

文學碩士 學位論文

철기문화재에 사용되는 접착재료의
접착특성 연구

慶州大學校 大學院

文化財學科

權 貞 淳

2007年 6月

철기문화재에 사용되는 접착재료의
접착특성 연구

指導教授 安 秉 燦

이 論文을 碩士學位 論文으로 提出함

2007年 6月

慶州大學校 大學院

文 化 財 學 科

權 貞 淳

權貞淳의 碩士學位 論文을 認准함

審査委員長 _____ 印

審査委員 _____ 印

審査委員 _____ 印

慶州大學校 大學院

2007年 6月

<그림 목차>

<그림1> 철기문화재에 형성되는 부식층	5
<그림2> 녹층 하부에서의 가용성 황산제1철염nest의 형성모식도	5
<그림3> 주조품의 부식거동	7
<그림4> 단조품의 부식거동	7
<그림5> 켜기형 파손	8
<그림6> 판상형 파손	8
<그림7> 접시형 파손	8
<그림8> 그 외의 파손형태	8
<그림9> 에폭시 접착제의 금속과의 접착시 형성되는 계면에 관한 scheme	10
<그림10> 아크릴 중합체, 단량체	12
<그림11> 시아노아크릴레이트 단위 단량체	12
<그림12> methyl hydroxyethyl cellulose의 2단위 단량체(추정도)	13
<그림13> Epoxy-amine의 가교결합반응	14
<그림14> 접착재료	16
<그림15> 만능측정시험기(Instron 4481, Italy)	19
<그림16> 인장전단접착강도 시험편	20
<그림17> 압축전단접착강도 시험편	21
<그림18> 부식시킨 인장전단접착강도 시험편	23
<그림19> 부식시킨 압축전단접착강도 시험편	23
<그림20> 생철 표면과 부식이 진행된 철 표면에 흡착된 수분	25
<그림21> Phoenix 300, (주)에스이오, Korea	25
<그림22> 철기 시료 표면에 접착제를 도포	26
<그림23> 재부식실험 원시료	28
<그림24> 부식 후	28
<그림25> 탈염 후	28

〈그림26〉 시료 커팅 후	29
〈그림27〉 접착 후 시료	29
〈그림28〉 철기시료의 재부식	30
〈그림29〉 μg 의 저울	30
〈그림30〉 접착재료의 경화시간	32
〈그림31〉 접착재료의 경화반응 에너지	33
〈그림32〉 인장전단접착강도	36
〈그림33〉 압축전단접착강도	37
〈그림34〉 충전제 5% 첨가한 인장전단접착강도	38
〈그림35〉 충전제 5% 첨가한 압축전단접착강도	39
〈그림36〉 충전제 10% 첨가한 인장전단접착강도	40
〈그림37〉 충전제 10% 첨가한 압축전단접착강도	41
〈그림38〉 부식시킨 철기의사시료의 인장전단접착강도	42
〈그림39〉 부식시킨 철기의사시료의 인장전단접착강도	43
〈그림40〉 철기 시료 표면에 접착제 도포 후 표면접촉각 측정	45
〈그림41〉 재부식 실험의 중량 변화	46

〈표 목차〉

〈표1〉 철기유물의 부식화합물 종류와 특성	6
〈표2〉 철기문화재에 사용되는 접착재료의 특성	16
〈표3〉 경화 시간	32
〈표4〉 경화반응에너지	34
〈표5〉 접착재료의 작업성	34
〈표6〉 인장전단접착강도	36
〈표7〉 압축전단접착강도	37
〈표8〉 충전제 5% 첨가한 인장전단접착강도	38
〈표9〉 충전제 5% 첨가한 압축전단접착강도	39
〈표10〉 충전제 10% 첨가한 인장전단접착강도	40
〈표11〉 충전제 10% 첨가한 압축전단접착강도	41
〈표12〉 부식시킨 철기의사시료의 접착강도	43
〈표13〉 철기 시료 표면에 접착제 도포 후 표면접촉각	45
〈표14〉 재부식 실험의 중량 변화 값	46
〈표15〉 접착재료의 접착특성 결과	47

목 차

그림 목차	i
표목차	ii
1. 서론	1
2. 이론적 배경	3
2.1. 철기문화재의 특성	3
2.2. 접착재료의 접착이론	9
3. 실험방법	15
3.1. 접착재료	15
3.2. 실험 조건	17
3.3. 실험 항목	18
3.3.1. 접착재료의 작업성	18
3.3.2. 접착재료의 접착강도	18
3.3.2.1. 부식이 안 된 철기 시료에 대한 접착강도	19
3.3.2.2. 인위적으로 부식시킨 철기 의사 시료에 대한 접착강도	22
3.3.3. 경화 후 부식인자에 대한 안정성	24
4. 실험결과	31
4.1. 접착재료의 작업성	31
4.2. 접착재료의 접착강도	35
4.2.1. 부식이 안 된 철기 의사 시료에 대한 접착강도	35
4.2.2. 인위적으로 부식시킨 철기 의사 시료에 대한 접착강도	42

4.3. 경화 후 부식인자에 대한 안정성	44
5. 결론	48
참고문헌	50
Abstract	54

1. 서론

금속 문화재는 고대의 무기, 마구류(馬具類)와 장신구, 실용품, 문방구 등 실로 그 종류가 방대하고 형태도 매우 다양하며 크기 또한 작은 것은 약 수 cm에서부터 큰 것은 10 m에 가까운 것까지 여러 가지가 있다.¹⁾ 금속 유물은 발굴현장에서 출토되는 순간부터 부식이 진행되므로 적절한 보존처리가 이루어지지 않으면 파손되어 원형을 잃어버리게 된다.²⁾ 이와 같이 부식이 진행되는 이유는 금속이 자연 상태에서는 산화된 광물로서 안정하게 존재하다가, 정련과 제련 등의 인위적인 환원 과정을 거치면서 용도에 맞는 여러 종류의 도구로 제작되기 때문에 금속의 표면이 매우 불안정한 상태로 유지되기 때문이다. 금속 유물 중에서 특히 부식에 대한 손상을 쉽게 입는 철기문화재는 1970년대 이후로 실시된 대규모 유적 발굴조사와 함께 수많은 문화재가 출토되면서 보존이 큰 문제로 대두되었다³⁾. 철기 유물은 금, 은, 그리고 청동 등 다른 금속재료의 유물보다 부식 등 손상이 빠르다. 손상의 원인도 다양해 온·습도 변화, 철기 표면과 접촉하는 산과 알칼리 및 각종 반응성 이온 그리고 미생물 등에 의해 전기화학적으로 부식이 진행된다.

접착재료 및 기술은 보존처리의 최종 단계에서 수행되는 기술로써 파편을 접착하는 작업이다. 철기문화재의 파편 접합에 사용하는 접착제는 일반적으로 합성수지 계열의 고분자 물질을 공통적으로 사용하고 있다. 그러나 이와 같은 합성수지, 특히 철기문화재의 접착재료인 아크릴(Acrylic)계, 셀룰로오스(cellulose)계, 그리고 에폭시(Epoxy)계 수지는 반영구적으로 안정하지만 비가역적이라는 단점을 가지고 있다.⁴⁾ 이 중에

1) 최광남 『문화재의 과학적 보존』, 대원사, 1991, p.41.

2) 문환석, 「출토금속 문화재의 보존과 현황」, 『보존과학회지, Vol. 6, No. 2』, 1997, pp.141~142.

3) 문환석 앞의논문, 1997, p142.

4) 김병호, 「합성수지의 문화재 적용」, 『보존과학연구 제4집』, 문화재연구소, 1983.

서 에폭시계 수지는 현재까지 별다른 용해제가 없기 때문에 그동안 에폭시수지가 적용되었던 수많은 유물은 재처리가 매우 곤란한 실정이다. 고분자계의 합성수지 사이의 재질 차이로 인해 수지의 경화과정, 경화 후에 접착면을 따라서 2차적인 손상이 야기되기도 한다. 그 이유는 유물의 상태와 접착제의 강도를 생각하지 않고 적용하기 때문이다. 유물의 상태에 맞는 접착제의 선정과 작업이 이루어져야 한다.

본 논문에서는 접착재료인 셀룰로오스 계, 아크릴 계, 그리고 에폭시계 수지에 대한 작업성(경화시간, 경화반응에너지), 접착성.(인장전단접착강도, 압축전단접착강도) 그리고 경화 후 부식인자에 대한 안정성과 같은 접착재료의 접착특성에 대해 연구하였다.

2. 이론적 배경

2.1. 철기문화재의 특성

고대의 철기문화재는 화학적, 물리적, 또는 생물학적인 영향을 받게 되면 부식이 발생하게 되는데 출토되는 철기문화재의 과학적 보존처리는 유물 속에 함유된 이물질과 염화물을 제거하고 약화된 유물의 재질을 경화 처리하여 관리하는 동안 부식을 방지하는 것에 관점을 두고 있다.

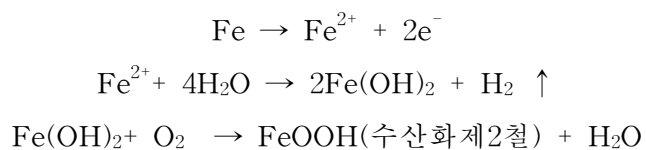
일반적으로 보존처리는 발굴된 직후 바로 또는 상당한 시간이 경과된 후에 이루어지고 있는 실정이다. 발굴된 유물은 보존과학자에 의해 보존처리 될 때까지 고고학자들에 의해 보관되어지게 되는데, 이때 유물은 보존처리 전까지 건조한 환경에 보관 유지시켜야 한다. 대부분의 철기유물은 발굴 전까지는 오랜 매장 환경 속에서의 일정한 속도로 부식되었지만, 발굴 후 환경의 변화로 인하여 부식의 속도는 급속하게 진행되어져 최초 발굴되었던 상태보다 부식의 정도가 진행된 상태 하에서 대부분 보존처리가 되어 지게 된다.

2.1.1. 철의 부식의 생성원리

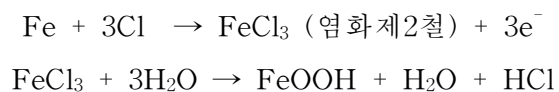
철은 공기 중의 산소, 물, 염화물, 황화물과 결합하여 산화되는 것을 □ 부식된다□라고 한다. 부식은 주변 환경물과의 화학반응 또는 전기화학 반응으로 소실되는 현상을 말하며, 부식으로 생성된 결과물인 고체상의 부식생성물을 녹(rust)이라고 한다.<그림1, 표1> 녹이 생성되기 위해서는 산소와 물이 필요하다. 만약 물이 존재하지 않으면 거의 부식이 되지 않는다.

철은 물과 산소와 결합하여 수산화제2철로 산화되는데 화학반응식은 다

음과 같다.⁵⁾



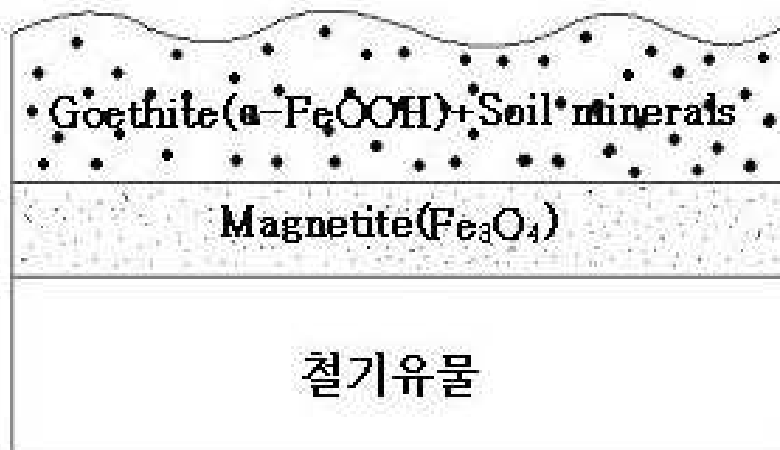
또는 염화물과 반응하여 염화제2철을 만든 후 물과 반응하여 수산화제2철로 다음과 같이 산화되기도 한다.



