은제 행정박물의 표면 클리닝에 적용되는 금속광택제 실험연구

조하늬 | 조남철¹

공주대학교 문화재보존과학과

An Experimental Study of Metal Polishes Applied on Surface Cleaning of Silver Metal Archival Objects

Ha Nui Cho | Nam Chul Cho¹

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

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

초 록 본 연구는 행정박물 보존 처리에서 자주 사용되고 있는 금속 광택제 중 3 종 (Polish T, H, C)을 선정하여 은 표면의 황색 변색층을 효과적으로 제거함과 동시에 표면의 손상을 최소화하며, 광택제에 함유된 변색 억제 성분 (tarnish inhibitor)의 성능을 비교하여 보존성이 가장 우수한 광택제를 알아보고자 하였다. 실험 결과, 광택제 C를 사용하여 면봉 및 린트-프리 와이프로 세정한 시편들이 균일한 표면의 표출과 최소의 손상을 가져온다는 결과를 얻었으며 부식층 제거에도 뛰어난 결과를 보임을 확인할 수 있었다. 또한 광택제 처리 후 변색 억제 필름이 형성 되어도 변색 현상을 완벽히 방지할 수 없지만 그 중에서도 광택제 C가 자외선과 황변에 가장 안정한 것으로 나타났다. 접촉각 측정 결과에서도 소수성 및 분산 성질이 광택제 T와 광택제 H보다 상대적으로 우수한 특성을 보였다. 본 실험을 통해 현재 은제 행정박물 보존 처리에 사용되는 광택제 중에서 광택제 C가 황변 및 표면 특성이 가장 우수한 성능을 보임을 확인할 수 있었다.

중심어: 행정박물, 은, 금속광택제

ABSTRACT This study, by selecting 3 kinds(Polish T, H, C) of metal polish being frequently used for silver archival objects treatment at present, a polish having excellent conservative property that minimizes damage of silver surface while effectively removing its yellow discolored layer by each using tool was intended to be discovered by comparing performance of tarnish inhibitor, corrosion inhibitor contained in each polish. As a result of analysis, it was confirmed that specimen that was cleaned with cotton swab and lint-free wipe by using Polish C provides not only uniformed surface expression and minimum damage but also removal function of corrosion layer. In addition, even though tarnish inhibition film should be formed after polish treatment, discolored phenomenon is unable to be prevented but among those polishes, Polish C was represented to be most stable against UV and yellowing and it showed relatively better features than that of Polish H and T in terms of hydrophobic, dispersive property. Through this, it is confirmed that Polish C would show the most excellent performance among polishes being used for conserving silver archival objects.

Key Words: Archival Object, Silver, Metal Polish

1. 서론

행정박물이란 공공기관에서 업무 수행과 관련하여 생산·활용한 형상 기록물로서, 행정적·역사적·문화적·예술적 가치가 높은 영구 기록물을 말한다. 예를 들어 국새, 우표의 발행 대장, 현판, 포스터, 훈장, 올림픽 성화봉, 해외 인사의 선물들이 행정박물에 포함된다. 이들 대부분은 독특하고 유일하며 사진, 시간, 인물을 표현하는 것으로 정보적인 가치를 지니고 있다. 또한 생산부터 보존에 이르기까지 처리 절차와 방법, 보존 환경 등 일반 기록물과는 구분되며, 형상을 가지는 행정박물은 높은 상징성과 함께 그것을 전달하는 효과가 다른 기록물보다 뛰어나다고 할 수 있다(Kang, 2010). 이러한 행정박물은 관인(官印)류, 견본류, 상징류, 기념류, 상장·훈장류, 사무 집기류 및 그 밖의 유형을 포함하여 8 가지로 구분하며, 여러 유형으로 구분할 수 있는 만큼 금속·직물·나무·피혁·석재·세라믹·합성수지 등 다양한 재질로 이루어져 있다(Kwon, 2013).

그 중에서 국가기록원이 보유한 행정박물의 재질별 분류에 따르면 금속이 50%를 넘는 비율을 차지한다(Cho *et al.*, 2013). 금속류 행정박물을 더 세부적으로 분류하면 금, 은, 구리, 주석 등으로 나누어 볼 수 있는데 이 중 주 재질은 은으로 제작된 행정박물이 가장 많은 양을 차지하고 있다. 은은 Cl^- , SO_4^{2-} 등의 부식 인자로 인하여 부식 현상이 일어나며, 특히 황화수소 (H_2S)의 경우 처음에는 갈색 변색층을 생성하고 시간이 지나 변색 피막이 두꺼워지면서 점차 검게 변화된다(Lyndise Selwyn, 2004). 실제 은제 행정박물의 경우 얇은 변색층으로 부터 시작하여 진한 변색 단계까지 부식이 진행 중인 것들이 상당수 확인되고 있으며 이러한 상태로 계속 방치하면 결국 원형을 잃어버리고 광물화되어 전시나 보관에 큰 어려움을 겪을 수 있다. 그러나 지금까지 은제 행정박물에 대한 처리 지침 및 관련 학술 연구는 전무한 상태이며, 국내에서는 출토 은제 유물에 대한 연구에 국한되어 있는 실정이다. 따라서 은제 행정박물의 특성, 성격 등을 고려한 적절한 보존 처리 방법에 대해 다양한 학술 연구가 매우 필요하며 시급하다고 볼 수 있다.

근 현대에 생산·제작된 은제 행정박물은 원형이 거의 완전하게 남아있으며, 미술 공예품 및 조각품들이 다수 포함되어 있으므로 심미적 측면에서 표면을 원상태 그대로 보여줄 수 있도록 처리하는 경우가 많다. 그렇기 때문에 기존의 일반화된 발굴 유물의 보존 처리 과정을 적용하기는 어려움이 많이 있다. 본 연구에서는 은제 행정박물과 비슷한

범주에 속하는 은제 공예품의 전시 및 보존 기술이 발달된 유럽·캐나다·미국 등의 박물관뿐만 아니라 국내의 행정박물을 보유한 국가기록원과 은제미술품을 다루는 국립현대미술관 등에서 은제 보존 처리 방법 중 하나로 금속광택제가 사용됨을 확인할 수 있었다.

