 형성된 황갈색 부식생성물은 균집한 형상만 다를 뿐 결정상은 공통적으로 침상형이 확인되었으며, 적색에서 황갈색으로 갈수록 침상의 형태가 뚜렷하였다. 보존처리가 완료된 시점의 경과에 따라 부식생성물이 증가할수록 유물의 질량이 증가하였고 염화이온의 농도가 상대적으로 높아지는 경향이 나타났다. 채집된 모든 시료의 부식생성물에 대한 XRD분석에서는 β -FeOOH(akaganeite)이 확인되었고, ICP분석 결과 Na^+ , Ca^{2+} 성분을 확인할 수 있었다.

중심어: 철제유물, 부식생성물, 보존처리 후, 침상광물, 염화이온, β -FeOOH

ABSTRACT Iron objects become corroded at fast speed from the moment when they are excavated, so it is needed to control corrosion through processes of conservation treatment. However, re-corrosion mostly takes place in excavate iron objects, although they have already gone through the process of conservation treatment, and it is more difficult to carry out the second conservation treatment of re-corroded excavated iron objects than the first conservation treatment, and it requires a longer period of time to treat them as well. In this study, aims to discover factors of re-corrosion by scientifically analyzing corrosion products generated during the process of storage after the process of conservation treatment. The finished on conservation treatment of the iron artifacts, which were unearthed from three ancient site in Gyeongju by using the same conservation method between 2002 and 2009, re-corrosion condition observed on the packaging-iron artifacts. Focused on 9 target forged iron artifacts among them, this study analyzed the physical changes by mass measurement, naked-eye and microscopic observations and the chemical changes by SEM-EDS, XRD, IC and ICP analysis. The results show that the yellowish brown corrosion products formed on the facing surface of part dropped

from the artifacts had different associated forms but acicular shape. In addition, the acicular shape became clearer as the color changed from red to yellowish brown. According to the process when the conservation treatment was completed, the mass of the artifacts increased in proportion to the corrosion products and the chloride ion (Cl^-) concentration had a tendency to increase relatively. $\beta\text{-FeOOH}$ (akaganeite) was confirmed in the XRD analysis for the corrosion products of all the collected samples. As a result of ICP analysis, Na^+ and Ca^{2+} components were confirmed.

Key Words: Iron artifacts, Corrosion products, After conservation treatments, Acicular mineral, Cl^- , $\beta\text{-FeOOH}$

1. 서 론

황남대총, 신안해저, 함천옥전고분 등에서 출토된 금속 유물이 귀중한 고고학 자료가 되면서 금속유물의 보존처리가 중요시 되었으며, 금속유물 보존처리는 1980년대에 국공립기관을 중심으로 활발히 진행되었고 일반적인 처리 체계가 제시되었다(National Research Institute of Cultural Heritage, 2009). 최근에는 발굴기관에서도 현대적인 설비를 갖추고 전문가에 의해 보존처리를 실시하고 있다.

출토된 금속유물 중에는 철제가 차지하는 비율이 높은 편이다. 철제는 그 특성으로 인해 출토되는 순간부터 급격한 환경변화로 부식이 진행되며, 보존처리가 완료된 후 보관 중인 철제유물에서 부식이 진행한 경우도 보고된 바 있다.

보존처리를 완료한 유물에서 나타나는 재부식 현상은 weeping과 $\beta\text{-FeOOH}$ 형성을 통해 진행 여부를 알 수 있다고 일반적으로 알려져 있다(McNeil and Selwyn, 2001). weeping은 염화이온에 의해 발생된 액체의 구상 물방울로 철제 표면에서 관찰되고 염화철 염을 흡습하는 성질이 있으며(Selwyn *et al.*, 2001), 높은 농도의 Fe^{2+} , Cl^- 가 존재하고 pH는 1~3인 것으로 알려져 있다(North, 1982).

또한 외부의 산소에 의해 이 액체의 구상 물방울이 내부로 확산되면 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 의 가수분해와 산화반응으로 방울 내부에 수산화철산화물을 축적하고 습도가 낮아지면서 수분이 증발하여 속이 빈 껍질만 남는 것으로도 잘 알려져 있다(Selwyn *et al.*, 1999).

철제 부식생성물로 밝혀진 $\beta\text{-FeOOH}$ (akaganeite)의 경우 자연 상태에서는 거의 나타나지 않으나 염화이온이 함유된 환경에서 발견되고 $\alpha\text{-FeOOH}$ (goethite)와 유사한 황갈색을 띤다(Min *et al.*, 2007). $\beta\text{-FeOOH}$ 분자는 크기가 일반 철 분자의 크기보다 약 3배 정도 크다. 따라서 $\beta\text{-FeOOH}$ 의 축적은 화학적 손상뿐만 아니라 유물에 물리적 손상을 발생 시킨다(McNeil and Selwyn, 2001).

철제유물에서 이들의 존재는 유물 내부에 염화이온이

높음을 암시하며 일반적으로 활동적인 부식의 징후로 간주하고 있다. 보존처리한 유물에서 다시 발생되는 부식은 1차 보존처리 시보다 재질의 열화가 심하고 처리 또한 어려워지므로 부식과정과 생성물은 다양한 각도에서 연구가 이루어져야 할 필요성이 있다.

이 연구는 동일한 약품과 처리방법 및 보관방식으로 보존한 철제유물을 중심으로 박리·박락된 생성물에 대한 표면관찰과 부식층의 미세관찰, 질량변화를 통해 유물의 물리적 변화를 분석하였고 가시적 성장과 광물분석을 통해 $\beta\text{-FeOOH}$ 의 존재여부를 분석하였으며 Cl^- 의 변화를 통해 화학적 변화를 연구하였다.

