

文學碩士 學位論文

III. 64

K-9

의사 철제시편을 활용한 매장환경과  
Cl<sup>-</sup> 과의 관계 연구

慶州大學校 大學院

文化財學科

權炳銖

2008年 12月

# 의사 철제시편을 활용한 매장환경과 Cl<sup>-</sup> 과의 관계 연구

指導教授 安秉燦

이 論文을 碩士學位 論文으로 提出함

2008年 12月

慶州大學校 大學院

文化財學科

權炳銖

權炳銖의 碩士學位論文을 認准함

審查委員長 도진영 

審查委員 이상진 

審查委員 안병찬 

慶州大學校 大學院

2008年 12月

# 목 차

그림 목차 .....	i
표 목차 .....	iii
I. 서론 .....	1
1. 연구배경 .....	1
2. 연구목적 .....	7
II. 매장환경에서의 <u>철제유물</u> 의 부식 .....	8
1. <u>매장환경</u> 에서의 부식원리 .....	8
2. 부식의 원인과 그 결과 .....	10
3. <u>부식</u> 의 결과에 따른 생성물 .....	13
III. 실험 방법 .....	16
1. 실험조건 .....	17
2. 실험방법 .....	19
1) 실험토양 .....	19
2) 의사시편 .....	27
3) 토양과 부식물의 측정 방법 .....	33
(1) 질량비교 측정 방법 .....	33
(2) 철제시편의 시료채취 및 측정 방법 .....	33
IV. 결과와 해석 .....	37
1. 철제시편의 부식상태 .....	37
1) 부식 생성물 .....	37
(1) 철제시편 표면 관찰 .....	37
(2) 철제시편의 단면 관찰 .....	38
2) 철제시편의 질량변화 .....	41
(1) 점토환경에서 질량변화 .....	42
(2) 사질토 환경에서의 질량변화 .....	43

(3) 환경별 질량변화율 .....	44
2. 철제시편 부식물의 분석결과와 해석 .....	45
1) XRD 분석 결과와 해석 .....	45
(1) 점토 환경에서의 XRD 분석결과와 해석 .....	45
(2) 사질토 환경에서의 XRD 분석 결과와 해석 .....	48
2) pH 측정 결과와 해석 .....	51
3) Cl <sup>-</sup> 농도측정 결과와 해석 .....	52
(1) 토양환경별 Cl <sup>-</sup> 농도 측정 .....	52
(2) 토양환경별 Cl <sup>-</sup> 농도 비교 결과 .....	54
V. 결론 .....	56
참고문현 .....	58
Abstract .....	63

## 〈그림 목차〉

〈그림1〉 고대철기 제조 공정 체계	2
〈그림2〉 철-탄소 평형상태도	3
〈그림3〉 연도별 개발허가 및 발굴현황	4
〈그림4〉 토양에서의 부식원리	9
〈그림5〉 NaCl 농도에 따른 부식도	10
〈그림6〉 pH에 대한 부식비율 비교표	12
〈그림7〉 철제유물에 형성되는 부식층	13
〈그림8〉 땅속에서의 Cl <sup>-</sup> 에 의한 부식도	14
〈그림13〉 토양시료 채취 현장 전경	20
〈그림14〉 시료채취장소 심토의 토성지도	21
〈그림15〉 토양구분 3각도	21
〈그림16〉 토양시료의 사진	22
〈그림17〉 공극률 측정을 위한 토양	23
〈그림18〉 공극률 측정을 위한 건조기	23
〈그림19〉 토양채취 현장에서의 토양 pH 측정	24
〈그림20〉 토양시료 보관용기	25
〈그림21〉 시료용기 매장	25
〈그림10〉 시편 절단 SEM 촬영사진	31
〈그림11〉 철제시편절단면에 대한 EDX 분석	31
〈그림12〉 철제시편 표면 사진	32
〈그림22〉 각 층별 시료 추출 영역	34
〈그림23〉 토양이 제거된 철제시편과 추출한 토양	35
〈그림24〉 1차부식물이 제거된 철제시편과 추출한 1차부식물과 토양	35
〈그림25〉 2차부식물이 제거된 철제시편과 추출한 2차부식물	36
〈그림26〉 매장 전 후 표면 촬영	38
〈그림27〉 철제 단면 현미경촬영 사진	39
〈그림28〉 출토 철제시편의 토양제거 전 후 비교사진	41

<그림29> 철제시편표면에 부착된 부식물	41
<그림30> 점토 토양에서의 철제시편별 질량증감률	42
<그림31> 사질토 토양에서의 철제시편별 질량 증감률	43
<그림32> 환경별 철제시편평균 질량변화율	44
<그림33> 6% 염 투입 점토 토양에서의 XRD분석	45
<그림34> 3% 염 투입 점토 토양에서의 XRD분석	45
<그림35> 1.5% 염 투입 점토 토양에서의 XRD분석	46
<그림36> 0.5% 염 투입 점토 토양에서의 XRD분석	46
<그림37> 0% 염 투입 점토 토양에서의 XRD분석	47
<그림38> 6% 염 투입 사질토 토양에서의 XRD분석	48
<그림39> 3% 염 투입 사질토 토양에서의 XRD분석	48
<그림40> 1.5% 염 투입 사질토 토양에서의 XRD분석	49
<그림41> 0.5% 염 투입 사질토 토양에서의 XRD분석	49
<그림42> 0% 염 투입 사질토 토양에서의 XRD분석	50
<그림43> 토양환경별 pH 비교표	51
<그림44> 점토환경에서의 철제시편별 염 농도 비교표	52
<그림45> 사질토 환경에서의 철제시편별 염 농도 비교표	53
<그림46> 염 투입 환경별 염 농도 비교표	54

## <표 목차>

<표1> 환경에서의 부식 속도	10
<표2> 철기유물에 생성되는 부식 생성물 그 특성	15
<표3> 1973~2002년 토양종온도 분석표	17
<표4> 지하·지상 환경대비	18
<표5> 토양종류에 따른 저항율	19
<표6> 점토에 매장한 철제시편별 크기와 질량	29
<표7> 사질토에 매장한 철제시편별 크기와 질량	30
<표8> 철제시편의 조성	32
<표9> 점토에서의 토양투입 염 농도별 철제시편 평균질량변화	42
<표10> 사질토에서의 토양투입 염 농도별 철제시편 평균질량변화	43
<표11> 환경별 시편평균 질량변화율(%)	44
<표12> 토양환경별 pH 측정 결과	51
<표13> 점토환경에서의 시료별 염 농도(ppm)	52
<표14> 사질토 환경에서의 철제시편별 염 농도(ppm)	53
<표15> 염 투입 환경별 염 추출 농도	54

# I. 서론

## 1. 연구배경

철은 고대사회로부터 인류생활에 가장 중요한 위치를 차지해 왔으며 역사적으로 볼 때 인간은 철을 사용하면서부터 문명사회를 이룩할 수 있었다고 볼 수 있다.

광석을 용해하고 제철하고 망치로 두드려서 만든 본격적인 철기는 대략 기원전 1,200년에서부터 시작되는 것으로 보고 있다<sup>1)</sup>.

우리나라에서의 철기문명이 시작된 초기 철기시대의 설정은 원삼국시대<sup>2)</sup> 즉 기원전 300년부터 서기 300년까지로 할 때 철기시대의 시작은 기원전 300년으로 볼 수 있다<sup>3)4)5)6)</sup>.

우리나라 철기시대의 유적 분포는 북부지역은 집터·유물 출토지 등의 생활 유적과 석관묘·옹관묘·토광묘 등의 분묘유적으로 나눌 수 있으며, 중부지역은 집터·토성·토기요지 등 생활 유적, 토광묘·옹관묘·적석총·석봉토분 등의 분묘유적과 남부지역은 집터·폐총·토기요지 등 생활 유적과 토광묘·옹관묘·석곽묘 등의 분묘유적이 있다.

남부지역<sup>7)</sup>의 철기시대 대표 유적 중 경주시 황성동 유적에서는 철기시대 집터를 비롯하여 당시의 제철과정을 알 수 있는 유구들로 제령요 1기, 용해요 1기, 단야로 2기 등 제철유구가 발견되었으며, 요 주변에서는 거푸집, 송풍관

1) Lyndsie Selwyn, 『Metals and Corrosion : A handbook for the Conservation Professional』, Canadian Conservation Institute, 2004, p.6.

철기는 대략 1500년경 아르데니아지역과 소아시아지역에서 발견되고 메소포타미아 지역에서는 BC13세기, 이집트에서는 BC12세기, 인도에서는 BC10세기중부유럽과 유라시아 초원지대는 BC9세기에 철기시대로 돌입했으며 중국은 BC4세기경에 대량생산되게 된다.

2) 이청규, 『先史에서 역사로의 전환-원삼국시대 개념의 문제』, 한국고대사연구4, 2007, p.87.

3) 崔夢龍, 『한국사3청동기문화와 철기문화』, 국사편찬위원회, 1997 p.329.

4) 李浩官, 『한국의금속공예』, 문예출판사 1997, p.21

5) 윤동석, 『三國時代 鐵器遺物의 金屬學의 研究』, 고려대 출판부, 1989, p.4.

6) 정광용, 김성범, 「고신라 금속제품의 제작기법 연구」, 『경주문화연구』, vol2, 1999, p.1.

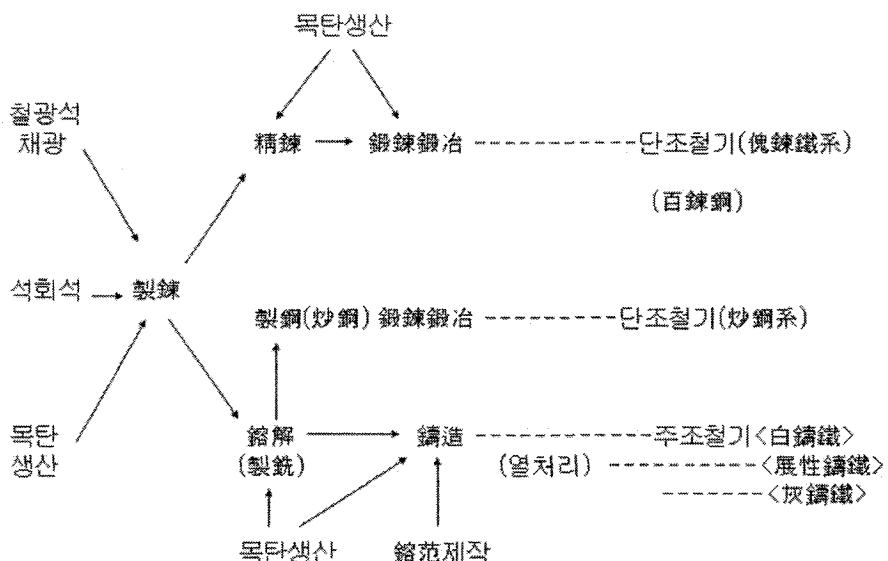
7) 최성락, 「한국남부지역의 철기문화」, 『문화재연구 국제학술대회발표논문』, 제5집, 국립문화재연구소, 1996, p.82.

등이 발견되었다.<sup>8)</sup>

출토유물의 철기류는 철촉, 철검, 철도자, 단조철부, 철끌 등이 있으며 생산시기의 추정년도는 4~5C로 추정하고 있다<sup>9)</sup>.

철을 생산하기 위한 제련<sup>10)</sup>의 원료로는 철광석 혹은 사철을 이용하였다. 제련에 주로 쓰이는 철광석의 종류에는 적철광(hematite), 자철광(magnetite,  $Fe_3O_4$ )이 있으며, 간혹 갈철광(limonite,  $2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$ )등도 사용되나 그 빈도는 낮다.

이러한 원료를 사용하여 단조철기와 주조철기를 제조하는 체계도를 만들어 보면 아래의 <그림1>과 같이 표현할 수 있다.



<그림1> 고대철기 제조 공정 체계<sup>11)</sup>

목탄으로 철광석이나 사철을 환원시켜 철을 생산하는 제련과정을 철이 생성되는 화학식으로 다음과 같이 나타낼 수 있다<sup>12)</sup>.

8) 주3) 앞의 책, p.380.

9) 大澤正己, 「韓國の鐵生產 慶州市所在, 隆城洞遺跡概報に寄せて」, 1990, p.127.

10) 금속용어사전편찬위원회, 『금속용어사전』, 성안당, 2006, p.304.

11) 이남규, 「철기생산 프로세스의 이해」, 『제5기 매장문화재 발굴조사원 연수교육교재』, 국립문화재연구소, 2008, p.9.

12) 주1) 앞의 책, p.114.



철에는 탄소, 규소, 망간, 인, 황이라는 5대원소가 있다. 이들 원소들의 결합 상태 여하에 따라 철의 강도가 달라진다<sup>13)</sup>.

6.67%까지의 탄소를 함유하고 있는 Fe-C합금<sup>14)</sup>을 서냉 하였을 때 각 온도에서 존재하는 상을 <그림2>에서와 같이 상태도로 나타낼 수 있다.

이 상태도에서 가로축은 탄소함량을 무게%로 나타내며, 세로축은 온도를 나타낸다.

왼쪽의 세로축은 탄소를 포함하지 않은 순철을 나타낸다. 순철은 상온에서 912°C 까지는 페라이트상( $\alpha$ 상)으로, 912~1394°C 범위에서는 오스테나이트상( $\gamma$ )으로, 1394~1539°에서는 텔타상( $\delta$ 상)으로, 그리고 1539°C 이상에서는 액상으로 존재한다<sup>15)</sup>.

탄소를 포함하는 철은 탄소함량에 따라 크게 강과 주철로 나눌 수 있다.

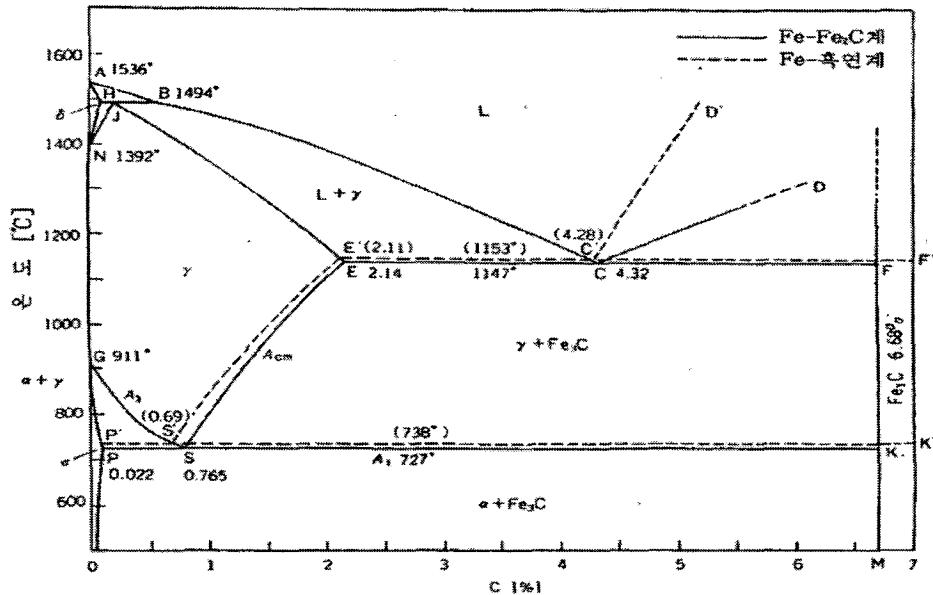
탄소함량이 2.1wt% 이하를 강(steel)이라 하고, 2.1wt% 이상인 철을 주철(cast iron)이라 한다.

---

13) 김정배, 「한국의 철기문화」, 『한국사연구』, 제16집, 1977, p.17.

14) 권해욱, 「주철의 응고(1)」, 『주조』, 제18권 제1호, 한국주조공학회, 1998, p.88.

15) 최광진, 「철기 및 청동기 유물제작에 관한 고고금속학적 연구」, 홍익대학교대학원 박사학위논문, 2003, p.6.

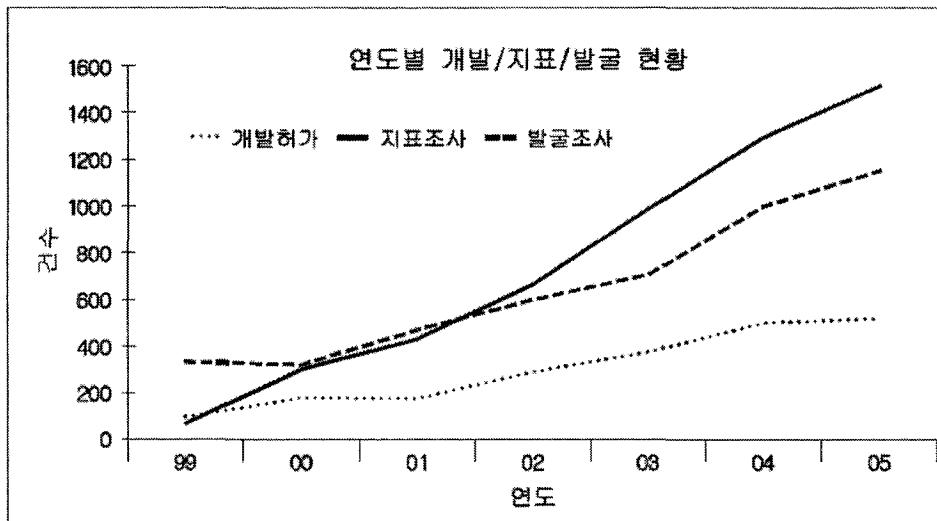


<그림2> 철-탄소 평형상태도 16) 17)

철제유물은 오랜 세월동안 인류와 함께 사용되었으며 여러 단계의 변천을 거치게 된다. 오랜 세월동안 생산된 철기는 현재 많은 매장문화재로 출토되고 있다.