따라서 본 연구의 목적은 현재 많이 사용되고 있는 금속광택제 중 3 종을 선정하여 은 표면의 황색 변색층을 효과적으로 제거함과 동시에 표면의 손상을 최소화하며, 각각의 광택제에 함유된 변색 억제 성분(tarnish inhibitor)의 성능을 비교하여 보존성이 가장 우수한 광택제를 찾고자 하였다.

2. 연구방법

2.1. 실험재료

실험 시편은 순은을 선정하였으며(99.54 wt% Ag, 0.08 wt% Cu), 금속광택제는 은제 행정박물 부식층 제거에 주로 사용되는 3종(Polish T, Polish H, Polish C)을 선정하여 실험하였다. 각 광택제의 특징은 다음에 서술하였다(Table 1).

2.1.1. Polish T

Polish T는 은·동·크롬·스테인레스 스틸을 비롯하여 그 밖의 광택이 있는 금속 표면의 변색된 주위를 용해시켜 제거한다. pH 10의 질은 파란색을 띠고 페이스트 형태로 독특한 냄새를 가진다. 주요 성분으로 점토, 염화나트륨, 탄산나트륨, 정제수 등이 포함되어 있다. 일반적으로 제시된 사용법은 상품과 함께 들어있는 스펀지에 광택제를 묻혀 은제품을 닦은 후, 흐르는 물로 헹구주고 물기가 없도록 여러 번 마른 천으로 닦아 마감한다.

2.1.2. Polish H

Polish H는 금속에 발생한 변색, 먼지, 부식, 녹, 석회, 물 얼룩 등을 빠르게 제거하며, 광택을 비롯한 최상의 상태를 유지 및 보존한다. 질은 분홍색 페이스트 타입의 과일향을 가진다. 제시하는 사용법으로는 본 광택제를 부드러운 천에 소량 묻혀서 닦고 건조시키는 간단한 과정만 거치면 된다. 주요 성분으로는 수화알루미늄규산염, 지방산, 이소프로필알코올, 액체 암모니아, 지방족 탄화수소, 알루미늄 등으로 이루어져 있다.

Table 1. Chemical component and function of metal polishes.

Product name	Ingredients on packaging	Ingredients according to data sheet	Ingredients' function
Polish T	Clay	Aluminium silicate:30-35%	Abrasive
		silica, crystalline:<0.4%	
	Sodiumchloride		Solvent
	Sodium carbonate	Sodium carbonate:1-5%	
	Propylene glycol	-	Surfactant
	Cocamide DEA	-	
	Water	-	Water
	-	Fatty acids, coco, potassium salts:5-10%	-
Polish H	Polish	Aluminium Oxide	Abrasive
	-	Natural Diatomaceous Earth	
	No data sheet	Isopropyl Alcohol	Solvent
	R-22	R-22	Inhibitor
	-	-	Thickener
	-	-	Pigments
	-	Fruit Scent	Perfume
Polish C	Soap:5-11%		Surfactant
	Ammonia:<5%		Solvent
	Aluminium oxid Polishing agent	Polishing material(alum earth):<30%	Abrasive
	Water	-	Water
	Dye	-	Pigments
	-	Aliphatic, cycloaliphatic and aromatic hydrocarbons:<5%	Solvent
	-	Care components(Mixture):<5%	Inhibitor

Figure 1. (A) A schematic of the vapor tarnish test. (B) Equipments to produce tarnish test. (C) Silver sample after polishing(left) and silver sample after corrosion(right). (D) XRD Analytical result of product from test sample surface corrosion.

Table 2. Tarnish Test Sample List and Test Conditions.

Specimen No.	Polishes	Use the tools
T1	Polish T	Cotton swab
T2		Lint-free wipes
T3		Microfiber clothes
H1	Polish H	Cotton swab
H2		Lint-free wipes
H3		Microfiber clothes
C1	Polish C	Cotton swab
C2		Lint-free wipes
C3		Microfiber clothes
10	Ammonium Thiosulfate	

2.1.3. Polish C

Polish C는 금·은·스테인리스 스틸·크롬·동·황동·주석·알루미늄뿐만 아니라 플라스틱·세라믹·에나멜 등을 깨끗하게 윤이 나게 하면서 보호하는 기능을 한다. 젖은 시편지 또는 천을 사용하여 문지르고 다시 마른 천을 사용하여 광택을 내는 방법으로 녹과 타르 자국들을 제거한다. 주요 성분으로 계면활성제, 암모니아, 산화알루미늄 연마제, 수분, 염료 등이 있으며, 회색빛을 띠는 페이스트 형태로 냄새는 독하지 않고 순하다.

2.2. 시편 제작

금속 광택제를 사용한 은 표면의 이물질 제거 정도를 비교하기 위하여 실제 행적박물의 표면에 형성되는 부식물과 유사하게 총 9 개의 시험편(2×2 cm, 순은)을 제작하였다. 변색 정도는 황색을 띠는 황화은(Ag_2S)의 생성을 목적으로 하였으며 시편 제작 후 부식물을 XRD로 분석한 결과 황화은(Ag_2S)이 생성됨을 확인할 수 있었다(Figure 1-D).

제작 방법은 시편 연마 후, 황화나트륨(Na_2S) 용액의 증기를 사용하여 강제 부식시키는 방법을 실시하였다. 부식을 발생시키는 증기는 0.1 M의 황화나트륨(Na_2S)과 0.5 M의 수산화나트륨(NaOH)의 혼합 용액으로부터 발생되며 이때 온도는 $40 \sim 50^\circ\text{C}$ 정도로 실험하였다(T.D. Burleigh *et al.*, 2001). 따라서 위와 같이 변색 용액 1000 mL를 제조하여 금속 용기에 넣고 은 시편을 매단 후에 핫플레이트로 가열하여 시편을 제작하였다(Figure 1).