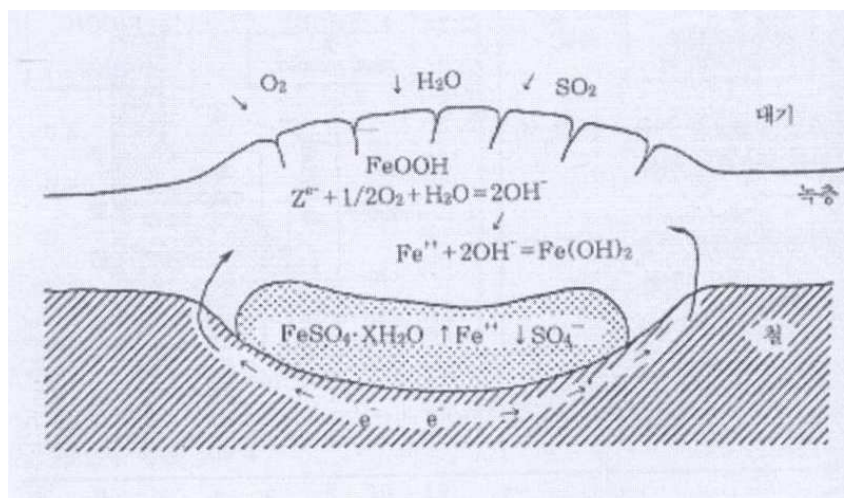
매장 당시 주변의 성분이나 동식물의 부패물질과 같은 환경적인 영향도 많이 받는다. 또한 토양속의 혐기성 황산염박테리아에 의해 매장 철기문화재가 부식되기도 한다.<그림26>

5) 임선기, 「고대금속문화재의 재질분류 및 부식원리」, 『문화재보존과학기초연수교육』, 문화재연구소1993. p.136.

6) 강대일 「고대 철기유물의 부식생성물에 관한연구」, 『보존과학연구 제16집』, 문화재연구소, 1995,



〈그림1〉 철기문화재에 형성되는 부식층

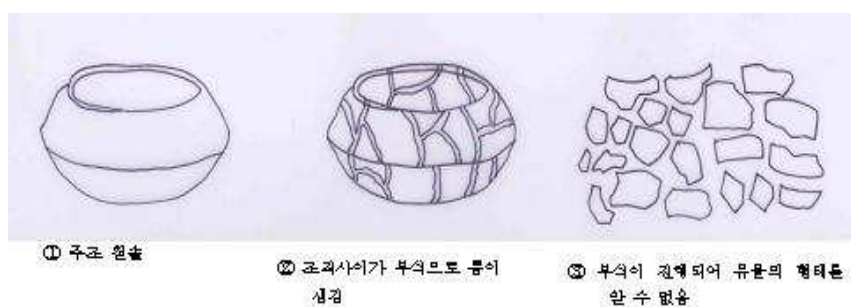


〈그림2〉 녹층 하부에서의 가용성 황산제1철염nest의 형성모식도

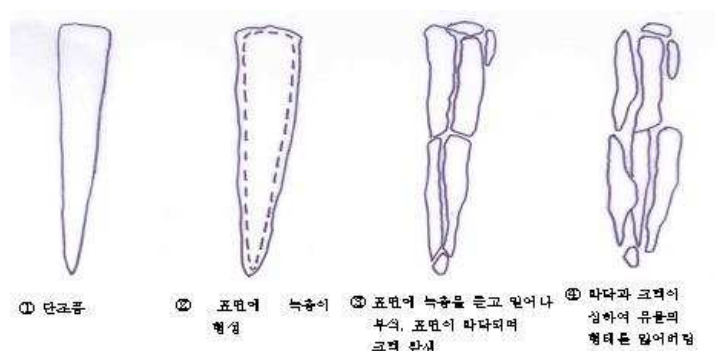
〈표1〉 철기유물의 부식화합물종류와 특성

화합물(녹)명	화학적식	색상	밀도	특징
Ferrous chloride (염화제1철)	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Pale Green		수용성, 산성용액에 안정, 부식되는 금속표면에 방울로 나타남
Ferric chloride (염화제2철)	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Orange-Brown		수용성, 강산화제, 부식되는 표면에 방울로 나타남
Ferrous hydroxide (산화제1철)	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	Pale Green	3.40	수용성이나 공기 중에서 급속히 산화되어 FeOOH 로 됨
Goethite (옥시수산화철)	$\alpha\text{-FeOOH}$	Red-Brown	4.37	다갈색~황갈색의 점토상 柱狀의 딱딱하지 않은 녹. 수용성, 철 산화물 중 가장 안정한 화합물
Akaganeite (옥시수산화철)	$\beta\text{-FeOOH}$	Light Red-Brown		적갈색의 괴상결정을 이루고 염화이온에 의한 孔食性的 녹. 불용성, 세척으로는 제거가 불가능
Lepidocrocite (옥시수산화철)	$\gamma\text{-FeOOH}$	Red-Brown	4.09	다갈색~황갈색의 점토상 柱狀의 딱딱하지 않은 녹. 불용성, Goethite, Akaganeite와 함께 매장유물 주요부식화합물
Magnetite (사산화3철)	Fe_3O_4	Black		흑색으로 미세한 粒狀結晶을 이루고 소지금속을 보호한다. 불용성, 매장 철제유물표면의 부식화합물로 안정하고 녹제거시 이 부식층을 표출함
Vivianite (인산제1철)	$\text{Fe}_3(\text{PO})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Blue		청색의 塊狀, 섬유상의 결정을 이룬다. 불용성, 철 소지를 보호하는 성질이 있어 제거하지 않으며 드물게 관찰됨
Ferric phosphate	$\text{FePO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	White		매장시 동물성 인과 반응하여 생성되며, 드물게 관찰 할 수 있음
Siderite (능광철)	FeCO_3	Yellow-Brown		불용성, 유리질 광택이 남

철의 종류에 따라 부식되는 형태는 2가지로 나눌 수 있다. 첫째 주조품은 표면부식이 먼저 진행되나 금속조직사이가 부식되는 입계부식⁷⁾이 발생되면 금속조직 간의 결합력이 떨어지며 빠른 속도로 와해되어 산화철가루가 된다.<그림3> 둘째 단조품은 층상부식⁸⁾으로 먼저 부식된 산화철이 들떠 일어나고 그이후 단조시 접은 부분 또는 평면조직사이가 부식되어 판상이나 크랙이 형성되어 유물이 와해된다.⁹⁾<그림4>



<그림3> 주조품의 부식거동



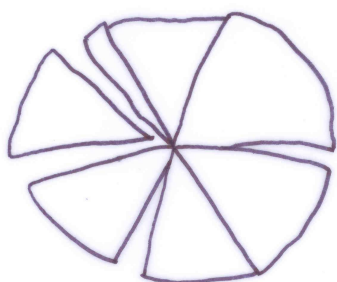
<그림4> 단조품의 부식거동

7) 입계부식(intergranular corrosion)은 결정립계에서 또는 결정립계 부근에서 발생하는 국부적 부식을 입계부식이라 한다. 주조품인 철기문화재에서 발생되는 경우가 많으며 입계부식이 발생되면 토막토막 조각으로 된다.

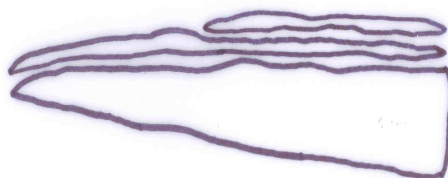
8) 층상부식은 한쪽씩 들떠 일어나는 것으로 단조품의 철기문화재에서 흔히 볼 수 있다.

9) 정광용, 「금속문화재의 보존관리」, 『문화재보존과학기초연수교육』, 2005, p.67.

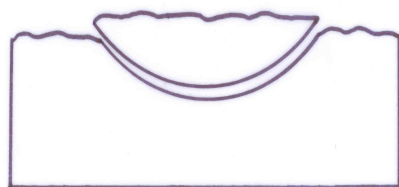
철기문화재가 파손되는 형태는 크게 3가지로 썰기형<그림5>, 판상형<그림6>, 접시형<그림7>으로 구분 할 수 있다. 그 외에 다른 파손형태<그림8>도 있다. 완전히 광물화 되어 철심이 없는 것은 썰기형으로 나타나고 철심이 남아 있는 것은 판상형 또는 접시형으로 들떠 일어난다. 특히 판상형으로 들떠 일어나는 것은 Akaganeite(β -FeOOH)에 의한 것이 대부분이다. 이러한 상태로 파손되는 철기문화재는 되돌릴 수 없게 되어 원형을 잃게 된다.¹⁰⁾



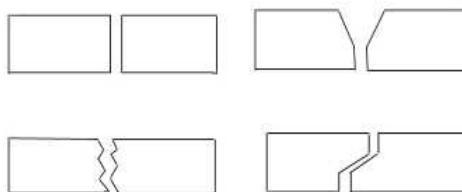
<그림5> 썰기형 파손



<그림6> 판상형 파손



<그림7> 접시형 파손



<그림8> 그 외의 파손형태

10) 이오희, 「금속유물의 부식화합물(Ⅰ)」, 『보존과학연구 제6집』, 문화재연구소, 1985, p.57.

2.2. 접착재료의 접착이론

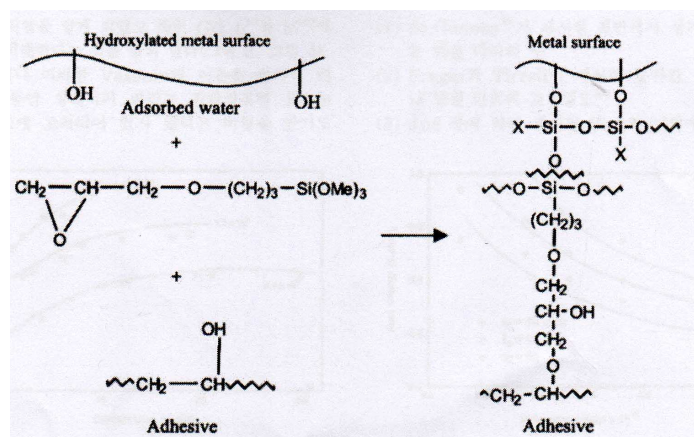
접착은 두 물질이 서로 들어붙는 과정을 일컬으며, 그 정의는 □ 두 개의 물체가 근접하여 그 후 양자를 떼어놓는데 어떠한 힘이 필요하게 되는 현상□으로 규정하고 있다. 즉, 접착은 서로 잡아당기고 있는 현상으로 설명할 수 있으며, 현재까지 동일 고분자간의 접착이나 상이한 고분자재료간의 접착에 대해서는 많은 연구가 진행되어져 왔다. 접착에 관한 이론은 기계적 맞물림 이론(Mechanical interlocking theory), 정전기적 이론(Electrostatic theory), 약한 계면층 이론(Theory of Weak boundary layers), 흡착이론(Adsorption theory), 확산이론(Diffusion theory) 그리고 화학 결합이론(Chemical bonding theory) 등이 있다.¹¹⁾

기계적 맞물림 이론(Mechanical interlocking theory)은 피착재의 표면에 있는 공극, 구멍 그리고 요철 등에 접착제가 침투함으로써 접착강도를 발현하게 된다는 이론이다. 정전기적 이론(Electrostatic theory)은 각각 다른 전자띠 구조를 갖는 피착재와 접착제가 존재할 때 이들의 페르미 준위(Fermi level)를 맞추기 위해 전자가 이동하게 되고 이로 인해 계면에서 전기적 이중층(Electrical double layer)이 형성되게 된다는 이론이다. 약한 계면층 이론(Theory of Weak boundary layers)은 계면에서 접착과피가 일어날 때 약한 계면층(Weak boundary layers)의 응집력이 어떠한가가 접착력을 결정하는 주요한 요소라고 제안한 것이라는 이론이다.

흡착이론(Adsorption theory)은 열역학적 접근에 의해 도출된 이론으로서 접착제가 금속과 같은 피착재와 접하게 되면서 형성되게 되는 계면에서의 원자상호간 또는 분자상호간의 힘에 의해 접착부와 결합이 일어나게 된다는 이론이다. 그 예로서 반 데르 발스(van der waals) 인력을 들 수 있는데, 접착제나 접착부의 표면 자유에너지(surface free energy)와

11) 유종선, 이승희, 「접착과 접착메커니즘」, 『접착 및 계면, Vol.1, No.1』, 한국접착 및 계면학회, 2000, pp.63~71.

같은 열역학적 힘과 관계있다. 고분자수지와 금속과 같이 상호 확산이 고려되지 않는 계에서 잘 적용된다고 알려져 있으며, 에폭시와 금속의 접착 등에서 그 예를 찾을 수 있다.<그림9¹²⁾>



<그림9> 에폭시 접착제의 금속과의 접착시 형성되는 계면에 관한 scheme

확산이론(Diffusion theory)은 고분자 또는 상호접합부끼리의 계면에서 거대 분자들 간의 상호침투에 의해 접착력이 발현된다는 이론이다. 결합이론(Chemical bonding theory)은 접착제와 피착제 간에 형성되는 화학결합이 두 물질간의 접착력에 영향을 준다는 이론이다.

접착이론 중에서 흡착 이론은 열역학적 힘의 크기에 따라서 작업시의 안정성과 접착안정성을 판단할 수 있을 것으로 생각된다. 그러나 접착은 여러 가지 메카니즘이 발생하기 때문에 어느 한 가지 이론에 의해 완벽하게 설명할 수 없다. 접착현상을 설명하여 접착 과정시 일어나는 현상에 대한 이해를 돕고 나아가서는 보다 좋은 접착결과를 얻기 위한 접착제의 선택에 도움을 줄 수 있을 것이다.¹³⁾

12) 유종선, 이승희, 「접착과 접착메카니즘」, 『접착 및 계면, 1(1)』, 한국 접착 및 계면학회, 2000. p.68.

