

## 옥외 청동문화재 보존을 위한 BTA 방청 피막의 특성에 미치는 코팅 조건의 영향

심규태 · 유영란 · 권용혁 · 김영식\*

국립안동대학교 신소재공학부 청정소재기술연구센터

### Influence of Coating Process on Properties of BTA (Benzotriazole) Coating Film for Outdoor Bronze Artifacts Conservation

G. T. Shim, Y. R. Yoo, Y. H. Kwon, and Y. S. Kim\*

The Center for Green Materials Technology, School of Advanced Materials Engineering,  
Andong National University, 388 Songcheon, Andong 760-749, Korea

**Abstract :** Many ancient and historical artifacts were made by copper and its alloys. In the case of outdoor exposure artifacts, the surface could be suffered from corrosion and tarnish by the reaction with its environment. In order to preserve the artifacts, surface treatment would be needed and BTA coating has been usually applied to tin-bronze. This paper dealt with the evaluation of the properties of BTA coated film using a linear polarization method and AC impedance measurement. On the base of corrosion rate and film resistance for the specimen formed by coating process, optimum coating conditions are as follows; 3 cycles brushing or 3 cycles spraying coatings for natural dried process and 1 cycle brushing coating or 5 cycles spraying coating for hot-air dried process.

(Received June 9, 2009)

**Keywords :** benzotriazole (BTA), outdoor bronze, artifact, corrosion

## 1. 서 론

우리나라의 금속유물은 기원전 청동기시대부터 시작해 철기시대 이후 오늘날까지 다양한 도구로 이용되어 왔다. 이러한 금속은 광석을 제련하여 얻어지는 것으로, 광택과 높은 강도 등의 다양한 특성을 지니고 있다. 또한 제련된 금속으로 제작된 금속유물은 금, 은, 구리 등과 같이 순금속을 사용하거나, 또는 다른 금속과 합금하여 사용하였다. 광물을 제련하여 얻어진 금속은 불안정한 상태이므로 주위환경과 반응하여 안정한 상태의 화합물로 돌아가려는 성질로 인해 부식이 발생한다. 따라서 금속으로 제작된 문화재는 시간이 오래 지남에 따라 원래의 모습을 잃어버리게 된다 [1-3]. 특히, 옥외에 노출되어 있는 문화재들은 화석 연료의 사용으로 발생된 이산화황, 이산화질소 등이 공기 중의 수분과 반응하여 생성된 산성비, 산성안개, 산성먼지 등의 환경오염물질에 의해서 부식이 많이 진행되어 손상

되고 있으며, 일부 손상된 문화재들에 대하여 보존처리를 실시하고 있다. 환경오염에 따른 문화재의 보존에서 가장 중요한 점은 환경인자의 영향이 빠른 시간 내에 나타나는 것이 아니라 오랜 기간 동안 잠복한 후 나타나므로 그 현상이 나타날 때에는 문화재를 보존하기 어려운 경우가 발생할 수 있다 [4,5].

유물 보존처리의 목적은 부식으로 인해 훼손된 문화재의 원래의 모습을 찾아주고, 부식을 억제함으로써 소중한 문화재를 오래도록 보존하는 것이다. 특히 금속유물의 경우, 부식으로 인해 재질이 약해진 유물은 재질을 강화시켜 주고, 또한 공기 중의 습기 및 오염가스의 부식인자를 차단하는 것이 방청처리로서 보존처리 단계 중 가장 중요하다.

금속 유물 보존처리 초기부터 현재까지 청동유물 방청처리제로서 benzotriazole(BTA)을 많이 사용하고 있다 [6-9]. 그러나 이 benzotriazole의 경우 대체로 매장 청동유물의 안정화 처리 단계에서 사용하였으며 옥외 청동문화재의 방청처리제 사용할 경우 어떠한 효과가 얼마나 오랫동안 지속되는지에 대한 정확한 실험 데이터는 없는 실정이

\*Corresponding author : Young Sik Kim

[Tel: +82-54-820-5504, E-mail: yikim@andong.ac.kr]

다. 옥외 청동문화재들의 경우 benzotriazole 이외에 incralac이나 KR-TTS, barisotol 등도 사용하고 있으나 [10,11] 이에 대한 적용사례는 극히 드물다. 최근에는 방청처리제 이외에 표면강화처리제를 표면에 피복하는 경우도 많이 있는데, 이 때 사용하는 처리제로는 wax류가 많이 사용되어지고 있다. 그러나 현재 금속문화재에 적용되는 wax류도 Bee's wax, Canaubar wax, Micro-crystalline wax, Renaissance wax, The National Park Service wax(NPSW), HAC-5 wax 등이 있으나 어떤 종류의 왁스가 옥외 청동문화재 보존처리에 가장 적합한지에 대한 실험 및 연구는 앞으로 계속 진행되어야 할 것이다 [10].

본 연구에서 사용하고 있는 Benzotriazole은 동과 동합금의 부식 방지를 위해서 주로 사용되는 대표적인 부식억제제이다 [12-27]. 그러나 이러한 방청처리제를 이용하여 옥외에 노출된 청동문화재에 적용하고 실험한 데이터나 문화재 적용 전후의 방청효과에 대한 정확한 정보가 부족한 실정이며 [28] 특히, 기존의 연구에서 부식시험을 통한 정량적인 부식에 대한 연구가 부족한 상태이다. 따라서 청동으로 제조된 방짜유기 [29]에 대한 방청조건을 도출하고 실제 청동유물에 대한 기초자료로 활용하는 것이 목적이다.

본 연구에서는 옥외 청동문화재 보존을 위한 방청처리제로 많이 사용하는 3 wt% benzotriazole+97 wt% ethanol 용액을 사용하여 방청 피막의 특성에 미치는 코팅조건(코팅방법, 코팅시간, 건조온도, 건조시간, 코팅횟수 등)의 영향을 선형분극법 및 AC 임피던스 시험법을 이용하여 평가하였다.