근래 들어 국토개발과 지역사회개발 등으로 발굴건수가 <그림3>과 같이 늘어남에 따라 출토되는 철제유물 또한 비약적으로 늘어나고 있다.

16) 최광진, 「금속유물의 제작기법 연구」, 『호서고고학』, Vol.6,6, 호서고고학회, 2002, p.597.  
 17) 中江秀雄, 『상태도와 조직』, 태훈출판사, 2003, p.73.



\* 개발허가는 100건 단위임.

<그림3> 연도별 개발허가 및 발굴현황<sup>18)</sup>

이렇게 발굴 출토된 매장철제유물이 세상 밖 자연환경에 노출되면 새로운 자연환경은 매장 상태와 판이하게 다르며 시간이 지남에 따라 수시로 변하는 자연환경과 대기오염은 문화재 재질의 상태를 악화시킨다. 대기 중의 풍부한 산소의 영향은 유물을 구성하는 재료를 급격히 산화 시킨다.<sup>19)</sup>

철을 포함한 금속유물은 자연에서 존재하는 광물을 가공하여 만들어진 것들로서 자연으로 돌아가려는 속성을 지닌다. 즉 금속유물은 원상태로 돌아가려는 현상 때문에 형태가 변형되고 재질이 악화되어 문화재로서 가치를 잃게 된다. 그러므로 금속유물의 보존은 부식을 방지하여 원형을 보존하는 것에 최대의 역점을 두고 있다.

발굴현장에서 수습된 금속문화재는 녹을 제거하고 화학처리를 하여 원래의 형태로 되돌리고, 나아가 문화재에 균열이 발생하는 등의 부식을 방지하고 강화하기 위하여 다음과 같은 보존처리절차를 거친다.<sup>20)21)</sup>

18) 『매장문화재업무편람』, 문화재청, 2007, p.13.

19) 이상수, 강대일, 「매장문화재에 대한 보존과학의 역할」, 『보존과학연구』, 제16집, 국립문화재연구소, 1997, p.122.

20) 平尾良光, 『문화재를 연구하는 과학의 눈』, 학연문화사, 2001, p.165.

21) 정광용, 「금속문화재의 보존처리」, 『보존과학기초연수교육』, 국립문화재연구소, 2005,

1. 보존처리전 조사
2. 클리닝 녹제거
3. 세척
4. 탈염
5. 강화처리
6. 접합, 복원
7. 마무리
8. 보존처리 후 조사

위와 같은 현재의 보존과학적 처리에서는 한 번의 처리로 금속유물이 영구히 보존이 되는 것이 아니라, 부식을 억제시키거나 부식속도를 늦추는 하나의 방법에 지나지 않는다.<sup>22)</sup>

재부식의 발생은 보존처리가 완료된 후에도 계속해서 보관장소 또는 전시환경을 통제해 주지 못할 경우에는 계속해서 일어나며 예방적 보존(preservation)<sup>23)</sup>이 필요하다. 유물의 손상반응은 20%보다 낮은 상대습도에서도 발생될 수 있어서, 습도와 산소를 제거하는 것이 이상적인 보관환경으로서 적절하다<sup>24)</sup>.

유물의 보관 시 항온항습을 유지해야하며, 적정온도는 18°C~20°C, 상대습도 45%이하 이다<sup>25)</sup>.

이와 같은 보존처리와 보관환경의 세심한 관리는 문화유산을 후세에게 완전하게 물려주는 가장 중요한 작업이라고 할 수 있다.

---

p.71.

- 22) 김수기, 「금속유물의 보존복원 처리과정」, 『학술연구발표논집』, 제3집, 국립문화재연구소, 1989, p.6.
- 23) George Ellis Burcaw, 『큐레이터를 위한 박물관학』, 김영사, 2004, p.166.
- 24) 문환석, 김병근, 위광철, 황진주, 「고대출토 철제유물의 환경변화에 따른 고찰」, 『보존과학연구』, 제14집, 국립문화재연구소, 1993, p.36.
- 25) 이명희, 「동산문화재의 과학적 보존관리 실무」, 『보존과학기초연수교육』, 국립문화재연구소, 1997, p.15.

## 2. 연구목적

과거에 제작된 철제유물은 세월이 경과함에 따라 부식이 발생하게 된다. 이러한 부식은 자연스러운 현상이며 철제유물이 존재하는 주위 환경에 따라 부식의 정도가 다르게 나타난다.

부식이 일어나는 환경으로는 물, 공기, 토양 등을 들 수 있으며, 이러한 환경에서의 부식속도는 토양, 물, 공기의 순으로 나타난다.<sup>26)</sup>

물에서의 부식은 물의 온도가 증가함에 따라 산소의 확산 속도가 빨라지기 때문에 부식의 속도가 증가하며, 80℃에서 최대가 된다.

대기 중에서의 부식은 습도에 의해 부식 정도가 상대습도 70%를 넘으면 오염된 공기 중에서 응축이 생겨 부식의 정도가 증가하며 대기 중의  $\text{SO}_2$  와 염이 부식의 오염제로 작용한다.

토양 중에서의 부식은 때로는 해수에서와 같은 정도로 나타나기도 하는데 토양 중에서는 전기저항이 낮아 부식전류를 더 쉽게 흘려주어 부식을 촉진시키기 때문이다. 또한 토양의 깊은 곳에서는 산소의 공급이 줄어들어 부식이 제한되지만 황산염환원 박테리아(sulfate reducing bacteria)에 의해 부식속도가 커질 때가 있다.

토양에서는 화학적 풍화작용에 의해서 암염과 석고 및 규산광물은 조화용해에 의해 녹아 이온의 형태로 침전되기도 한다. 이러한 토양에서 출토되는 철제유물의 경우 대기 중에 장시간 노출되면 수분이 증발하면서 부식인자인 염이온( $\text{Cl}^-$ )의 결정으로 인한 부피팽창으로 균열이 진행되며 또한 염 이온은 전해물질로서 철기표면에 미량의 수분이 존재하면 전기화학 반응을 일으켜 철을 용해 시켜 최초의 국부적인 반응일지라도 결국은 내부에까지 부식반응이 촉진되어 형태자체도 파괴되어 버린다. 그래서 현재 철제유물의 보존처리 작업 시에는 유물의 부식을 촉진시키는 염화물 제거만을 처리하는 탈염과정에 집중하고 있다. 이러한 탈염과정은 부식을 일으키는 환경, 즉 토양의 환경 분석이 이루어진 후에야 효과적인 작업이 이루어 질 것이다.

본 연구에서는 의사 철제유물을 활용하여 매장 시 토양속의 부식 환경과  $\text{Cl}^-$  농도변화에 따른 부식의 특성을 조사함으로써 출토 된 철제유물의 부식진단의 지표로 삼고, 또 재 부식을 예방할 수 있도록 매장환경에서의  $\text{Cl}^-$  농도와 부식물에 잔존하는  $\text{Cl}^-$  농도의 상호관계를 실험을 통해 비교 분석하고자 하였다.

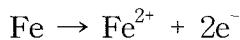
26) G. Wraglen, 『금속의 부식과 방식개론』, 형설출판사, 2002, p.69.

## II. 매장환경에서의 철제유물의 부식

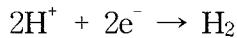
### 1. 매장환경에서의 부식원리

부식이란<sup>27)</sup> 액체 용액에 의해 금속이 퇴보하는 현상, 또는 환경과의 전기 화학적, 화학적 반응에 의하여 금속에 가해지는 파괴적인 공격으로 정의할 수 있다.

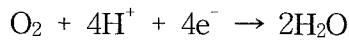
철의 부식반응은 다음과 같은 산화반응이다.



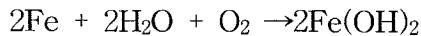
대부분의 부식용액에서 이 반응은 대단히 빠르게 나타난다. 따라서 부식속도를 지배하는 것은 아래의 음극반응으로 분극작용에 의하여 반응속도가 느리기 때문이다.



이 반응은 산에서 빠르게 진행되며 용해된 산소에 의해 촉진될 수도 있다. 이러한 다음과 같은 과정을 복극이라고 한다.



용해된 산소는 철 표면에 불규칙하게 흡착되어 있는 수소원자와 반응을 일으키게 되며 금속내 불순물의 존재와는 무관하다. 따라서 위의 반응을 종합하고  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$  반응을 이용하면 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.



$\text{Fe}(\text{OH})_2$ 는 철 표면에서 확산장벽층을 이루며 pH는 9.5 정도이고 통상 녹색을 띤다.

---

27) KS D ISO 8044, 「금속 및 합금의 부식- 기본 용어 및 정의」

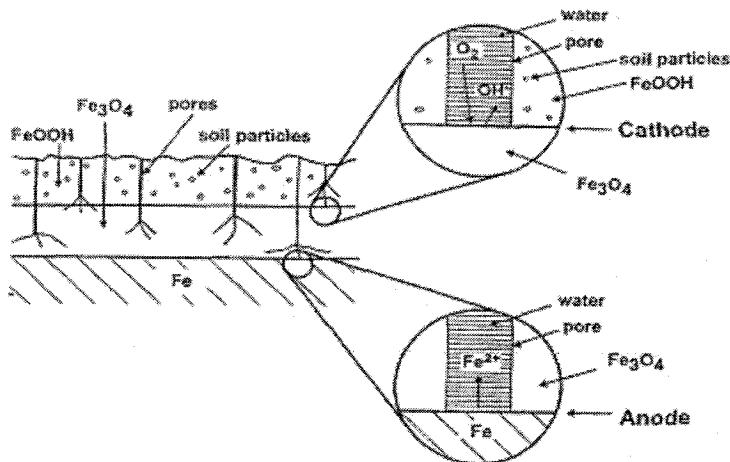
Fe(OH)<sub>2</sub>는 산화하여 오렌지 또는 적갈색의 Fe(OH)<sub>3</sub> 를 생성한다.

Fe(OH)<sub>3</sub> 는 대부분 녹(rust)을 이루고 있다<sup>28)</sup>.

토양에 매장된 철에 대한 부식의 형태는 <그림4>와 같이 볼 수 있다.

음극반응은 magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)와 goethite(FeOOH) 사이 영역에서 일어나며 공극으로 스며든 수분에 녹아있는 산소에 영향을 받는다( $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-$ ).

양극 반응 철(Fe)과 magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) 사이에서 일어나는 철 금속의 산화반응이다( $Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2e^-$ ).



<그림4> 토양에서의 부식원리<sup>29)</sup>

28) 愈在貞, 「금속의 부식원인과 보존처리」, 『보존과학연구』, 제9집, 국립문화재연구소, 1988, p.10.

29) L .S. Selwyn, P. J. Sirois, V. Argyropoulos, 「The corrosion of excavated archaeological iron with details on weeping and akaganeite」, 『Studies in Conservation』, 44, 1999, p.218.

## 2. 부식의 원인과 그 결과

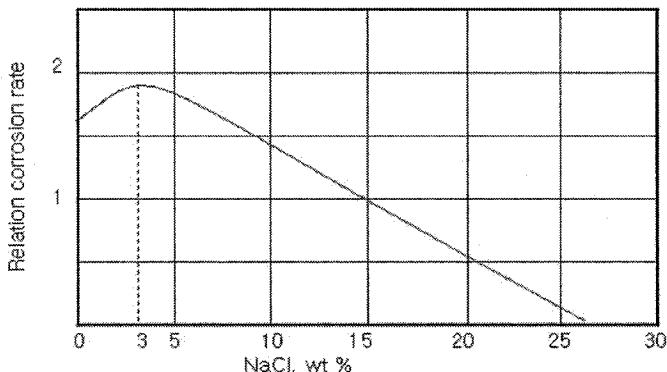
환경은 부식에 상당한 영향을 미친다. 아래의 <표1>는 여러 가지 환경에서의 철의 대략적인 부식속도를 [ $\mu\text{m}/10\text{년}$ ]의 단위로 나타낸 것이다.

<표1> 환경에서의 부식 속도<sup>30)</sup>

	腐蝕( $\mu\text{m}/10\text{년}$ )								
	대기			자연수			토양		
	공업 지역	도시	전원	하천수	해수	수도 경수	고부 식성	부식성	저부 식성
방식을 하지 않은 鋼	1000	500	100	500	1000	100	1000	300	50

철제유물은 자연계의  $\text{Cl}^-$ 에 의해서 대부분의 孔蝕이 일어난다.

흡착설(adsorption theory)의 관점에서 보면  $\text{Cl}^-$ 은 용해된  $\text{O}_2$  또는  $\text{OH}^-$  등과 경쟁적으로 금속표면에 흡착하게 되면서 금속이온은 수화를 촉진시키게 된다는 것이다. 따라서  $\text{Cl}^-$ 은 금속의 양극용해에 대한 교환전류밀도를 증가시키며 과전압을 감소시키고  $\text{Cl}^-$ 의 농도 증가는 공식(Pitting)과 틈부식(crevice corrosion)을 감소시킨다.



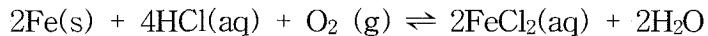
<그림5> NaCl 농도에 따른 부식도<sup>31)</sup>

30) 주 26) 앞의 책, p.69.

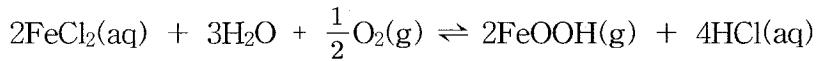
31) 홍종욱, 임선기, 「철기류의 부식도 비교실험」, 『보존과학연구』, 제7집, 국립문화재연구

위의 <그림5>에서 보는 바와 같이  $\text{NaCl}$ 의 농도를 높이는 경우 부식이 감소하는 것으로 나타나지만, 반드시 그렇다고 기대할 수 없다.

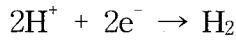
철은 토양 속에 염화물과 반응하여 아래와 같이 염화 제2철을 형성한다.



염화 제2철은 물과 반응하여 수산화 제2철과 염산으로 되며 이 반응에서 생성된 염산은 다시 부식을 촉진시킨다.<sup>32)</sup>

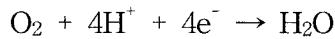


pH 와 관련된 부식은 pH 4 이하에서는 아래와 같은 수소발생 속도의 증가 및 복극작용을 일으켜 부식속도는 빨라지게 된다.



pH 4와 pH 9.5사이의 부식속도는 상대적으로 일정하다.

양극반응은 산소의 환원반응이다



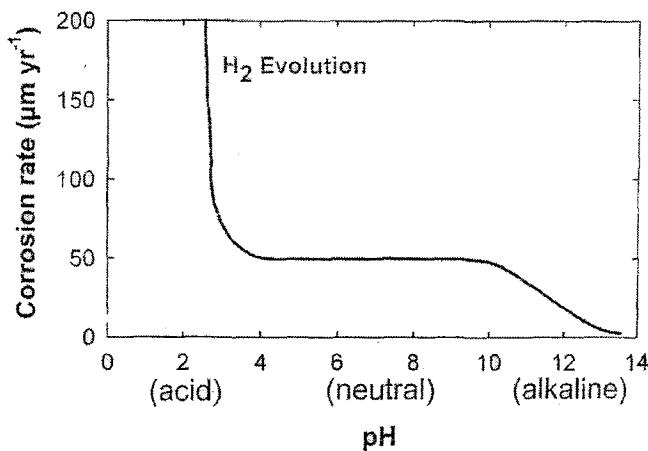
pH 9.5와 14사이에서는 표면이 용해되지 않은 철수산화물 표면의 보호막 때문에 부식속도는 느린다.

pH에 대한 부식비율은 아래의 <그림6> 과 같다.

---

소, 1986, p.338.

32) 주29) 앞의 책, p.219.



<그림6> pH에 대한 부식비율 비교표<sup>33)</sup>

---

33) 주1) 앞의 책, p33.

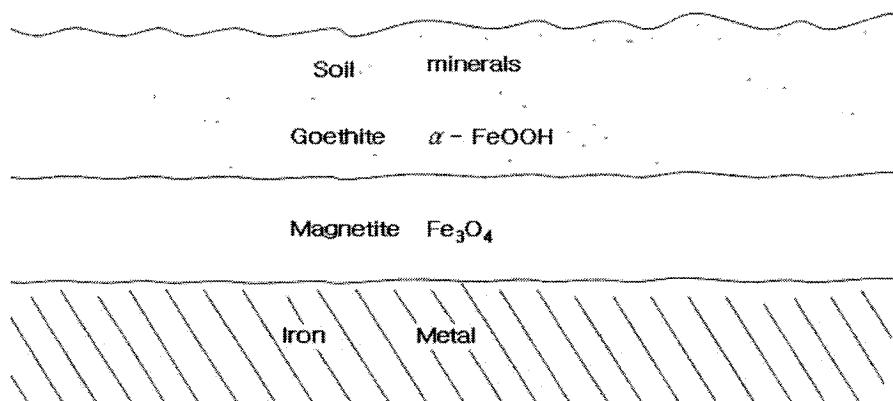
### 3. 부식의 결과에 따른 생성물

부식과정에서 고체부식 생성물이 이루어지는 단계는 다음과 같은 과정을 거친다.<sup>34)</sup>

- 금속의 용해
- 금속이온의 이동
- 제2철 이온으로의 제1철 이온의 산화
- 부식생성물의 침전

초기의 부식물은 산화하는 상태에서 goethite와 상호작용이 적은 상태인 magnetite 등 두개의 안정된 고체 부식생성물이 나타난다.