13) 김해정, 「접착제의 종류가 토기접합부의 강도에 미치는 영향」, 서울시립대학교, 석사학위논문, 2005. p.9.

2.2.1. 접착재료의 종류

2.2.1.1. 아크릴계 수지

보존처리에서 사용되는 아크릴 수지¹⁴⁾¹⁵⁾의 대부분은 2개 계열의 단량체로부터 제조된다. 아크릴산(acrylic acid)으로부터 유도된 Acrylate와 메틸크릴산(methacrylic acid)으로부터 유도된 Methacrylate가 그것이다.<그림10¹⁶⁾> 여기에 더하여 아크릴니트릴(acrylonitrile)과 시아노아크릴레이트의 2가지 단량체 집단이 보존처리 재료로 쓰인다.

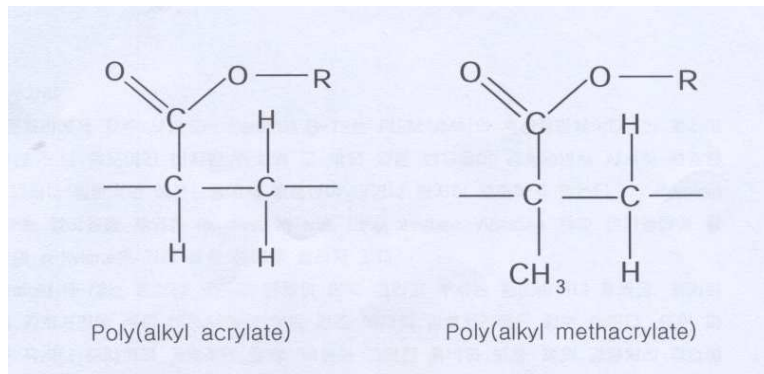
이 중 수분 반응 접착제인 시아노아크릴레이트는 단량체로부터 중합된다.<그림11¹⁷⁾> 시아노아크릴레이트의 중합반응은 접착대상물 표면의 수분막에서 일어나므로 표면의 상태와 대기 중 상대습도의 영향을 받는다. 경화과정에서 분자량이 매우 큰 폴리머들이 형성된다.

14) 沖津俊直, 『接着技術の 際』, 대광서림, 1990, pp.64~69.

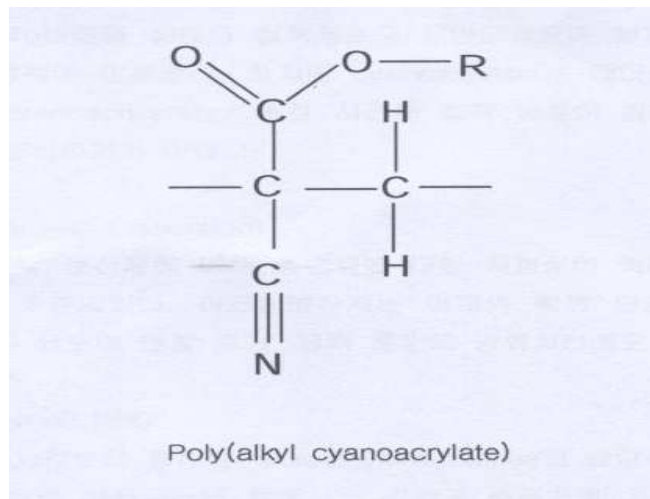
15) 前田勝啓, 『接着劑의 選定』, 기전연구사, 1994, pp.30~32.

16) 이용희, 「문화재 보존처리재료」, 『문화재보존과학기초연수교육』, 2005, p.235.

17) 이용희, 앞의 논문, 2005, p.235.



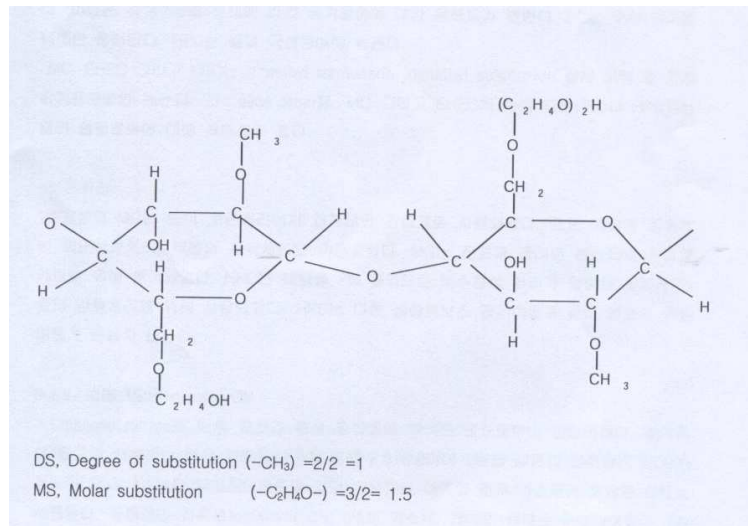
〈그림10〉 아크릴 중합체, 단량체



〈그림11〉 시아노아크릴레이트 단위 단량체

2.2.1.2. 셀룰로오즈계 수지

셀룰로오즈계¹⁸⁾ 접착제는 목재펄프를 원료로 하여 만들어진 것으로 셀룰로오즈 ether의 특질은 분자사슬의 단위 글루코스(glucose)에 첨가된 alkyl기의수: DS(Degree of Substitution)로 또 그것의 Hydroxyalklys는 단위 글루코스에 첨가된 alkene-oxide 기의 몰수: MS(Molar Substitution)로 평가된다. 셀룰로오즈 아세트레이트 와 셀룰로오즈 나이트레이트가 가장 널리 이용된다. 보존처리 현장에서 많이 쓰이는 세메다인-C는 셀룰로오즈 나이트레이트와 poly(vinyl acetate)를 혼합하여 제조한 접착제이다.<그림12¹⁹⁾>



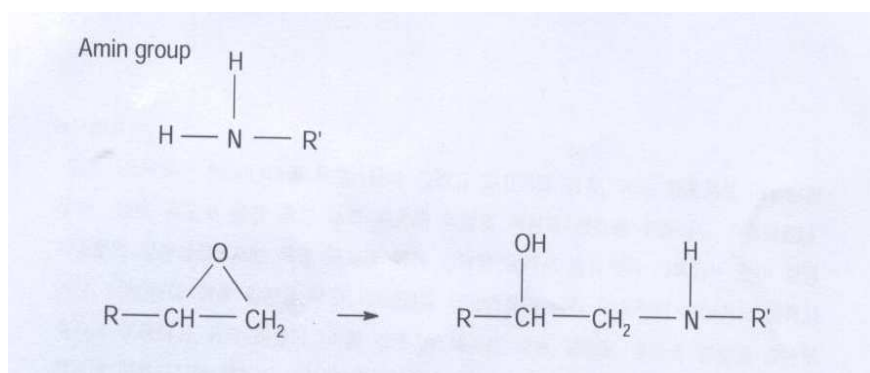
〈그림12〉 methyl hydroxyethyl cellulose의 2단위
단량체(추정도)

18) 주13)의 pp.84~85.

19) 주15)의 p.238.

2.2.1.3. 에폭시계 수지

에폭시 수지²⁰⁾²¹⁾는 2부분으로 구성된다. 하나는 epoxide(에틸레옥사이드 환(環))이고, 또 다른 하나는 epoxide와 반응하여 가교 결합하는 경화제이다.<그림13²²⁾> epoxide나 가교결합성분의 변경에 의해 광범위한 종류의 Polymer들이 만들어 질수 있으며 촉매나 희석제 가소제를 이용한 물성조절도 가능하다. 에폭시계 접착제들과 충전용 수지들은 높은 강도와 함께 다양한 재료의 대상물에서 우수한 접착력을 발휘한다.



〈그림13〉 Epoxy-amine의 가교결합반응

2.2.1.4. 페놀계 수지

분자에 phenol기가 있는 고체 열경화성수지로 내열성, 내수성, 내약품성이 우수하다. Microballoon는 접착시 기공발생 방지를 위해 접착제와 혼합하여 충전제로 사용되고, 가공성을 좋게 하기 위해서도 혼합하여 사용된다.

20) 주13)의 pp.45~51.

21) 주14)의 pp.27~28.

22) 주12)의 p.2467.

3. 실험방법

KS를 포함한 재료학 분야에서의 고분자 재료의 시험법과 접착에 대한 문헌조사를 통하여 철기문화재의 접착재료에 대한 접착특성을 연구하였다.

3.1. 접착재료

접착재료에 대한 설문 문항을 작성하여 국립기관, 학교 박물관, 그리고 각급 발굴기관 등 문화재 보존처리 현장에서 종사하고 있는 보존처리 전문가들의 설문조사를 통해서 철기문화재 보존처리에 사용되고 있는 접착 재료를 선정하였다.²³⁾²⁴⁾

철기문화재 접착재료로는 아크릴계의 Loctite 401과 Altecو, 셀룰로오스계의 Cemedine-C, 그리고 에폭시계의 Araldite rapid, Devcon를 사용한다. 그리고 첨가하는 충전제로는 페놀계의 Microballoon을 사용하였다. 각각의 접착재료와 특성을 <그림14>와 <표2>에서 나타내었다.

23) 안병찬, 유경숙, 정미경, 「설문조사를 통해 본 철기문화재 보존처리 현황」, 『제24회 학술대회 발표논문집』 한국문화재보존과학회, 2006, p.125.

안병찬, 「설문조사를 통해 본 철기문화재 보존처리 현황」, 영남문화재보존과학회, 2006,
24) 유재은, 「금속문화재 보존의 회고와 전망」, 『문화재 32호』, 국립문화재연구소, 1999, pp.227~228.



〈그림14〉 접착재료

〈표2〉 철기문화재에 사용되는 접착재료의 특성

접착재료		점성 (cPs)	밀도 (g/cm ³)	색
Epoxy	Araldite rapid ²⁵⁾	20,000~45,000	1.17	white
	Devcon ²⁶⁾	8,000~10,000	1.16	white
Cellulose	Cemedine-C ²⁷⁾	10,500	0.99	투명
Acrylic	Loctite 401 ²⁸⁾	100	1.05	투명
	Altecote ²⁹⁾	3	1.04~1.08	투명
Phenolic	Microballoon	-	-	-

25) Huntsman에서 제공한 Araldite rapid date sheets/49440.

26) ITW에서 제공한 Devcon date sheets.

27) (株) 徳信シリコン에서 제공한 Cemedine-C date sheets

28) Henkel에서 제공한 Loctite date sheets.

29) Altecote에서 제공한 Altecote date sheets.

3.2. 실험 조건

KS M 3705 : 접착제 일반시험 방법

KS M 3718 : 접착제의 접착강도 시험방법 통칙

KS M 3721 : 접착제의 압축 전단 접착 강도 시험방법

KS M 3722 : 접착제의 인장 접착 강도 시험방법

KS M 3724 : α -시아노 아크릴 레이트계 접착제의 시험방법

KS M 3730 : 접착제의 내수성 시험방법

KS M 3734 : 접착제의 인장 전단 접착강도 시험방법

KS M 3820 : 에폭시수지 및 경화제의 시험방법 통칙

KS M ISO 3673-1 : 플라스틱- 에폭시수지-제1부-호칭

KS M ISO 3673-2 : 플라스틱- 에폭시수지-제2부-시험편 제작 및 물성측정

KS D ISO 7384 : 인공대기에서의 부식시험 - 일반요구 사항

KS D ISO 8044 : 금속 및 합금의 부식 - 기본용어 및 정의

KS D ISO 11303 : 금속 및 합금의 부식

- 대기부식에 대한 방식방법 선택지침

KS D ISO 11845 : 금속 및 합금의 부식 - 부식시험의 일반원리

KS D ISO 14993 : 금속 및 합금의 부식

- 염수 분무, 건습의 반복 사이클에 의한 가속시험

KS D ISO 15324 : 금속 및 합금의 부식

- 액적 증발시험에 의한 응력부식균열의 평가

3.3. 실험 항목

3.3.1. 접착재료의 작업성

접착재료의 작업성은 접착제가 경화되는 시간에 의해 작업시간 조절이 가능하며, 작업시의 안정성은 경화 과정에서 발생하는 에너지에 의해 결정될 수 있다. 일반적으로 철기문화재의 접착 작업은 실내에서의 작업, 그리고 발굴현장과 같은 실외에서의 작업으로 구분할 수 있으므로 본 논문에서는 실내작업과 실외작업 각각에 대하여 접착재료의 작업성을 살펴 보았다. 실내에서의 경화조건은 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimeter, DSC 2910, TA Instrument, U.S.)를 사용하여 분석하였으며, 실외의 경화조건은 285-440nm 파장 범위의 자외선(UV) 방사가 가능한 시차광열량계(Differential Photocalorimeter, DPC 2910, TA Instrument, U.S.)를 사용하여 경화시간과 경화반응에너지를 측정하였다.