2.3. 은 표면의 세정 (cleaning)

황화 피막이 형성된 은 시편의 표면에 광택제를 적용할

사용 도구를 면봉 (Cotton swab), 린트-프리 와이프 (Lint-free wipes), 극세사 천 (Microfiber clothes)으로 나누어 실험하였다. 세정 시 변수가 될 수 있는 닦는 세기와 횟수는 사람이 처리를 하는 한 모두 일정하게 유지하는 것은 불가능하기에 최대한 일정한 세기를 주려고 노력하되 부식 시편의 표면이 본연의 은백색 광택을 완전히 찾을 때까지 한 방향으로 세정을 실시하였으며, 이와 같은 과정을 각 시편당 3 회 반복 실시하였다. 광택제 적용 후 흐르는 탈이온수에 충분히 세척하여 남은 잔여물이 없도록 하였다.

기존 은제유물 처리법과 비교할 방법으로 화학 용제법을 함께 실시하였으며 용제로서 Ammonium thiosulfate 45% 용액을 사용하였다. 용액을 제조 후 고함수 수지에 흡수시켜 부식 시편 표면 위에 올려놓아 부식물을 용출시켰다. 이 용액의 경우 반응이 빠르기 때문에 흐르는 탈이온수에 씻어 가면서 반복하였다. 표면의 상태를 수시로 확인하여 표면층에 반점과 같은 부식 현상이 나타나기 전까지 실시하였다. 녹 제거가 완료되면 탈이온수로 깨끗이 세척한 다음 건조하였다. 부식시험편을 이용한 세정 실험 조건을 Table 2에 나타내었다.

2.4. 분석방법

2.4.1. 실체현미경

각 도구별 광택제 및 Ammonium thiosulfate의 변색 제거와 흡집 정도를 비교하기 위해 실체 현미경(MZ75, LEICA Co.)으로 20 배 확대하여 관찰하였으며, 디지털 카메라(D200, Nikon Co.)로 촬영하였다.

2.4.2. 색도 변화 측정

부식 시험편에 생성된 황화 피막의 제거 전과 후의 색도

변화를 알아보기 위해 색도계 (Chroma Meter CT-200, MINOLTA Co.)로 측정하였다. 각 시험편 마다 같은 지점을 3 회 연속 측정하여 평균을 계산하였으며 이를 통해 변색 제거 전 후의 색도차를 산출하여 그 변화 정도를 알아보았다. 색도계 측정기준은 국제조명위원회에서 지정한 CIE $L^*a^*b^*$ 값으로 나타내었다.

2.4.3. 황변실험

금속 광택제에는 항변색 성분을 포함하고 있어 은의 변색을 제거하는 동시에 대상물을 오랫동안 보존해준다. 따라서 본 실험에서 적용한 3 종의 광택제로 연마한 시험편에 대하여 열화 실험을 실시한 후 어떠한 광택제가 변색 저항성이 우수한지 알아보았다.

본 연구에서는 색도의 변동이 발생하기 전까지 자외선 (UV)을 실험시험편에 조사하여 색상의 변화를 관찰하였다. 사용된 기기는 Ultraviolet Fluorescence Analysis Cabinet (Model CL-150, Spectroline Co.)이며, 자외선 파장은 254nm와 365nm이다(184 W, 램프 2개). 황변 실험 중에 일어나는 색도의 변화는 하루 간격으로 색도계(Chroma Meter CT-200, Minolta Co.)로 측정하였다. 3회 연속 같은 지점을 측정하여 평균을 계산하였으며, 이를 통해 황변 실험 전·후의 색도차를 산출하여 그 변화를 측정하였다. 측정 기준으로서 국제조명위원회(International Commission of Illumination: CIE)에서 정한 $L^*a^*b^*$ 값을 이용하였다.

2.4.4. 접촉각 및 표면에너지

접촉각 측정을 통하여 광택제 적용 후 은제 시험편 표면의 성질을 알아보려고 하였다. 따라서 부식된 시험편을 광택제로 세정 한 후 1 차 접촉각을 측정하였으며, 광택제가 적용된 시험편을 열화 시킨 후 2 차 접촉각을 측정하였다. 사용된 기기는 접촉각 측정기(DSA100, KRUSS GmbH Co.)이며, 이를 통해 표면 에너지를 계산하였다. 본 연구에서는 Owens-Wendt-geometric mean을 이용하여 초순수 (H_2O)와 다이아이오도메탄 (CH_2I_2)으로 접촉각 측정 및 표면 에너지를 계산하였다. 방식은 sessile drop으로 측정 용액을 기판에 떨어뜨려 59 회 반복 측정 후 평균값을 산출하였다.

3. 연구결과

3.1. 표면관찰

부식된 은 시료 표면을 3 종의 광택제를 사용하여 면봉 (Cotton swab), 린트-프리 와이프 (Lint-free wipes), 극세사 천 (Microfiber clothes)으로 세정 한 후 각 시험편의 표면을 비교하기 위해 실체현미경으로 관찰하였다. Figure 2는 각 시험편의 표면을 현미경으로 20 배 확대하여 관찰한 결과이다.

광택제 T로 제거한 경우 다른 광택제들에 비해 불균일하며 다양한 깊이의 흠집이 보인다. 사용 도구 중에서는 극

Figure 2. Observation result with Stereomicroscope (T1,T2,T3) Silver sample polished with Polish T, (H1,H2,H3) Silver sample polished with Polish H, (C1,C2,C3) Silver sample polished with Polish C.