## 2. 실험 방법

본 연구에 사용된 시편은 청동문화재와 유사한 78 wt%의 Cu와 22 wt%의 Sn으로 합금된 청동을 한국전통 제조방법인 방짜유기(이봉주 선생 - 중요무형문화재 제77호) 방법에 의해 만들어진 판상형태(250×50×2 mm)를 사용하였으며 문화재와 비슷한 표면효과를 얻기 위하여 연마하지 않은 상태로 실험을 행하였다.

청동의 방청처리제로 많이 사용하고 있는 3 wt% benzotriazole+97 wt% Ethanol 용액을 제조하여 현장에서 응용이 가능한 brush(폭 5.5 cm, 두께 1 cm), spray(약 18 cc/min)의 두 가지 방법을 이용하였으며 공정변수(코팅시간, 건조온도, 건조시간, 코팅횟수)에 따라 시편표면에 코팅처리를 하였다.

포텐시오스타트(Gamry DC105)를 이용하여 다음 두 가지의 전기화학부식 시험을 행하였다. 선형분극법은 전기화학적 원리를 이용하여 부식속도를 측정할 수 있는 방법으로 금속 전극에 일정한 전위를 가하여 발생하는 전류의 양이 부식전류밀도에 비례한다는 원리를 응용한 것이며, 분극저항  $R_p$  및 부식전류밀도  $i_{corr}$ 로부터 부식속도를 구하였다. AC 임피던스(Gamry EIS 300)는 FRA (Frequency Response Analyzer)를 통한 주파수의 함수로 전위를 인가시킨 후, 응답한 전류의 진폭과 위상 차이를 측정함으로써 부식셀을 통과하는 저항을 측정하는 장비이다. 이러한 전기화학적 방법을 통하여 청동의 방청처리 전후 및 공정변수에 따른 표면저항성을 분석하였다. 용액 내 용존산소의 영향을 배제하기 위하여 25°C, 0.001 M  $H_2SO_4$  실험용액을 30분간  $N_2$  가스를 이용하여 탈기하고 시편을 용액에 10분간 침지(노출된 표면적  $1\text{ cm}^2$ )하였다. 선형분극법은 부식전위로부터  $\pm 20\text{ mV}$  구간에서 부식속도를 측정하였으며, 기준전극은 포화감홍전극(SCE)을, 상대전극은 고밀도흑연봉을 사용하였다. AC 임피던스 실험은 개방회로전위 하에서 진폭 10 mV, 5 kHz-0.2 Hz 주파수 구간에서의 저항을 측정하였다.

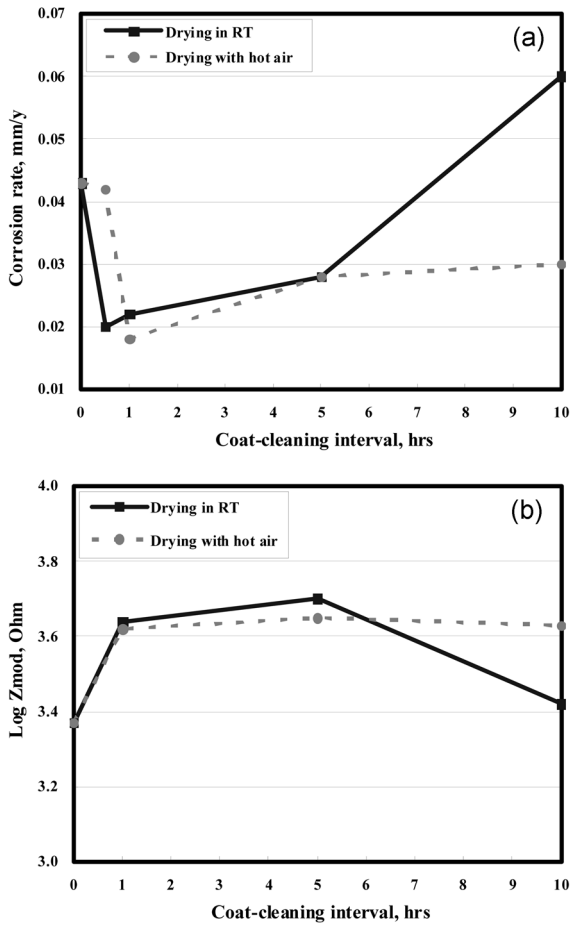
문화재의 표면코팅에 있어서 코팅처리 후 색도변화가 적을수록 좋은 코팅이라고 할 수 있으므로 방청코팅 전후의 색도를 측정하였다. 청동의 방청처리 전 및 공정변수에 따라 방청처리를 행한 후, 색도계(Minolta, Chroma Meter CT-200)로 3회 연속 측정하여 평균을 내었으며 이를 통하여 방청처리 공정에 따른 색도차를 산출하여 그 변화를 알아보았다. 측정 기준은 국제조명위원회(Commission Internationale de L'Eclairage, CIE)에서 정한  $L^*a^*b^*$  값을 이용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. BTA 코팅피막의 특성에 미치는 코팅-세정 간격의 영향

제작된 방짜유기 시편에 대하여 3% BTA 코팅을 실시하였다. 실시한 방법은 brushing법이며, 코팅조건은 세정간격, 건조방법, 건조시간, 건조온도에 변화를 주었다. 이렇게 제작된 코팅시편의 방청효과를 평가하기 위하여 선형분극 및 AC 임피던스 측정을 행하였다. 시험용액은 상온의 0.001 M  $H_2SO_4$ 이며 용액 내 용존산소의 영향을 배제하기 위하여 30분간  $N_2$  가스를 이용하여 탈기하였다.