3.3.2. 접착재료의 접착강도

철기문화재는 표면 부식으로 인하여 다공성이고 생철에 비하여 매우 약한 강도를 가지고 있다. 따라서 보존처리 후 보관하는 과정에서 철기문화재와 접착재료의 강도차이에서 나타날 수 있는 손상을 줄이기 위해서는 유물의 상태에 따라서 접착재료를 선택해야 한다.

접착력의 측정은 두 가지 방법으로 구분할 수 있는데, 하나는 두 재료가 분리되지 않고 견딜 수 있는 힘의 최대값을 단위 면적에 대하여 측정하는 것이고, 다른 하나는 두 재료를 분리해 내는데 필요한 일의 양을 단위 면적에 대하여 측정하는 것이다.³⁰⁾ 본 논문에서는 전자를 택하여

30) 이호영, 김성룡, 「계면과괴역학의 접착력 측정에의 응용」, 『접착 및 계면, Vol.5, No.1』, 한국접착 및 계면학회, 2004, p.12.

철기시료를 접착제로 붙인 후 접착강도를 측정하였다. 보존처리의 최종 단계인 접착단계까지 종료된 철기 유물은 수장고 또는 전시실에 보관되는데 이 때 받을 수 있는 응력은 인장과 압축 응력으로 구분할 수 있으므로 각각의 경우에 대하여 접착강도를 측정하였다.

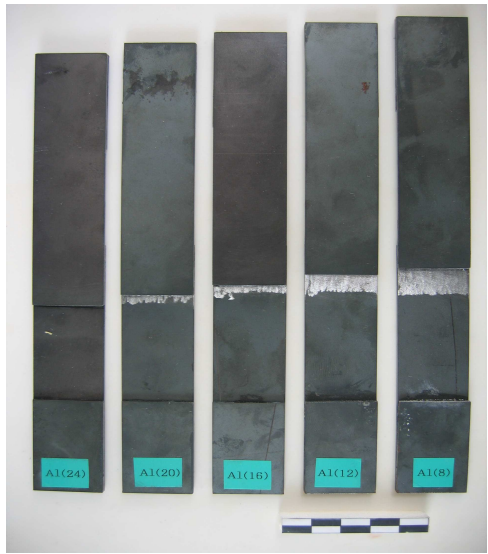
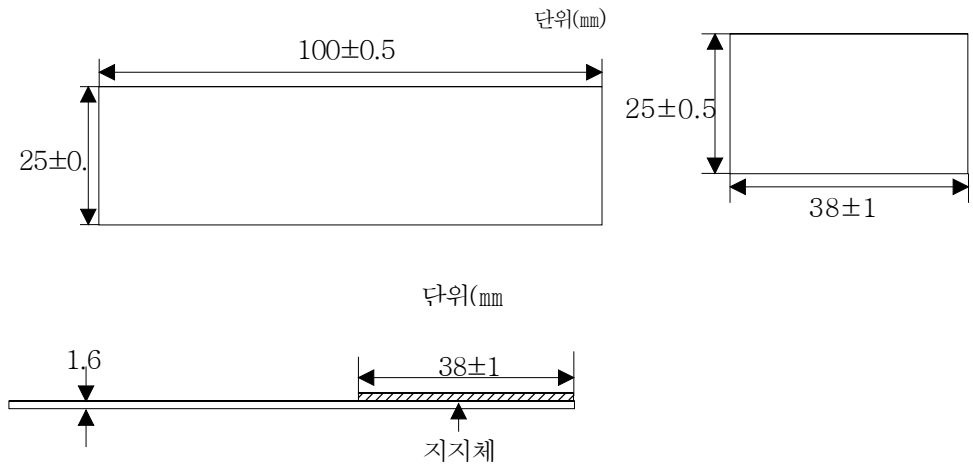
3.3.2.1. 부식이 안 된 철기시료에 대한 접착강도

접착재료의 접착강도는 실제 철기문화재를 접착하여 측정하여야 하지만, 본 논문에서는 유물의 특수성과 실험에서의 편의성을 위해 인장접착강도와 압축접착강도 각각의 철기 시료를 제작하여 접착면적을 다르게 하여 접착강도를 측정하였다. 또한 충전제의 첨가량(접착제 중량의 5%, 10%)에 따른 접착강도를 측정하였다. 실제 유물 보존처리에서 접합재료와 피착제의 접합계면에서 받을 수 있는 가능한 응력의 상태는 전단응력이므로, 만능측정시험기(Instron 4481, Italy, <그림15>)를 이용하여 인장전단접착강도와 압축전단접착강도를 측정하였다.



〈그림15〉 만능측정시험기(Instron 4481, Italy)

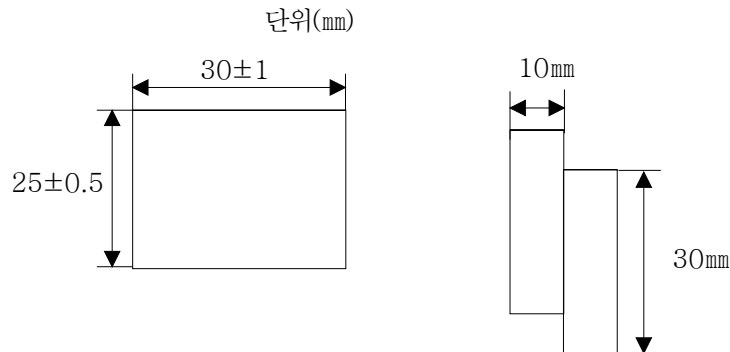
인장전단접착강도 시험편³¹⁾³²⁾은 KS M 3734³³⁾를 참고하여 <그림16>과 같이 제작하였다.



<그림16> 인장전단접착강도 시험편

31) 주13)의 p.25.
 32) 주14)의 p.157.
 33) KS M 3734 /접착제의 인장 전단 접착강도 시험방법, p. 2.

그리고 압축전단접착강도 시험편³⁴⁾은 KS M 3721³⁵⁾를 참고하여 <그림17>과 같이 제작 하였다.



<그림17> 압축전단접착강도 시험편

접착은 접착하려는 면에 접착제를 균일하게 바르고 재축에 평행한 양쪽 면이 어긋나지 않도록 접착면을 밀착시켜 붙인다. 접착면적(mm²)은 200, 300, 400, 500, 600으로 하였다. 접착면 주변에 접착제가 두툼하게 붙어있지 않도록 주변의 접착제를 제거 하였다. 시험편은 KS M 3718, KS M 3721, KS M 3734 그리고 KS M 3724에서 제시한 실험실 상태³⁶⁾(온도 23±2℃, 상대습도50±10%)에 48시간 이상 방치한 후 그대로의 상태에서 실험하였다.

34) 주14)의 p.157.

35) KS M 3721 / 접착제의 압축 전단 접착 강도 시험방법, pp. 1~2.

36) 주27)의 p. 2.

주29)의 p. 2.

주31)의 p. 2.

3.3.2.2. 인위적으로 부식시킨 철기의 의사시료에 대한 접착강도

철기문화재에 적용했을 때의 접착 안정성을 평가하기 위하여 인위적으로 부식시킨 철기 의사 시료를 사용함으로써 실제 철기문화재의 보존처리 과정에서의 접착 작업을 재현하고자 하였다. 이를 위하여 본 논문에서는 FeCl_3 분말을 증류수에 녹여 만든 3N 농도의 수용액에 인장전단접착강도, 압축전단접착강도 철기 시료를 제작하여 함침 하여 부식 시켜 철기문화재에서 발생하는 부식생성물($\beta\text{-FeOOH}$, Akaganite)을 확인하였고, 염기성 탈염 용액인 0.1M 농도의 Sodium Sesquicarbonate수용액을 이용하여 탈염처리가 완료된 시료를 Paraloid NAD-10 10%(in naphtha)로 표면강화처리를 하였다. 이와 같이 접착 특성을 위해 실제 철기문화재의 보존처리 단계를 거친 의사시료에 접착재료를 적용하여 접착강도를 측정하였다.<그림18, 19> 시험편은 KS M 3718, KS M 3721, KS M 3734, 그리고 KS M 3724에서 제시한 실험실 상태(온도 $23\pm 2^\circ\text{C}$, 상대습도 $50\pm 10\%$)에 48시간 이상 방치한 상태에서 만능측정시험기(Instron 4481, Italy)를 이용하여 인장전단접착강도와 압축전단접착강도를 측정하였다.



〈그림18〉 부식시킨 인장전단접착강도 시험편



〈그림19〉 부식시킨 압축전단접착강도 시험편

3.3.3. 경화 후 부식인자에 대한 안정성

철제 유물은 부식에 의해 유물 표면에 여러 가지 부식생성물이 형성되어 있으며, 표면의 구조 또한 약해져 있는 상태이다. 따라서 수분이나 기체상태의 부식인자에 노출되어 있다. 일반적으로 부식이 진행된 철제 유물은 부식이 진행되지 않은 철 표면에 비하여 수분이 접촉하면 표면에 곧바로 퍼져서 표면에 흡수된다. 이와 같이 표면에 흡수된 수분은 부식된 철제 유물의 다공성 표면 내부에 머물면서 부식을 촉진하게 된다. 따라서 접착재료를 철기 유물에 적용하였을 때의 수분에 대한 안정성을 살펴해보았다.

3.3.3.1. 접착제 도포 후 표면접촉각 측정

재료 표면의 젖음성은 물방울이 표면 위에 떨어졌을 때의 접촉각을 측정하여 나타낸다. 접촉각은 액체 및 고체의 표면장력(surface tension) 및 액체와 고체간의 계면장력의 균형에 의해 나타난다. 일반적으로 접촉각은 액체와 고체의 종류에 따라 다른데 접촉각이 90°보다 크면 액체는 고체표면을 적시지 않고 반대로 접촉각이 90°보다 작으면 액체가 고체표면을 적신다고 한다. 그러므로 표면 접촉각은 재료의 표면 상태에 따라 변화되는데, 표면에 손상이 많을 경우에는 공극의 형성으로 인해 표면접촉각이 줄어들고 액체가 재료에 흡수될 수 있다.³⁷⁾ 일반적으로 부식이 진행된 철기 유물은 부식이 진행되지 않은 철 표면<그림20 (가)>에 비하여 수분이 접촉하면 표면에 곧바로 퍼져서 <그림20 (나)>와 같이 표면에 흡수된다.

철기문화재의 부식을 촉진시키는 가장 큰 요인 중의 하나는 수분에 의

37) 주효숙 외, 「점착물성과 접촉각의 관계, 『접착 및 계면Vol.6, No.1』, 한국접착 및 계면학회, 2005, p.19, pp.21~22 .

한 영향이므로, 본 논문에서는 접촉각과 표면장력 측정장치(Phoenix 300, (주)에스이오, Korea, <그림21>)를 사용하여 부식된 철기 시료 표면에 접착제를 도포하여 수분에 대한 표면접촉각을 측정하였다.<그림22>



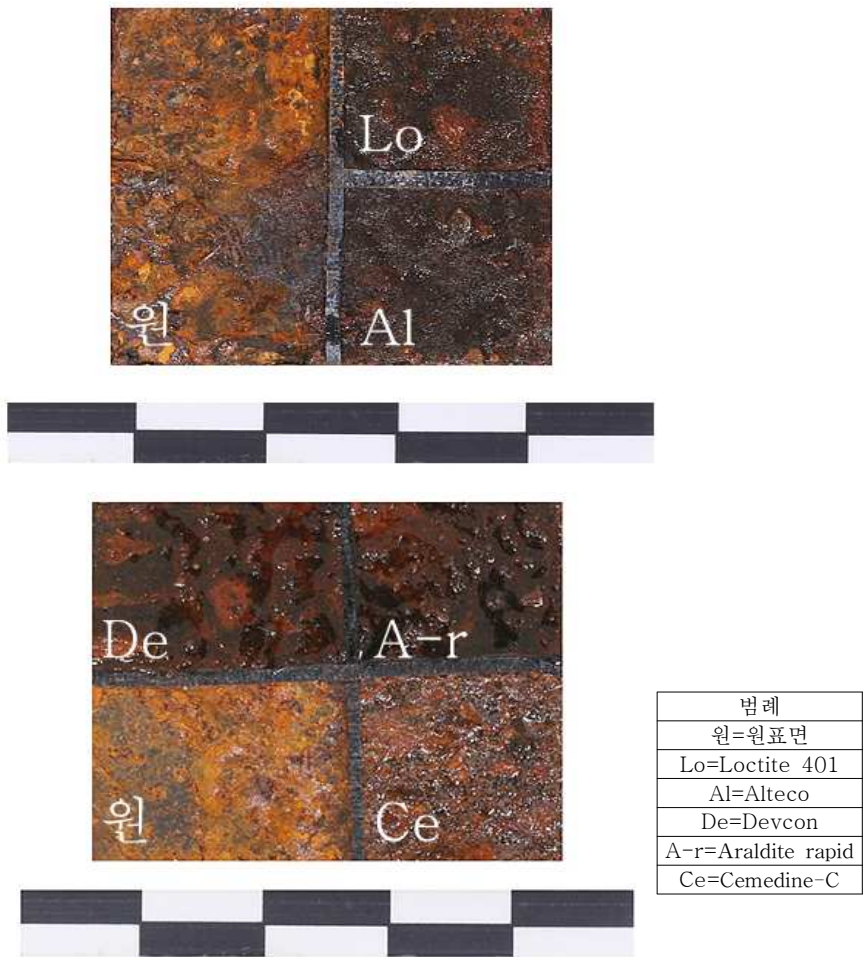
(가)