따라서 이 연구는 분석된 자료에 근거하여 보존처리 후 발생하는 재부식에 대한 부식의 형태와 부식생성물의 특성 및 재부식 요인을 제시하고, 보존처리 후 철제유물에서 발생하는 부식생성물을 억제하기 위해서 처리약품과 처리방법을 보완하는데 기초자료로 이용할 수 있을 것이다.

2. 연구대상 및 방법

2.1. 연구대상

연구대상 철제유물은 경주 구어리 고분군 유적, 경주 덕천리 유적, 경주 황성동 575번지 고분군 유적에서 출토된 유물 중 보존처리 후 재부식의 징후가 확인된 9점의 단조 철기를 대상으로 하였다.

경주 구어리 고분군 유적(1998년), 경주 덕천리 유적(2004~2006년), 경주 황성동 575번지 고분군 유적(2004~2008년)은 1998년에서 2008년까지 (재)영남문화재연구원에서 발굴조사를 실시하였으며 총 1200여점의 철제유물이 다량 출토되었다(Yeongnam Institute of Cultural Properties, 2009; 2010; 2011).

출토된 철제유물은 일반적인 철제유물의 보존처리 과정을 거친 후 경주 구어리 고분군 출토 철제유물(Gs-1, 2,

3)은 약 10년간, 경주 덕천리 유적(Ds-1, 2, 3)과 경주 황성동 575번지 고분군 출토 철제유물(Hs-1, 2, 3)은 약 5년과 3년간 수장고에 보관하였다(Figure 1).

2012년에 재처리 대상으로 선별된 유물은 9점이며 철모, 꺾쇠, 따비, 철검, 재갈, 교구 등의 다양한 철제유물이다. 연구대상 유물은 부식과 균열이 발생한 상태로 자연적으로 박락된 부식물 중 소량을 채취하여 연구시료로 이용하였다(Figure 2).

2.2. 연구 방법

보존처리 후 일반적인 수장고 환경에서 보관한 철제유물 중 일부 유물에서 재부식 징후가 확인되었다. 이를 조사하여 재처리 대상으로 분류된 유물 중 비교적 손상이 심한 단조 철제유물을 중심으로 각각의 지역에서 3점씩의 유물을 선별하여 연구에 이용하였다.

선별된 철제유물은 실체현미경(Stereoscopic Microscope, Leica MZ 125/DFC-290 HD)과 디지털카메라(Digital Camera, Nikon D300)를 이용하여 시편 내부에 생성된 부식생성물의 색상과 형태를 정밀하게 육안 관찰하여 특징을 구분하였다.

또한 주사전자현미경(SEM, Hitachi S-2300, Japan)을 이용하여 부식물의 성장 양상을 관찰하였다. 재부식으로 인한 유물의 질량 증감은 전자저울(Electronic Scale, OHAUSTP -2000)을 이용하여 보존처리 후의 질량과 재부식 후의 질량(0.01g)을 측정하였다.

화학적 특성은 시편 내부에 생성된 부식물을 색상 및 성장 형태별로 표면 성분을 주사전자현미경(SEM, Hitachi S-2300, Japan)에 부착된 에너지분산형 분석기(EDS, Sigma M S 2, KEVEX-superdry, U.S.)와 XRF(T1 Turbo, Bruker, US, 순천향대학교 학술연구비 지원20120720)를 이용하였다.

황갈색을 띤 부식생성물을 대상으로 정확한 부식생성물

의 종류를 동정하고자 X선회절분석기(XRD, D/MAX-2500/PC, Rigaku, Japan)를 이용하여 부식물 분석을 실시하였다.

각각의 유적별 연구대상 철제유물의 탈염 후 양-음이온의 변화를 알아보기 위해 유도결합플라즈마 원자발출분광광도계(ICP Spectrophotometer, Optima 7300DV, PerkinElmer, United States of America) 분석과 이온크로마토그래피(IC, ICS-1100, Dionex社) 분석을 실시하였다.

3. 연구결과 및 고찰

3.1. 대상유물의 표면관찰

이 연구에 이용된 경주 구어리 유물은 3점이며 2002년도에 보존처리를 완료하였다. 유물은 따비(Gs-1), 철모(Gs-2), 꺾쇠(Gs-3)이며(Figure 3), 연구대상 철제유물은 부식으로 인하여 크게 2~4부분으로 분리된 상태이다.

Gs-1은 가장자리 일부가 박락되어 분말화가 진행 중이며 과거 접합한 부분 우측으로 신부가 2부분으로 파손되었다(Gs-1; a). 공부 표면에 틈부식으로 인한 균열이 발생하여 작은 편들로 분리되었으며(Gs-1; b), 신부 끝에 표면이 박리된 부분에는 표면에 황갈색(yellow-brown)의 부식생성물을 형성하고 있다(Gs-1; c).

Gs-2는 신부의 두께가 얇은 외측으로 긴 균열이 확인되며, 부식으로 인한 체적팽창으로 과거에 수지처리한 부분이 벌어져 공부부의 시작부가 2부분으로 파손되어 있다(Gs-2; a). 단면에는 덩어리 형태의 적갈색(red-brown) 부식물과 황색(yellow)의 미세한 분말상 입자가 확인되고(Gs-2; b), 공부의 부식단면에서는 weeping현상의 반복으로 인해 잔존하는 적갈색 구형의 껍질을 관찰할 수 있다(Gs-2; c).