BTA 방청코팅의 공정도출하기 위한 변수 중에서 먼저



**Fig. 1.** Effect of cleaning interval on (a) corrosion rate, (b) AC impedance of natural dried and hot air dried ( $70^{\circ}\text{C}$  for 20 sec) specimens (test solution:  $0.001\text{ M H}_2\text{SO}_4$ ).

BTA 코팅 후 에탄올을 이용한 세정간격과 건조방법(자연 건조 및 인공건조)에 따른 방청효과를 비교해 보았다. 그림 1(a)는 세정간격 및 건조방법에 따른 부식속도 측정결과를 나타낸 그래프이다. 방청코팅을 행한 후 에탄올을 이용하여 세정하기까지의 시간(coat-cleaning interval, 코팅-세정 간격)은 각각 0.5, 1, 5, 10시간이다. BTA 코팅 후 세정은 잔존하는 흰색의 BTA로 인한 문화재 본래로부터의 변색을 최소화하기 위함이다. 세정 후 건조는 자연건조와 인공건조( $70^{\circ}\text{C}$ , 10초)의 두 가지 방법으로 행하였으며, 그 뒤에 부식속도를 측정하였다.

코팅을 하지 않은 시편의 부식속도는  $0.043\text{ mm/y}$ 를 보이고 있다. 자연건조의 경우, 코팅-세정 간격이 0.5시간일 경우의 부식속도는  $0.020\text{ mm/y}$ 로 가장 낮았으나, 1시간( $0.022\text{ mm/y}$ )일 경우에는 큰 차이가 없었다. 한편, 자연건조 시간이 길어질수록 부식속도는 증가하는 경향을 보이고 있다. 인공건조에서는, 코팅-세정 간격이 1시간일 경우

의 부식속도가  $0.018\text{ mm/y}$ 로 가장 낮았으며 코팅 후 세정간격이 1시간 이후부터는 시간이 길어질수록 부식속도가 증가하는 경향을 나타내고 있다.

그림 1(b)는 세정간격 및 건조방법에 따른 AC 임피던스 측정결과이다. 자연 및 인공건조의 코팅피막의 저항이 코팅을 행하지 않은 시편에 비하여 코팅을 행하게 되면 코팅-세정 간격에 관계없이 더 큰 값을 보이고 있다. 자연건조한 시편의 경우 코팅-세정 간격이 10시간으로 길어질 경우 저항이 감소하는 경향을 보인다. 부식속도 측정 및 AC 임피던스 측정 결과에 기초하여 볼 때, 자연건조 및 인공건조에 관계없이 코팅-세정 간격이 약 1시간 일 때 최대 방청효과를 보이고 있다. 이는 방청코팅을 행한 후 일정시간 내 Cu-BTA complex가 형성되며 [30-34] 잔존하는 과잉의 BTA 코팅물질을 세정하지 않으면 코팅효과가 감소하는 것으로 판단된다.

### 3.2. BTA 코팅피막의 특성에 미치는 인공건조시간 및 온도의 영향

그림 1에서 알 수 있듯이, 코팅-세정 간격이 약 1시간인 경우의 부식속도가 가장 낮게 측정되었으며, 건조방법에 따라서 인공건조( $0.018\text{ mm/y}$ )와 자연건조( $0.022\text{ mm/y}$ )는 큰 차이를 보이지 않았다. 자연건조의 경우는 계절 및 날씨로 인하여 코팅을 행할 때마다 온도, 습도, 바람 등과 같은 환경적 조건이 달라진다. 따라서 본 논문에서는 이러한 환경적 영향을 배제하기 위하여 인공건조조건을 변화시켜 건조시간 및 건조온도의 영향을 살펴보았다.

먼저, 건조온도( $70^{\circ}\text{C}$ )를 일정하게 유지한 후 건조시간을 10, 20, 30, 60초로 변화시켜 부식속도를 측정하였으며, 이 결과를 그림 2(a)에 나타내었다. 건조를 행하지 않은 경우보다 건조를 행하게 되면 부식속도가 감소하며, 건조시간이 20초일 때의 부식속도가  $0.009\text{ mm/y}$ 로 가장 낮게 평가되었다. 그러나 20초 이후 건조시간이 길어질수록 부식속도가 증가하여 60초일 때의 부식속도가  $0.042\text{ mm/y}$ 로 방청코팅하지 않은 시편의  $0.043\text{ mm/y}$  부식속도와 비슷하게 나타났다. 또한 그림 2(b)와 같이 코팅피막에 대한 저항측정결과, 건조시간이 20초일 때의 코팅피막의 저항값이 가장 크게 나타났다. 이는 인공건조 시간이 짧으면 구리표면과 BTA 간의 반응시간이 짧아 방청효과가 낮게 나타나고, 인공건조시간이 길면 고온의 열풍으로 인해 BTA 방청표면특성이 저하되는 것으로 추정된다.