아래의 <그림7>과 같이 바깥 표면층은 토양광물로 혼합된 goethite( $\alpha$ -FeOOH)로 이층은 대체로 푸석푸석한 분말상태로 되어 있으나 내부로 들어가면 아주 치밀한 magnetite( $Fe_3O_4$ )로 되어있다.



<그림7> 철제유물에 형성되는 부식층<sup>35)</sup>

이 goethite 층과 아래의 magnetite 층은 적갈색과 흑색으로 색변화 관계로도 쉽게 구별이 가능하다.

현재 철 녹은 크게 FeOOH,  $Fe_3O_4$ 와 무정형물질의 3가지로 나누는데 조직에

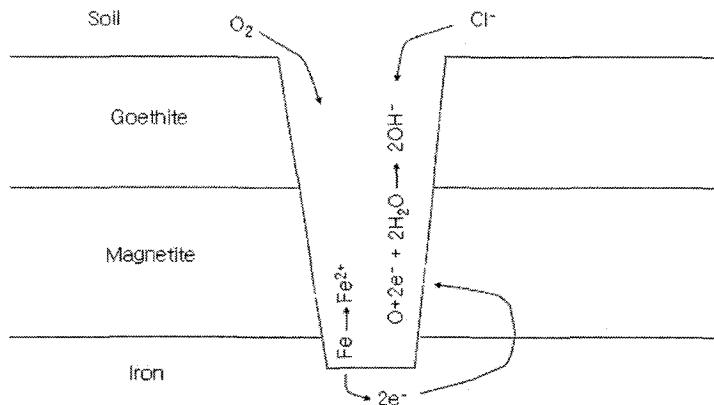
34) 문환숙, 김병근, 위광철, 황진주, 「고대출토 철제유물의 환경변화에 따른 고찰」, 『보존과학연구』, 제14집, 국립문화재연구소, 1993, p.47.

35) 주 22) 앞의 책, p.3.

따라 여러 가지로 변화한다.

대기 중에서의 철 표면의 녹의 생성과정은  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , 무정형  $\text{FeOOH}$ 를 경유하여  $\alpha\text{-FeOOH}$  혹은  $\gamma\text{-FeOOH}$ 로 된다. 보통 철은 녹으로서 먼저  $\gamma\text{-FeOOH}$ , 다음  $\alpha\text{-FeOOH}$ 가 형성된다. 최종적으로 상층의 녹은  $\alpha\text{-FeOOH}$ 와  $\gamma\text{-FeOOH}$ 의 혼합물, 하지철과의 계면에 소량의  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 가 존재한다.<sup>36)</sup>

땅속에 매장된 유물의 표면에 갈라진 틈에  $\text{Cl}^-$ 과 같은 토양수의 음이온은 틈에 확산되어 전하를 중성화시킨다.



<그림8> 땅속에서의  $\text{Cl}^-$ 에 의한 부식도

유물이 건조되었을 때 틈 속의 용액에서  $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 의 침전물을 볼 수 있는데 이 침전물은 흡습성 염으로 상대습도 18% 이상에서 수분을 흡수한다.

이것이 철제유물을 보다 높은 상대습도에서 방지한다면 “Sweeting” 현상을 보게 되는 이유임 것이다. 이 갈색  $\text{FeCl}_2$  용액 방울은 아래의 식에서 보는 바와 같이 후에 akaganeite( $\beta\text{-FeOOH}$ )로 변화한다.



이 반응은 유물내부에서 일어남으로 보통 관찰할 수 없으나  $\text{FeCl}_2$  용액이 고체로 변환됨으로써 유물내부에 충격을 주게 되어 그 결과 깨져버리거나

36) 강대일, 隆保, 松井敏也, 「고대 철기유물의 부식 생성물에 관한 연구」, 『보존과학연구』, 제16집, 국립문화재연구소, 1995, p.5

층상이 떨어져 유물을 손상시키게 된다. 보통 판상으로 떨어진 철제유물의 내부에서 노란분말을 볼 수 있는데 이것이 바로 akaganeite 이다. 아래의 <표2>는 철 부식 생성물을 정리한 것이다.

<표2> 철기유물에 생성되는 부식 생성물 그 특성<sup>37)38)</sup>

Compound	Mineral name	Color
$\alpha$ -FeOOH	goethite	Red-brown
$\beta$ -FeOOH	akaganeite	Light red-brown
$\gamma$ -FeOOH $\delta$ -FeOOH	lepidocrocite -	Red-brown
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	magnetite	Black
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	hematite	-
FeCl <sub>2</sub>	lawrencite	Pale green
FeCl <sub>3</sub>	molysite(?)	Orangy-brown
FeOCl	-	-
Fe <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 8H <sub>2</sub> O	vivianite	Blue
FePO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	strengite	White
FeS	pyrrhotine	-
FeCO <sub>3</sub>	chalybite	Yellow-brown

37) S. Turgoose, 「The nature of surviving iron objects」, 『Conservation of Iron』, No. 53, National maritime museum, 1982, p.1.

38) 이오희, 「금속문화재의 과학적보존」, 『문화재보존과학연수교재』, 국립문화재연구소, 1997, pp.96-97.

### III. 실험 방법

철제유물은 환경에 의하여 부식정도가 다르게 나타난다.

특히 토양환경에 의한 부식의 정도는 출토유물 보존에 아주 중요한 사항이다.

실험은 채집한 토양중의  $\text{Cl}^-$  농도의 분석과 pH 분석을 마친 후 매장환경과 유사한 환경으로 제작한 두 종류의 토양에 인위적으로 염화 이온( $\text{NaCl}$ )을 다섯 단계의 비율로 투입하고, 고대 철제유물과 유사한 의사 철제시편을 토양에 직접 매장하여 6개월에 걸쳐 부식시키는 과정을 거쳤다.

6개월의 시일이 경과한 후 출토하여 부식정도를 질량의 변화율과 시편의 단면을 현미경으로 관찰하였다. 토양에 포함된 부식물과 철제시편에 고착된 부식물의 관찰을 위하여 XRD로 분석하고 투입한 염 농도별 각 부식층별로 축척된 염을 IC를 이용하여 측정한 결과를 활용하여 부분별 염 농도를 상호 비교하는 것으로 실험을 시행하였다.

## 1. 실험조건

부식의 진행을 확인하기 위한 실험환경은 유물이 출토되는 매장환경과 가장 가깝게 유지되어야 함이 가장 중요하다.

매장환경에서의 유물의 부식에 영향을 미치는 요인은 토양의 온도, 습도, pH, 수용성 염이다.<sup>39)</sup>

매장환경과 거의 동일한 조건의 토양속의 온도의 상관관계를 위하여 아래 <표3>과 같이 토양속의 우리나라 연평균 토양속의 온도를 참고하여 1m 깊이를 기준으로 하였다.

<표3> 1973~2002년 토양중온도 분석표<sup>40)</sup>

Station/Depth	Ta	Depth(m)									
		Sfe	0.05	0.1	0.2	0.3	0.5	1.0	1.5	3.0	5.0
Chuncheon	32.1	32.8	30.8	30.3	28.9	27.6	26.0	21.7	17.7	9.9	4.1
Gangneung	27.2	29.4	28.1	27.5	26.4	24.9	22.6	18.5	16.0	9.4	5.1
Incheon	29.5	31.2	29.4	28.7	27.4	26.3	23.6	19.8	15.9	8.5	4.5
Ulleungdo	25.2	28.2	26.7	25.9	24.2	22.9	21.0	16.4			
Suwon	30.9	30.5	29.5	28.9	27.3	26.2	24.5	19.9	15.9	8.7	4.0
Deajeon	29.9	30.5	29.2	28.5	27.3	26.2	24.4	20.3	17.0	10.5	4.6
Busan	24.6	28.6	26.8	26.0	24.6	23.6	21.9	16.9	12.8	6.7	3.9
Mokpo	26.4	28.3	27.3	26.7	25.7	24.5	21.9	18.0			
Yeosu	25.2	28.7	27.0	26.4	25.3	24.3	21.4	17.8			
Jeju	23.5	28.0	26.6	25.6	24.5	23.1	20.5	18.0			
Ave_Range	27.2	29.1	27.9	27.3	26.0	24.8	22.7	18.6	15.7	8.8	4.3
Max_Ave	26.4	29.3	28.6	28.4	27.8	27.2	26.3	24.4	22.7	19.4	17.1
Min_Ave	-0.8	0.2	0.7	1.1	1.8	2.4	3.6	5.8	7.0	10.6	12.8

금속의 부식에 있어서 습도의 영향은 아주 크다.

토양속의 습도는 백분율로 나타내기도 하지만 이러한 습도는 측정에 대한 어려움으로 인하여 토양수분 함량(%)<sup>41)</sup>으로 나타내기로 하였다.

39) 강모창, 김정구, 「토양에 매설된 이중보온 온수배관의 부식특성연구」, 『한국부식학회지』, Vol.27, No.3, 한국부식학회, 1998, p.311.

40) 김승옥, 서명석, 곽종흠, 「우리나라 지중온도 변동의 기후학적 특성」, 『Jour. Korean Earth Science Society』, v.25,no.1, Korean Earth Science Society, 2005, p.98.

41) 유정구, 류택규, 「산지에서의 강우 후 토양 수분변동에 관한 연구」, 『원광대생명자원과학연구』, 제20집, 원광대학교, 1990, p.50.

시료채취 직후에 생중량을 측정하고 건조기에서 105-110°C로 24시간 건조시킨 다음 건중량을 측정하여 함수율을 다음 공식에 의거하여 계산한 값이다

우리나라 토양의 수분함량은 산지는 25.2%, 밭은 23.2%, 논은 62.2%의 평균 함량율로 나타난다.<sup>42)</sup>

토양환경의 구성성분은 외부환경과 별 차이가 없으나 아래의 <표4>와 같이  $\text{CO}_2$ 의 함량이 산소함량에 비하여 훨씬 많은 것을 보여준다.

이러한 환경에서 유물이 출토되면서 외부환경의 많은 산소가 유물에 접촉하면서 부식이 급속하게 진행되는 요인이 되는 것이다.

이러한 요인을 충족하기 위하여 토양에 직접 매장하는 조건으로 실험하기로 하였다.

<표4> 지하·지상 환경 대비<sup>43)</sup>

	지하환경	지상환경
$\text{N}_2$	80%	80%
$\text{O}_2$	17%	20%
$\text{CO}_2$	3%	0.03%
RH	>98%	20~80%
온도(°C)	constant e.g. $+5\pm1^\circ$	varies e.g. $-10^\circ \rightarrow +30^\circ$

---

토양함수율 = (시료의 생중량-시료의 건중량/시료의 건중량)×100 으로 나타낸다.

42) 정석재, 문준, 김태순, 현근수, 박창서, 「우리나라 토양의 토성별 유효 수분」, 『한토비지』, Vol.23(3), 1990, p.168.

43) 이오희, 『문화재보존과학』, 주류성출판사, 2008, p.70.

## 2. 실험방법

### 1) 실험토양

토양 중에서의 금속의 부식은 토양의 종류와 성질에 아래 <표5>와 같이 저항율이 다르게 나타남에 따라 부식정도가 다르게 나타난다.

<표5> 토양종류에 따른 저항율<sup>44)</sup>

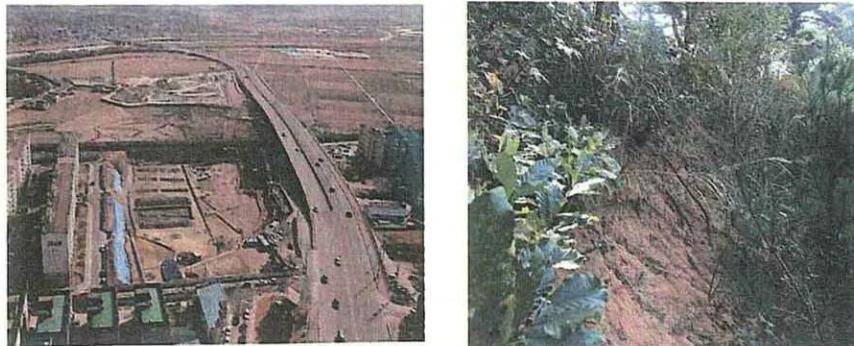
흙의 종류	저항율(Ω-CM)
습지의 흙	200~350
점 토	400~15,000
모 래	9,000~800,000
니 암	5,000~50,000
모래섞인 자갈	5,000~50,000
암 석	100,000이상

이러한 토양은 경작 등으로 인한 외부요인으로 인하여 토양성질의 변형을 가져올 수 있다.

이렇게 토양의 성질이 변형된 표토는 실험토양으로 부적합하여 상대적으로 외부의 영향을 크게 받은 2008년 1월 경주대학교 박물관에서 실시한 경주 충효동 100-14번지 공동주택건립부지 내 문화유적발굴조사지<sup>45)</sup>의 토양과 경주대학교 인근의 경주시 효현동 산 42-1 번지 산지의 토양을 채취하여 사용하기로 하였다.

44) 고영태 외 3인, 「지하매설 구조물의 부식과 방식」, 『한국부식학회지』, Vol. 26 No.3, 1997, p.218.

45) 강봉원, 『경주 충효동 100-14 단지 공동주택건립부지 문화재 발굴조사지도』, 위원자료집, 경주대학교박물관, 2008, p.10.



(a) 충효동 100-14번지 현장 (b) 효현동 산 42-1번지 현장

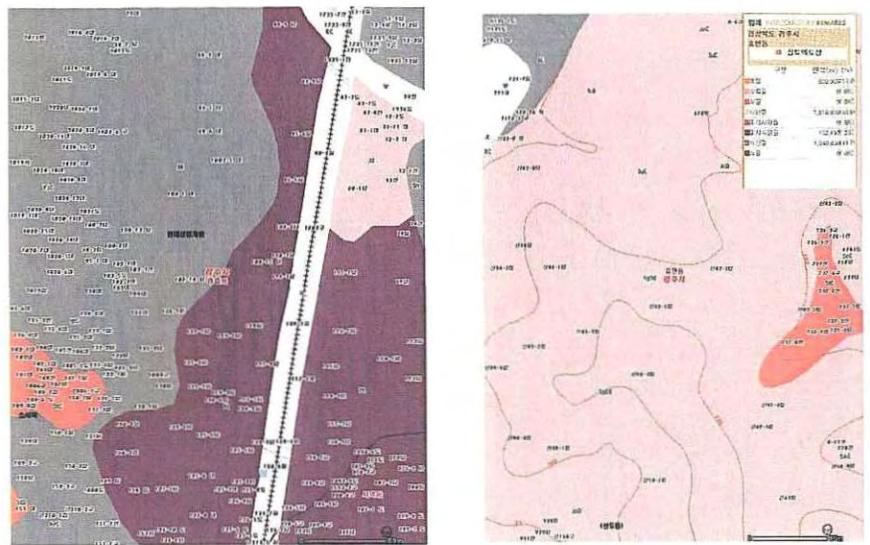
<그림13> 토양시료 채취 현장 전경

토양시료<sup>46)</sup>를 채취한 지역의 심토토양지도<sup>47)</sup>를 통하여 토성은 <그림14> 와 같이 나타낼 수 있다. 이 두 토양의 성질은 20~100cm정도 깊이의 2mm 이하 입자들의 모래, 미사 점토함량의 100분율로 비교하여 토양의 종류를 아래 <그림15>의 토성구분 3각도<sup>48)</sup>로 나타낼 수 있으며 이러한 자료를 바탕으로 하여 토양이 구성하고 있는 모래, 점토의 구성 비율이 점토함량 40%, 모래함량 45%, 인식양토와 모래함량이 70%, 점토함량이 30%를 초과하지 않는 사양토 질임을 알 수 있다.

46) KS M ISO 10381-1 「토양의 질 -시료채취-제1부:시료채취 프로그램에 관한 지침」

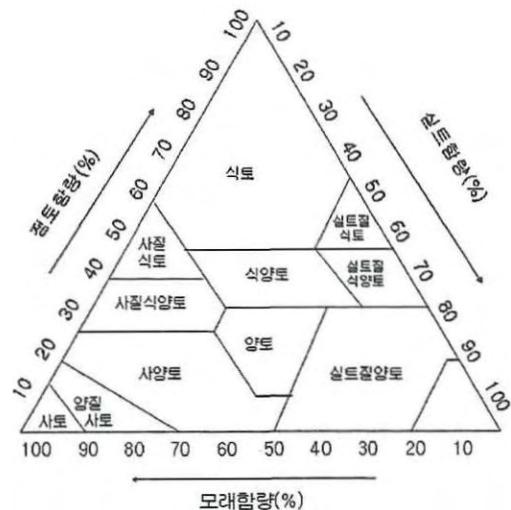
47) 「토양전자지도」, 『<http://asis.rda.go.kr/index.asp>』, 농촌진흥청, 2005.