Gs-3은 부식으로 인해 산화철 가루가 발생하였고 전체가 4부분으로 파손되어 있다(Gs-3; a). 파손 단면에서는 적갈색(red-brown)의 미세한 부식물이 확인되며 보존처리

Figure 1. Process of iron artifacts conservation treatments(Jeong *et al.*, 2011).

과정에서 녹흑이 제거된 부분에서는 회녹색(dark gray)의 광택이 나는 부식물이 관찰된다(Gs-3; b). 각단부의 균열 부분에는 포도송이처럼 맺힌 황갈색(yellow-brown) 구형의 부식생성물이 가득차 있다(Gs-3; c).

경주 덕천리 유물은 2006년도에 보존처리를 완료하였고 연구에 이용된 3점의 유물은 철모(Ds-1, 2), 철검(Ds-3)이다. 3점의 철제유물은 경주 구어리 유물처럼 분리되지는 않았으나 표면에 균열과 공식성 박락이 확인된다(Figure 4).

Ds-1은 부식물로 인한 체적 증가로 인해 공부 부분에 횡방향의 균열과 박락을 확인할 수 있다(Ds-1; a). 박락된 내부에는 적갈색(red-brown)의 물결모양의 부식생성물이

확인되며(Ds-1; b), 그 주변으로 흑적색(black-red)의 성장성이 확인되는 기둥모양 부식물이 생성되어 있다(Ds-1; c).

Ds-2는 단조제인 장신형 철모로서 가늘고 긴 균열부와 부분박락이 확인되나 비교적 상태가 양호한 편이다(Ds-2; a). 유물은 흑색의 자철광 표면으로 황갈색(yellow-brown)의 부식생성물이 전체적으로 확인되며, 공부 끝부분의 박락된 부분에는 적갈색(red-brown)의 부식생성물이 형성되어 있다(Ds-2; b, c).

Ds-3의 신부에는 국부에 집중된 공식성 부식이 확인되어 스펀지 형태를 형성하고 있으며 가장자리는 판상부식으로 단면이 벌어져 있다(Ds-3; a). 밀집되어 뭉쳐진 황색

Sample Name (Site No. / Iron Artifacts)	After Conservation	Re-corrosion condition	Re-corrosive pieces
Gs-1 (Tomb No.1 / plow)
Gs-2 (Tomb No.1 / spear)
Gs-3 (Tomb No.1 / cramp)
Ds-1 (Tomb No.7 / spear)
Ds-2 (Tomb No.34 / spear)
Ds-3 (Tomb No.46 / sickle)
Hs-1 (Tomb No.15 / spear)
Hs-2 (Tomb No.20 / curb bit)
Hs-3 (Tomb No.20 / buckle)

Figure 2. Research objective iron artifacts and selected samples(Jeong, 2012). (□ Point of sample)

의 부식물 사이로 적갈색의 갈고리 형상의 부식물이 관찰되며(Ds-3; b), 신부에서 국부부식이 발생한 부분은 다양한 색상의 부식물을 확인할 수 있었다(Ds-3; c)

경주 황성동 출토유물은 2009년도에 보존처리를 완료하였고 보관하고 있는 유물 중 연구대상으로 선별된 유물은 철모(Hs-1), 재갈(Hs-2), 교구(Hs-3)이다(Figure 5). 이 유물들은 전체적으로 암갈색(dark brown)을 나타내고 있다.

Hs-1의 공부 부분에서는 황방향으로 길게 형성된 균열로 인해 표면에 박락된 부분이 확인되며 보존처리하여 접합한 부분이 부식물로 인해 와해되어 있다(Hs-1; a). weeping 현상 후 수분이 증발하여 남은 구형의 껍질이 금속표면과 공부부분 균열사이에서 확인되고 yellow solution으로 인해 포장재가 오염되어 있다(Hs-1; b, c).

Hs-2의 내환과 외환은 내부에서 생성된 부식물의 체적 증가로 인해 균열이 넓게 확인되며, 복원과정에 사용된 예폭시 수지가 손상되어 벌어져 있다(Hs-2; a). 균열부 사이에는 흑색(black), 흑적색(black-red)의 색상을 띤 구상의 부식생성물이 균일하게 밀집되어 있다(Hs-2; b), 그 주변으로 적갈색(red-brown) 갈고리형상의 부식물을 관찰되며 유물의 중심층에서 외부로 성장하는 부식생성물로 확인된다(Hs-2; c).

Hs-3은 교침부와 테두리 일부에서 균열이 발생하였고

테두리의 시작부가 파손되어 부분적으로 박락되었다(Hs-3; a). 박락된 편의 내부에는 적갈색의 균질한 부식생성물이 표면을 덮고 있으며(Hs-3; b), 유물표면에는 강화처리로 인해 코팅이 유지된 부분의 옆쪽으로 황갈색(yellow-brown), 황색(yellow)의 분말상 부식생성물이 관찰된다(Hs-3; c).

3.2. 질량 변화

금속유물의 부식은 수분과 밀접하며 수분 공급에 따른 부식은 질량이 증가하고 수분이 증발하면 질량이 감소한다. 특히 풍화된 금속유물에서 질량 변화는 부식의 진행여부를 판단하는 가장 간단하고 분명한 방법이라 할 수 있다.