인공건조에서, 일정건조온도( $70^{\circ}\text{C}$ )에서의 건조시간에 따른 코팅효과를 살펴본 결과 20초 동안 건조한 코팅피막의

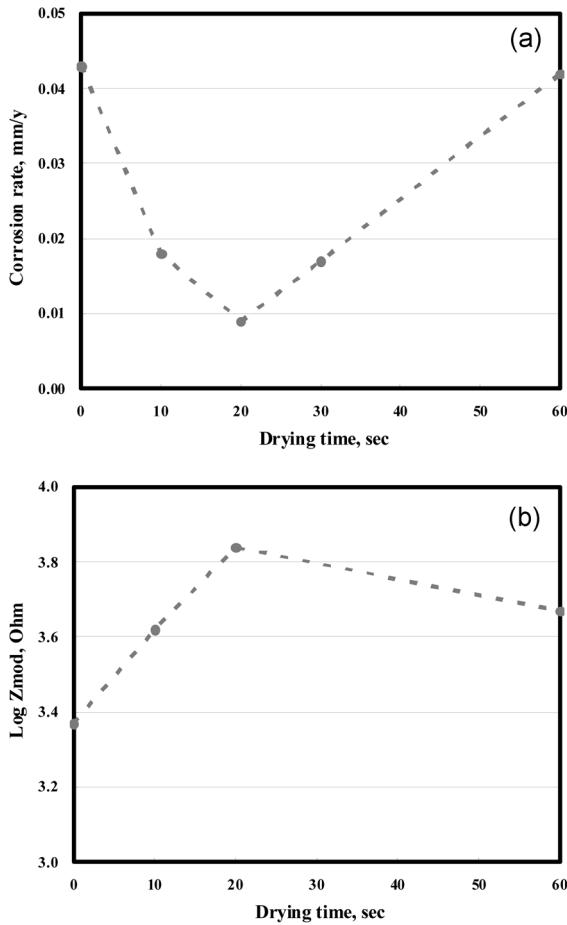


Fig. 2. Effect of drying time on (a) corrosion rate, (b) AC impedance of hot air dried (70°C) specimens (test solution: 0.001 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

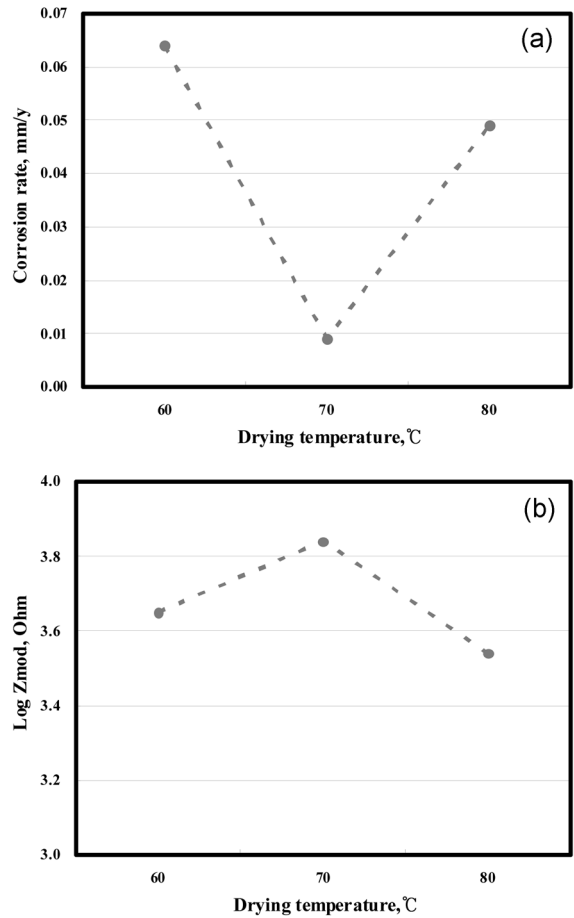


Fig. 3. Effect of drying temperature on (a) corrosion rate, (b) AC impedance of hot air dried (20 sec) specimen (test solution: 0.001 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

부식속도 및 저항성이 가장 우수하게 나타났다. 따라서 건조시간을 20초로 일정하게 유지한 후 건조온도에 따른 코팅피막의 특성을 평가하였다. 그림 3(a)는 부식속도에 미치는 인공건조온도의 영향을 나타낸 그래프로서 건조온도를 60, 70, 80°C로 달리하였다. 그림에서 알 수 있듯이 60°C와 80°C에서 건조한 코팅피막의 부식속도는 각각 0.064 mm/y, 0.049 mm/y로 나타났으며, 70°C에서 건조한 코팅피막의 부식속도인 0.009 mm/y보다 크게 나타났다. 그림 3(b)는 코팅피막의 저항에 미치는 건조온도의 영향을 나타낸 것으로서, 코팅피막의 저항 값이 인공건조온도가 70°C일 때 가장 크게 나타났다. 이상에 나타낸 바와 같이, 인공건조시간 및 온도에 따라 코팅피막의 특성이 다르게 나타난 것은 방청코팅 시 적정 건조온도 및 시간에서 가장 우수한 특성을 보인 뒤, 건조온도가 더 높아지거나 건조시간이 너무 길어지면 코팅피막의 상태가 악화되는 것으로 추정된다.

### 3.3. BTA 코팅피막의 특성에 미치는 코팅 방법 및 횟수의 영향

옥외에 존재하는 문화재의 경우, 문화재의 형태나 크기에 따라서 brushing 및 spraying 방청법을 적용할 수 있다. 문화재가 존재하는 주위환경의 부식강도에 따라서 단일코팅으로는 방청효과가 부족할 가능성이 있으므로 코팅 횟수에 따른 방청효과를 brushing법과 spraying법에 대하여 평가하였다. 이전의 결과에 기초하여 1회 코팅 조건을 코팅-세정 간격은 1시간, 건조온도는 70°C 및 건조시간은 20초로 정하였다.

그림 4(a)는 인공건조 시 brushing 및 spraying법에 따른 코팅횟수가 부식속도에 미치는 영향을 나타낸 그래프이다. brushing법으로 코팅을 행한 경우, 단일 코팅에서의 부식속도가 0.009 mm/y로 가장 낮게 나타났으며, 코팅을 3회 및 5회 행하였을 때의 부식속도는 각각 0.038 mm/y, 0.025 mm/y의 값으로 단일 코팅보다 높게 나타났다.