48) 류순호, 『토양사전』, 서울대학교출판부, 2000, p.367.



(a) 충효동 100-14번지 토성 (b) 효현동 산 42-1번지 토성

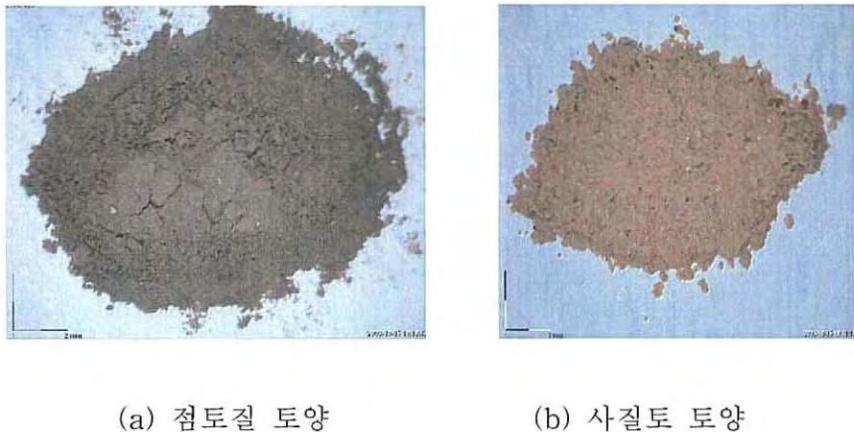
<그림14> 시료채취장소 심토의 토성지도



<그림15> 토양구분 3각도

채취한 토양시료는 흑갈색 식양토(clay loam)<sup>49)</sup>와 적황색의 사질토<sup>50)</sup>에 5~

12cm이내의 천석과 자갈이 포함되어 있다. 이렇게 천석이나 자갈의 포함됨으로써 공극율<sup>51)</sup> 차이에 따른 산소의 공급량의 차이로 인하여 부식의 진행정도가 달라질 수 있다. 이러한 부식진행 과정을 일치시키기 위하여 2mm 이상의 천석과 자갈을 제거하였다.



<그림16> 토양시료의 사진

공극률 측정을 위하여 토양시료를 <그림17> 과 같이 1cm<sup>3</sup> 크기로 질량을 측정하고, 건조기를 이용하여 완전건조 후 질량과 밀도를 측정<sup>52)</sup>하여 점토질은 38%, 사질토의 경우 68.8%로 나타난다.

공극률의 특징은 곧 투수성과 연결된다. 매우 낮은 공극률을 갖는 암석은 낮은 투수성을 갖는다. 그러나 높은 공극률은 반드시 높은 투수성을 의미하지는 않는다. 공극의 크기, 공극의 연결성, 통과로의 굴곡정도 등이 투수성을 결정

49) 권동희, 박희두, 『토양지리학』, 한울아카데미, 2007, p.338-339.

27~40%의 점토, 20~45%의 모래로 구성됨, 국제토양학회법에 따르면 점토·모래·진흙의 조성비율에 따라 토성(土性)을 분류하고 CL(clay loam)의 기호를 붙여 식질양토라고 한다. 식양토는 점토분이 많은 식토와 점토분이 비교적 적은 양토의 중간 성질을 가지는데 점착력(粘着力)이 크고 양토보다는 경작이 곤란하지만 양분, 특히 보수력(保水力)이 커서 벼 재배에 적합하고 콩류나 과수류의 재배도 가능하다

50) 20%이하의 점토를 포함하며, 52%의 모래를 포함

51) 토양입자와 입자사이에 공기나 물로 채워질 수 있는 틈을 토양의 공극이라고 한다. 토양의 공극율은 진비중과 용적비중에 의해 구할 수 있다.

공극율(%) = 1-(용적비중/진비중)×100 이다.

52) KS M ISO 11272\_2 「토양의 질-건조 부피와 밀도 측정방법」

하게 된다. 높은 공극률과 낮은 투수성을 퇴적물의 예는 0.005mm 이하의 입자 직경을 갖는 점토이다. 점토는 공극률이 높음에도 불구하고 공극이 매우 작기 때문에 투수성은 낮다. 이에 비해 모래(직경이 0.06-2mm)와 같은 입자는 투수성이 높다. 공극의 직경이 증가함에 따라 투수성은 증가한다<sup>53)</sup>.

이와 같은 토양의 공극률의 차이는 공기의 이동과도 밀접한 관계가 있으며, 공극률이 낮은 사질토는 공기의 이동이 매우 양호하다고 볼 수 있으며, 이것은 금속시료의 부식에도 많은 영향을 미칠 수 있다.



<그림17> 공극률 측정을 위한 토양



<그림18> 공극률 측정을 위한 건조기

실험을 위하여 채집한 토양은 현장에서 토양측정기(E.M. System Soil Tester)로 측정한 pH<sup>54)</sup> 값은 점토 토양에서는 6.8, 사질토 토양에서는 6.2로 써 경주

53) <http://100.naver.com/100.nhn?docid=841780>, 네이버 백과사전

시의 논과 밭의 토양 pH 5.4, 5.7<sup>54)</sup>보다 높게 나타나 경작에 의한 산성화가 진행되지 않았음을 보여주며, 외부로부터의 환경에서 보호되었다고 짐작이 된다.

토양 Cl의 농도는 측정결과 0.22ppm 으로 나타났으며 이 토양에 첨가되는 염의 농도는 대기 중 염수를 분무한 기존의 연구에서 나타난 결과<sup>55)</sup>와 에반스의 부식실험<sup>57)</sup>을 참고하여 증류수에 6%, 3%, 1.5%, 0.5%의 비율로 녹인 4단계 농도의 NaCl을 첨가<sup>58)</sup>한 토양시료와 증류수만을 투입한 토양시료를 제작하였다.

또한 NaCl 을 녹인 증류수의 적당한 양의 NaCl 용액 투입량의 산정을 위하여 채취 시 측정한 수분함량은 30%의 유지를 위하여 상온에서 토양을 건조한 후 증발된 수분의 질량에 대비하여 NaCl 용액을 투입하여 토양시료별 동일한 수분함량<sup>59)</sup>은 유지하도록 하였다.



(a) 점토질 토양 측정

(b) 사질토 토양 측정

<그림19> 토양채취 현장에서의 토양 pH 측정

54) KS M ISO 10390 「토양의 질- pH 측정」

55) 「경주농업토양성분」, 『<http://www.gatec.or.kr/farming/soil.html>』, 경주시농업기술센터, 2002.

56) 주)32 앞의 책, p.338-339.

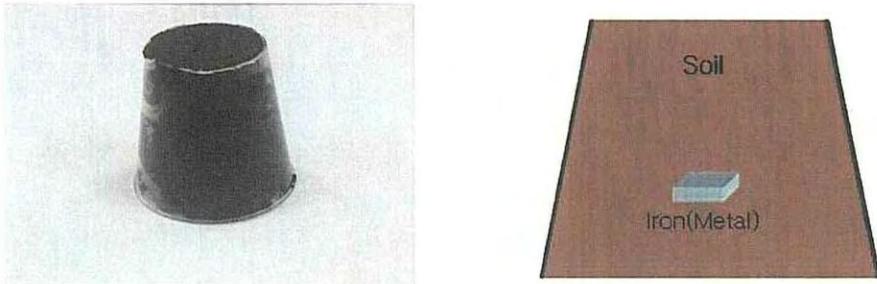
염 농도 3%, 5%, 10%, 20% 등이 사용되었으나 3%에서 가장 높은 부식도를 나타냄.

57) 주)43 앞의 책, p.132.

58) KS D ISO 7384, 「인공대기에서의 부식시험」

59) KS M ISO 11274\_2 「토양의 질-수분보유 특성의 측정방법」

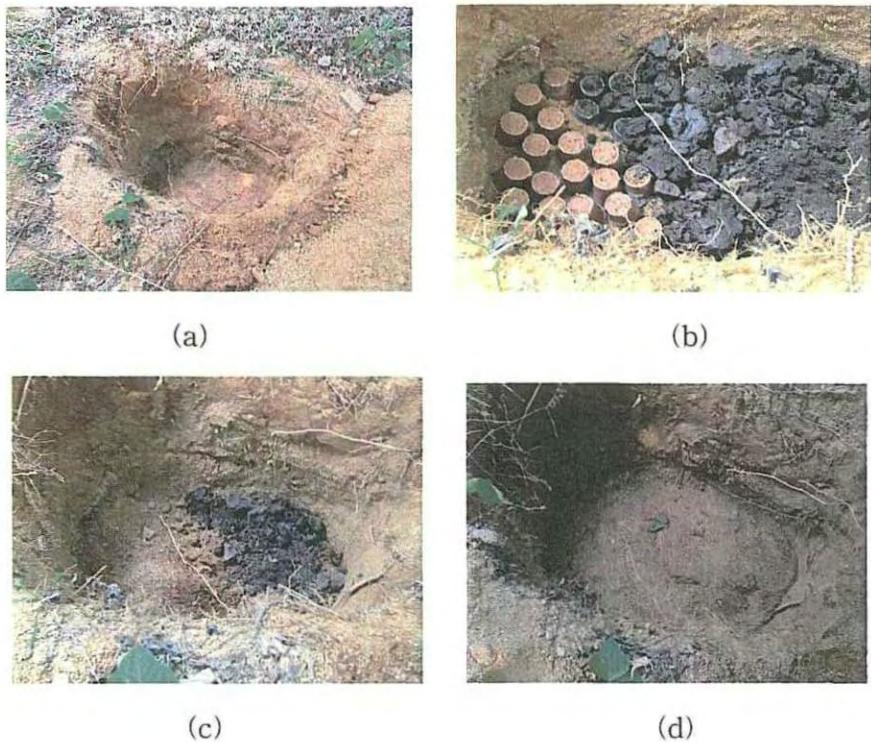
토양에서의 금속 부식의 경우 토양의 비저항<sup>60)</sup>에 따른 전위차에 의하여 발생하기 때문에 인접한 철제시편의 영향을 받을 수 있다. 이러한 철제시편 상호간의 영향을 배제하기 위하여 그림 20과 같이 제작된 토양시료는 지름5cm × 높이 5.5cm의 크기의 상하가 개방된 70ml 크기의 용기에 담은 후 철제시편을 투입하여 야외토양에 직접 매장하여 철제시편 상호간의 전위간섭을 최소화 하였다.



<그림20> 토양시료 보관용기

---

60) 우동유, 「탄소강관의 최소방식 전류밀도에 미치는 토양의 비저항과 pH의 영향」, 흥익대학 교태크노경영대학원, 석사학위논문, 2002, p.8.



<그림21> 시료용기 매장

우리나라의 땅속 평균 온도는 <표4>에서 보는바와 같이 토양 표면의 온도와 땅속의 온도는 많은 차이를 나타낸다. 이러한 온도 차이는 부식반응속도에 영향을 미치기 때문에<sup>61)</sup> 땅속과 근접한 환경을 위하여 1m 깊이<sup>62)</sup>의 본 대학교 외국어학관 북쪽 야외에 <그림21>과 같이 직접 매장하였다.

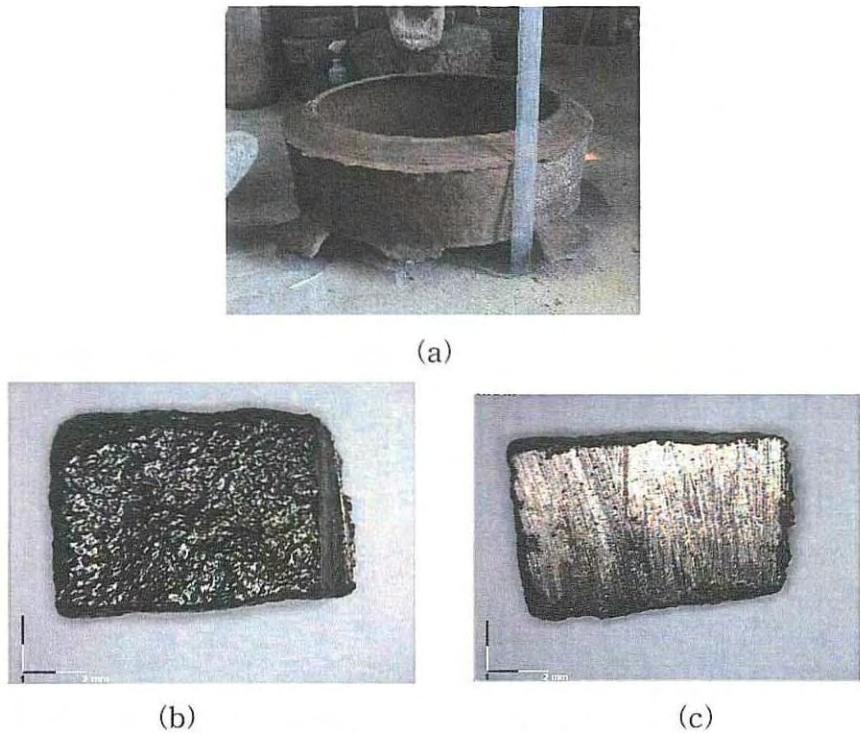
61) 김면섭, 「금속재료의 부식과 수명예측」, 『한국부식학회지』, 제17권 제3호, 한국부식학회, 1988, p.184.

62) 김광근, 『각종 건축구조물에 의한 부식방식 데이터북』, 신기술, 2004, p.50.

토양중에서 강말뚝의 부식속도 측정을 위한 시험에서 부식이 가장 활발하게 일어나는 깊이는 약 50cm에서 3m 사이이다.

## 2) 의사시편

발굴현장에서 출토된 유물은 학술적 자료조사를 위한 보존이 우선시 되어 조사에 의한 손상이 가해지지 않아야 함으로 실제 유물내부 상태의 조사에 한계를 가진다. 이러한 한계를 극복하기 위하여 실험에 사용한 시료는 현대의 방식기술로 만들어진 일반 철제시편과 달리 200년 전에 고대 철제기술로 만들어져 고대 철기유물과 유사한 무쇠 솔<sup>63)64)</sup>을 가로 세로의 크기가 평균 9.2mm×7.5mm 절단하였으며, 질량은 평균 1.1g으로 5개 환경별로 10개의 시편으로 총 50개를 제작하였다.



<그림9> 시편의 원재료

<그림9>의 그림(a)<sup>65)</sup>에서와 같이 야외에 보관된 무쇠 솔은 오랜 세월 대기

63) 최광진, 「금속유물의 제작기법 연구」, 『호서고고학』, Vol.6,6, 호서고고학회, 2002, p.590.

64) KS D 2007, 「무쇠솔」

65) 안병찬, 「탈염처리제 및 기술의 안정성 평가 방법」, 『복원기술 및 재료 안정성 평가용역 보고서』, 국립문화재연구소, 2007, p.80.

환경에 영향을 미치는 인자<sup>66)</sup>에 의해 자연적이 녹이 생성되었으며, 시편으로 절단 후 그림(b)와 (c)와 같이 생성된 녹을 실험의 정확성을 위하여 완전히 제거하여 사용하였다.

---

66) 장세기, 「대기부식시험에 의한 금속의 부식성 평가」, 『한국표면공학회지』, 제30권 제1호, 한국표면공학회, 1997, pp.71-75.

대기부식에 영향을 미치는 인자에는 화학적 인자(질소와 불활성 가스, 산소와 오존, 물, 이산화탄소, 이산화황, 황화수소, 염, 분진, 기타 가스 성분)와 물리적 인자(온도, 공기의 이동, 뇌우, 태양광)등이 있다.