Table 1은 질량의 미세변화를 확인하기 위해 보존처리가 완료된 후 측정된 질량과 연구대상 유물의 현재 질량을 측정한 결과이다. 형태 및 크기가 다른 유물이므로 각각의 질량을 측정하여 단위유물의 변화량을 백분율로 제시하였다.

각각의 단위유물의 질량을 측정한 결과, 질량의 증감은 $-2.11\text{g} \sim +2.23\text{g}$ 의 범위이며, Ds-3, Hs-3는 질량의 변화가 없고 Ds-2만이 감소하였다. Ds-2의 질량 감소는 보관 중 재부식으로 인해 복원부위의 유기물이 탈락되어 질량이 감소된 것으로 판단된다.

Sample Name	Measured Drawing	Damage/Crack (a)	Re-corrosive condition (b)	Re-corrosion products (c)
Gs-1
Gs-2
Gs-3

Figure 3. Damaged condition of artifacts(Gs-1, 2, 3) and re-corrosion products. Gs-1; (a) Socket of the cracks and damage, (b) Crevice corrosion/Uniform corrosion(x0.8), (c) Yellowish brown corrosion products(x8.0), Gs-2; (a) Body of the cracks and damage, (b) Reddish brown lumps form of corrosion products(x25.0), (c) Weeping phenomenon(x10.0), Gs-3; (a) 4 part of the damage and powdering phenomenon, (b) Gray-green corrosion products(x8.0), (c) Between the cracks of the corrosion products(x40.0).

한편 보존처리 후 연구대상 유물에서 상대적으로 보관 기간이 길었던 Gs-2, Gs-3는 질량 변화가 높은 경향을 나타내었는데, 이는 연구대상 유물의 재부식이 진행하면서 질량이 증가한 것을 반영한 결과로 해석된다.

3.3. 부식생성물의 특성

연구대상 유물의 표면과 박락된 계면의 내부는 황갈색의 푸석하고 분말상을 나타내는 부식생성물이 주를 이루

며, 그 주위와 내부에는 적갈색, 황적색, 흑적색, 흑색 등의 부식생성물이 형성되어 있다.

유물에서 박락된 부분의 내면에 생성된 부식생성물의 주요 색상을 이루는 황갈색 계열과 그 외의 적갈색 계열로 대별하여 SEM으로 관찰한 결과, 부식생성물은 색상에 따라 다각형, 침상, 반구상, 사각기둥, 육각편상 등으로 구분할 수 있었다(Figure 6, 7, 8).

Gs-1a에서 적갈색 생성물은 작고 각진 다각형의 입상 (여기서 입상은 여러 방향으로 성장하는 의미)사이로 미세

Table 1. Change in the mass of the iron artifacts.

Artifacts No.	After conservation	After Re-corrosion	Increase or decrease (g)	Increase or decrease (%)
Gs-1	265.92	266.34	+0.42	0.16
Gs-2	72.87	73.71	+0.84	1.14
Gs-3	124.71	126.23	+1.52	1.20
Ds-1	209.31	210.71	+1.40	0.66
Ds-2	821.73	819.62	-2.11	-0.26
Ds-3	56.74	56.74	0.00	0.00
Hs-1	387.88	390.11	+2.23	0.57
Hs-2	98.00	98.41	+0.41	0.42
Hs-3	40.53	40.53	0.00	0.00

Figure 4. Damaged condition of artifacts(Ds-1, 2, 3) and re-corrosion products. Ds-1; (a) Socket of the cracks, (b) Wavy reddish brown corrosion products(x32.0), (c) Pillar-shaped black-red corrosion products(x80.0), Ds-2; (a) Socket of the cracks and exfoliation, (b) Yellowish brown corrosion products(x32.0), (c) Redish brown corrosion products(x20.0), Ds-3; (a) Body of the pitting corrosion, (b) Hook-shaped reddish brown corrosion products(x32.0), (c) Pillar-shaped red-dish brown corrosion products(x80.0).

한 침상 결정이 불규칙적으로 배열되어 있으며 Gs-1b의 황갈색 생성물은 직경 $2\mu\text{m}$ 의 짧고 굵은 삼각형태의 침상이 군집되어 관찰된다. Gs-2a에서 적갈색 생성물은 편상의 입상이 쌓인 형상이나 Gs-2b의 황갈색 생성물은 표면에 가늘고 긴 침상이 불규칙적으로 군집되어 있다. Gs-3b의 적갈색 생성물에서는 입상의 경계가 다소 약화된 형상이며 직경 $1\sim 2\mu\text{m}$ 정도의 침상이 관찰되고, Gs-3c의 황갈색 생성물에서는 직경 $10\sim 15\mu\text{m}$ 정도의 가늘고 긴 침상을 관찰할 수 있으며 방사형을 이루며 침상이 발달한 양상을 알 수 있다.

Ds-1a에서 적갈색 생성물은 반구상의 세포가 분열하는 듯한 외형을 가지고 있으며 외벽에는 균열과 수많은 작은 구멍이 관찰된다. 이것은 결정이 생성되기 전에 표면이 빠르게 건조하여 생긴 현상으로 짐작된다. Ds-1b의 황갈색 생성물은 직경 $6\mu\text{m}$ 의 침상과 장방형의 주상이 비교적 일정하게 생성되어 있다. Ds-2에서의 b, c는 일정한 경계없이 시료내부의 대부분을 차지하며 푸석한 스펀지 형태를 나타낸다. Ds-2b의 적갈색 생성물은 편상 또는 구상의 입상이 확인되지 않았고 표면은 잔가시가 돋은 듯한 침상 결정이 넓게 분포한다. Ds-2c는 5000배로 관찰 시 밤송이형태의 침상형 결정이 확인된다. Ds-3a는 일정치 않은 크기로

응집되어 있으며 편상, 사각기둥 형태로 방상형으로 관찰되며 Ds-3b의 황갈색 생성물은 $5\sim 6\mu\text{m}$ 의 형태가 일정치 않고 가장자리가 날카로운 편상의 결정이 여러 겹 엮거리며 군집되어 있으며 이것은 침상결정으로 변환되는 중간단계라 추측된다.