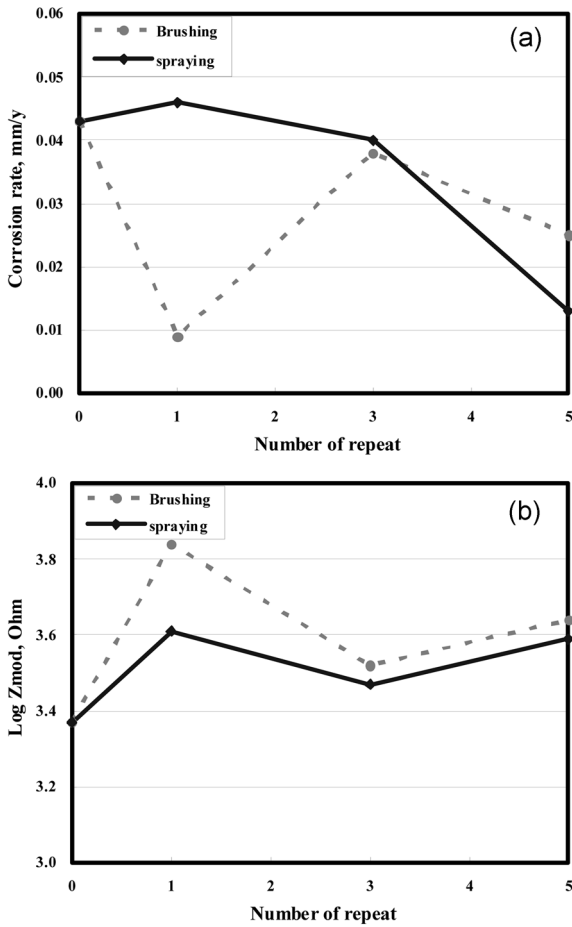


Fig. 4. Effect of coating cycles by brushing and spraying on (a) corrosion rate, (b) AC impedance of hot air dried (70 °C) specimen (test solution: 0.001 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

spraying법으로 코팅을 행한 경우, 5회 코팅을 했을 때의 부식속도가 0.013 mm/y로 가장 낮게 나타났다. spraying법으로 단일 코팅 및 3회 코팅을 했을 때의 부식속도는 각각 0.046 mm/y, 0.040 mm/y의 값으로 5회에 걸쳐 코팅한 경우보다 높게 나타났다. 그림 4(b)는 인공건조 시 brushing 및 spraying법에 의해 형성된 코팅피막의 저항성에 미치는 코팅횟수의 영향을 보여주고 있다. brushing법으로 코팅을 행한 경우 단일 코팅피막의 저항성이 가장 우수하게 평가되었으며, spraying법으로 코팅을 한 경우도 마찬가지로 단일 코팅으로 형성된 코팅피막의 경우 가장 좋은 저항성을 보였다.

그림 5(a)는 자연건조에서 brushing 및 spraying법에 의해 형성된 코팅피막의 부식속도에 미치는 코팅횟수의 영향을 나타낸 그래프이다. brushing 및 spraying법에 의해 3회 코팅된 경우의 부식속도가 가장 낮게 평가되었으며, 이후 코팅횟수가 증가함에 따라 부식속도도 증가하였다.

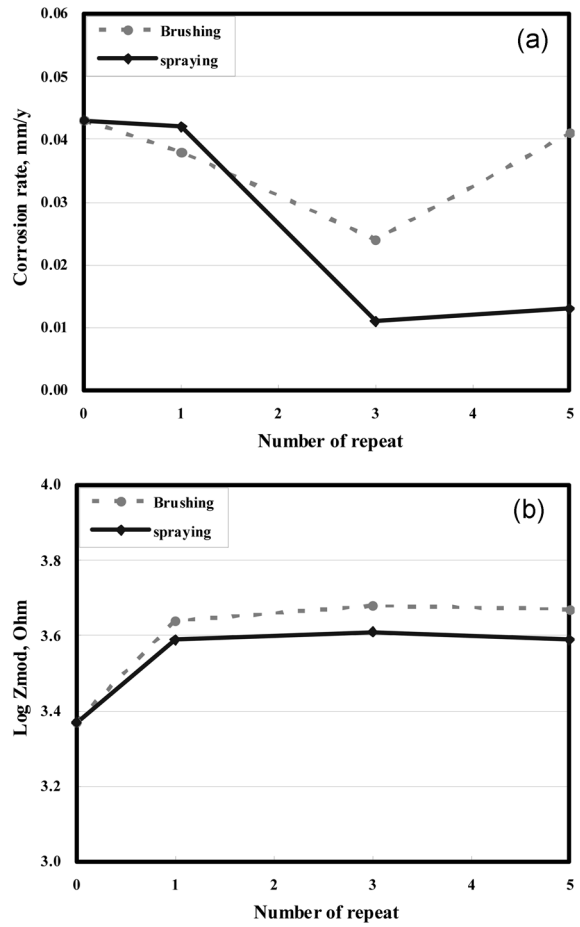


Fig. 5. Effect of coating cycles by brushing and spraying on (a) corrosion rate, (b) AC impedance of natural dried specimen (test solution: 0.001 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

자연건조 시 brushing 및 spraying법에 따른 코팅횟수가 부식속도에 미치는 영향을 그림 5(b)에 나타내었다. 코팅 후 자연건조를 행하였을 때, 코팅 횟수와는 상관없이 코팅피막의 저항성은 큰 차이를 보이지 않았다. 코팅횟수의 증가에 따라 방청 효과의 향상을 기대하였으나 코팅방법 및 코팅횟수 또한 적정조건이 존재하는 것으로 나타났다.