(나)

<그림20> 생철 표면(가)과 부식이 진행된 철 표면(나)에 흡착된 수분



<그림21> Phoenix 300, (주)에스이오, Korea



〈그림22〉 철기 시료 표면에 접착제를 도포

3.3.3.2. 재부식 실험

유물의 결속된 틈이나 균열부분은 상대습도, 작은 온도차에 의해서 응결이 일어나고 먼지 등이 쌓여서 물방울이 맺히기 쉽고 재부식이 진행되는 것을 볼 수 있다.³⁸⁾

재부식 실험을 하는 철기시료는 FeCl_3 분말을 증류수에 녹여 만든 3N 농도의 수용액에 철제 의사 시료를 함침 하여 부식 시켜 철기문화재에서 발생하는 부식생성물($\beta\text{-FeOOH}$, Akaganite)을 확인하였고, 염기성 탈염용액인 0.1M 농도의 Sodium Sesquicarbonate수용액을 이용하여 탈염처리가 완료된 시료를 자른 뒤에 자른 후에 Paraloid NAD-10 10%(in naphtha)로 표면강화처리를 하였다. 시료는 접착재료가 부식에 어떤 영향을 주는지 알기 위하여 자른 편을 접착제를 이용하여 접착하였다.<그림23, 24, 25, 26, 27>

철기문화재의 부식을 촉진시키는 가장 큰 요인 중의 하나는 수분에 의한 영향이므로, 수분에 의한 재부식을 보기 위하여 약품을 사용하지 않고 수분만 사용하였다.

실험 방법은 상대습도 70~90%, 온도 25~40℃ 사이를 반복하는 데시케이터 속에 시료를 넣고 24시간 경과 후 1회씩 모두 5회 중량을 μg 을 이용하여 측정하였다.<그림28, 29>

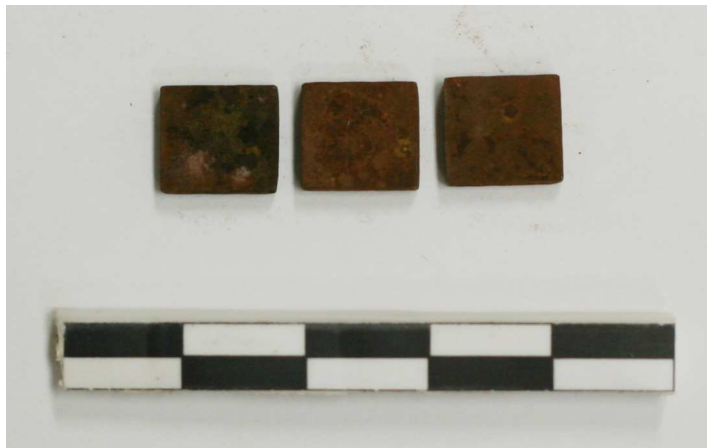
38) 정광용, 「금속문화재의 보존관리」, 『문화재보존과학기초연수교육』, 2005, p.58.



〈그림23〉 재부식 실험 원시료



〈그림24〉 부식 후



〈그림25〉 탈염 후



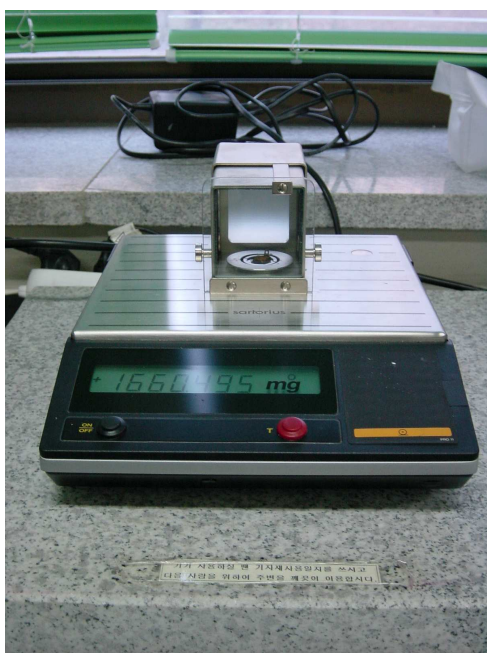
〈그림26〉 시료 커팅 후



〈그림27〉 접착 후 시료



〈그림28〉 철기시료의 재부식



〈그림29〉 μg 의 저울

4. 실험 결과

4.1. 접착재료의 작업성

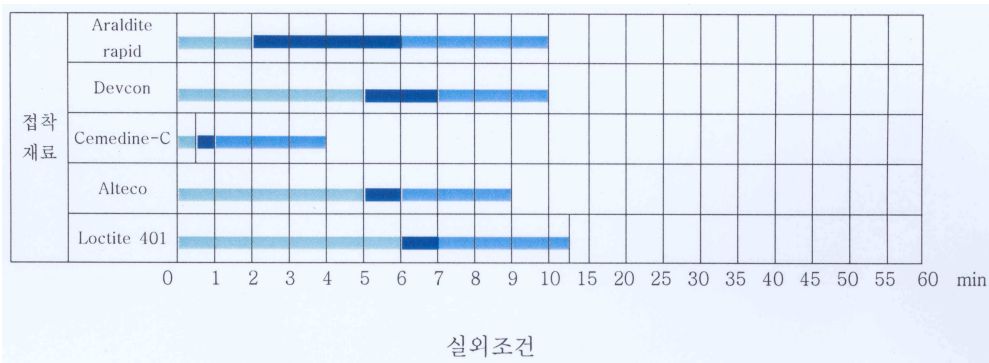
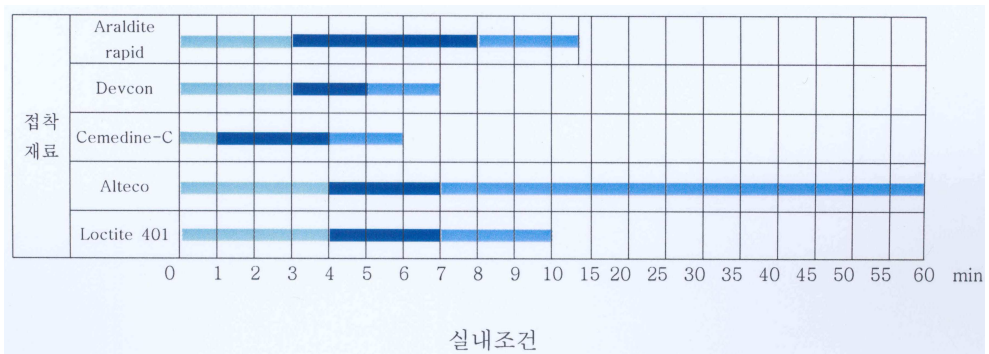
접착재료의 작업성을 평가하기 위한 척도로서 경화시간과 경화반응에너지를 측정하였다.

4.1.1. 경화시간

경화시간을 측정한 결과 실내조건일 경우에는 Cemedine-C이 6분, Altecog이 60분, 실외조건일 경우에는 Cemedine-C 4분, Loctite 401이 12분으로 나타났다.<그림30, 표3> Devcon과 Loctite 401을 제외한 접착재료에서 공통적으로 실내조건 보다 실외조건에서 경화가 빨리 일어나는 것으로 측정되었다.

에너지가 반응하는 시간을 통해 접착재료가 액체(liquid)→겔(gel)→고체(solid)상태로 경화되는 시간을 추정할 수 있다. 에너지 반응이 시작해서 최고 에너지를 나타내는 부분이 접착제가 액체에서 겔 상태로 변화되는 상태이다. 에너지가 반응한다는 것은 접착제가 경화되고 있다는 것을 알려준다. 유물을 접착하고 성형을 할 수 있는 작업시간이다. 접착제는 액체상태 보다 겔상태 일 때 작업하기가 편하고 유물의 편을 붙였을 경우 또는 없어진 부분을 성형하기가 고체상태 보다 겔상태 일 때 성형하기가 쉽다. 그래서 작업시간은 접착제가 겔상태 일 때로 하였다. 작업시간은 실내조건에서는 Devcon 2분, Araldite rapid 5분, 실외조건에서는 Cemedine-C 0.5분 Araldite rapid가 4분으로 나타났다.

경화시간은 작업을 할 수 있는 시간을 의미하는 것으로서, 특성상 장시간이 필요한 경우 경화시간이 긴 것을 선택하는 것이 효율적이며, 실외에서 응급조치가 필요한 경우라면 경화시간이 짧은 것이 작업에 유리할 것으로 판단된다.



액체	겔(작업시간)	고체

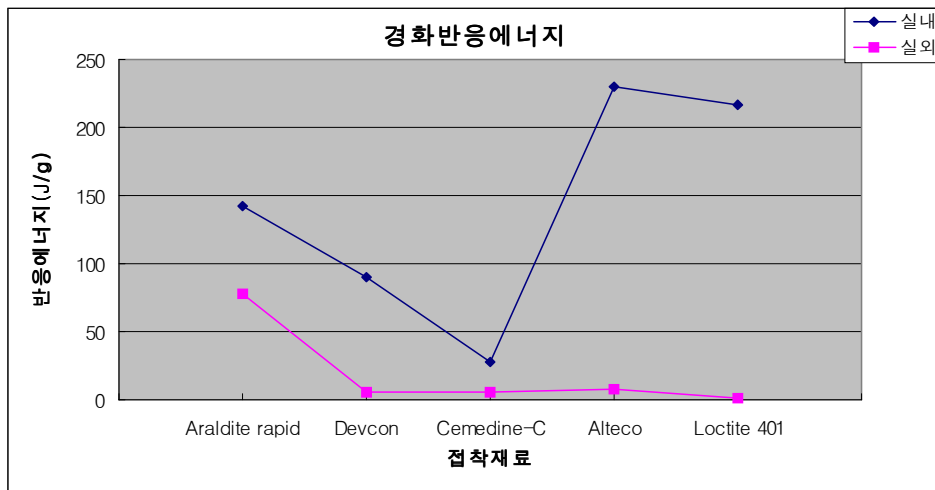
〈그림30〉 접착재료의 경화시간(minutes)

〈표3〉 경화 시간 (minutes)

접착재료		실내				실외			
		액체 (liquid)	겔 (gel)	고체 (solid)	작업 시간	액체 (liquid)	겔 (gel)	고체 (solid)	작업 시간
Epoxy	Araldite rapid	~3	3~8	8~13	3~8	~2	2~6	6~10	2~6
	Devcon	~3	3~5	5~7	3~5	~5	5~7	7~10	5~7
cellulose	Cemedine-C	~1	1~4	4~6	1~4	~0.5	0.5~1	1~4	0.5~1
Acrylic	Alteco	~4	4~7	7~60	4~7	~5	5~6	6~9	5~6
	Loctite 401	~4	4~7	7~10	4~7	~6	6~7	7~12	6~7

4.1.2. 경화반응에너지

경화반응에너지를 측정한 결과 실내조건일 경우 Cemedine-C 28.03J/g, Alteco 229.6J/g이고, 실외조건일 경우 Loctite 1.07J/g, Araldite rapid 78J/g로 나타났다. 경화반응에너지에서도 접착재료가 공통적으로 실외조건하에서 반응에너지가 낮은 것으로 나타났다.<그림 31, 표 4> 반응에너지는 접착재료가 반응하면서 에너지가 급격하게 발생하여 유물에 영향을 준다고 생각된다. 반응에너지가 낮은 접착제로 유물을 접착하는 경우에는 이미 부식으로 인해 약해져 있는 유물 표면의 손상을 감소시킬 수 있을 것으로 생각된다.



〈그림31〉 접착재료의 경화반응 에너지

〈표4〉 경화반응에너지 (J/g)

접착재료		실내 (J/g)	실외 (J/g)
Epoxy 계	Araldite rapid	142.0	78
	Devcon	90.36	5.17
cellulose 계	Cemedine-C	28.03	5.51
Acrylic 계	Alteco	229.6	7.47
	Loctite 401	216.6	1.07

이와 같은 결과를 종합하여 아래의 〈표5〉에 나타내었다.