<표6> 점토에 매장한 철제시편별 크기와 질량

시료번호	가로(mm)	세로(mm)	두께(mm)	질량(g)
A1	10.1	7	3.1	0.93
A2	9.6	8.35	2.8	0.97
A3	11.15	6.7	1.2	0.46
A4	10.15	7.85	2.7	1.15
A5	9.8	8.2	3.25	1.57
B1	10.55	8.8	3.45	1.65
B2	12.65	6.35	4	1.57
B3	12.75	5.55	2.45	0.84
B4	13.05	5.65	3.55	1.66
B5	11.8	7.5	2.15	1.07
C1	9.85	7.45	3.05	1
C2	10	8.45	3.1	1.59
C3	9.6	7.7	3.6	1.45
C4	12.75	6	3.8	1.49
C5	10.55	8.15	3.5	1.7
D1	10.1	7.5	2.2	0.82
D2	10.55	7.4	2.25	0.92
D3	12.9	6.8	3.95	1.77
D4	8.55	6.1	2.15	0.58
D5	10.9	12.2	2.2	1.03
E1	11.4	7.1	3.3	1.46
E2	10	7.3	1.2	0.42
E3	8.15	6.7	2	0.53
E4	8.35	6.4	2.15	0.67
E5	8	6.1	2.2	0.6

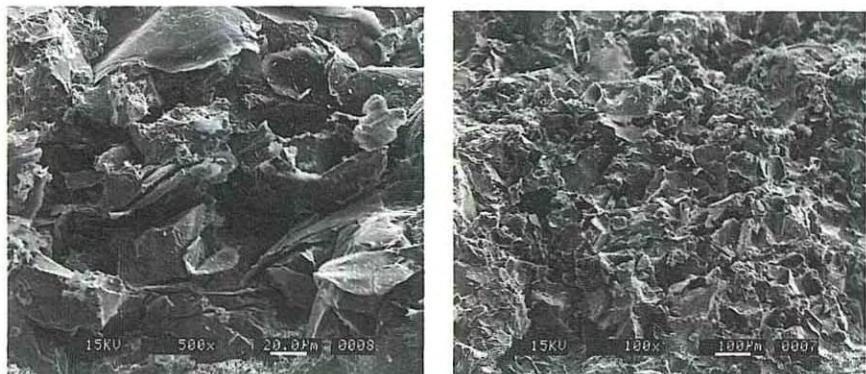
<표7> 사질토에 매장한 철제시편별 크기와 질량

시료번호	가로(mm)	세로(mm)	두께(mm)	질량(g)
A1	9.9	7.2	2.1	0.76
A2	9.9	7.9	1.8	0.81
A3	12.35	6.5	2.1	0.71
A4	10.35	6.3	2.1	0.79
A5	9.1	8.35	1.95	0.56
B1	9.7	8.7	2.25	1.00
B2	9.15	5.6	1.95	1.58
B3	9.90	9.30	3.45	1.71
B4	9.4	6.7	1.1	0.71
B5	8.5	7.1	3.4	1.12
C1	10.7	6.3	3.35	1.29
C2	9.3	7.45	2.2	0.82
C3	9.65	6.8	2.8	0.51
C4	11.56	6.3	2.85	1.08
C5	8.95	6.5	2.5	0.36
D1	16.75	4.9	3.55	1.52
D2	8.85	7.8	2.2	0.81
D3	12.10	7.05	1.75	0.77
D4	13.9	6.45	2.3	1.07
D5	10.5	6.5	3.1	1.07
E1	10.1	7.25	2.2	0.89
E2	12.45	6.7	2.6	1.10
E3	12.4	6.25	3.15	1.31
E4	9.1	8.2	2.15	0.84
E5	6.7	5.75	3.0	0.35

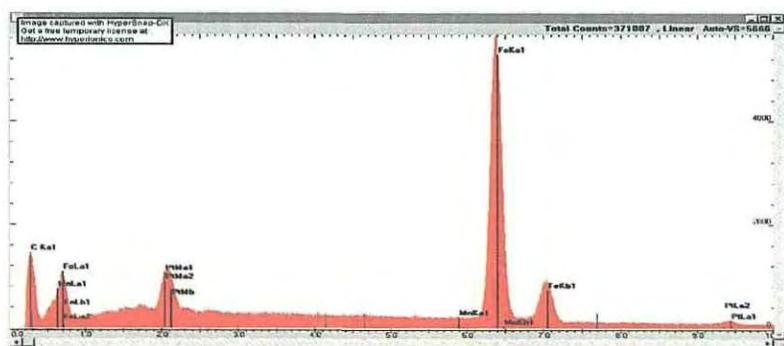
실험에 필요한 철제시편의 크기와 질량을 <표5>, <표6>과 같이 기록하고 <그림10>, <그림11>, <그림12>과 같이 촬영하였다.

철제시편의 성분은 <표7>과 같이 구성되어 있으며 <그림12>와 같이 흑연(graphite)의 존재와 앞의 <그림2>의 철-탄소 평행도에 의거하여 2.1wt% 이상의 탄소를 함유하는 회주철임을 나타내고 있다<sup>67)</sup>.

이러한 주조철제는 형틀에 의한 가공은 쉬우나 충격에 잘 깨지는 특성을 가진다<sup>68)</sup>.

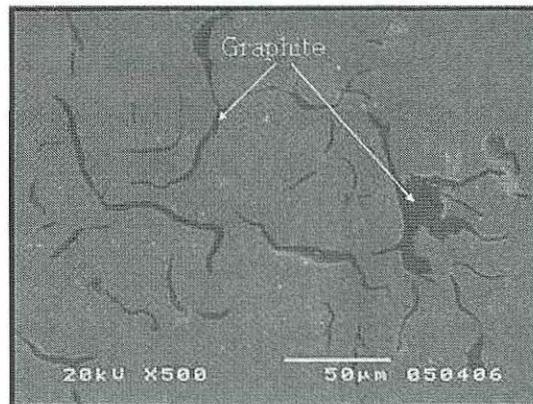


<그림10> 철제시편 절단 SEM 촬영사진<sup>69)</sup>



<그림11> 철제시편 절단면에 대한 EDX 분석<sup>70)</sup>

- 
- 67) 최광진, 「철기 및 청동기 유물제작에 관한 고고금속학적 연구」, 홍익대학교대학원 박사학위논문, 2003, p.7.  
주철을 용탕에서 서서히 냉각시키면 회주철 조직을 갖게 되며, 유물에서 발견되는 것은 주로 회주철과 백주철 또는 이들이 혼합된 반주철인 경우가 대부분이다.
- 68) 문환석, 「주조철제 유물 보존처리-경복궁 드므 보존처리를 중심으로」, 『보존과학연구』, 제19집, 국립문화재연구소, 1998, p.194.
- 69) 이재봉, 「탈염처리제 및 기술의 안정성 평가 방법」, 『복원기술 및 재료 안정성 평가 중간보고자료』, 국립문화재연구소, 2006, p.9.
- 70) 주)70 앞의 책, p.9.



<그림12> 철제시편 표면 사진<sup>71)</sup>

<표8> 철제시편의 조성<sup>72)</sup>

(wt %)

Fe	C	Si	Mn	P	Cu	S
Bal.	3.54	0.22	0.08	0.368	0.49	0.039

71) 주)70 앞의 책, p.9.

72) 주)70 앞의 책, p.9.

### 3) 토양과 부식물의 측정 방법

6개월 간 토양에 매장되었던 철제시편을 각 환경별로 염의 농도와 양에 대하여 얻어진 정보를 토대로 실험을 진행하였다.

매장문화재에서 출토되는 유물은 첫째로 사전조사의 단계를 거치게 된다. 사전조사에서는 출토유물의 분석적 연구와 매장환경 조사가 대단히 중요하다<sup>73)</sup>.

본 연구에서의 출토유물의 분석은 이미 시편을 토양에 매장하기 전에 조사가 이루어졌으므로 부식의 정도 및 각 층위별 염의 농도 정도를 측정하였다.

#### (1) 질량비교 측정 방법

부식의 정도는 부식층에 대한 관찰과 부식전후의 질량변화를 비교하였다. 부식층에 대한 관찰은 철제시편을 마운팅(mounting)<sup>74)</sup> 후 단면을 절단하고 현미경으로 관찰하여 geothite 층과 magnetite 층에 존재를 파악하였다.

먼저 부식된 철제시편에 대하여 시료를 토양에 매장하기 전의 질량에 비교하기 위하여 시편을 출토 후 토양과 토양에 포함된 부식층을 제거하고 열풍식건조기를 이용하여 건조한 후<sup>75)</sup> 질량을 측정하였다.

#### (2) 철제시편의 시료채취 및 측정 방법

질량을 측정 후 각 시료별 추출한 토양층과 부식층(geothite, magnetite) 포함된  $\text{Cl}^-$  을 측정하여 환경별로 비교하였다.

유물속에 포함된 염의 농도를 측정하기 위해서는 화학용액에 의한 방법인 Alkaline washing ( $\text{NaOH}$ ), Alkaline sodium sulphite ( $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{SO}_3$ ), Sodium sesquicarbonate ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ )에 의한 방법 등으로 용출된 염을 측정하는 기존의 많은 연구에서 활용되었다.<sup>76)</sup> 이러한 염 용출 방법에 대

73) 澤田正昭, 『문화재보존과학개설』, 서경문화사, 2000, p.139.

74) 김정근 외, 『금속현미경조직학』, 도서출판골드, 1999, p.153.

75) 주)44 앞의 책, p.143.

유물을 건조할 때는 일반적으로 100~105°C로 건조하나 유물표면에 유가물질이 부착되어 있으면 70~80°C로 낮추어 건조시킨다.

76) 강대일, 문환숙, 김병근, 「철제유물탈염처리의 영향인자와 비교연구」, 『보존과학연구』,

하여 설문조사<sup>77)</sup>와 실험결과<sup>78)</sup>에 따라 Sodium sesquicarbonate ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$ )에 의한 방법이 가장 많이 사용되는 것으로 알려진다.

이러한 화학용액을 이용한 염의 측정방법은 철제시편에 포함된 염 농도 뿐만 아니라 부식층의 염 농도를 함께 나타내게 됨으로 부식층, 금속시료 각각의 염의 농도를 파악하는 방법이 아닌 것으로 판단된다. 토양층과 부식층, 그리고 철제시편을 서로 구별하기 위하여 XRD분석을 실행하고 Ion Chromatography를 활용 하여 염의 농도를 측정<sup>79)</sup> 상호 비교할 값을 얻을 수 있다.

매장문화재를 출토하면 유물이 놓여있는 환경에 대하여 사전조사가 필요하다. 이러한 조사의 방법은 출토현장에서 유물에 접촉되어 있는 토양을 분석하는 것이 가장 정확한 측정값을 얻을 수 있을 것이다.

토양에 염을 인위적으로 첨가하여 토양시료를 제작하였으나 염이 모든 토양에 골고루 일정량으로 분포한다고 보기 어렵기 때문에 땅속에 매장된 시료를 출토한 후 솔질(brushing)을 <그림22>와 같은 토양추출영역에서 <그림23>과 같이 분리한 토양이 가장 부식의 영향을 끼친 토양으로 간주하여 측정하였다.

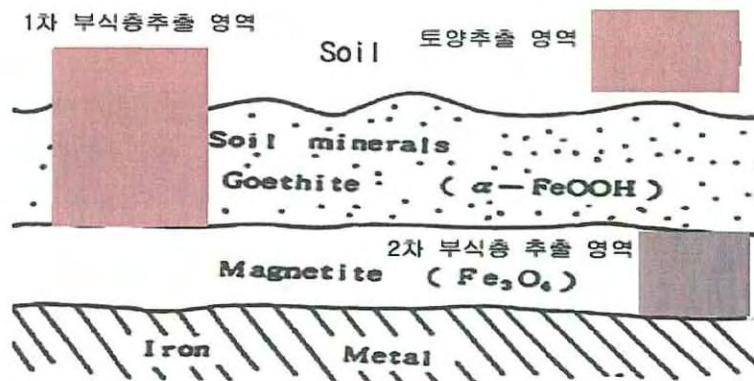
---

12집, 국립문화재연구소, 1991, p.1.

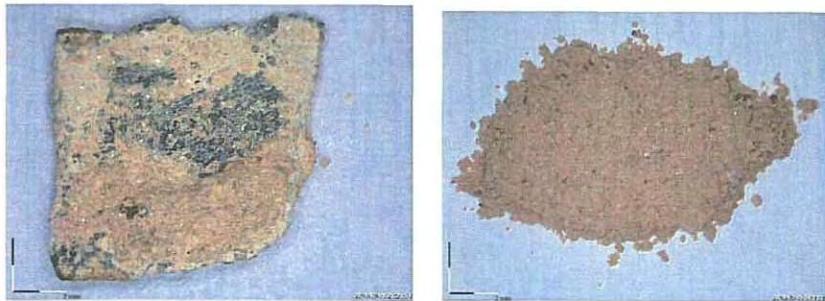
77) 안병찬, 유경숙, 정미경, 「설문조사를통해본철기문화재보존처리현황」, 『제24회 학술발표논문집』, 한국문화재보존과학회, 2006, p122.

78) 안병찬, 「철기문화재의 탈염처리와 그 안정성 평가 실험 연구 약보」, 『2006년도 복원기술및 재료안정성평가 연구발표회』, 경주대학교 문화재연구소, 2006, p.11.  
탈염처리방법별  $\text{Cl}^-$  이온의 용출량은 상온처리에서는 대체로 중류수법이,  $60^\circ\text{C}$  가온처리에서는 Sodium sesquicarbonate 법이 많았다.

79) KS M ISO 10304-2, 「액체 크로마토그래피에 의한 용존 음이온 측정 방법－제4부 : 오염이 덜 된 물에 존재하는 염소산염, 염화물 및 아염소산염의 측정」



<그림22> 각 층별 시료 추출 영역

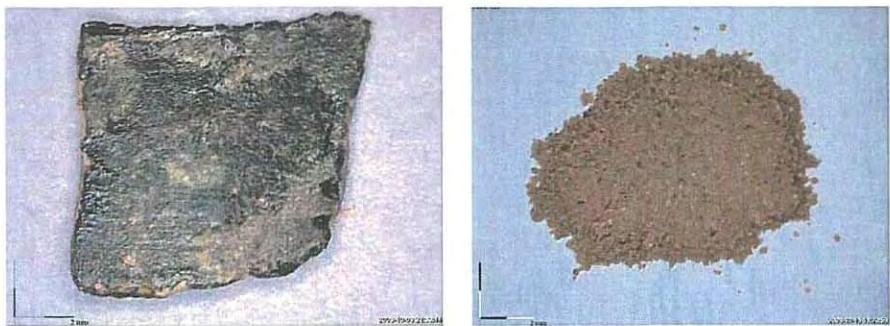


<그림23> 토양이 제거된 철제시편과 추출한 토양

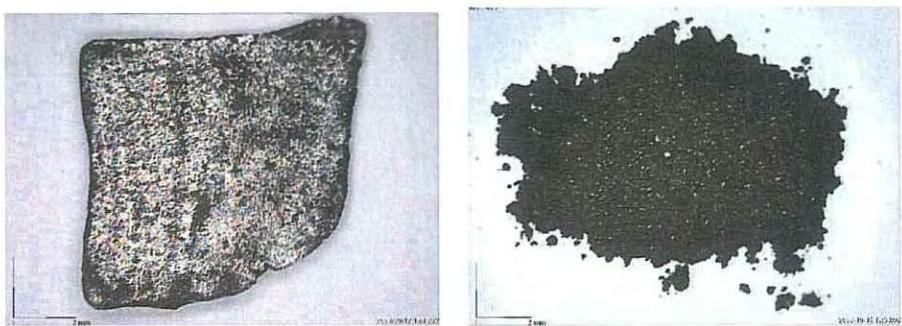
1차 토양을 제거 후 녹과 흙이 혼합물로 단단하게 고착되어 있어 기계적인 녹 제거<sup>80)</sup> 방법을 이용하여 시료를 추출하였다.

모래와 점토등과 같은 Soil Mineral 등으로 혼합되어 꼭 제거하여야 할 층으로 최 외각층인 geothite층은 토양층과의 구별이 완벽하지 않으므로 일부 토양층과 함께 <그림22>와 같이 추출하였으며, 그 아래 존재하는 magnetite의 층은 적갈색과 흑색의 색변화로 아래의 <그림24~25>과 같이 상호 구분이 가능하여 확대경과 소도구(핸드드릴)를 이용한 방법으로 부식층의 시료를 추출하였다.

80) KS D ISO 8407, 「금속 및 합금의 부식-부식 시험편에서의 부식 생성물 제거」



<그림24> 1차부식물이 제거된 철제시편과 추출한 1차부식물과 토양



<그림25> 2차부식물이 제거된 철제시편과 추출한 2차부식물

## IV. 결과와 해석

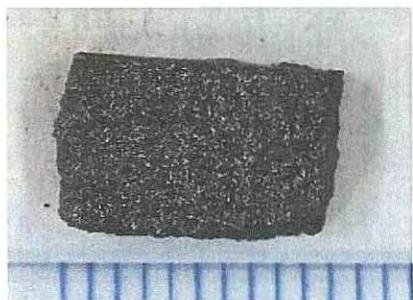
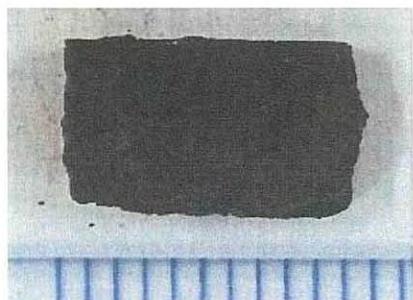
### 1. 철제시편의 부식상태

#### 1) 부식 생성물

##### (1) 철제시편 표면 관찰

각 환경별로 24주가 경과한 후 토양에서 출토하여 토양을 제거한 후 매장 전 철제시편의 표면과 출토 후 표면을 상호 비교하였다.

부식이 진행되는 것이 관찰된 부분은 실체현미경으로 확대 촬영하였다.



(a) 토양 매장 전 철제시편



(b) 토양 출토 후 철제시편



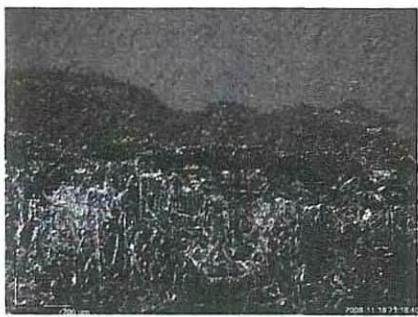
(c) 표면에 노출된 부식층

<그림26> 매장 전 후 표면 촬영

매장된 토양에서 철제시편을 출토하여 관찰한 결과 철제시편의 표면은 그림 (b)에서와 같이 토양과 부식물이 혼재하여 관찰된다. 이러한 관계로 토양과 부식물을 정확하게 구분하여 추출이 불가능한 원인이 되기도 한다. 일부 철제시편에서는 그림(c)에서와 같이 부식물이 표면에 완전히 노출되기도 하여 관찰이 용이한 경우도 있다.