### 3.4. BTA 코팅 조건에 따른 피막의 색도변화

문화재는 보존의 측면에서 방청효과가 매우 중요하므로 표면 코팅을 행하여 보호성의 방청피막을 형성시킨다. 그러나 전시적 측면과 미적 측면에서는 코팅으로 인한 변형이나 변색이 되지 않는 것 또한 중요하다. 따라서 공정변수에 따른 방청코팅 전, 후의 색도변화를 평가하였다. 측정기준은 국제조명위원회에서 정한 L\*a\*b\* 값을 이용하였다. L\*a\*b\* 값은 국제조명위원회가 색상 측정을 위한 국제 표준으로 제안한 최초의 색상 모델이다. L\*a\*b\* 표색법은

**Table 1.** National Bureau of Standard (NBS) Unit

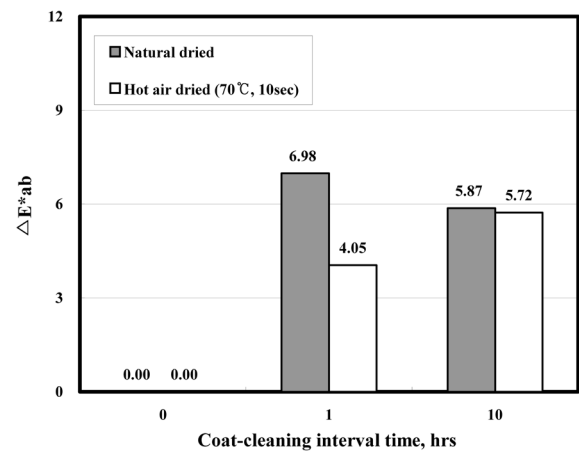
ΔE	Evaluation
0~0.5	trace
0.5~1.5	slight
1.5~3.0	noticeable
3.0~6.0	appreciable
6.0~12.0	much
above 12.0	very much

L(명도)을 중축으로 하고, 직교좌표인 a와 b에 의하여 색상을 나타내는 방법이다. L값의 밝기는 각 방향으로 수치가 크게 됨에 따라 명도가 높게 되고 중앙으로 올수록 무채색으로 된다. +a는 red, -a는 green, +b는 yellow, -b는 blue로 변화되는 경향을 의미한다 [35].

$$\Delta E^*_{ab} = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

특히 색좌표 상의 b값은 수지의 황변현상과 관련된 지수이다. ΔE\*ab는 전체적인 색상변화의 양상을 나타내는 것으로 미국국가표준국(National Bureau of Standard unit, NBS)의 규정에 의해 판정할 수 있다. 표 2는 방청처리 공정별 코팅 전, 후의 색도변화를 나타낸 것이다. ΔE\*ab는 전체적인 색상변화의 양상을 나타내는 것으로 방

청코팅 공정별 변화양상을 알 수 있는 기준이라고 볼 수 있으므로 방청코팅하지 않은 방짜시편을 기준으로 하여 나타냈었다. 3% BTA 방청코팅 후 색도변화는 자연건조를 이용한 brushing 3회 코팅한 시편에 대하여 가장 큰 값(14.7), 인공건조를 이용한 spraying 3회 코팅한 시편이 가장 작은 값(4.0)을 나타내었으며 평균 6을 나타내었다. 표 1의 판정기준에 의해 육안검사를 할 경우 색상변화를 인지할 수 있을 정도이다.



**Fig. 6.** Effect of cleaning interval time on ΔE\*ab of natural dried and hot air dried specimen (70°C, 10 sec).

**Table 2.** Summary of color change by coating process condition

	L*	a*	b*	ΔL*	Δa*	Δb*	ΔE*ab
uncoated	82.85	2.49	15.60	0.00	0.00	0.00	0.00
natural dried, interval 1h	78.37	3.40	20.88	-4.48	0.91	5.28	6.98
natural dried, interval 10h	78.51	3.33	19.46	-4.34	0.84	3.86	5.87
70°C, 10s, 1h	79.15	3.15	17.12	-3.70	0.67	1.52	4.05
70°C, 10s, 10h	78.14	3.31	18.75	-4.71	0.82	3.15	5.72
70°C, 20s, 1h	79.07	3.07	18.13	-3.78	0.58	2.53	4.58
70°C, 60s, 1h	77.79	3.79	19.72	-5.06	1.31	4.12	6.66
60°C, 20s, 1h	79.21	2.79	17.46	-3.64	0.30	1.86	4.10
80°C, 20s, 1h	77.73	3.30	19.32	-5.12	0.81	3.72	6.38
3-brush 70°C, 20s, 1h	79.22	3.36	17.90	-3.63	0.88	2.30	4.38
5-brush 70°C, 20s, 1h	78.64	2.95	17.61	-4.21	0.46	2.01	4.69
1-brush, natural dried	77.78	3.33	20.08	-5.07	0.84	4.48	6.82
3-brush, natural dried	79.03	3.08	18.60	-3.82	0.59	3.00	4.90
5-brush, natural dried	72.68	4.58	26.02	-10.17	2.10	10.42	14.71
1-spray 70°C, 20s, 1h	78.61	2.91	17.74	-4.24	0.43	2.14	4.77
3-spray 70°C, 20s, 1h	79.26	2.92	17.30	-3.59	0.44	1.70	3.99
5-spray 70°C, 20s, 1h	78.88	2.96	18.39	-3.97	0.47	2.79	4.88
1-spray, natural dried	75.55	3.79	23.42	-7.30	1.30	7.82	10.77
3-spray, natural dried	77.31	3.53	20.94	-5.54	1.04	5.34	7.76
5-spray, natural dried	78.08	3.11	17.70	-4.77	0.63	2.10	5.24