세사 천 (시편 T3)으로 세정을 실시한 시편 표면의 흠집 정도가 심하며 곳곳에 깊은 흠집이 발견된다. 광택제 H로 제거한 경우 광택제 T에 비해 표면의 흠집이 비교적 균일함을 보이고 있다. 그러나 면봉 (시편 H1) 및 린트-프리 와이프 (시편 H2)로 제거 시 부분적으로 깊은 흠집이 관찰되며, 극세사 천을 사용한 시편 (시편 H3)은 깊은 흠집이 전면에서 발견되고 있다. 광택제 H를 적용한 시편들이 광택제 T와 비교하여 상대적으로 밝은 명도를 보인다. 광택제 C 역시 표면의 흠집이 균일함을 보이며, 부식된 표면을 제거하면서도 3종의 광택제 중 가장 적은 손상을 보이나 극세사 천으로 광택제를 적용할 경우 불규칙한 미세한 흠집이 다수 발견된다. 앞서 관찰한 광택제 T와 광택제 H보다 은 시편 표면이 밝아졌다. 화학 용제(Ammouium thisulfate 45%)로 세정한 시편의 경우 부식물을 용출시켜 제거하기 때문에 표면에 흠집이 남지 않았다. 그러나 전체적으로 균일한 부식물 용출 제어에 한계가 있으므로 부분적으로 과도한 용출에 의한 황색 변색 부위를 관찰할 수 있다.

광택제 별로 표면 관찰시 광택제 T < H < C 순서로 명도가 커지며, 흠집 정도에 있어 광택제 C가 가장 균일한 표면의 표출을 나타내고 있다. 도구 별로 살펴보았을 때, 세정 후 육안으로도 확인될 만큼의 흠집이 모두 관찰되었다.

실체현미경으로 관찰결과 면봉과 린트프리 와이프는 비슷한 표면 흠집 정도를 보이나, 극세사 천의 경우 광택제 3종에서 흠집이 가장 심하였다. 결론적으로 광택제 C를 면봉 및 린트프리 와이프와 함께 적용하였을 때 가장 좋은 결과를 보임을 확인하였다. 화학 용제를 사용한 처리법은 표면에 흠집이 남지 않는다는 장점을 가지지만, 육안으로 표면 상태를 확인하며 세정할 수 있는 광택제와 달리 약품은 부식물의 용출 정도를 확인하는데 한계가 있으며 적절한 농도와 용출 속도를 제어하는 것이 어렵다는 점을 알 수 있다.

3.2. 색도변화 측정

광택제를 적용한 부식 시험편의 경우 육안 관찰시 황색을 띠는 부식층이 제거되어 부식 시험편의 표면이 드러남을 실체현미경을 통해 확인하였다. 광택제를 적용한 부식 시험편의 표면 상태 변화를 객관적인 수치로 나타내기 위하여 색도를 측정하였다.

부식시킨 표면의 색상이 황색과 적색 계열을 나타내므로 a^* 와 b^* 의 색도 분포를 통해 부식층 제거 전과 후의 색도의 경향을 분석하였다. 그 결과 부식층 제거 전의 부식시험편은 좌표계 우측 상단에 집단으로 분포하고 있었다(Figure

Figure 3. Tarnish Test Samples before and after removal of tarnish layer. (A) a^* color difference (Δa^*), (B) b^* color difference (Δb^*), (C) Total color difference (ΔE^*), (D) Chromaticity Tendencies for a^* and b^* .

3D). 이는 부식 시험편이 갖는 색상과 일치하는 것으로서 황색과 적색의 경향을 가지고 있음을 정량적으로 나타내고 있었다. 부식 시험편의 변색층을 세정한 후에는 황색과 적색을 나타내는 부식층의 제거로 인해 좌측 하단에 분포하고 있었다. 즉, 색도분석 결과 부식층 제거 후 적색과 황색의 수치가 감소하였으며, 이를 통해 부식층이 광택제로 인해 제거가 되었음을 알 수 있었다.

부식시험편의 Δa^* (부식층 제거 후 - 부식층 제거 전)값은 모든 시험편에서 (-)로 나타났다(Figure 3A). 이는 적색도가 감소한 것으로 적색의 부식물이 제거된 것으로 판단할 수 있었다. 광택제 H와 광택제 C는 사용 도구 별로 비슷한 Δa^* 값을 가지며, 광택제 T는 대체로 적은 감소율을 보인다. 즉, 광택제 H와 광택제 C가 광택제 T보다 적색의 부식물 제거율이 높음을 알 수 있었다. 사용 도구의 경우 린트-프리 와이프 < 면봉 < 극세사 천 순으로 Δa^* 값의 감소율이 커짐을 보이고 있었다. 화학용제는 광택제 T로 처리한 시험편 T2와 비슷한 Δa^* 값을 보였다. 부식 시험편의 Δb^* (부식층 제거 후 - 부식층 제거 전) 값도 모든 시험편이 (-)로 나타났다(Figure 3B). 이는 황색도의 감소를 의미하는 것으로 황색을 나타내는 부식물의 제거로 판단할 수 있었다. 광택제 별로 극세사 천 사용 시에 제거율이 높게 나타났으며, 광택제 C를 적용한 시험편 C3가 가장 우수한 제거율을 보였다. 광택제를 적용한 세정 전과 후의 전체적인 색상 변화 양상을 확인하기 위하여 ΔE_{ab}^* 를 계산하여 색도차를

막대 그래프로 나타내었다(Figure 3C). 광택제 T가 각 도구별로 비교 시에 모두 가장 작은 값을 보여 색 변화가 가장 적다는 것을 알 수 있었으며, 광택제 C를 적용한 시험편은 각 도구별 비교 시에 모두 높은 값을 보여 색상변화가 가장 심함을 판단할 수 있었다. 도구별 전체 색차 변화는 대체로 린트-프리 와이프 < 면봉 < 극세사 천 순으로 높게 나타났으며, 화학용제를 적용한 시험편은 린트-프리 와이프로 처리한 광택제 T 적용 시험편과 비슷한 값을 보임을 확인하였다.