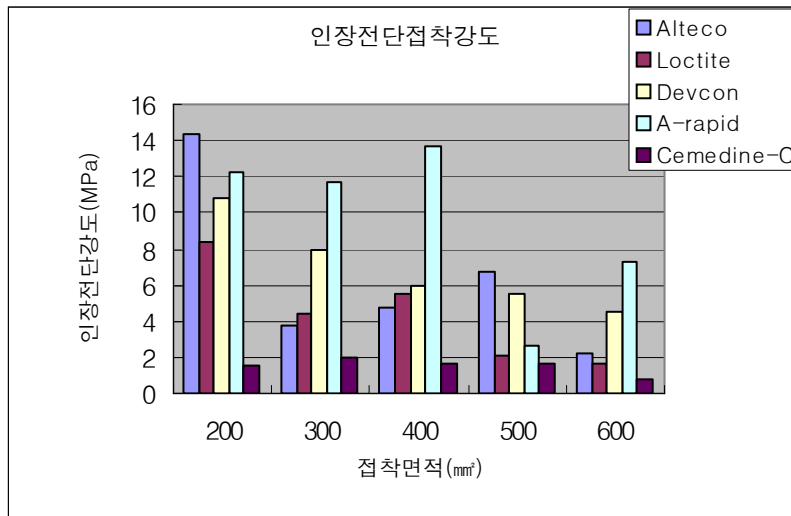
〈표5〉 접착재료의 작업성

실험		작업성
경화시간	실외	Loctite 401 > Devcon = Araldite rapid > Alteco > Cemedine-C
	실내	Alteco > Araldite rapid > Loctite 401 > Devcon > Cemedine-C
경화반응 에너지	실외	Araldite rapid > Alteco > Cemedine-C > Devcon > Loctite 401
	실내	Alteco > Loctite 401 > Araldite rapid > Devcon > Cemedine-C

4.2. 접착재료의 접착강도

4.2.1. 부식이 안 된 철기시료에 대한 접착강도

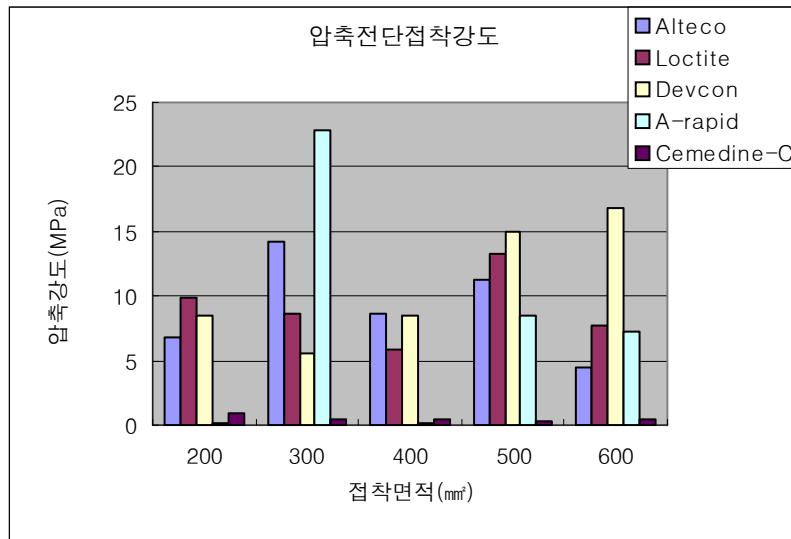
철기문화재 보존처리에 있어서 접착재료와 피착재의 접합계면에서 받을 수 있는 가능한 응력의 상태는 전단응력의 형태이므로, 본 논문에서는 만능측정시험기를 이용 하여 인장전단강도와 압축전단강도를 측정하였다. 각각의 인장강도를 측정하기에 적합한 의사 철기 시료를 제작하여 접착재료의 접착강도를 측정한 결과<그림32, 33, 표6, 7>, 접착면적에 따라서 강도 값이 발현되는 정도가 틀린 것을 확인하였다. 이와 같은 결과는 접착재료의 철기문화재 적용 시 접착면적과 유물의 손상 정도에 따라서 접착재료를 선택하는 기준으로서 활용될 수 있을 것으로 판단된다.



〈그림32〉 인장전단접착강도

〈표6〉 인장전단접착강도

접착면적 (mm²)	인장전단접착강도
200	Alteco(14.4) > Araldite rapid(12.8) > Devcon(12.3) > Loctite 401(8.4) > Cemedine-C(1.5)
300	Araldite rapid(11.7) > Devcon(8.0) > Loctite 401(4.4) > Alteco(3.8) > Cemedine-C(2.0)
400	Araldite rapid(13.7) > Devcon(6.0) > Loctite 401(5.5) > Alteco(4.7) > Cemedine-C(1.7)
500	Alteco(6.7) > Devcon(5.5) > Araldite rapid(2.7) > Loctite 401(2.1) > Cemedine-C(1.7)
600	Araldite rapid(7.3) > Devcon(4.5) > Alteco(2.2) > Loctite 401(1.7) > Cemedine-C(0.8)

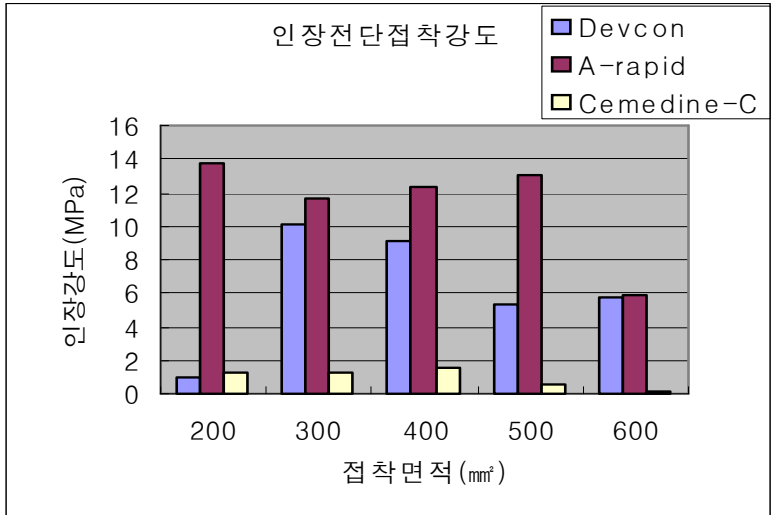


〈그림33〉 압축전단접착강도

〈표7〉 압축전단접착강도

접착면적 (mm²)	압축전단접착강도
200	Loctite 401(9.9) > Alteco(6.8) > Devcon(8.5) > Cemedine-C(0.9) > Araldite rapid(0.2)
300	Araldite rapid(22.9) > Alteco(14.2) > Loctite 401(8.7) > Devcon(5.6) > Cemedine-C(0.5)
400	Alteco(8.6) > Devcon(8.5) > Loctite 401(5.9) > Cemedine-C(0.5) > Araldite rapid(0.2)
500	Devcon(15) > Loctite 401(13.2) > Alteco(11.3) > Araldite rapid(8.5) > Cemedine-C(0.3)
600	Devcon(16.8) > Loctite 401(7.7) > Araldite rapid(7.3) > Alteco(4.5) > Cemedine-C(0.4)

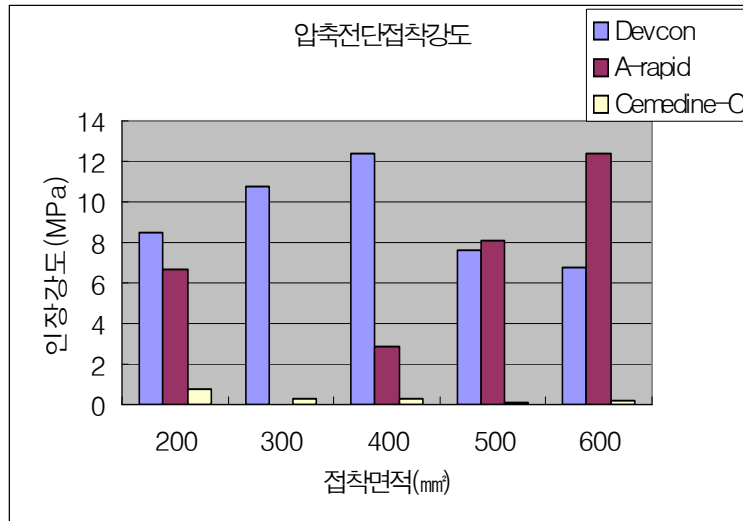
접착재료 중에서 Devcon, Araldite rapid, 그리고 Cemedine-C의 경우에는 철기문화재에 적용할 경우 일반적으로 충전제를 혼합하여 사용 한다. 따라서 각각에 대하여 충전제를 접착재료의 중량에 5%<그림34, 35, 표8, 9>, 10%<그림36, 37, 표10, 11>를 혼합하여 전단강도를 측정한 결과, 충전제의 첨가량이 증가함에 따라 대부분 값이 감소되는 것으로 나타났다.



<그림34> 충전제 5% 첨가한 인장전단접착강도

<표8> 충전제 5% 첨가한 인장전단접착강도

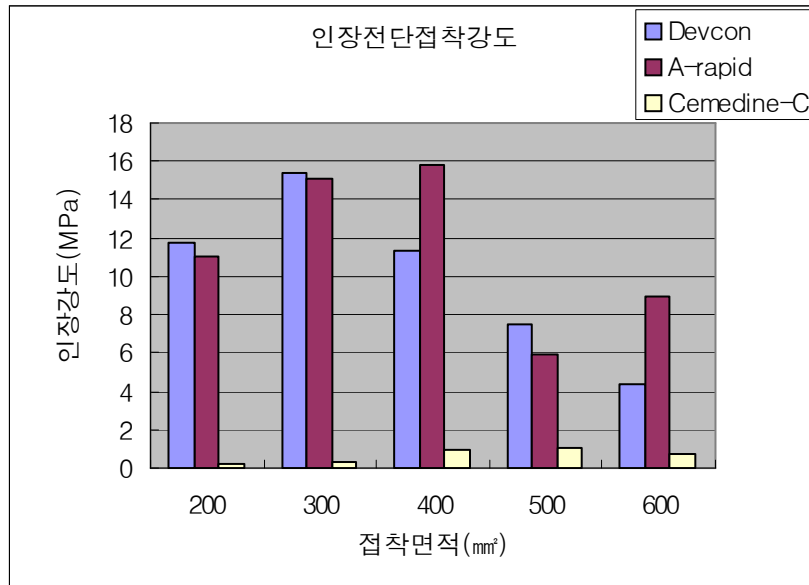
접착면적 (mm²)	충전제 5% 첨가한 인장전단접착강도
200	Araldite rapid(12.8) > Cemedine-C(1.3) > Devcon(1)
300	Araldite rapid(11.7) > Devcon(10.1) > Cemedine-C(1.2)
400	Araldite rapid(12.3) > Devcon(9.1) > Cemedine-C(1.5)
500	Araldite rapid 13) > Devcon(5.3) > Cemedine-C(0.6)
600	Araldite rapid(5.9) > Devcon(5.8) > Cemedine-C(0.2)



〈그림35〉 충전제 5% 첨가한 압축전단접착강도

〈표9〉 충전제 5% 첨가한 압축전단접착강도

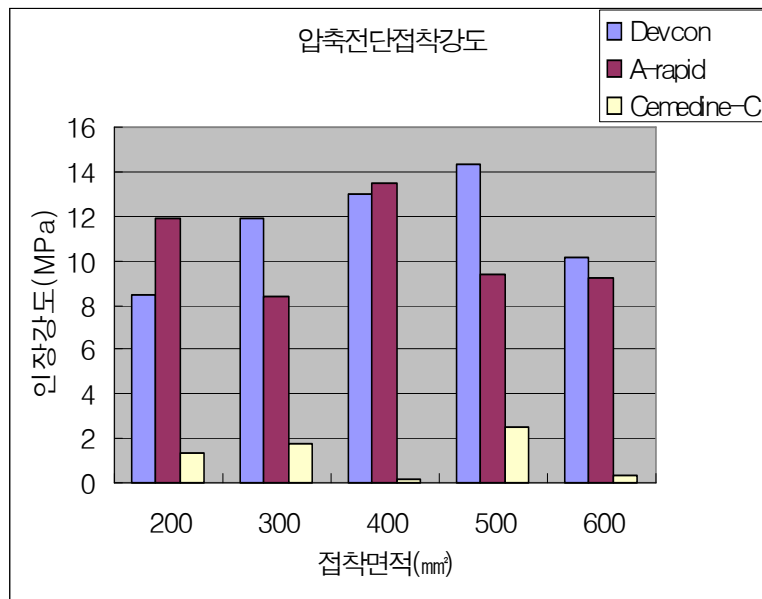
접착면적 (mm²)	충전제 5% 첨가한 압축전단접착강도
200	Devcon(8.5) > Araldite rapid(6.7) > Cemedine-C(0.8)
300	Devcon(10.8) > Cemedine-C(0.3) > Araldite rapid(0.008)
400	Devcon(12.4) > Araldite rapid(2.9) > Cemedine-C(0.3)
500	Araldite rapid(8.1) > Devcon(7.6) > Cemedine-C(0.1)
600	Araldite rapid(12.4) > Devcon(6.8) > Cemedine-C(0.2)