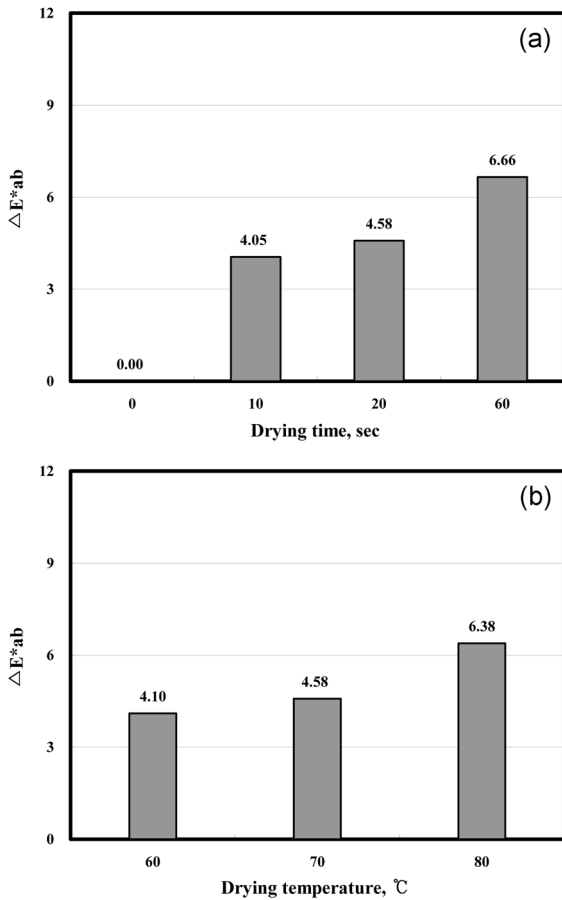


Fig. 7. Effect of (a) drying time and (b) drying temperature on  $\Delta E^*_{ab}$  of hot air dried specimen (70 °C).

방청코팅 조건에 따라 색도변화를 비교해보았다. 그림 6은 코팅-세정 간격에 따른 코팅 전, 후의 색도변화를 나타낸 그래프이다. 그림 6(a)는 코팅 후 자연건조한 경우로 코팅 후 색도 변화가 있음을 확인할 수 있으며, 코팅-세정 간격이 1시간 보다 10시간 유지한 경우 낮은 색도변화를 나타내었다. 그림 6(b)는 코팅 후 70°C에서 10초간 인공건조한 경우로서 코팅에 따른 색도변화를 나타내었으며, 색도변화는 코팅-세정 간격 10시간보다 1시간 유지한 경우가 낮은 색도변화를 보였다.

그림 7(a)는 인공건조의 경우, 일정건조온도(70°C)에서 건조시간에 따른 색도변화를 나타낸 그래프로서, 건조시간이 길어질수록 코팅 전, 후의 색도변화가 커짐을 알 수 있다. 그림 7(b)는 일정건조시간(20초)에서 건조온도에 따른 색도변화를 보여주는 그래프로서 건조온도가 증가할수록 색도변화가 커지는 경향을 보인다.

그림 8(a)는 인공건조를 행할 때, brushing 및 spraying 법에 의한 코팅횟수에 따른 코팅 전, 후의 색도변화를 나타낸 그래프이다. 코팅방법 및 코팅횟수에 따른 코팅 전,

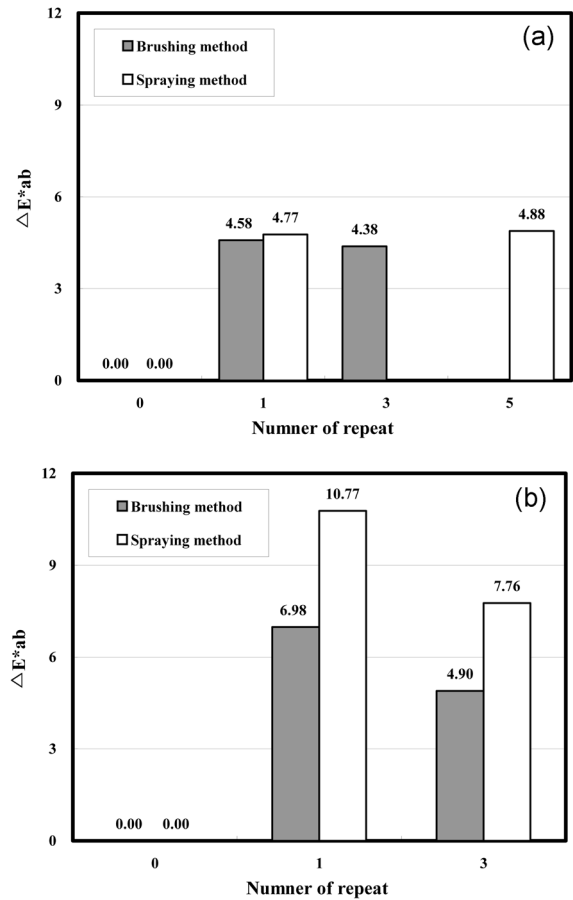


Fig. 8. Effect of coating method and cycles on  $\Delta E^*_{ab}$  of (a) hot air dried specimen (70 °C, 20 sec) and (b) natural dried specimen.

후의 색도변화는 큰 차이를 보이지 않았다. 그림 8(b)는 자연건조를 행할 경우, brushing 및 spraying법에 의한 코팅횟수에 따른 코팅 전, 후의 색도변화를 보여주고 있다. 자연건조의 경우, 색도변화는 코팅방법에 관계없이 단일 코팅한 시편보다 3회 코팅한 시편의 경우가 더 작은 변화를 나타내었으나, brushing법에 비하여 spraying법으로 코팅한 경우가 더 심한 색도변화를 보이고 있다. brushing을 통한 방청의 경우 brush의 특성상 균일한 표면을 갖기 어려우며 추가적인 방청으로 균일한 표면을 얻을 수 있어서 색도변화가 낮게 나타난 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 옥외 청동문화재 보존을 위한 방청처리제로 사용하는 3 wt% benzotriazole+97 wt% ethanol 용액을 사용하여 방청 피막의 특성에 미치는 코팅조건(코팅방법, 코팅시간, 건조온도, 건조시간, 코팅횟수)의 영향을 선형분극법 및 AC 임피던스 시험법을 이용하여 평가한

결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 선형분극법을 이용한 부식속도 측정결과, 자연건조의 경우 brushing 3회 및 spraying 3회의 조건이 최적 조건으로 나타났으며, 인공건조(70°C, 20초, 코팅-세정 간격 1시간)의 경우는 brushing 1회, spraying 5회의 조건을 적용할 때 가장 우수한 방청효과를 나타내었다. AC임피던스를 이용하여 코팅피막 저항을 측정한 결과, 코팅피막의 저항이 클수록 부식에 대한 저항성이 크기 때문에 선형분극법을 이용한 부식속도 결과와 동일한 경향의 결과를 얻었다.