Hs-1a에서 적갈색 생성물은 편상이 겹겹이 쌓인 형상으로 불규칙한 모양이며 Hs-1b의 황갈색 생성물은 표면에 침상의 결정이 조밀하게 응집되어 관찰된다. Hs-2a의 적갈색 생성물에서는 사각기둥의 결정체가 조밀하게 성장하여 있으며 그 위쪽으로 육각편상이 겹쳐져 있으며 Hs-2b는 편상결정 사이로 침상의 결정구조가 방사형으로 형성되어 있다. Hs-3a의 적갈색 생성물은 사각기둥 입상으로 비교적 일정한 형상으로 나타나며 Hs-3b의 황갈색 생성물은 직경 $4\mu\text{m}$ 편상의 부식생성물 사이로 침상의 결정이 관통하기도 하며 엮거리면서 불규칙적인 형상이 관찰된다.

이와 같이 Ds-1a를 제외한 연구대상에 모든 시료의 표면에서는 주상의 부식생성물을 관찰할 수 있었으며 황갈색의 부식생성물에서는 군집된 형태는 다르나 모두 침상의 결정을 확인하였다. 철제의 부식과정에서 해리된 Fe^{2+} , Fe^{3+} 가 철 이온들은 구상입상이 결합하면서 주상으로 성장하고

Sample Name	Measured Drawing	Damage/Crack (a)	Re-corrosive condition (b)	Re-corrosion products (c)
Hs-1
Hs-2
Hs-3

Figure 5. Damaged condition of artifacts (Hs-1, 2, 3) and re-corrosion products. Hs-1; (a) Body of plate corrosion (b) Weeping phenomenon (x10.0) (c) Yellow solution phenomenon (x8.0), Hs-2; (a) Body of the cracks and damage (b) Black-red spherical corrosion products (x10.0) (c) Hook-shaped yellowish brown corrosion products (x8.0), Hs-3; (a) Wedge corrosion (b) Homogeneous reddish brown corrosion products (x20.0) (c) Yellowish brown powdery corrosion products (x20.0).

주상의 교차한 중심이 결합하는 섬유상으로 발달한 후 밤송이처럼 방사형으로 침상이 발달한 침상광물인 α , β , γ -FeOOH로 변화되는 것으로 알려져 있다(Xie *et al.*, 2009).

또한 최근에 SEM이 활발하게 이용되면서 변화된 침상광물인 α -Fe₂O₃는 편상이 불규칙적으로 직교하여 결합하는 형상으로 발달하는 등 다양한 형태의 형상을 보고된 바 있다(Antunes *et al.*, 2003). 즉, 철제의 부식과정에서 성장하는 α , β , γ -FeOOH의 침상은 상태에 따라 정도의 차이는 있으나 밤송이처럼 침상을 형성한 후 다른 형상으로 발달하는 것이다.

따라서 이 연구에서 제시한 SEM사진에서 끝이 날카로운 침상의 결정은 α , β , γ -FeOOH의 다양한 형상이며, 침상이 발달하면 침상의 끝이 사각 편상인 주상 또는 끝이 둥글어지는 형상을 나타내고 더욱 발달하면서 사각의 편상이 불규칙적으로 서로 교차하면서 결합하여 α -Fe₂O₃를 형성한 형상의 특성을 반영하고 있다.

이 연구의 대상인 철제 유물의 표면에서 황갈색의 부식생성물을 채집하여 XRD를 이용해 광물학적 분석을 실시한 결과, 모든 철제유물의 부식생성물에서는 β -FeOOH가

검출되었다(Figure 9). β -FeOOH은 Cl⁻가 존재하는 환경에서 생성하는 것으로 알려져 있다(Turgoose, 1982).

모든 시료에서 검출된 β -FeOOH 외에도 부식생성물로는 Gs-2와 Ds-1에서 α -FeOOH가 함께 검출되었다. α -FeOOH은 토양과 밀접한 관련이 있는 광물로서 토양에서 기인하였거나 유물에서 생성되었을 것이다. 한편, Hs-1, 2, 3에서는 α -FeOOH, γ -FeOOH과 함께 Fe₃O₄가 검출되었다.

이와 같은 결과에서 α , β , γ -FeOOH 광물은 앞서 살펴본 SEM결과처럼 침상의 다양한 형상을 지녔으며 침상은 수분을 흡수하는 특성이 있다. 또한 SEM사진에서 수산화철 광물이 적철석으로 변화된 양상을 나타낸 점으로 미루어 보존처리 후 재부식 과정을 통해 발생된 부식생성물이거나 잔류된 토양에서 기인하였을 것으로 추정된다.

3.4. 이온분석

각각의 유적에서 출토된 철제유물은 알칼리 용액(Sodium Sesquicarbonate(Na₂CO₃ + NaHCO₃))에 유물을 침적하여 Cl⁻이온을 비롯한 음이온을 용출하는 일반적인 보존처리

Figure 6. Gs-1, 2, 3 part of sample point and SEM image(SEM image of a red-brown corrosion products: Gs-1a, Gs-2a, Gs-3b / SEM image of a yellow-brown corrosion products: Gs-1b, Gs-2b, Gs-3c).