3.3. 황변실험

본 연구에서 선정한 금속 광택제 3 종은 변색 억제 성분(tarnish inhibitor)이 함유되어 있다. 변색 억제 성분은 연마에 의해 노출된 은 원자와 결합하여 표면 위에 억제제 필름을 형성하는 것으로 알려져 있다. 이 필름은 왁스와 같은 성질을 가지며 변색을 일으키는 가스에 방어막과 같은 역할을 한다. 따라서 변색 억제 성분에 의해 형성된 필름의 광학적·화학적 안정성을 확인하며 어떠한 광택제가 우수한 성질을 가지고 있는지 비교하기 위해 인위적으로 자외선(UV)을 조사하는 황변실험을 실시하였다. 600 시간(25일)동안 자외선 열화 실험 중 일어나는 색도의 변화는 Figure 4에 나타내었다.

면봉으로 부식물을 제거한 시험편의 색도 변화를 살펴보면 L^* , a^* , b^* 의 모든 좌표에서 광택제 H와 광택제 C는 비

Figure 4. Chromaticity variation of films for 600 hours(25 days).

슷한 양상을 보이며 분포한다. 반면 상대적으로 광택제 T의 색도 변화가 두드러지는데, L^* 값의 경우 다른 광택제에 비해 초기 값에서의 색 변화가 매우 두드러지며 이후 일정한 변화값을 보이다가 다시 17 일차 측정을 기점으로 급변하는 양상을 보인다. a^* 값과 b^* 값 또한 2 일째 측정값이 급격히 증가하여 일정한 변화 값을 보이다가 실험이 진행되면서 L^* 값과 마찬가지로 17 일차 이후로 매우 큰 변동 폭을 보이고 있었다. 광택제 T의 L^* , a^* , b^* 값 모두 초기 값에서 급변한 후 비슷한 수치를 보이다가 17 일 전·후로 다시 색 변화가 두드러지며 불규칙적인 분포를 나타냄을 알 수 있었다. 이는 변색 억제 필름이 초반에 순간적으로 열화가 된 채 변색 방지 역할을 수행하다가 약 17 일차 측정을 전후로 하여 자외선에 의해 완전히 열화되어 더 이상의 방어막 역할을 하지 못하므로 나타난 결과로 보인다. 광택제 H와 광택제 C의 L^* 값은 약간의 차이를 보이기는 하나 비슷한 경향성을 보이며 광택제 T와 같이 급변하는 구역은 보이지 않는다. a^* 값과 b^* 값은 실험 종료까지 거의 비슷한 값을 가지며 17 일차 측정 일을 기점으로 변동 폭이 소폭으로 증가함을 보이고 있었다. 이로 보아 광택제 T로 처리할 경우 초기 값과 17 일차 측정일 전·후의 색도 변화를 통해 다른 광택제들에 비해 자외선에 의한 저항성이 오래 지속되지 못하며 쉽게 변색을 발생시킬 수 있음을 알 수 있었다.

린트-프리 와이프로 부식물을 제거한 시편의 경우 면봉에 비해서 각 광택제 별 색도 값의 격차가 그리 크지 않다. 이러한 결과를 통해 면봉 보다 린트-프리 와이프 사용 시 변색 억제 필름이 비교적 균일하게 형성되었다고 볼 수 있었다. 명도를 나타내는 L^* 값의 경우 비교적 변동 없이 광택제 T, 광택제 H, 광택제 C 모두 감소하는 경향을 보인다. 그러나 a^* 값과 b^* 값은 색도 변동이 매우 크면서 증가하는 경향을 보이고 있었다. 특히 17 일째 측정값을 기점으로

a^* 값의 변동 폭이 급격히 증가하며 b^* 값은 a^* 만큼은 아니나 변동 폭이 증가함을 보인다. 광택제 T는 린트-프리 와이프로 처리한 경우 면봉과 마찬가지로 17 일차 측정일을 기점으로 a^* 값과 b^* 값의 변화가 두드러지며 다른 광택제인 광택제 H, 광택제 C도 마찬가지로 17 일 이후로 급격하게 증가하는 양상을 보이고 있었다.

극세사 천으로 부식물을 제거한 시편에 대한 색도 변화는 면봉과 유사한 형태를 보이고 있다. 광택제 H와 광택제 T의 L^* 값은 초기 값에서 감소함을 보인 후 큰 변동 없이 유지되다가 17 일차 측정 이후 급격히 감소한다. a^* 값과 b^* 값은 광택제 H와 C의 경우 비슷하게 큰 변동이 없이 소폭으로 증가하는 경향을 보이는 반면, 광택제 T는 초기부터 색도 변화가 두드러지다가 17 일차 측정값을 기점으로 하여 급격하게 증가한 후 불규칙한 변동 폭을 가진다.

전체적인 색변화를 나타내는 색차값 ΔE^*_{ab} 를 계산한 결과, 광택제 H와 광택제 C는 3.63 ~ 5.42 범위 안에서 색차 값이 측정되어 비슷한 값을 보이고 있었으며(Figure 5 ~ 6), 그 중에서 가장 작은 색차 값을 나타내는 것은 시편 C3이었다. 광택제 T는 나머지 광택제의 결과와는 차이를 보이는데 색차 값 ΔE^*_{ab} 을 보면 면봉과 극세사 천으로 처리한 경우 매우 큰 색차 값을 보이며 린트-프리 와이퍼의 경우 광택제 H와 광택제 C와 비슷한 값을 보이고 있었다.

3.4. 접촉각 및 표면에너지 측정

접촉각 측정을 통해 광택제 처리 후 은제 표면에 형성된 변색 억제 필름(tarnish inhibitor film)이 가지는 친수성과 소수성 정도를 파악하여 물과 접촉하였을 때 더 안정한 것을 찾고, 두 종류의 측정 용액을 통해 필름의 극성과 분산성 기여도를 예상하였다. 또한 측정된 접촉각을 바탕으로

Figure 5. Color difference before and after yellowing tarnish tests of each sample polished with respective polish.

Figure 6. ΔE^*_{ab} : Total color difference between before and after yellowing tarnish tests.