2. 문화재는 미적인 요인이 크게 작용하므로 색도변화 및 광택의 변화가 없는 방청코팅이 우수한 코팅이라 할 수 있다. 하지만 방짜유기 시편에 3% BTA 방청 코팅을 행할 경우 색도변화( $\Delta E^*ab$ )는 평균 약 3~6의 값을 보이고 있어 육안검사를 할 경우 식별할 수 있을 정도이다.

## 감사의 글

본 연구는 문화재청 국립문화재연구소의 지원을 받아 문화재보존기술개발연구(R&D)사업의 일환으로 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

## REFERENCES

- H. J. Park, *M. S. Thesis*, p. 1-8, Hanseo University, Seosan (2006).
- B. K. Kim, *Korean Society of Steel Construction* **8**, 8 (1996).
- Y. H. Hur, *M. S. Thesis*, p. 1-2, Yongin University, Yongin (2003).
- T. T. N. Lan, N. T. T. Binh, N. N. Tru, T. Yoshino, and M. Yasuki, *Corrosion Science and Technology*, **7**, 99 (2008).
- J. S. Park and Y. D. Jung, *Met. Mater. Int.* **13**, 261 (2007).
- B. S. Fang, C. G. Olson, and D. W. Lynch, *Surf. Sci.* **176**, 476 (1986).
- C. Chadwick and T. Hashemi, *Corros. Sci.* **18**, 39 (1978).
- C. Tornkvist, D. Shireey, J. Bergnam, B. Liedburg, and C. Lergraf, *J. Electrochem. Soc.* **136**, 58 (1989).
- R. Youda, H. Nishihara, and K. Aramaki, *Electrochim. Acta* **35**, 1011 (1990).
- H. J. Park, *M. S. Thesis*, p. 19-24, in ref. 1.
- L. B. Brostoff and E. R. de la Rie, Chemical characterization of metal/coating interface from model samples for outdoor bronzes by reflection-absorption infrared spectroscopy (RAIR) and attenuated total reflection spectroscopy (ATR), *Metal* **98**, France, James & James, p. 320-328, (1998).
- K. H. Cho, *J. Corros. Sci. Soc. of Korea* **25**, 444 (1996).
- M. H. Kuk, C. Lee, and W. M. Jee, *J. Corros. Sci. Soc. of Korea*, **15**, 11 (1986).
- K. H. Cho, *J. Corros. Sci. Soc. of Korea* **27**, 262 (1998).
- K. K. Baek, M. H. Ahn, *J. Corros. Sci. Soc. of Korea* **29**, 4 (2000).
- Y. J. Park, *J. of Korean Phy. Soc.* **29**, 745 (1996).
- H. S. Lee, B. Y. Park, H. D. Jeong, and H. J. Kim, *J. of KIEEME* **20**, 74 (2007).
- K. Rahmouni, H. Takenouti, N. Hajjaji, A. Srhiri, and L. Robbiola, *Electrochim. Acta* **54**, 5206 (2009).
- K. F. Khaled, *Electrochim. Acta* **54**, 4345 (2009).
- S. M. Milic and M. M. Antonijevec, *Corros. Sci.* **51**, 28 (2009).
- M. Finsgar, A. Lesar, A. Kokalj, and I. Milosev, *Electrochim. Acta* **53**, 8287 (2008).
- T. Kosec, D. K. Merl, and I. Milosev, *Corros. Sci.* **50**, 1987 (2008).
- J. M. Maciel, R. F. V. V. Jaimes, P. Corio, J. C. Rubim, P. L. Volpe, A. A. Neto, and S. M. L. Agostinho, *Corros. Sci.* **50**, 879 (2008).
- T. Kosec, I. Milosev, and B. Pihlar, *Appl. Surf.* **253**, 8863 (2007).
- F. M. Al Kharafi, A. M. Abdullah, I. M. Ghayad, and B. G. Ateya, *Appl. Surf.* **253**, 8986 (2007).
- S. Mamas, T. Kiyak, M. Kabasakaloglu, and A. Koç, *Mater. Chem. Phys.* **93**, 41 (2005).
- M. H. Kuk, C. Lee, and W. M. Jae, *J. Corros. Sci. Soc. of Korea* **15**, 11 (1986).
- K. K. Baek and M. H. Ahn, *J. Corros. Sci. Soc. of Korea* **29**, 2172 (2000).
- J. S. Lee, W. S. Kim, and J. S. Kim, *J. Kor. Inst. Met. & Mater.* **46**, 26 (2008).
- G. Xue, J. Ding, P. Lu, and J. Dong, *J. Phys. Chem.* **95**, 7380 (1991).
- J. O. Nilsson, C. Tornkvist, and B. Liedberg, *Appl. Surf. Sci.* **37**, 306 (1989).
- J. C. Rubim, *Chem. Phys. Lett.* **167**, 209 (1990).
- K. H. Wall and I. Davis, *J. Apply. Chem.* **15**, 389 (1965).
- M. Oertel, P. Klusener, M. Kempken, A. Benninghoven, H. J. Rother, and R. Holm, *Appl. Surf. Sci.* **37**, 135 (1989).
- MINOLTA, Precise Color Communication, Minolta Co., Ltd. (1998).