방법의 탈염처리를 실시하였다. 1~5회에 걸쳐 60℃ 항온 수조에 침적하여 탈염처리한 연구대상 유물의 최종 검출량은 덕천리는 11.72ppm, 황성동은 8.44ppm이다.

연구대상 유물 중 상대적으로 부식생성물이 많고 보존처리 후 손상정도가 심한 유물을 대상으로 이온크로마토그래피(ICS-1100)분석을 실시하였다. 대상유물은 2002년도에 탈염처리를 완료한 Gs-3, 2006년도에 완료한 Ds-1, 2009년도에 완료한 Hs-1를 대상으로 2012년에 이온분석을 Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} 를 측정하였다.

검출된 Cl^- 이온은 Gs-3의 경우 229.93ppm, Ds-1의 경우는 134.11ppm, Hs-1의 경우에는 Cl^- 이온이 104.03ppm으로 측정되었다. 전체적으로 Cl^- 이온 수치가 크게 증가하였으며, 특히 보존처리 후 시간이 가장 오래 경과된 Gs-3 시료의 Cl^- 이온 변화량이 높게 나타났다.

또한 Na^+ , Ca^{2+} 이온에 대해서도 유도결합플라즈마(Optima 7300DV)분석을 통해 측정한 결과, Na^+ 이온은 Gs-3의 경우 665.84ppm, Ds-1의 경우 496.40ppm, Hs-1의 경우 486.69ppm이 검출되었고, Ca^{2+} 이온의 경우에는 각각 191.11ppm,

102.96ppm, 109.69ppm으로 측정되었다. 분석한 결과에서 Na^+ 이온이 확인되는 것은 철제유물의 탈염처리 시 사용한 Sodium Sesquicarbonate($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$)의 잔류로 인한 현상으로 추측되며, 검출된 Na^+ 이온과 Ca^{2+} 이온은 상온에서 건조되면서도 결정을 형성하고 체적의 변화가 수반되며, 특히 Ca^{2+} 이온의 결정성 광물은 조해성을 나타내고 대기 중의 수분을 흡습하여 수화반응을 발생시킬 가능성이 높은 물질이다.

4. 고찰

철제유물은 출토되는 순간 급격한 환경변화로 인해 빠른 속도로 부식되므로 보존처리 과정을 거쳐 부식을 억제시킨다. 그러나 보존처리가 완료된 철제유물도 재부식이 발생하는 경우가 많으며, 재부식된 유물의 보존처리는 1차 보존처리 시보다 재질의 열화가 심하고 처리 또한 어려워 지므로 근본적인 대책 마련이 필요하다.

본 연구에서는 동일한 약품과 처리·보관 방법으로 시기

Figure 7. Ds-1, 2, 3 part of sample point and SEM image(SEM image of a red-brown corrosion products: Ds-1a, Ds-2b, Ds-3a / SEM image of a yellow-brown corrosion products: Ds-1b, Ds-2c, Ds-3b).

별로 보존처리를 완료한 경주 구어리, 덕천리, 황성동 3유적에서 출토된 단조 철제유물 중 재부식의 징후가 확인된 유물을 선별하여 재부식된 부분의 표면관찰과 부식층의 미세관찰, 질량변화를 통해 유물의 물리적 변화를 분석하였다. 또한 가시적 성상과 광물분석을 통해 β -FeOOH의 존재여부를 분석하였으며 Cl^- 의 변화를 통해 화학적 변화를 연구하였다. 출토 유물이라는 특성상 시편의 한계로 재부식으로 생성되는 모든 부식물에 대한 분석은 어려우나 다양한 종류의 철제유물에서 소량의 시편을 채취하여 분석하였다.

재부식된 철제유물은 빈틈, 균열부분, 녹흑이 제거된 부분에서 다양한 색상의 부식생성물이 확인되고 미세관찰 결과 황갈색의 푸석한 분말상이 주를 이루며, 그 주위와 내부 사이사이로 적색, 흑색계열의 부식생성물이 형성되어 있다. SEM으로 관찰한 부식물의 양상은 다각형, 침상, 반구상, 사각기둥, 육각편상형 등 다양한 형태의 결정구조가 관찰되며 부식생성물의 색상별로 1~3가지의 형태가 속해 있음을 확인하였다. 2002년, 2006년, 2009년에 보존처리를 완료한 3유적의 유물에 대한 부식생성물을 조사한 결과

Fe, Cl^- , O가 공통으로 검출되었으며, 상대적으로 보관기간이 긴 경주 구어리 유물에서 질량과 Cl^- 이온의 증가가 큼을 확인하였다. 그러나 이와 같은 Cl^- 이온의 증가 경향은 유물 내부의 변화인지 아니면 외부로부터 유입된 것인지에 대해서는 추가적인 연구가 필요하다.

철제유물에서 발생하는 weeping 현상은 고습의 상태 즉 상대습도 54%이상에서 관찰되며, 습기의 결로에 의해 금속표면에 공기 중의 물방울이 계속 충돌됨으로써 yellow solution이 발생된다고 보고된 결과와 비교하면(Moon *et al.*, 1993), 이 연구에 이용된 유물에서 weeping 현상과 yellow solution이 발생된 점은 보존처리 후 포장, 보관된 상태에서 유물 내부에 잔존한 수분으로 인한 현상으로 해석하였으나 장기간 유물을 보관 시 밀봉 처리한 포장지의 완벽한 유지 또는 실리카겔의 교체시기에 대한 부분도 영향이 있으므로 철제유물의 상태에 따라 세심한 주위가 필요하다.