Table 3. Surface Contact angles, Surface energy, Dispersion component, Polar component, Polarity, Polarity Values of silver samples polished with respective polishes.

	$\theta(\text{H}_2\text{O})$	$\theta(\text{CH}_2\text{I}_2)$	Surface energy(J/m^2)	Dispersion component	Polar component	Polarity
T1	88.5	52.4	34.1	30.46	3.64	0.11
T2	77.2	43.3	39.29	33.26	6.03	0.15
T3	75.7	56.7	34.38	24.74	9.64	0.28
H1	89.1	55.5	31.42	28.59	2.83	0.09
H2	83.7	46.1	36.8	33.24	3.56	0.10
H3	88.2	54.8	31.98	28.96	3.02	0.09
C1	94.5	60.1	28.55	26.83	1.72	0.06
C2	91.4	50.2	34.16	32.63	1.53	0.04
C3	80.7	54.2	30.66	28.51	2.15	0.07

Figure 7. (A) Surface H₂O contact angles of silver samples polished with respective polishes. (B) Surface energy of silver samples polished with respective polishes. (c) Polarity values of silver samples polished with respective polishes.

Owen-Wendt-geometric mean을 이용하여 계산된 표면 에너지를 통해 분산항, 극성항으로 구성된 변색 억제 필름의 성질을 예측할 수 있다. 본 실험에서는 부식 시편을 광택제로 세정 후 1 차 접촉각 측정을 하였고, 황변실험 후 2 차 측정을 실시하였다. 측정된 H₂O의 접촉각 θ , CH₂I₂의 접촉각 θ 와 표면 에너지, 분산항, 극성항, 극성값을 Table 3에 정리하였다.

3.4.1. 광택제 세정 후 1차 측정

두 가지 측정용액 중 초순수 (H₂O)는 극성용액, 디아이오도메탄 (CH₂I₂)은 분산 용액에 해당된다. 두 용액의 접촉각을 비교했을 때 큰 접촉각을 가지는 용액이 박막의 성질을 지시한다. 측정된 접촉각은 모든 시편에서 초순수의 접촉각이 크게 나타났으며 이로 보아 광택제의 변색 억제 필름은 극성을 띠는 박막이라는 것을 알 수 있었다.

H₂O 접촉각은 변색 억제 필름의 소수성 정도를 나타낸다(Figure 7A). H₂O의 접촉각이 클수록 박막은 소수성 경향을 띠며 소수성이 클수록 필름의 결함이 적고 코팅 박막

이 시편 표면의 기공 등을 완전히 덮었다는 것을 알 수 있다. 대체로 코팅 박막의 H₂O 접촉각이 60°이상일 경우에는 적절한 젖음 현상을 보이면서 표면을 고루 덮을 수 있는 박막이 형성되었다고 판단할 수 있으며 본 연구에서 실험한 광택제의 접촉각은 모두 60°이상의 범위에 분포하였다. 사용 도구 별로 비교 시 면봉을 사용하였을 때 가장 큰 소수성을 보이며, 광택제 중에서는 광택제 C가 큰 값을 가진다.

표면 에너지가 큰 물질은 인력이 크기 때문에 다른 물질이 접촉할 경우 강한 접착력이 나타나게 된다. 박막 필름의 표면 에너지가 크게 되면 외부 오염물질이 표면에 흡착할 경우 제거가 어려워 박막의 효과가 지속되기 어려울 것이다. 각 박막의 표면에너지를 Figure 7B에 나타냈으며 표면 에너지를 구성하는 분산항과 극성항도 함께 표시하였다. 또한 표면에너지를 구성하는 분산항과 극성항 중 분산항이 클수록 코팅 박막이 표면에 넓게 퍼져있다는 것을 알 수 있었다.

사용 도구 별로 광택제를 비교해보면 광택제 C (시편 C1, C2, C3)의 표면에너지가 모두 가장 작은 값을 보이며,

Table 4. H₂O Contact angles and surface energy of silver samples before and after yellowing tarnish tests.

	$\theta(\text{H}_2\text{O})$			Surface energy(J/m ²)		
	Before yellowing test	After yellowing test	$\theta(\text{H}_2\text{O})$ change	Before yellowing test	After yellowing test	Change in the surface energy
T1	88.5	76.70	11.80	34.1	38.74	4.64
T2	77.2	64.70	12.50	39.29	40.50	1.21
T3	75.7	63.30	12.40	34.38	36.56	2.18
H1	89.1	79.10	10.00	31.42	37.41	5.99
H2	83.7	71.80	11.90	36.8	40.06	3.26
H3	88.2	71.00	17.20	31.98	39.78	7.80
C1	94.5	82.90	11.60	28.55	35.34	6.79
C2	91.4	83.20	8.20	34.16	34.72	0.56
C3	80.7	80.40	0.30	30.66	35.90	5.24

Table 5. Average value of H₂O contact angle changes before and after yellowing tarnish tests.

	Cotton swab	Lint-free wipes	Microfiber clothes	Average
Polish T	11.8	12.5	12.4	12.24
Polish H	10	11.9	17.2	13.03
Polish C	11.6	8.2	0.3	6.7

Table 6. Average value of surface energy changes before and after yellowing tarnish tests.

	Cotton swab	Lint-free wipes	Microfiber clothes	Average
Polish T	4.64	1.21	2.18	2.68
Polish H	5.99	3.26	7.8	5.68
Polish C	6.79	0.56	5.24	4.2

광택제 T (시편 T1, T2, T3)는 모두 높은 값을 가진다. 그러므로 3 종의 광택제 중 외부 오염 물질의 흡착 정도가 가장 적을 것으로 예상되는 것은 광택제 C이다.

표면에너지 중 극성향이 차지하는 양을 나타내는 것이 극성 값이며 반대로 극성 값이 작을수록 극성향이 아닌 분산향의 비율이 높다는 것을 뜻한다. 즉, 극성향의 비율인 극성값이 작을수록 분산향의 비율이 높으며, 광택제의 변색 억제 필름이 시편 표면에 넓게 퍼졌음을 알 수 있었다.