## (2) 철제시편의 단면 관찰

출토된 철제시편에 대하여 부식 정도를 파악하기 위하여 실체현미경으로 단면을 촬영 하였다.



(a) 철제 시편의 표면

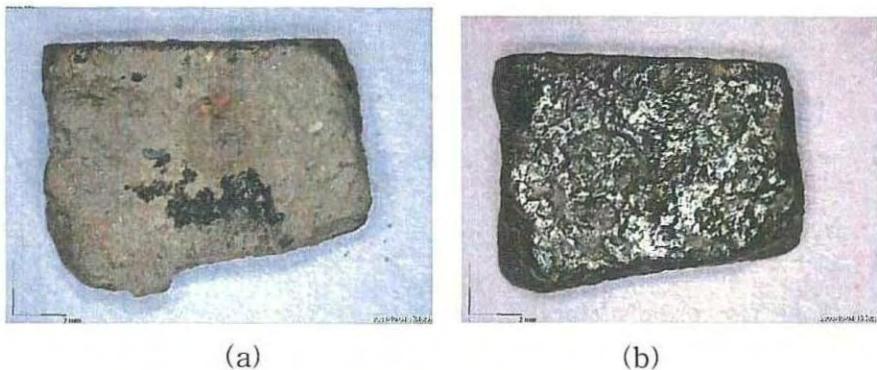
(b) 철제 시편의 절단면

<그림27> 철제 단면 현미경 촬영 사진

단면을 관찰한 결과 철제시편의 표면과 절단면의 부식물의 두께가 다르게 나타난다. 이것은 주조물의 제조 공정에서 거푸집에서 주형물이 외부에 노출될 때 산소와 결합하여 이것이 추후에 부식을 금속내부보다 더 촉진 시킨다는 것을 알 수 있다.

## 2) 철제시편의 질량변화

각 환경별로 출토된 철제시편의 질량변화를 관찰하기 위하여 아래 <그림28>처럼 토양층을 제거하여 질량을 측정하였다.



<그림28> 출토 철제시편의 토양제거 전 후 비교사진

일반 대기 중의 부식실험에서는 부식정도를 측정하기 위하여 철제시편의 질량변화를 참고하기도 한다. 하지만 토양에서의 부식실험에서는 철제시편의 질량변화 측정을 위하여 표면에 고착되어 있는 토양만 제거하여야 하나 현실적으로 아래의 <그림29>과 같이 토양과 부식층이 함께 고착되어 구분이 불가능하여 함께 제거한 후 질량을 측정하였다.

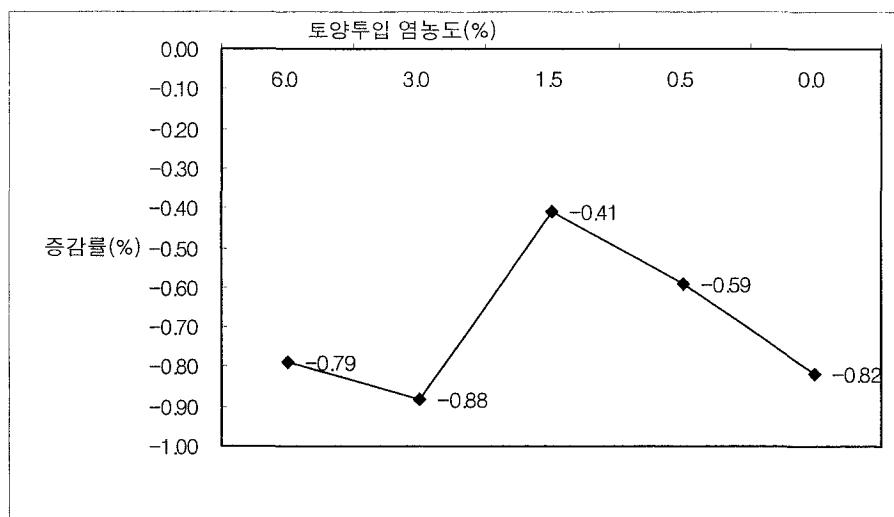


<그림29> 철제시편 표면에 부착된 부식물

## (1) 점토환경에서 질량변화

<표9> 점토에서의 토양투입 염 농도별 철제시편 평균질량변화

토양투입 염 농도(%)	0 week(g)	24 week(g)	증감(g)	증감률(%)
6.0	1.016	1.008	-0.008	-0.79
3.0	1.358	1.346	-0.012	-0.88
1.5	1.446	1.44	-0.006	-0.41
0.5	1.024	1.018	-0.006	-0.59
0.0	0.736	0.73	-0.006	-0.82

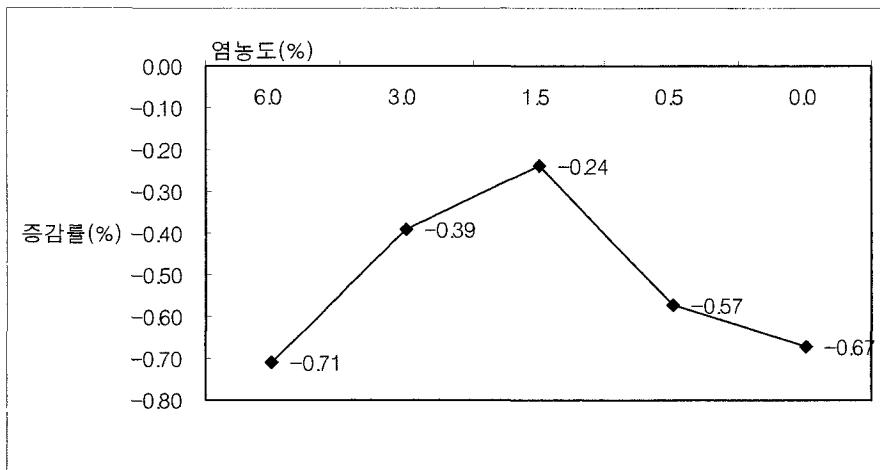


<그림30> 점토 토양에서의 철제시편별 질량증감률

## (2) 사질토 환경에서의 질량변화

<표10> 사질토에서의 토양투입 염 농도별 철제시편 평균질량변화

토양투입 염 농도(%)	0 week(g)	24 week(g)	증감(g)	증감률(%)
6.0	0.705	0.700	-0.005	-0.71
3.0	1.024	1.020	-0.004	-0.39
1.5	0.812	0.81	-0.002	-0.24
0.5	1.048	1.042	-0.006	-0.57
0.0	0.898	0.896	-0.002	-0.67



<그림31> 사질토 토양에서의 철제시편별 질량 증감률

토양과 함께 생성된 부식물제거한 후 측정한 질량의 변화는 아주 작은 값으로 감소하였다. 이것은 감소한 양에 비례하여 부식이 진행되었다고 볼 수 있으며, 각 환경별로 큰 차이 값은 나타나지 않았다.

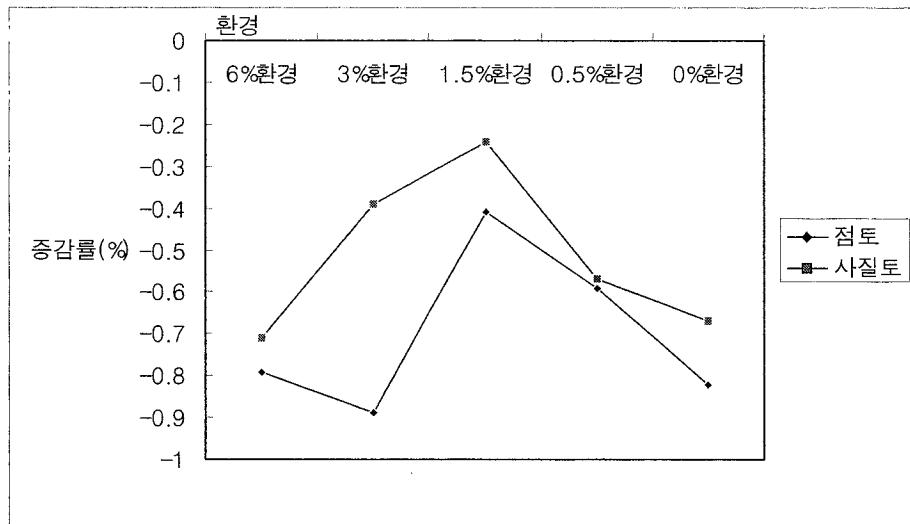
### (3) 환경별 질량변화율

환경에 따른 질량변화는 각 철제시편별로 질량의 차이로 인하여 아래와 <표 11>과 같이 각 시편의 질량의 증가율로 질량변화를 측정하였다.

$$\text{질량변화율} (\%) = \frac{(\text{최종질량} - \text{초기질량})}{\text{최종질량}} \times 100$$

<표11> 환경별 시편평균 질량변화율(%)

토양구분	6%염 투입환경	3%염 투입환경	1.5%염 투입환경	0.5%염 투입환경	0%염 투입환경
점 토	-0.79%	-0.89%	-0.41%	-0.59%	-0.82%
사질토	-0.71%	-0.39%	-0.24%	-0.57%	-0.67%



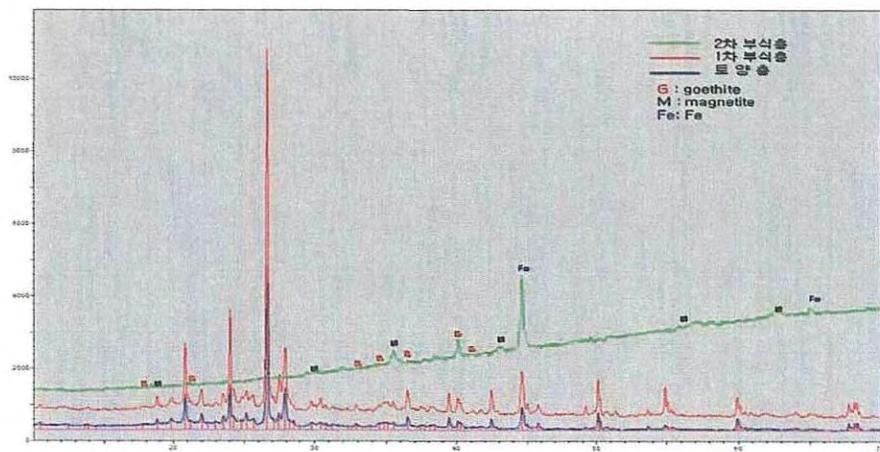
<그림32> 환경별 철제시편평균 질량변화율

점토와 사질토의 질량변화율의 상호 비교에서 점토에서의 질량감소가 사질토에 비하여 모든 환경에서 큰 것을 볼 수 있다. 이는 질량감소가 곧 부식물의 생성을 의미하며 점토에서 부식물이 사질토에 비하여 근소하지만 부식이 상대적으로 많이 진행 되었다고 할 수 있다.