〈그림36〉 충전재 10% 첨가한 인장전단접착강도

〈표10〉 충전재 10% 첨가한 인장전단접착강도

접착면적 (mm²)	충전재 10% 첨가한 인장전단접착강도
200	Devcon(11.8) > Araldite rapid(11) > Cemedine-C(0.2)
300	Devcon(15.4) > Araldite rapid(15.1) > Cemedine-C(0.3)
400	Araldite rapid(15.8) > Devcon(11.3) > Cemedine-C(0.9)
500	Devcon(7.5) > Araldite rapid(5.9) > Cemedine-C(1)
600	Araldite rapid(8.9) > Devcon(4.4) > Cemedine-C(0.7)



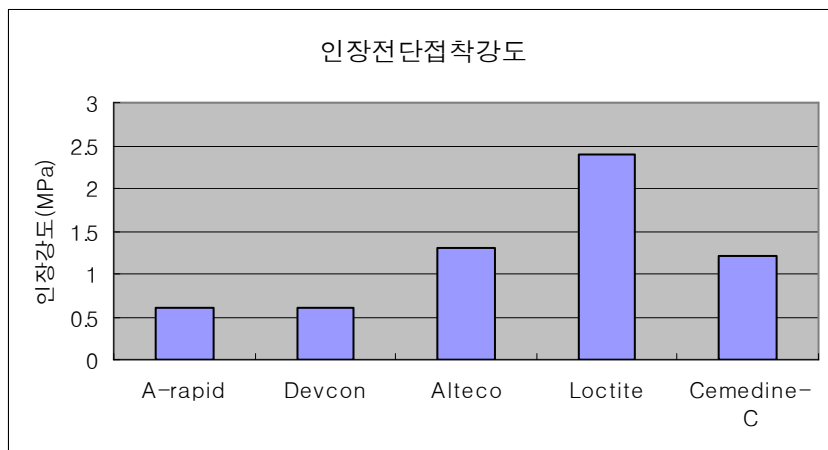
〈그림37〉 충전제 10% 첨가한 압축전단접착강도

〈표11〉 충전제 10% 첨가한 압축전단접착강도

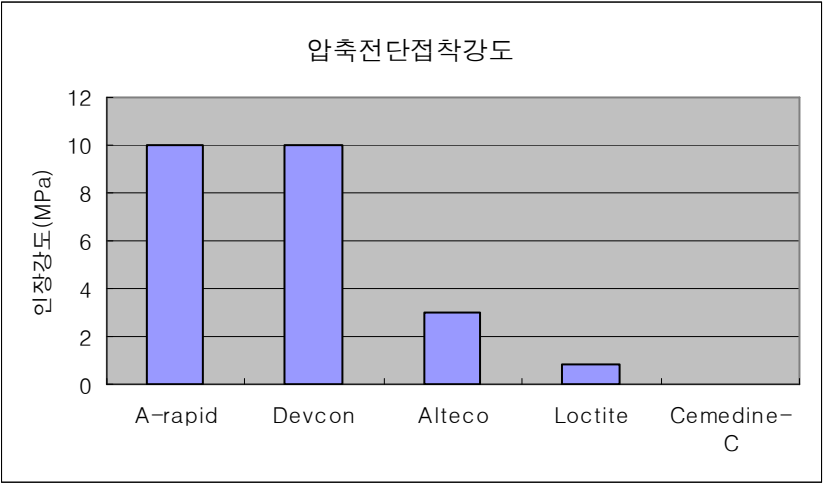
접착면적 (mm²)	충전제 10% 첨가한 압축전단접착강도
200	Araldite rapid(11.9) > Devcon(8.5) > Cemedine-C(1.3)
300	Devcon(11.9) > Araldite rapid(8.4) > Cemedine-C(1.8)
400	Araldite rapid(13.5) > Devcon(13) > Cemedine-C(0.2)
500	Devcon(14.3) > Araldite rapid(8.4) > Cemedine-C(2.5)
600	Devcon(10.1) > Araldite rapid(9.2) > Cemedine-C(0.3)

4.2.2. 인위적으로 부식시킨 철기의사시료에 대한 접착강도

철기문화재에 적용했을 때의 접착 안정성을 위하여 부식시킨 철기 의사시료를 이용하였다. 그 결과 인장전단접착강도의 경우에는 Loctite 401 > Alteco > Cemedine-C > Araldite rapid = Devcon 순서로 나타났으며, 압축전단접착강도의 경우 Devcon > Araldite rapid > Alteco > Loctite 401 > Cemedine-C 순으로 강도 값을 얻었다. 부식시킨 철기 의사시료에 대한 접착강도 측정 결과 각각의 접착재료 모두에서 공통적으로 부식시키지 않은 시료의 접착강도 값보다 감소한 것으로 나타났는데, 이것은 철기 의사 시료 표면이 다공성 표면으로 바뀌었기 때문인 것으로 생각된다. 아래의 <그림38>과 <그림39>에 결과를 나타내었으며, 접착강도는 <표12>에 표시하였다.



<그림38> 부식시킨 철기의사시료의 인장전단접착강도



〈그림 39〉 부식시킨 철기의사시료의 인장전단접착강도

〈표 12〉 부식시킨 철기의사시료의 접착강도

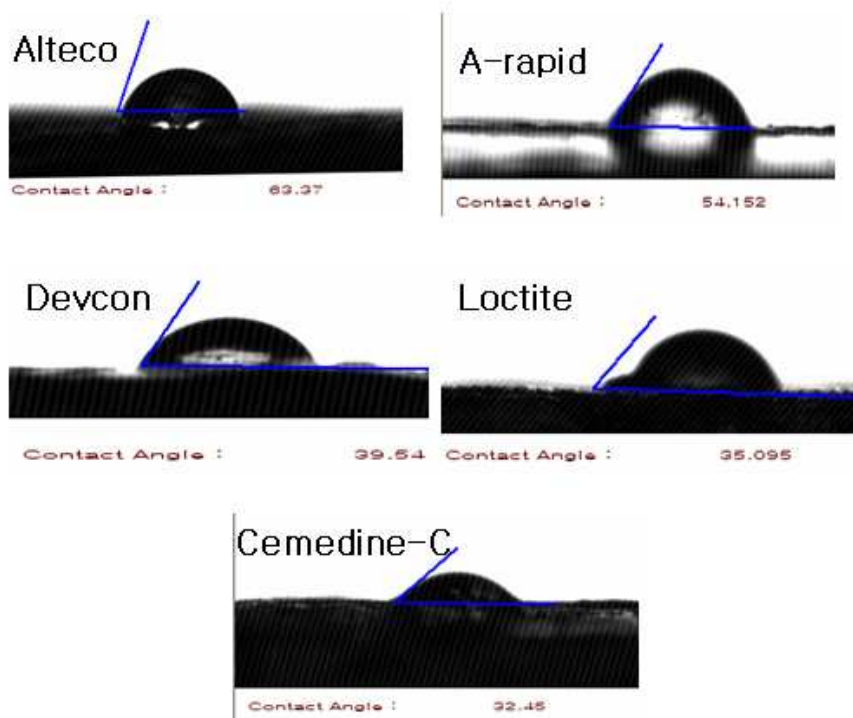
강도	강도
인장전단	Loctite 401(2.4) > Altecó(1.3) > Cemedine-C(1.2) > Araldite rapid(0.6) = Devcon(0.6)
압축전단	Devcon(10) = Araldite rapid(10) > Altecó(3) > Loctite 401(0.8) > Cemedine-C(0.008)

4.3. 경화 후 부식인자에 대한 안정성

4.3.1. 접착제 도포 후 표면접촉각 측정

부식된 철 표면에 접착재료를 적용할 경우의 부식인자인 수분에 대한 안정성을 평가하기 위하여 부식된 철기 시료 표면에 접착제를 도포하여 표면접촉각을 측정하였다. 그 결과 <그림40>에서와 같이 표면에서 수분이 흡수되지 않고 물방울이 형성되는 것을 확인하였다. 이와 같이 형성된 물방울의 표면접촉각이 클수록 부식인자인 수분에 대한 저항성이 크다는 것을 의미한다.

표면접촉각을 측정결과 Alteco는 63.37°, Cemedine-C는 32.45°로 나타났다. 이 결과 Alteco가 수분에 대한 안정성이 큰 것으로 확인되었으며, Cemedine-C의 수분에 대한 안정성이 가장 낮은 것으로 나타났다.<표 13>



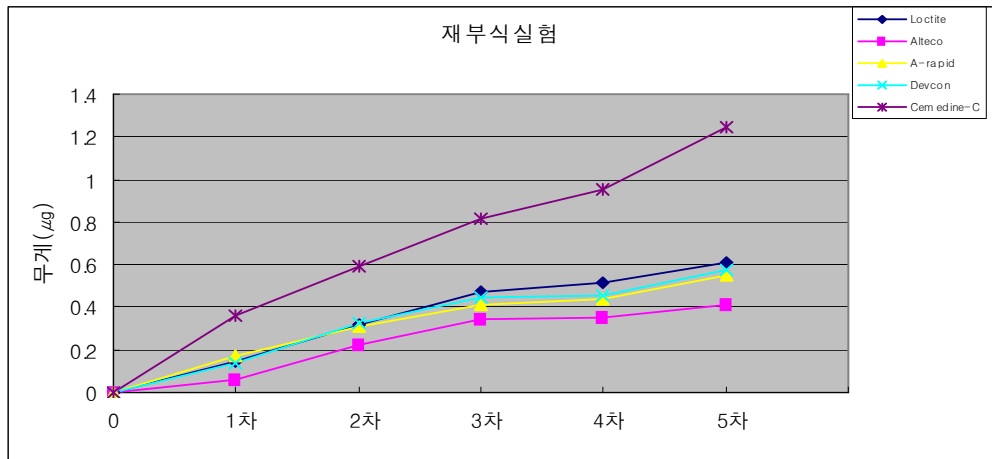
〈그림40〉 철기 시료 표면에 접착제 도포 후 표면접촉각 측정

〈표13〉 철기 시료 표면에 접착제 도포 후 표면접촉각

접착재료		접촉각(°)
Epoxy	Araldite rapid	54.15
	Devcon	39.64
Cellulose	Cemedine-C	32.45
Acrylic	Loctite 401	35.10
	Alteco	63.37

4.3.2. 재부식 실험

재부식 실험은 시료의 중량이 증가하면 재부식 증가율이 크면 재부식율이 크다고 할 수 있다. 무게를 측정한 결과 Alteco는 $0.416\mu\text{g}$, Cemedine-C는 $1.248\mu\text{g}$ 중량이 증가 하였다.<그림41, 표14> Alteco로 접착한 시료는 부식이 적게 진행 되었고, Cemedine-C으로 접착한 시료는 부식이 많이 진행 되었다.



〈그림41〉 재부식 실험의 중량 변화

〈표14〉 재부식 실험의 중량 변화 값 (단위 : μg)

	<i>Loctite</i>		<i>Alteco</i>		<i>A-rapid</i>		<i>Devcon</i>		<i>Cemedine-C</i>	
시료 무게	567.196		769.156		708.132		887.416		719.744	
1차	567.338	0.142	769.220	0.064	708.308	0.176	887.556	0.140	720.108	0.364
2차	567.514	0.318	769.376	0.220	708.438	0.306	887.740	0.324	720.340	0.596
3차	567.668	0.472	769.502	0.346	708.548	0.416	887.866	0.450	720.556	0.812
4차	567.708	0.512	769.504	0.348	708.572	0.440	887.874	0.458	720.700	0.956
5차	567.806	0.610	769.572	0.416	708.680	0.548	887.992	0.576	720.992	1.248

접착재료의 접착특성을 종합한 결과를 <표15>에 나타내었다.