Figure 7B에서 파란색 부분이 분산향을 나타내며 이로 보아 변색 억제 필름은 대체로 분산향에 의해 표면에너지가 결정되었음을 알 수 있었다. 때문에 극성향이 차지하는 비율을 나타내는 극성값은 모두 0.28 미만으로 나타났다(Figure 7C). 표면에너지 중 분산향의 비율이 가장 큰 것, 즉 극성값이 가장 작은 것은 광택제 C의 박막이며 모두 0.07 미만의 극성값을 가진다. 반면 광택제 T와 광택제 H의 경우 0.09 이상의 극성 값이 나타난다. 따라서 3 종의 광택제 중 은 시편 표면에 광택제 피막이 가장 넓게 형성되어

있는 것은 광택제 C임을 알 수 있었다.

3.4.2. 황변실험 후 2차 측정

초순수 (H₂O)와 다이이오도메탄 (CH₂I₂)을 sessile drop 방식으로 기판에 떨어뜨려 접촉각을 측정하고 이를 통해 표면 에너지를 계산하여 광택제의 변색 억제 필름 (tarnish inhibitor film)의 열화 정도를 확인하였다. 자외선 조사 전·후 접촉각을 측정하여 그 변화량을 계산하고 표면에너지 역시 자외선 조사 전·후 변화량을 계산하였다(Table 4). 변화량이 작다는 것은 자외선 조사 전·후 접촉각이 크게 변하지 않았다는 것으로 자외선에 의한 열화가 덜 진행되었음을 뜻한다.

자외선 조사 전에는 모든 은 시편의 초순수 (H₂O)의 접촉각이 75°이상을 보이거나 자외선 조사 후에는 적게는 -0.3°에서 많게는 -17°로 떨어지는 결과를 보인다(Figure 8). 또한 표면 에너지는 자외선 조사 전보다 약 0.56~7.80 J/m²의 상승을 보인다 (Figure 9). 표면에너지의 증가는 표

면과 외부 인자 사이의 인력의 크기의 증가를 의미하는 것으로 외부 오염물질의 흡착력이 높아짐을 의미하며 그만큼 열화가 진행됨을 나타내고 있었다.

광택제 T의 접촉각 변화량을 보면 광택제 H와 광택제 C와 달리 사용 도구에 상관없이 모든 시편에서 거의 비슷한 값을 나타내었다. 표면에너지 변화량은 면봉 사용 시 가장 컸으며, 린트-프리 와이프와 극세사 천은 비교적 작은 변화량을 보였다. 광택제 H의 접촉각 변화량을 살펴보면 사용 도구별로 변화량의 차이가 컸다. 특히 극세사 천으로 처리한 시편의 접촉각 변화량이 나머지 광택제보다 가장 높은 값을 보이며, 표면 에너지 변화량도 가장 컸다. 광택제 C의 접촉각 변화량을 보면 광택제 H와 마찬가지로 사용한 도구에 따라 변화량 값이 큰 차이를 보이며, 특히 극세사 천으로 처리한 시편의 경우 가장 작은 변화량을 보였다. 즉, 광택제 H와 광택제 C는 사용 도구별로 접촉각 변화량의 차이가 큰 반면 광택제 T는 이와 상관없이 접촉각 변화량이 조금 증가하거나 비슷하였다. 표면 에너지 변화량은 모든 광택제에서 사용 도구별로 다른 값을 가지며, 이 중에서 린트프리 와이퍼의 변화량이 광택제 별로 가장 작은 값을 보였다.

4. 고찰 및 결론

은제 행정박물 보존처리에서 현재 많이 사용하고 있는 3종의 광택제 (광택제 T, 광택제 H, 광택제 C)에 대해 다양한 표면 분석 방법을 이용하여 보존처리 적합성을 비교 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 실체현미경으로 각 광택제를 도구별로 세정한 시편의 표면을 관찰한 결과, 광택제 T는 다양한 깊이의 흠집이

보이며 극세사 천으로 처리한 시편의 표면 흠집 정도가 가장 심하였다. 광택제 H는 표면의 흠집이 비교적 균일함을 보이나 부분적으로 깊은 흠집이 관찰된다. 광택제 C는 흠집이 균일하며 가장 적은 손상을 보였다. 화학용제는 표면에 흠집을 남기지 않으나 과도한 용출에 의한 황색 변색 부위가 부분적으로 발생하였다. 따라서 흠집 정도에 있어서 광택제 C가 가장 균일한 표면의 표출을 나타내며, 도구별로 살펴보았을 때 면봉 (Cotton swab) 과 린트-프리 와이프 (Lint-free wipes)는 비슷한 흠집 정도를 보이나 극세사 천 (Microfiber clothes)으로 처리 시에 흠집이 가장 심하다는 것을 알 수 있다.

2. 부식 시험편 표면은 황색과 적색 계열의 변색을 보이므로 부식물 제거 전의 색도 측정 결과 황색도와 적색도의 경향이 높았다. 그러나 부식물 제거 후에는 청색도와 녹색도 방향으로의 이동을 확인하였다. 또한 부식 시험편의 Δa^* 와 Δb^* 는 모두 값이 감소하였으므로 변색을 발생시킨 부식물이 제거된 것으로 판단할 수 있다. ΔE_{ab}^* 는 광택제 T가 각 도구별로 색차가 가장 낮게 나타났으며, 광택제 C의 색차는 가장 높게 나타났다.