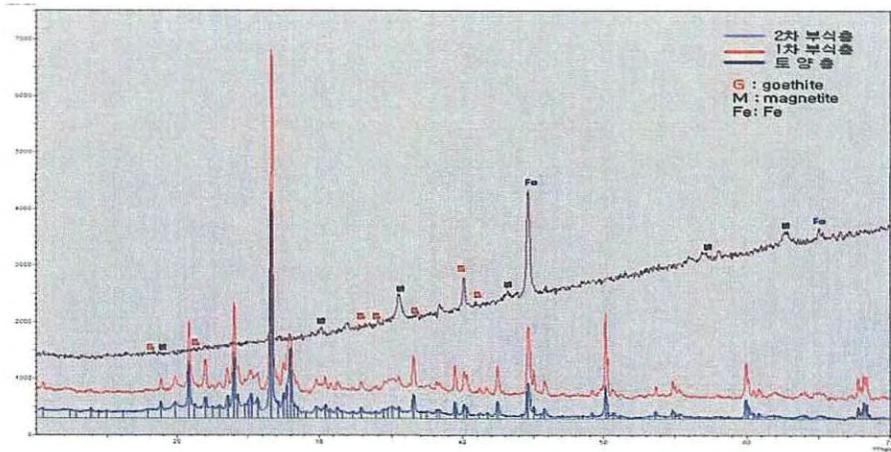
## 2. 철제시편 부식물의 분석결과와 해석

### 1) XRD 분석 결과와 해석

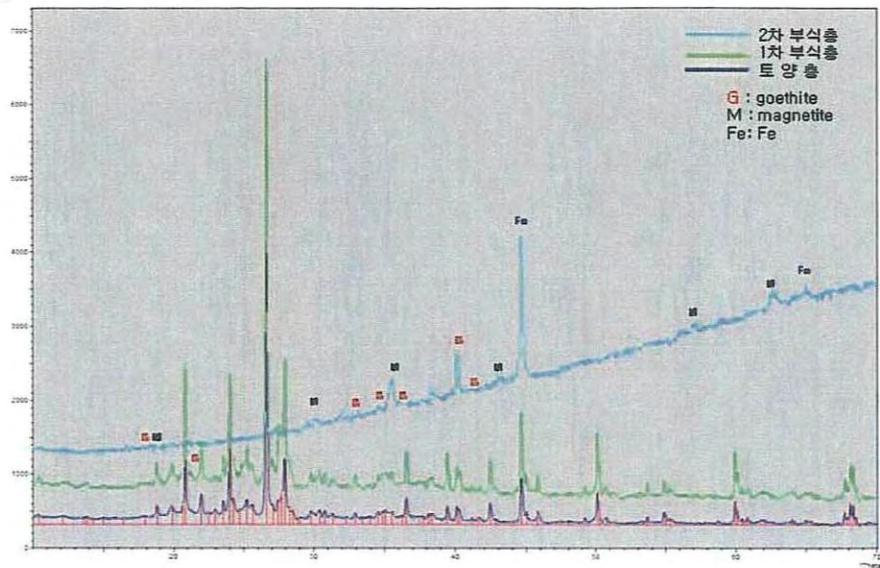
#### (1) 점토 환경에서의 XRD 분석결과와 해석



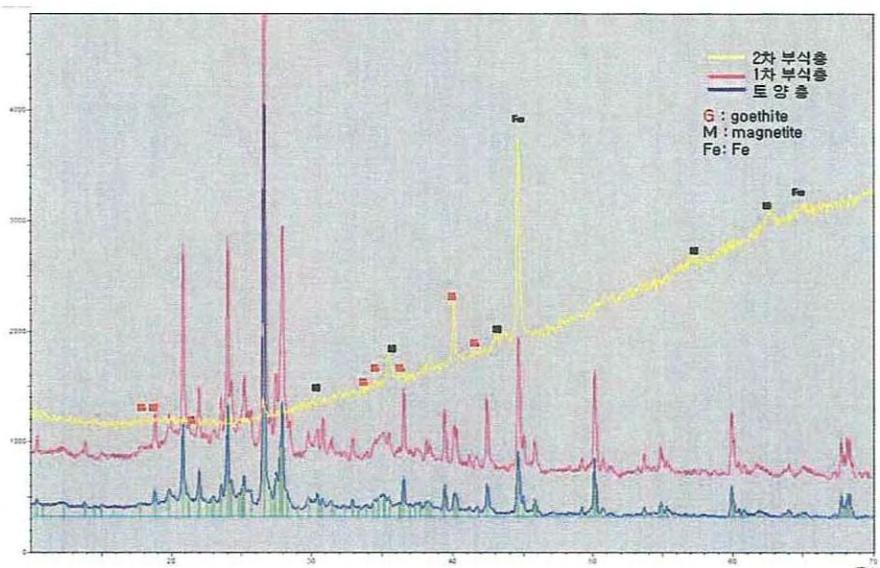
<그림33> 6% 염 투입 점토 토양에서의 XRD분석



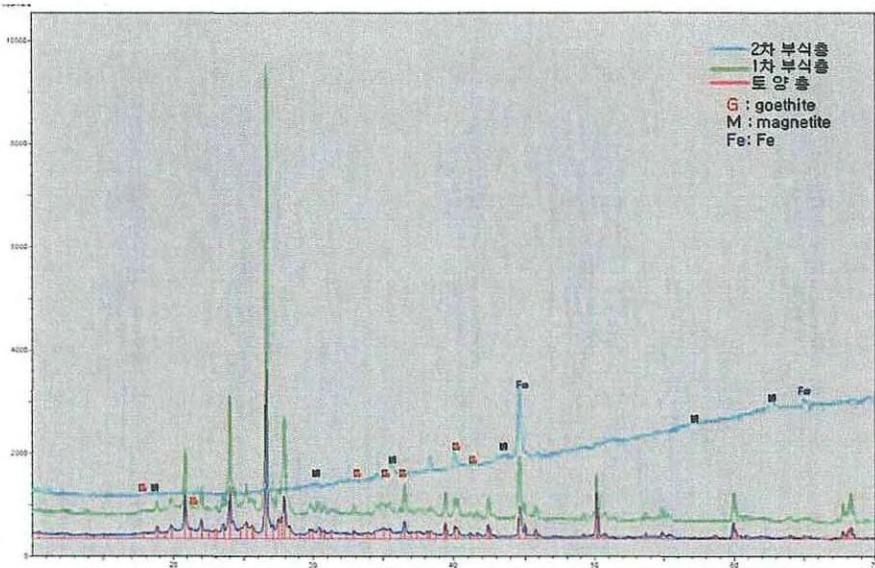
<그림34> 3% 염 투입 점토 토양에서의 XRD분석



<그림35> 1.5% 염 투입 점토 토양에서의 XRD분석



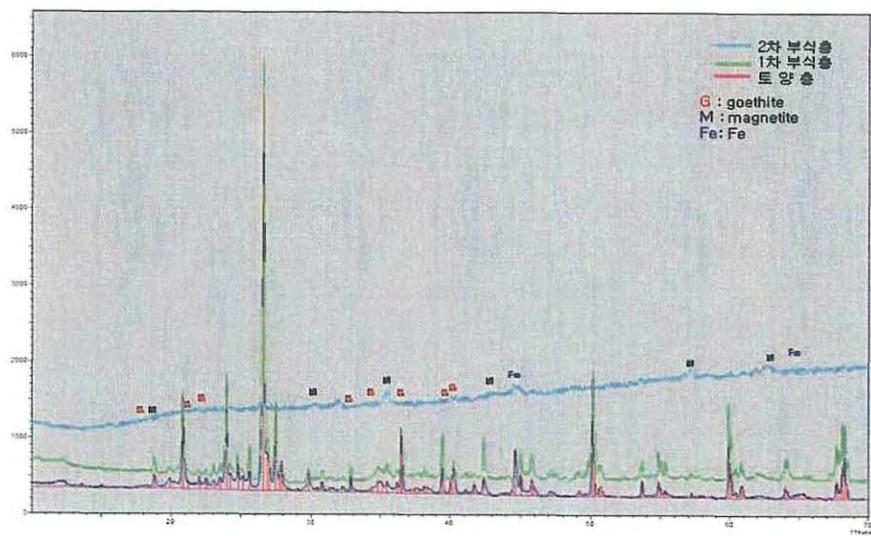
<그림36> 0.5% 염 투입 점토 토양에서의 XRD분석



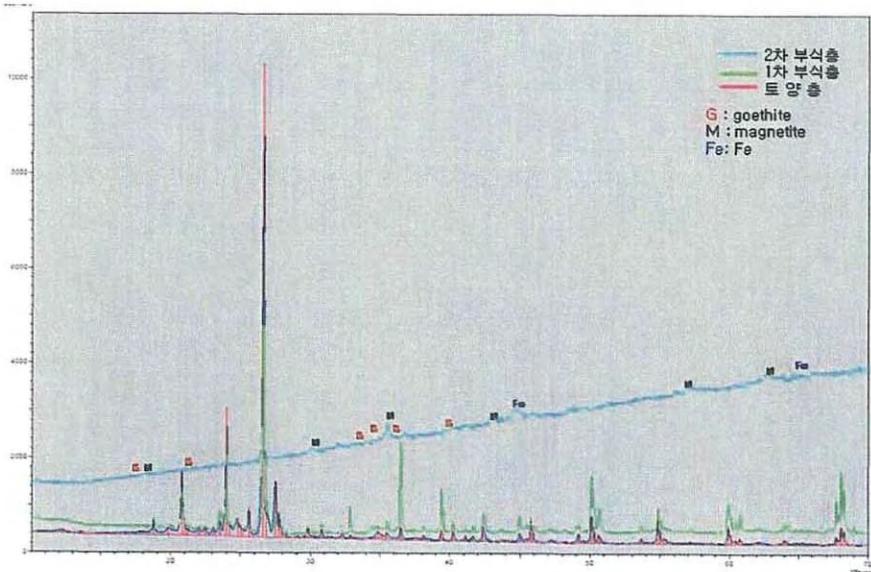
<그림37> 0% 염 투입 점토 토양에서의 XRD분석

점토 토양에서의 XRD 분석결과 순수 토양층에서는 Fe 계열의 부식 성분이 관찰되니 않았으며, 1차 부식층의 경우에는 goethite 성분이 검출되었으며 소량의 magnetite 성분이 검출 되었고, 2차 부식층의 경우에는 magnetite 성분과 함께 수량의 goethite 성분이 검출되었으며, 부식물 추출 시 함께 추출된 Fe 성분이 검출되었다는 것을 보여준다.

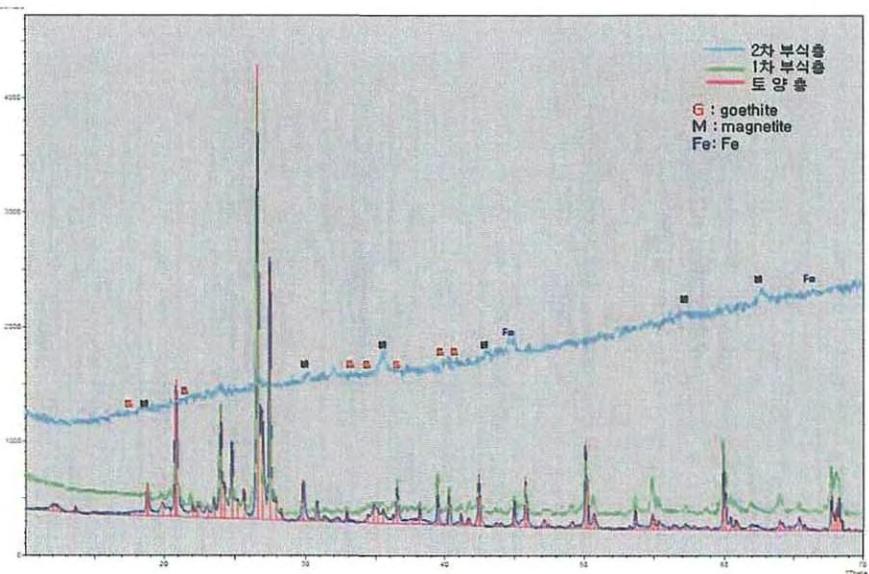
## (2) 사질토 환경에서의 XRD 분석 결과와 해석



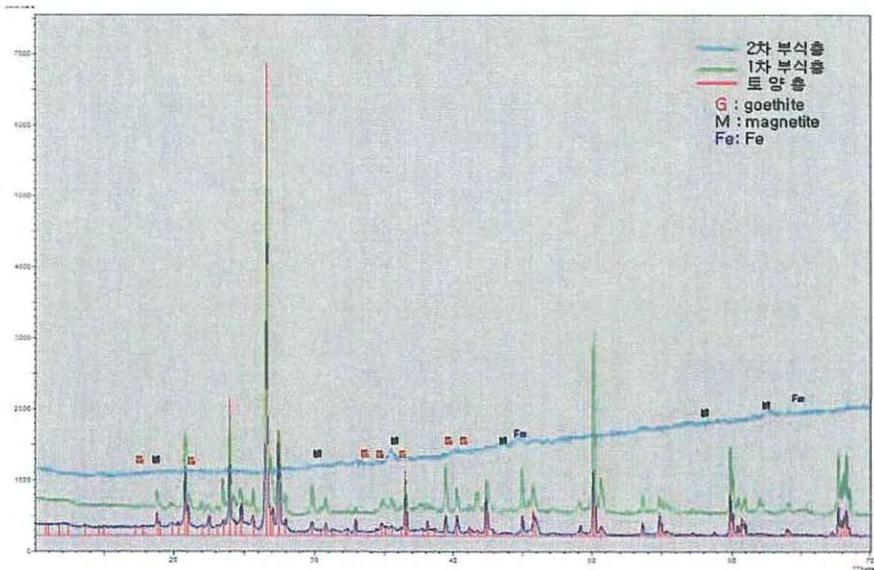
<그림38> 6% 염 투입 사질토 토양에서의 XRD분석



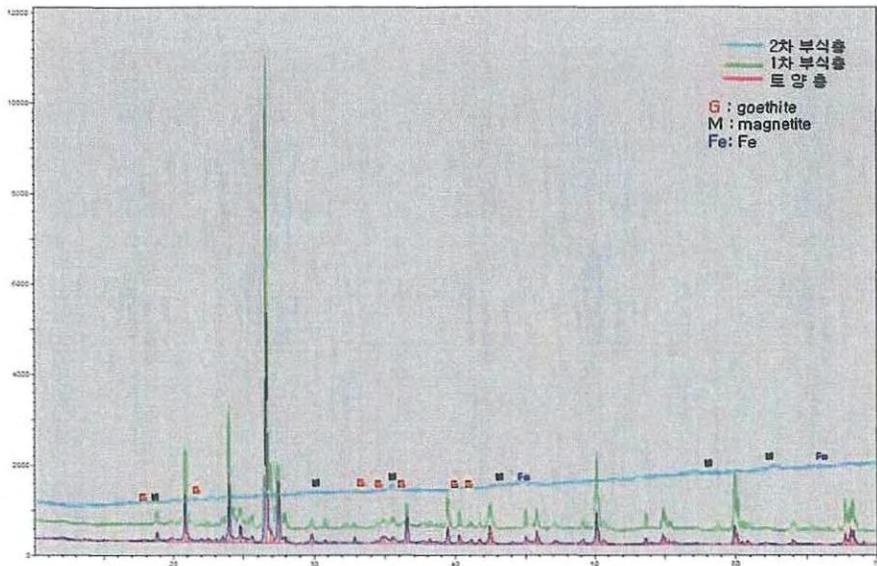
<그림39> 3% 염 투입 사질토 토양에서의 XRD분석



<그림40> 1.5% 염 투입 사질토 토양에서의 XRD분석



<그림41> 0.5% 염 투입 사질토 토양에서의 XRD분석



<그림42> 0% 염 투입 사질토 토양에서의 XRD분석

사질토 토양에서의 XRD 분석결과 점토질의 부식성분 검출보다 상대적으로 적은 것 을 알 수 있다.

이 사실은 사질토 내의 부식생성물이 많이 생성되지 않은 것을 의미하며 점토질보다 점진적으로 진행된다고 가정할 수 있다.

점토와 사질토 모두 토양층과 부식층에서 부식시킨 철제시편에 대한 XRD 분석결과 순수한 토양층은 Fe 계열의 성분이 전혀 검출되지 않았다. 부식층과 토양층이 혼합된 시료에서는 goethite 성분이 검출되었으며, 소량의 magnetite 가 검출되었다.

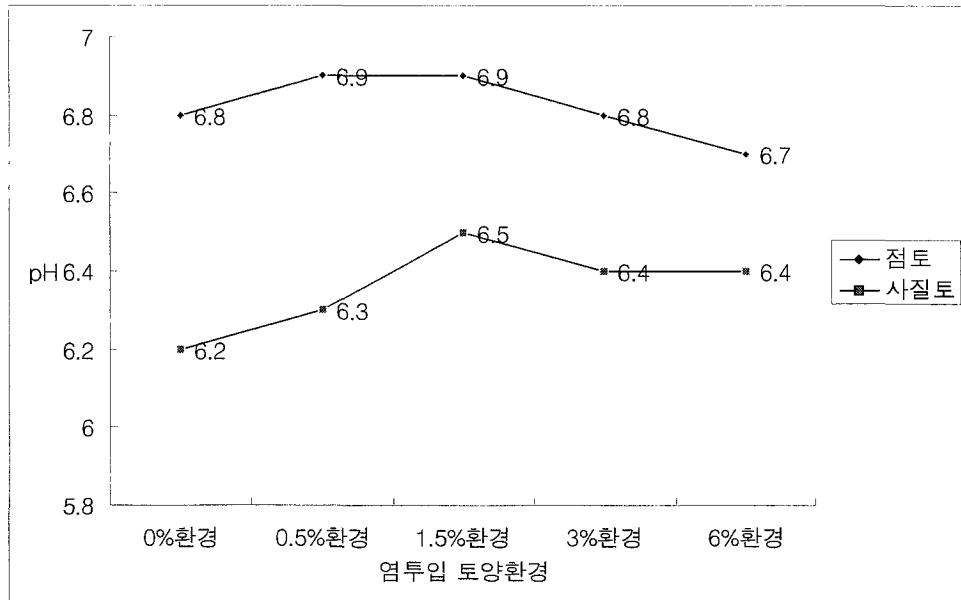
철제시료와 접한 부식층에서는 magnetite와 Fe가 검출되었으며, 소량의 goethite 도 검출되었다.

이는 <그림22>에서처럼 부식물 제거 시 확대경으로 보이는 색의 차이에 의한 부식물의 종류(goethite, magnetite) 구분이 가능함을 보여주며, 이러한 결과에 의거하여 본 실험에서 부식물 추출에서 부식영역별 크게 차이를 나타내지 않았음을 보여준다.

## 2) pH 측정 결과와 해석

<표12> 토양환경별 pH 측정 결과

토양구분	0%환경	0.5%환경	1.5%환경	3%환경	6%환경
점토	6.8	6.9	6.9	6.8	6.7
사질토	6.2	6.3	6.5	6.4	6.4



<그림43> 토양환경별 pH 비교표

부식을 위하여 토양에 주입한 염에 대하여 점토와 사질토 모두 염 농도와 관계없이 pH는 오차범위 0.2~0.3 내에서 거의 변함이 없다는 것을 보여 준다. 이러한 pH는 부식 작용에 영향을 미치지 않는 범위의 수치이므로 철제시편에 부식 영향을 주지 않았다고 볼 수 있다.

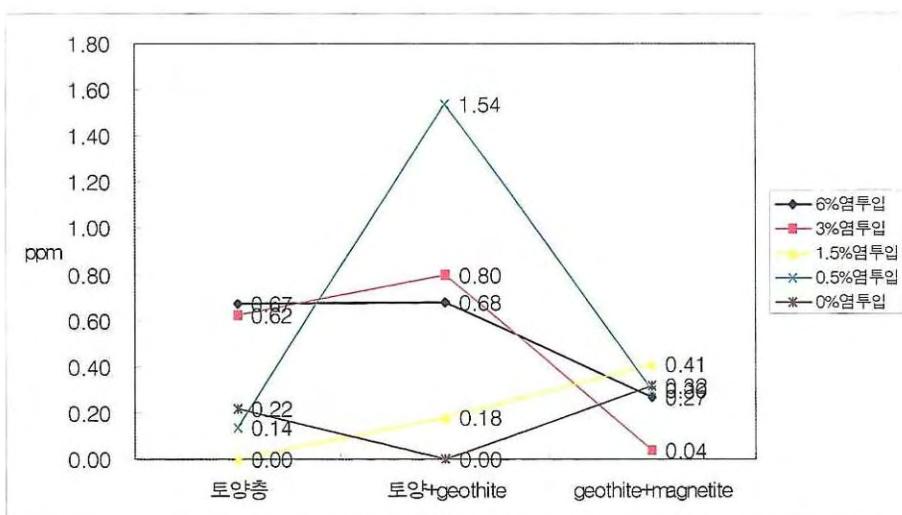
### 3) $\text{Cl}^-$ 농도측정 결과와 해석

#### (1) 토양환경별 $\text{Cl}^-$ 농도 측정

##### ① 점토 환경에서의 염 농도 측정 결과

<표13> 점토환경에서의 시료별 염 농도(ppm)

토양투입 염 농도(%)	토양총	토양+geothite	geothite+magnetite
6%염투입	0.67	0.68	0.27
3%염투입	0.62	0.80	0.04
1.5%염투입	0.00	0.18	0.41
0.5%염투입	0.14	1.54	0.30
0%염투입	0.22	0.00	0.32

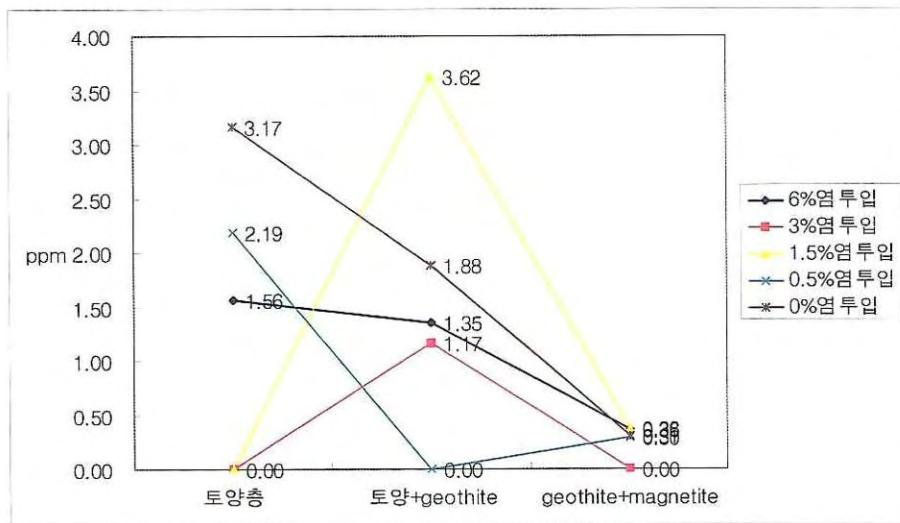


<그림44> 점토환경에서의 철제시편별 염 농도 비교표

## ② 사질토 환경에서의 염 농도 측정 결과

<표14> 사질토 환경에서의 철제시편별 염 농도(ppm)

토양투입 염 농도(%)	토양총	토양+geothite	geothite+magnetite
6%염투입	1.56	1.35	0.36
3%염투입	0.00	1.17	0.00
1.5%염투입	0.00	3.62	0.38
0.5%염투입	2.19	0.00	0.30
0%염투입	3.17	1.88	0.31

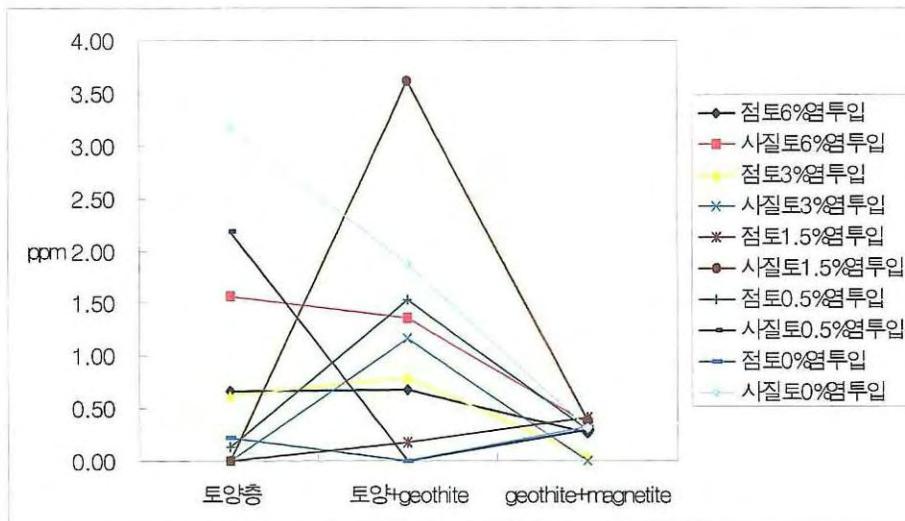


<그림45> 사질토 환경에서의 철제시편별 염 농도 비교표

## (2) 토양환경별 Cl<sup>-</sup> 농도 비교 결과

<표15> 염 투입 환경별 염 추출 농도

토양투입 염 농도(%)	토양총	토양+geothite	geothite+magnetite
점토6%염투입	0.67	0.68	0.27
사질토6%염투입	1.56	1.36	0.36
점토3%염투입	0.62	0.80	0.04
사질토3%염투입	0.00	1.17	0.00
점토1.5%염투입	0.00	0.18	0.41
사질토1.5%염투입	0.00	3.62	0.38
점토0.5%염투입	0.14	1.54	0.30
사질토0.5%염투입	2.19	0.00	0.30
점토0%염투입	0.22	0.00	0.32
사질토0%염투입	3.17	1.88	0.31



<그림46> 염 투입 환경별 염 농도 비교표

토양 및 부식층의 Cl 이온 분석 결과 토양에서는 사질토 토양에서 Cl 이온이 점토에 비하여 상대적으로 많이 검출되었다. 이는 점토질에 비하여 사질토의 공극률이 적기 때문에 염을 포함한 수분이 균일하게 토양속으로 흡수되었다고 볼 수 있다. 그 결과로 magnetite에서 보다 토양과 geothite에서의 Cl 이온 검출되었다.