<표15> 접착재료의 접착특성 결과

실험		접착재료의 특성
경화시간	실외	Loctite 401 > Devcon = Araldite rapid > Altec > Cemedine-C
	실내	Altec > Araldite rapid > Loctite 401 > Devcon > Cemedine-C
경화반응 에너지	실외	Araldite rapid > Altec > Cemedine-C > Devcon > Loctite 401
	실내	Altec > Loctite 401 > Araldite rapid > Devcon > Cemedine-C
접착성	인장	Araldite rapid > Devcon > Loctite 401 > Altec > Cemedine-C
	압축	Devcon > Altec > Loctite 401 > Cemedine-C > Araldite rapid
부식인자 안정성	표면 접촉각	Altec > Araldite rapid > Devcon > Loctite 401 > Cemedine-C
	재부식	Altec > Araldite rapid > Devcon > Loctite 401 > Cemedine-C

5. 결론

철기유물의 보존처리에 사용되는 접착제의 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 접착재료의 작업성을 평가하기 위해 경화시간과 경화반응에너지를 측정한 결과 경화시간, 경화반응에너지에서도 접착재료가 공통적으로 실외조건하에서 반응에너지가 낮은 것으로 나타났다. 경화시간은 실내조건일 경우에는 Cemedine-C 6분, Alteco 60분이고, 실외조건일 경우에는 Cemedine-C 4분, Loctite 12분으로 나타났다. 경화시간은 상황에 따라 접착재료의 사용하는 것이 용이할 것으로 판단된다. 경화 시간과 반응에너지를 통해 접착재료가 액체→겔→고체 상태로 경화되는 시간을 측정할 수 있어 특성상 장시간이 필요한 경우 경화시간이 긴 것을 선택하는 것이 효율적이며, 실외에서 응급조치가 필요한 경우라면 경화시간이 짧은 것이 작업에 유리할 것으로 판단된다. 경화반응에너지는 실내조건일 경우 Cemedine-C 28.03J/g, Alteco 229.6J/g이고, 실외조건일 경우 Loctite 1.07J/g, Araldite rapid 78J/g로 나타났다. 측정 결과를 바탕으로 반응에너지가 낮은 것을 적용하는 경우에는 이미 부식으로 인해 약해져 있는 유물 표면과 재처리시 유물의 손상을 감소시킬 수 있을 것으로 생각된다.

2. 의사 철제 시료를 제작하여 접착재료의 접착강도를 측정한 결과, 접착면적에 따라서 강도 값이 다르게 나타났으며, 충전재 첨가량이 증가함에 따라 대부분 강도값이 감소하였다. 이것은 고분자 수지의 결합구조 속에 함유된 충전재가 고분자 수지의 결합을 방해하기 때문인 것으로 생각된다. 그러나 실제 보존처리에 있어서 철제 유물은 부식으로 인해 강도가 매우 약해져있는 상태이므로 접착제만을 사용하여 접착할 경우 접착재료와 철제 유물의 이종 재료 간 강도 차이로 인해서 손상을 줄 수 있으므로

로 충전제의 첨가가 필요할 것으로 생각된다. 이와 같은 결과는 접착재료를 철제 유물에 적용할 경우 접착면적과 유물의 손상 정도에 따라서 접착재료를 선택하는 기준으로서 활용될 수 있을 것으로 판단된다. 또한 철제 유물의 경우 부식으로 인해 이미 강도가 매우 약해져있는 상태이므로 충전제를 첨가하여 접착하는 것이 접착제와의 재질차이에서 오는 손상을 방지할 수 있을 것으로 판단된다.

3. 철기문화재에 적용했을 때의 접착성을 알아보기 위하여 인위적으로 부식시킨 철기 의사 시료를 이용하여 접착재료의 접착성을 알아 본 결과, 각각의 접착재료 모두에서 공통적으로 부식시키지 않은 시료보다 접착강도 값이 감소한 것으로 나타났는데, 이것은 철제 의사 시료 표면이 부식에 의하여 손상되었고, 또한 불균일한 다공성 표면으로 바뀌었기 때문인 것으로 생각된다. 표면이 불균일한 다공성으로 변화되면서 접착재료의 젖음성 효과가 불균일하게 작용하여 전체적인 강도 값이 낮아지게 된 것으로 판단된다.

4. 부식된 철 표면에 접착재료를 적용할 경우의 부식인자에 대한 안정성을 평가하기 위하여 부식된 철기 시료 표면에 접착제를 바른 후 표면 접촉각을 측정결과 Alteco 63.37°, Cemedine-C 32.45° 로 나타났다. 재부식 실험 결과 Alteco 0.416 μ g, Cemedine-C 1.248 μ g이 증가 하였다. 따라서 표면접촉각과 재부식 실험결과 Alteco가 수분에 대한 안정성이 크고, Cemedine-C이 수분에 대한 안정성이 낮은 것으로 나타났다.

《참고문헌》

1. 단행본

<국내>

- 김박윤, 『에폭시수지』, 대광서림, 1989.
- 沖津俊直 . 『接着技術의 實際』, 대광서림, 1990.
- 최광남, 『문화재의 과학적 보존』, 대원사, 1991.
- 강소천, 『레올로지 입문』, 기전연구사, 1992.
- 前田勝啓, 『接着劑의 選定』, 기전연구사, 1994.
- 澤田正昭, 『문화재보존과학개설』, 서경문화사, 2000
- 서영섭, 방명성, 백승호 공저, 『재료과학』, 기전연구사, 2005.

<국외>

- H. wilks, 『Adhesives and Coatings』, Science for Conservators Book 3, Published by the Craft council, 1983.
- J.Shields, B.Sc. 『Adhesives Handbook』 1984.
- C. V. Horie, 『Materials for Conservation, Organic consolidants, adhesives and coating』, Buttererworth & Co. Ltd., 1987.

2. 논문

- 온두현, 「문화재 보존에 있어서 합성수지의 응용」, 『공학연구 3권』, 전북대학교 공학연구원 (구 전북대학교 공업기술연구소), 1975
- 김병호, 「합성수지의 문화재적용」, 『문화재 13호』, 국립문화재연구소, 1980
- 김병호, 「문화재 보존을 위한 합성수지연구(I)」, 『문화재 14호』, 국립문화재연구소, 1981

- 김병호, 「합성수지의 문화재 적용(Ⅲ)」, 『보존과학연구 제4집』, 문화재연구소, 1983.
- 이오희, 「금속유물의 부식화합물(Ⅰ)」, 『보존과학연구 제6집』, 문화재연구소, 1985.
- 임선기, 「고대금속문화재의 재질분류 및 부식원리」, 『문화재보존과학 기초 연수교육』, 국립문화재연구소, 1993.
- 강대일, 「고대 철기유물의 부식생성물에 관한연구」, 『보존과학연구 제16집』, 문화재연구소, 1995
- 문환석, 「출토금속 문화재의 보존과 현황」, 『보존과학회지, Vol. 6, No. 2』, 1997.
- 김현중 외, 「접착·점착의 화학과 응용」, 한국접착 및 계면학회, 1997.
- 김사덕, 강대일, 「문화재 수리복원 재료의 동향」, 『문화재 32호』, 국립문화재연구소, 1999.
- 유재은, 「금속문화재 보존의 회고와 전망」, 『문화재 32호』, 국립문화재연구소, 1999.
- 유종선, 이승희, 「접착과 접착메커니즘」, 『접착 및 계면, 1(1)』, 한국접착 및 계면학회, 2000.
- 김현중 외, 「에폭시수지의 접착제의 특성과 응용」, 『접착 및 계면 Vol.2, No. 2』, 한국접착 및 계면학회, 2001.
- 박종관, 「접촉각 특성을 이용한 고분자복합재료의 표면열화 해석」, 전자공학회논문지, 제 39권, TE편, 제3호, 2002.
- 이호영, 김성룡, 「계면과피역학의 접착력 측정에의 응용」, 『접착 및 계면, Vol.5, No.1』, 한국접착 및 계면학회, 2004.
- 주효숙 외, 「점착물성과 접촉각의 관계」, 『접착 및 계면 Vol.6, No. 1』, 한국접착 및 계면학회, 2005.
- 한종성 외, 「자외선 복사의 측정과 분석」, 조명·전기설비학회논문지, 제19권, 제2호, 2005.

- 이용희, 「문화재 보존처리재료」, 『문화재보존과학기초연수교육』, 국립문화재연구소, 2005.
- 정광용, 「금속문화재의 보존관리」, 『문화재보존과학기초연수교육』, 국립문화재연구소, 2005.
- 안병찬, 유경숙, 정미경, 「설문조사를 통해 본 철기문화재 보존처리 현황」, 『제24회 학술대회발표논문집』 한국문화재보존과학회, 2006.
- 문화재 보존과학 연구개발 사업 R&D 『복원기술 및 재료안정성평가』, 국립문화재연구소, 2006.

3. 학위논문

- 박기정, 「충전제배합에 따른 접착제의 물성」, 한서대학교, 석사학위논문, 2002.
- 허운현, 「금속유물 보존처리에 사용되는 아크릴 수지의 용제 연구」, 용인대학교, 석사학위논문, 2003.
- 윤선화, 「UV조사에 의한 Epoxy도막의 노화에 관한 연구」, 부경대학교, 석사학위논문, 2004.
- 김신희, 「에폭시수지의 자외선 노화 거동에 관한 연구」, 한서대학교, 석사학위논문, 2005.
- 김해정, 「접착제의 종류가 토기접합부의 강도에 미치는 영향」, 서울시립대학교, 석사학위논문, 2005.

4. KS 규격

- KS M 3718 : 접착제의 접착강도 시험방법 통칙
- KS M 3721 : 접착제의 압축 전단 접착 강도 시험방법
- KS M 3734 : 접착제의 인장 전단 접착강도 시험방법

- KS M 3724 : α -시아노 아크릴레이트계 접착제의 시험방법
- KS M ISO 62 : 플라스틱-흡수성의 측정
- KS M 3730 : 접착제의 내수성 시험방법
- KS D ISO 11303 : 금속 및 합금의 부식
 - 대기부식에 대한 방식방법 선택지침
- KS D ISO 11474 : 금속 및 합금의 부식
 - 인공 대기에서의 부식시험
 - 간헐적 염수 분무에 의한 옥외가속시험 : Scab시험
- KS D ISO 11782-1 : 금속 및 합금의 부식
 - 부식피로시험 1부 : 파단수명시험
- KS D ISO 11782-2 : 금속 및 합금의 부식
 - 부식피로시험 2부 : 예비균열된 시편을 이용한
균열전파시험
- KS D ISO 11845 : 금속 및 합금의 부식 - 부식시험의 일반원리
- KS D ISO 14993 : 금속 및 합금의 부식
 - 염수 분무, 건습의 반복 사이클에 의한 가속시험
- KS D ISO 15324 : 금속 및 합금의 부식
 - 액적 증발시험에 의한 응력부식균열의 평가
- KS D ISO 7384 : 인공대기에서의 부식시험 - 일반요구 사항
- KS D ISO 7441 : 금속 및 합금의 부식
 - 옥외 폭로 부식시험에서의 이중금속접촉부식의 결정
- KS D ISO 7539-1 : 금속 및 합금의 부식
 - 응력부식시험 - 제1부 : 일반지침
- KS D ISO 7539-4 : 금속 및 합금의 부식 - 응력부식시험
 - 제4부 : 일축인장시험편의 준비 및 사용
- KS D ISO 8044 : 금속 및 합금의 부식 - 기본용어 및 정의

A study on the adhesion properties of the adhesives used onto iron cultural properties.

Kwon, Jeong Soon

Department of Cultural Assets
The Graduate School
Gyeongju University

(Supervised by Professor Ahn, Byong Chan)

The polymeric resins that is used as an adhesive for iron cultural properties can cause harmful damages to the artifacts. Thus, after consideration of the artifacts and of the different reactivity between iron and polymer, the adhesives should be appropriately chosen.

In this paper, the adhesion properties of the adhesives that is commonly used to iron cultural properties were investigated. Loctite 401, Altec, cellulose Cemedine-C, Araldite rapid, and Devcon were selected as adhesives. Also phenolic Microballoon was chosen as a filler.

Workability and adhesion strength were investigated as adhesion properties. Firstly, the hardening time and the hardening energy of the adhesives were measured to evaluate workability with and without UV condition. Secondly, the tensile shear strength and compressive shear strength after hardening were measured. At last, the stability against humidity as one of the corrosion factors was investigate.

In case of the workability, Differential Scanning Calorimeter(DSC) as an indoor condition and Differential Photo calorimeter(DPC) as an outdoor condition were used. For estimation of the adhesion strength, the iron samples were manufactured.

Because the possible stress of the artifacts after conservation treatment should be a shear stress, the tensile shear strength and the compressive shear strength depending on the size of the adhesion area were measured with and without the phenolic Microballoon (5wt%, 10wt%).

And also the surface contact angle of the hardened adhesives was measured before and after corrosion treatment. The corrosion of the samples was conducted in a desiccator at relative humidity of 70~90% and at the temperature of 25~40°C. After recorrosion, the weight of the samples were measured by using an μ g balance.

As a result, 1. In case of the hardening time at indoor condition, Devcon and Cemedine-C were short. In case of the hardening time at outdoor condition, Alteco and Cemedine-C were short. At the hardening reaction, Devcon and Cemedine-C were low at indoor condition. For outdoor condition, Devcon and Loctite 401 showed low hardening energy.

2. The results of the adhesion strength showed different values depending on the size of the adhesion area. At the addition of the filler, the strength was decreased.

3. After corrosion, the surface contact angle and recorrosion test showed that Alteco was stable against water and Cemedine-C was weak against water.