3. 600 시간 (25 일) 동안 황변 실험을 실시한 결과, 3종의 광택제들은 대체로 17 일차 측정값을 기점으로 하여 급격한 변동을 나타내는데 이를 통해 17 일차를 전후로 하여 변색 억제 필름이 자외선에 의한 열화로 인해 더 이상 방어막 역할을 하지 못한다고 판단할 수 있다. 그 중에서 색도 변화가 두드러지는 것은 광택제 T이며, 광택제 H와 광택제 C는 비슷한 경향을 보이고 있었다. 황변실험 전후의 색차값 ΔE_{ab}^* 를 계산한 결과, 린트-프리 와이프를 적용한 경우를 제외하고 색 변동이 큰 광택제 T가 가장 큰 값을 나타낸다. 따라서 자외선으로 인한 색상 변화와 황변에 가장 우수한 변색 억제 필름을 형성하는 광택제는 광택제 H와 광

Figure 8. Difference in Silver sample H_2O contact angles before and after yellowing tarnish tests.

Figure 9. Surface energy of silver samples before and after yellowing tarnish tests.

택제 C이며, 이 중 광택제 C가 좀 더 안정함을 보인다.

4. 접촉각과 표면 에너지를 통해 광택제 세정 후와 황변 실험 후의 광택제 변색 억제 필름의 성질을 알아보았다. 광택제 세정 후 측정결과 모든 시편의 H₂O의 접촉각은 적절한 젖음 현상을 보이면서 표면을 닦을 수 있는 60°이상을 나타내며 분산용액인 CH₂I₂의 접촉각이 더 작게 나타나므로 광택제로 인해 형성되는 변색 억제 필름은 3 종 모두 극성을 띤다. 그 중에서 광택제 C의 소수성이 도구별로 가장 크게 나타나며 광택제 T가 가장 작다. 외부 오염 물질의 흡착도와 관련되는 표면 에너지 역시 광택제 C가 가장 작아 표면의 오염물질 흡착도가 적고 제거가 용이할 것이라 판단된다. 또한 변색 억제 필름이 시편의 표면에 균일하게 퍼져있는지에 대한 척도인 분산항의 비율, 즉 극성 값은 광택제 T가 상대적으로 매우 크며 가장 작은 것은 광택제 C이므로 표면에 변색억제 필름이 고루 퍼져있음을 알 수 있다. 황변 실험 후 접촉각 측정 결과, 광택제 C가 광택제 T와 광택제 H 보다 평균 접촉각 변화량이 더 작은 것으로 보아 친수성으로 덜 진행되었음을 의미하며, 평균 표면에너지 변화량은 광택제 C가 광택제 T에 비해 대체로 높으나 황변 실험 전의 초기값이 광택제 T가 높으며 실험 후에도 여전히 광택제 T의 표면에너지가 높다. 따라서 광택제 C가 외부 오염 물질에 대한 흡착력이 가장 낮기 때문에 열화를 방지하는데 효과가 우수함을 알 수 있다.

실험 결과를 종합하여 은제 행정박물 보존 처리에 사용되는 3 종의 금속 광택제의 보존 처리 적합성을 비교한 결과, 광택제 C를 면봉 및 린트-프리 와이프로 세정한 시편들이 균일한 표면의 표출과 최소의 손상을 가져온다는 결과를 얻었으며 부식층 제거에도 뛰어난 효과를 보임을 확인할 수 있었다. 또한 광택제 처리 및 변색 억제 필름이 형성된 후 자외선에 의한 변색 현상을 완벽히 방지할 수 없지만 그 중에서도 광택제 C가 자외선과 황변에 가장 안정한 것으로 나타났다. 또한 소수성 및 분산 성질도 광택제 T와 광택제 H보다 상대적으로 우수한 특성을 보였다. 이를 통해 은제 행정박물 보존 처리에 사용되는 광택제 중 광택제 C가 가장 우수한 성능을 보일 것으로 생각된다. 더 나아가 이러한 연구는 지금까지의 실험 분석 결과 이외에 부식 특성 등에 대해 폭넓은 연구가 이루어진다면 지금보다 우수한 특성을 지닌 금속 광택제를 이용하여 은제 행정박물에 적용할 수 있을 것으로 보인다.

REFERENCES

- Cho. H.N., Kwon. K.S, and Na, M.S., 2013, Experimental Study for Removing Tarnish form Silver Archival Objects by Metal Polishes. Conservation and restoration of records, National Archives of Korea, 6, 73-80. (in Korean)
- Cho, H.K. and Cho, N.C., 2008, A Study on Properties by Various Solvents of Acrylic Resin for Iron Artifact Conservation. Journal of Conservation Science, 24, 43-56. (in Korean with English abstract)
- Kang, D.I., 2010, The Modern Cultural Heritage Value and Conservation of Documentary Art Records. Journal of Conservation Science, 26(1), 69-76. (in Korean with English abstract)
- Kim, Y.H., 2005, Contact Angle & Surface Energy. Journal of The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry, 8(3), 82-93. (in Korean with English abstract)
- Kwon, K.S. and Cho, H.N., 2013, A Material Classification of Metal Archival Objects by Non-destructive Analysis. Conservation and restoration of records, National Archives of Korea, 6, 65-72. (in Korean)
- Lyndise Selwyn, 2004, METAL AND CORROSION. Canadian Conservation Institute, Canada, 131-140.
- Nam, S.H., 2003, Conservation of Object: An Investigation on the Cleaning of Silver Using Abrasive Material. Myongji University, Korea. (in Korean with English abstract)
- Park, C.S., Cho H.K., Cho N.C., and Kang D.I., 2012, Comparative Study on Applicable Consolidants for Archival Objects of Copper Alloy. Journal of Conservation Science, 28(1), 53-62. (in Korean with English abstract)
- Park, H.H., Cho N.C., and Na M.S., 2010, Deterioration Degree and Material Research of Metal Archival Objects. Journal of Conservation Science, 26(1), 33-41. (in Korean with English abstract)
- T.D. Burleigh, Y.Gu, G. Donahey, M.Vide, and D.H. Waldeck., 2001, Tarnish Protection of Silver Using a Hexadecanethiol Self-Assembled Monolayer and Descriptions of Descriptions of Accelerated Tarnish Tests, ProQuest Science Journals, 57(12), 1066.