토양의 종류 및 성질에 따라 조금의 차이는 있지만 동일 토양 내에서 환경별로 어떠한 공통점을 찾을 수 없는 것으로 보인다.

이는 동일 토양 내에서 환경을 관찰한다고 하더라도 그 환경에 그 토양의 전체를 의미하는 것은 아니며 항상 어느 위치에서 관찰하더라도 그 결과는 항상 다르다는 것을 의미하기도 한다.

## V. 결론

본 연구를 통해서 토양의 종류와 토양의 환경, Cl 이온 등이 철제유물의 부식에 미치는 영향을 파악해 보았다.

Cl 이온의 농도변화에 따른 부식의 정도를 확인하고 유물의 출토 후 재부식의 방지를 위한 Cl 이온의 잔존여부 확인을 위하여 실험을 통하여 다음과 같은 결과를 도출하였다.

1. 출토한 철제매장문화재의 부식은 토양의 환경에 의하여 부식의 정도가 다르게 나타났다. 점토와 사질토의 2가지 토양에서 질량변화율의 상호 비교에서 점토에서의 질량감소가 사질토에 비하여 모든 환경에서 큰 것을 볼 수 있다. 이는 질량감소가 곧 부식물의 생성을 의미하며 점토에서 부식물이 사질토에 비하여 근소하지만 부식이 상대적으로 많이 진행 되었다고 할 수 있다. 부식의 정도 측정은 토양과 geothite 층을 함께 제거하여 질량 손실이 많은 환경이 부식이 많이 진행된다고 사료된다.
2. 출토되는 매장문화재에 대한 부식물 관찰은 현미경을 통하여 철제시편 단면에 대하여 관찰한 결과 토양층과 2개의 부식층이 관찰 되었으며, 각 층별로 시료를 채취하여 XRD 분석을 실시하였다. 분석결과 토양층에서는 Fe 계열의 부식층이 관찰되지 않았으며, 토양층과 혼합된 부식층은 FeOOH 계열의 geothite로 분석이 되었으며, 그 하부층은 FeO 계열의 magnetite로 분석되었다.
3. 분석된 자료를 토대로 각 층별로 다른 요소로 구성됨을 확인한 후 각각의 시료를 IC를 통하여 염 이온의 농도를 분석하였다.  
분석한 결과 토양층과 geothite로 구성된 층의 염 농도는 아주 불규칙하게 검출되었으며 이러한 현상은 토양 내에서 염 이온이 아주 균질하게 분포하지 않는다는 것을 보여준다. FeO 계열인 magnetite 층의 염 이온은 geothite로 구성된 층의 염 이온 농도 보다 낮은 농도로 불균일하게 관찰 되었으며, 토양의 염이 온이 24주에 걸쳐 철제시편에 불규칙하게 침착한 것으로 볼 수 있다.

4. 염 이온이 검출된 FeO 계열의 magnetite 층에서 검출된 염은 거의 0.5 ppm 미만이 검출되었으며 이러한 농도의 염 이온은 탈염과정에서 제거하기가 힘든 농도이기 때문에 재 부식과정에 다시 발생할 가능성이 있다고 예상된다. 이러한 염의 침착현상에 대하여 사전 조사 시 토양의 염 농도와 pH 를 조사하여 유물보존처리의 참고자료로 활용하려는 경향이 있다.

본 연구의 결과는 발굴현장에서의 토양에 대한 조사는 불균일한 염 이온의 분포로 인하여 정확성을 기하기 어렵다고 판단되며, 정확한 염 이온의 침착정도는 유물 보존과정인 녹 제거 과정에서의 부식물 제거 시 얻어지는 시료의 자료를 수집, 활용하여 그 자료에 의거하여 탈염의 유무를 결정하여 탈염으로 인한 유물의 손상과 파괴를 미연에 방지하고 추후 발생되는 염 이온에 의한 재 부식 현상을 방지할 수 있을 것이다.

## 〈參 考 文 獻〉

### 1. 단행본

#### 〈국내〉

- 권동희, 박희두, 『토양지리학』, 한울아카데미, 2007.
- 김광근, 『각종 건축구조물에 의한 부식방식 데이터북』, 신기술, 2004.
- 김정근, 김기영, 박해용, 『금속현미경조직학』, 도서출판골드, 1999.
- 류순호, 『토양사전』, 서울대학교출판부, 2000.
- 윤동석, 『三國時代 鐵器遺物의 金屬學的 研究』, 고려대 출판부, 1989.
- 이오희, 『문화재보존과학』, 주류성출판사, 2008.
- 李浩官, 『한국의 금속공예』, 문예출판사 1997.
- 崔夢龍, 『한국사3청동기문화와 철기문화』, 국사편찬위원회, 1997.
- G. Wraglen, 『금속의부식과방식개론』, 형설출판사, 2002.
- George Ellis Burcaw, 『큐레이터를 위한 박물관학』, 김영사, 2004.
- 平尾良光, 『문화재를 연구하는 과학의 눈』, 학연문화사, 2001.
- 中江秀雄, 『상태도와 조직』, 태훈출판사, 2003.
- 澤田正昭, 『문화재보존과학개설』, 서경문화사, 2000.
- 『매장문화재업무편람』, 문화재청, 2007.
- 금속용어사전편찬위원회, 『금속용어사전』, 성안당, 2006.

#### 〈국외〉

- Lyndsie Selwyn, 『Metals and Corrosion : A handbook for the Conservation Professional』, Canadian Conservation Institute, 2004.

### 2. 논문

#### 〈국내〉

- 강대일, 隆保, 松井敏也, 「고대 철기유물의 부식 생성물에 관한

- 연구」, 『보존과학연구』, 제16집, 국립문화재연구소, 1995.
- 강대일, 문환숙, 김병근, 「철제유물탈염처리의 영향인자와 비교연구」, 『보존과학연구』, 12집, 국립문화재연구소, 1991.
  - 강모창, 김정구, 「토양에 매설된 이중보온 온수배관의 부식특성 연구」, 『한국부식학회지』, Vol.27, No.3, 한국부식학회, 1998.
  - 고영태, 송홍석, 이성민, 전경수, 「지하 매설 구조물의 부식과 방식」, 『한국부식학회지』, Vol. 26 No. 3, 1997.
  - 권해욱, 「주철의 응고(1)」, 『주조』, 제18권 제1호, 한국주조공학회, 1998.
  - 김면섭, 「금속재료의 부식과 수명예측」, 『한국부식학회지』, 제17권 제3호, 한국부식학회, 1988.
  - 김수기, 「금속유물의 보존복원 처리과정」, 『학술연구발표논집』, 제3집, 국립문화재연구소, 1989.
  - 김승옥, 서명석, 곽종희, 「우리나라 지중온도 변동의 기후학적 특성」, 『Jour. Korean Earth Science Society』, v.25,no.1, Korean Earth Science Society, 2005.
  - 김정배, 「한국의 철기문화」, 『한국사연구』, 제16집, 1977.
  - 문환석, 김병근, 위광철, 황진주, 「고대출토 철제유물의 환경변화에 따른 고찰」, 『보존과학연구』, 제14집, 국립문화재연구소, 1993.
  - 문환석, 황진주, 정영동, 「출토철제유물의 탈염처리 방법고찰」, 『보존과학연구』, 제17집, 문화재연구소, 1996.
  - 문환석, 「주조철제 유물 보존처리-경북궁 드므 보존처리를 중심으로」, 『보존과학연구』, 제19집, 국립문화재연구소, 1998.
  - 안병찬, 유경숙, 정미경, 「설문조사를 통해 본 철기문화재 보존처리 현황」, 『제24회 학술대회발표논문집』, 한국문화재보존과학회, 2006.
  - 우동유, 「탄소강관의 최소방식전류밀도에 미치는 토양의 비저항과 pH의 영향」, 홍익대학교테크노경영대학원, 석사학위논문, 2002.
  - 유재은, 「금속의 부식원인과 보존처리」, 『보존과학연구』, 제9집, 국립문화재연구소, 1988.
  - 유정구, 류택규, 「산지에서의 강우 후 토양 수분변동에 관한 연구」, 『원광대생명자원과학연구』, 제20집, 원광대학교, 1990.
  - 이상수, 강대일, 「매장문화재에 대한 보존과학의 역할」, 『보존과학

- 연구』, 제16집, 국립문화재연구소, 1997.
- 이청규, 「先史에서 歷史로의 전환-원삼국시대 개념의 문제」, 『한국 고대사연구』, 4호, 2007.
  - 장세기, 「대기부식시험에 의한 금속의 부식성 평가」, 『한국표면공학회지』, 제30권 제1호, 한국표면공학회, 1997.
  - 정광용, 김성범, 「고신라 금속제품의 제작기법 연구」, 『경주문화연구』, vol2, 1999.
  - 정석재, 문준, 김태순, 현근수, 박창서, 「우리나라 토양의 토성별 유효 수분」, 『한토비지』, Vol, 23(3), 1990.
  - 최광진, 「금속유물의 제작기법 연구」, 『호서고고학』, Vol.6,6, 호서 고고학회, 2002.
  - 최광진, 「철기 및 청동기 유물제작에 관한 고고금속학적 연구」, 홍익 대학교대학원 박사학위논문, 2003.
  - 최성락, 「한국남부지역의 철기문화」, 『문화재연구 국제학술대회발표 논문』, 제5집, 국립문화재연구소, 1996.
  - 홍종욱, 임선기, 「철기류의 부식도 비교실험」, 『보존과학연구』, 제7집, 국립문화재연구소, 1986.

### <국외>

- L .S. Selwyn, P. J. Sirois, V. Argyropoulos, 「The corrosion of excavated archaeological iron with details on weeping and akaganeite」, 『Studies in Conservation』, 44, 1999.
- S. Turgoose, 「The nature of surviving iron objects」, 『Conservation of Iron』, No. 53, National maritime museum, 1982.
- 大澤正己, 「韓國の鐵生産 慶州市所在, 隆城洞遺跡概報に寄せて」, 1990.

### 3. 보고서

- 강봉원, 「경주 충효동 100-14 번지 공동주택건립부지 문화재 발굴」, 『조사지도위원회자료집』, 경주대학교박물관, 2008.
- 안병찬, 「탈염처리제 및 기술의 안정성 평가 방법」, 『복원기술 및 재료 안정성 평가용역보고서』, 국립문화재연구소, 2007.

- 안병찬, 「철기문화재의 탈염처리와 그 안정성 평가 실험 연구 약보」, 『2006년도 복원기술및 재료안정성평가 연구발표회』, 경주대학교 문화재연구소, 2006.
- 이남규, 「철기생산 프로세스의 이해」, 『제5기 매장문화재 발굴조사원 연수교육교재』, 국립문화재연구소, 2008.
- 이오희, 「금속문화재의 과학적보존」, 『문화재보존과학연수교재』, 국립문화재연구소, 1997.
- 이재봉, 「탈염처리제 및 기술의 안정성 평가 방법」, 『복원기술 및 재료 안정성 평가 중간보고자료』, 국립문화재연구소, 2006.
- 정광용, 「금속문화재의 보존처리」, 『보존과학기초연수교육』, 국립문화재연구소, 2005.

#### 4. 기타

- 경주농업토양성분」, <http://www.gatec.or.kr/farming/soil.html>, 경주시 농업기술센터, 2002.
- 「토양전자지도」, <http://asis.rda.go.kr/index.asp>, 농촌진흥청, 2005.
- 「네이버 백과사전」, <http://100.naver.com/100.nhn?docid=841780> .

#### 5. KS 규격

- KS D 1801 철 및 강의 분석 방법 통칙
- KS D 2007 무쇠솥
- KS D ISO 7384 인공 대기에서의 부식시험-일반 요구사항
- KS D ISO 8044 금속 및 합금의 부식- 기본 용어 및 정의
- KS D ISO 8407 금속 및 합금의 부식-부식 시험편에서의 부식 생성물 제거
- KS D ISO 11845 금속 및 합금의 부식-부식시험의 일반 원리
- KS F 2103 흙의 pH값 측정 방법
- KS M ISO 10304-2 수질-액체 크로마토그래피에 의한 용존 음이온 측정 방법-제4부 : 오염이 덜 된 물에 존재하는 염소산염, 염화물 및 아염소산염의 측정

- KS M ISO 10381-1 토양의 질-시료채취-제1부: 시료채취 프로그램에 관한 지침
- KS M ISO 10390 토양의 질-pH측정
- KS M ISO 11272\_2 토양의 질-건조 부피의 밀도 측정 방법
- KS M ISO 11274\_2 토양의 질-수분보유 특성의 측정방법(실험실 방법)

# A Study on the Relations bewteen the Burial Environment and Cl ion Utilizing Similar Iron samples

Kwon, Byung-soo

Department of Cultural Properties  
Graduate School  
Gyeongju University

(Supervised by Professor Ahn, Byong Chan)

## (Abstract)

According to the environment of the soil, the corrosion of iron relics happens differently.

The factors which affects the corrosion are the air, moisture, salt, and sulfate reducing bacteria.

For the demineralization disposal to prevent re-corrosion of the relics, the experiment on the method of the burial environment was conducted.

The soil including water soluble salt and the iron sample were put into a vessel, and it was buried one meter below the underground.

The iron sample was excavated 6 months (24week) later. Its corrosion and the condition of the soils were comparatively analyzed.

According to the iron sample, its weight change, the sectional analysis through the microscope, the ingredient analysis using XRD, pH and Cl density were measured. The result of the this experiment can be summarized as follows.

Frist, mass loss means the creation of corrosion, which was not much in the clay but processed further than in sand loam.

The degree of corrosion was high in the environment where the soil and geothite layer were got rid of together, which caused mass loss to be progressed badly.

Second, the corrosion layer of Fe systems was not observed in soil layer

according to the result of XRD analysis.

Soil layer and mixed corrosion layer were analyzed as the geothite of FeOOH systems and the lower part of the layer as the magnetite of FeO systems.

Third, after analyzing IC, the degree of salt in the soil layer and the layer composed of geothite was detected irregularly.

This phenomenon shows that salt ion in the soil is not distributed equally.

Salt ion density of magnetite layer in FeO systems was irregularly observed lower than that of the layer which is composed of geothite.

Salt ion of the soil was adhered into iron sample throughout 24 weeks.

Fourth, the salt taken out in magnetite layer of FeO systems was detected less than 0.5 ppm.

Because Such a salt ion as this is difficult to get rid of, the corrosion is likely to happen again.

The result of the research reveals that the investigation about the soil in the excavation site may be incorrect because of the irregular distribution of salt ion.

The degree of adherence of the salt ion can be measured with the data of the sample which are obtained in the process of deleting the rust during conserving the historical relics when their corrosions are being erased.

Based on the data, the demineralization can be determined. The damage and destruction of the relics and the re-corrosion of salt ion can be prevented in advance.