또한 yellow solution은 pH4 이하의 강산성으로 균열부위나 녹흑이 제거된 부분에서 방울 모양으로 올라오며, 이 부식액이 하절기와 동절기의 온·습도 변화가 반복되면 유

Figure 8. Hs-1, 2, 3 part of sample point and SEM image(SEM image of a red-brown corrosion products: Hs-1a, Hs-2a, Hs-3a / SEM image of a yellow-brown corrosion products: Hs-1b, Hs-2b, Hs-3b).

물은 가루로 변화하고 액체가 흘러나왔던 부분은 균열이 더욱 벌어지면서 유물이 파손된다고 보고된 바에 근거하면(McNeil *et al.*, 2001), 연구대상 유물의 손상 부위의 부식생성물은 재부식 과정에서 발생된 부식물로 판단할 수

있다. 다량의 시료채취가 가능한 황갈색 부식생성물을 대상으로 XRD분석 결과 α , β , γ -FeOOH과 Fe_3O_4 가 검출되었으며, 채집된 모든 시료에서 Cl^- 이 존재하는 환경에서 생성되는 β -FeOOH이 동정된 점은 탈염처리 후에도 지속적으로 Cl^- 이 활성화된 것으로 추정된다.

β -FeOOH은 밝은 갈색이며 분자의 크기가 일반 철 분자 크기보다 약 3배 정도 크기 때문에 β -FeOOH이 내부에 축적된 경우 유물에 물리적 손상을 주며 또한 유물 내부에 Cl^- 의 농도가 높다는 것을 알려주는 결과에 근거하면(Refait *et al.*, 1997), 이 연구에서 분석된 Cl^- 는 보존처리가 완료된 후 Cl^- 의 증가 경향을 반영한 결과로 해석할 수 있을 것이다. 보존처리 후 생성된 부식생성물에 대한 연구결과를 Table 3에 정리하여 제시하였다.

분석 대상이 유물이라는 시료의 한계상, 소량의 시편과 부분 선택에 제한이 있으므로 본 연구에 사용한 SEM-EDS, XRD 분석과 더불어 적은 양의 시료를 이용하여 물질의 특성과 구조를 분석할 수 있는 Raman Micro-Spectroscopy 분석의 추가적 연구가 더해져 기존분석 결과를 교차 검증할 필요가 있을 것이다.

5. 결 론

이 연구에서는 동일한 약품과 처리·보관 방법으로 시기별로 보존처리를 완료한 경주 구어리 고분군 유적, 경주 덕천리 유적, 경주 황성동 고분군 유적에서 출토된 단조 철제 유물 중 재부식의 징후가 확인된 유물 9점을 선별하여 물리적·화학적 변화를 관찰하고 내부에 생성된 부식물을 분석함으로써 재부식의 요인을 찾고자 하였으며, 결론을 요약하면 다음과 같다.

1. 유물 표면의 변화를 관찰한 결과 철제유물이 빈틈, 균열부분, 녹흔이 제거된 부분에서 흑, 적, 황색계열의 부식생성물이 확인되고, 그 내부에 생성된 부식물의 성장성과 부피의 증가로 파손, 박락, 균열, 분말화 등의 물리적 피해가 발생됨을 확인하였으며, 장기간 보관된 유물에서 질량이 증가하면 재부식이 반영한 결과로 해석할 수 있다.

2. 박락부위 내부에 생성된 부식물은 황갈색의 푸석한 분말상이 주를 이루며, 그 주위와 내부 사이사이로 적갈색, 황적색, 흑적색, 흑색 등의 부식생성물이 형성되었고, SEM을 이용한 관찰결과 다각형, 침상형, 반구상형, 사각기둥형, 육각편상형 등 다양한 형태의 결정구조가 관찰되었으며, 적색계열에서 황색계열로 가면서 침상의 형태가

Figure 9. Part of sample point and XRD spectrum(A; akaganeite, G; goethite, L; lepidocrocite, M; magnetite). (a) Gs-1, 2, 3, (b) Ds-1, 2, 3, (c) Hs-1, 2, 3.

Table 2. Cl⁻ ions concentration of desalting solution and component(ppm).

Sample Name	Desalinization(Time)	IC			ICP	
	Cl ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	Na ⁺	Ca ²⁺
Gs-3	9.37(2002)	229.93	0.14	0.01	665.84	191.11
Ds-1	11.72(2006)	134.11	0.11	-	496.40	102.96
Hs-1	8.44(2009)	104.03	0.09	-	486.69	109.69

Table 3. Re-corrosion products of crystallization and characteristics.

Sample name	Color	Crystallization	Growth	XRD
Gs-1	red-brown	radiated acicular	o	β-FeOOH
	yellow-brown	acicular	o	
Gs-2	red-brown	half-globular	-	α, β-FeOOH
	yellow-brown	acicular	o	
Gs-3	black-red	acicular	o	β-FeOOH
	red-brown	acicular	o	
	yellow-brown	acicular	o	
Ds-1	red-brown	half-globular	-	α, β-FeOOH
	yellow-brown	needle, columnar	o	
Ds-2	black-red	columnar	o	β-FeOOH
	red-brown	acicular	o	
	yellow-brown	acicular	o	
Ds-3	red-brown	strait, columnar	o	α, β-FeOOH, Fe ₃ O ₄
	yellow-brown	sharpness plate	o	
Hs-1	red-brown	plate, acicular	o	α, β-FeOOH, Fe ₃ O ₄
	yellow-brown	acicular	o	
Hs-2	red-brown	hexagon plate	o	α, β-FeOOH, Fe ₃ O ₄
	yellow-brown	strait, acicular	o	
Hs-3	red-brown	needle, columnar	o	α, β, γ-FeOOH Fe ₃ O ₄
	yellow-brown	strait, acicular	o	

길고 뚜렷해짐을 확인하였다.

3. 유물의 염화이온 변화량을 측정한 결과에서는 9점의 대상유물 모두에서 Cl⁻의 농도가 증가하였으며, 장기간 보관한 유물에서 Cl⁻의 변화량이 큼을 확인하였다. XRD분석을 실시한 결과 Cl⁻ 영향으로 생성되는 β-FeOOH(Akaganeite)이 모든 시료에서 동정되어 보존처리를 완료하여 포장, 보관된 상태에서도 Cl⁻이온은 활성화될 수 있는 것으로 추정된다.

4. 또한 ICP분석 결과 확인된 Na⁺성분은 보존처리 과정에서 제거되는 낮은 잔류물질로 인한 현상이거나 탈염처리

과정에서 사용된 약품(Sodium Sesquicarbonate(Na₂CO₃ + NaHCO₃))또는 오염물의 잔재로 사료되며, 분석된 Ca²⁺이온의 경우에도 매장환경의 토양으로 인해 유입된 후 잔존할 수 있으며 조해성 물질로서 포장·보관된 유물의 재부식을 가중시킬 수 있을 것으로 추측된다.

본 연구에서는 보존처리 후 재부식에 대한 문제를 보존처리 후 발생한 부식의 형태와 부식생성물을 분석함으로써 부식화합물을 밝혀내고 더불어 재부식의 요인을 파악하는 것에 의의를 두고 있다. 하지만 이러한 재부식 요인은 유물의 구조와 특성 뿐만 아니라 보존처리 과정과 사용약

품, 보관환경 등에 따라 달라질 수 있으므로 향후 재부식된 철제유물에 대한 추가적인 연구를 진행하여 효과적인 보존방안을 모색해야 할 것이다.

REFERENCES

- Antunes, R.A., Costa, I. and de Faria, D.L.A., 2003, Characterization of corrosion products formed on steels in the first months of atmospheric exposure. *Materials Research*, 6, 403-408.
- Jeong, J.H., Kim, D.Y., Kim, N.Y. and Kim, G.H., 2011, A Study of Conservation Treatment and Characteristic Analysis on the Bronze artifacts from the Sindae-ri Relics, Gyeongsan. *Science and Engineering of Cultural Heritage*, 10, 6. (in Korean with English abstract)
- Jeong, J.H., 2012, Studies on Characteristics of Re-corrosion Products Generated in Iron Artifacts. Master's Thesis, Gyeongju University. (in Korean with English abstract)
- McNeil, M. and Selwyn, L.S., 2001, Electrochemical Processes in Metallic Corrosion. *Handbook of Archaeological Sciences*, John Wiley & Sons, Ltd., 611.
- Min, S.K., Lee, J.H., Lee, J.B. and An, B.C., 2007, A Study on Desalination and Corrosion Products Formed on Salinized Archaeological Iron Artifacts. *Journal of the Korean Institute of Surface Engineering*, 40, 44-56. (in Korean with English abstract)
- Moon, W.S., Kim, B.G., Wi, K.C. and Hwang, J.J., 1993, The Study of Environment Change for Iron Antiquities after Excavation. *Conservation Studies*, 14, 45-58. (in Korean with English abstract)
- National Research Institute of Cultural Heritage., 2009, Conservation of Metal Objects. Yemack, 180-181. (in Korean)
- North, N.A., 1982, Corrosion products on marine iron. *Studies in Conservation*, 27, 75.
- Refait, P.H., 1997, The mechanisms of oxidation of ferrous hydroxychloride $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ in aqueous solution : the formation of akaganeite vs goethite. *Corrosion Science*, 39, 539-553.
- Selwyn, L.S., Sirois, P.J. and Argyropoulos, V., 1999, The corrosion of excavated archaeological iron with details on weeping and akaganeite. *Studies in Conservation*, 44, 217-232.
- Selwyn, L.S., McKinnon, W.R. and Argyropoulos, V., 2001, Models for chloride ion diffusion in archaeological iron. *Studies in Conservation*, 44, 109-120.
- Turgoose, S., 1982, Post-Excavation Changes in Iron Antiquities. *Studies in Conservation*, 27, 97-101.
- Xie, X., Yang, H., Zhang, F., Li, L., Ma, J., Jiao, H. and Zhang, J., 2009, Synthesis of hollow microspheres constructed with $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanorods and their photocatalytic and magnetic properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 477(1-2), 90-99.
- Yeongnam Institute of Cultural Properties, 2009, The Ancient Site at Deokcheon-ri, Gyeongju. *Research Report of Antiquities*, 171. (in Korean)
- Yeongnam Institute of Cultural Properties, 2010, The Ancient Tombs Site at Hwangseong-dong, Gyeongju. *Research Report of Antiquities*, 174. (in Korean)
- Yeongnam Institute of Cultural Properties, 2011, The Ancient Tombs Site at Gueo-ri, Gyeongju. *Research Report of Antiquities*, 182. (in Korean)