항균·방충제의 농도에 따른 금속재질에 미치는 영향성 및 표면변화 조사

이재희 | 조남철¹ | 이상배*
공주대학교 문화재보존과학과, *보존환경테크

The influential Investigation and Surface Change by Concentration to the Antimicrobial Agent and Insecticide on Metallic Material

Jae Hui Lee | Nam Chul Cho¹ | Sang Bae Lee*

Department of Cultural Heritage Conservation Science, Kongju National University, Gongju, 314-701, Korea
*Bozontech, Daejeon, 34145, Korea, *Bozontech, Gyeonggi-do, 13630, Korea

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

초 록 항균·방충제가 은(Ag), 구리(Cu), 납(Pb), 철(Fe) 등의 재질로 구성된 문화재에 미치는 영향을 알아보기 위하여 Oddy test를 실시하였다. 금속시편으로는 은(99.9%), 구리(99.9%), 납(99.9%), 철(99.5%)을 사용하였다. 항균·방충제를 60ml 제조 시 주요성분인 B77 Essential oil mixture에 대하여 표준물질 농도인 17.5%를 기준으로 $\pm 1\sim 2\%$ 의 농도로 제조하였으며, 저농도의 B77 Essential oil mixture에 항균성분인 BS-2와 BS-3를 각각 첨가하여 제조하였을 때 금속 시편에 미치는 영향도 조사하였다. Oddy test 실험 후의 표면관찰, 중량측정, 색도측정 및 SEM-EDS분석으로 표면의 변화를 알아보았다. 실험 결과 납(Pb)시편이 가장 큰 표면변화를 보였으며, 색측계 측정결과 구리(Cu)의 색차가 가장 컸다. 또한 이 실험을 통해서 B77 Essential oil mixture의 농도 19%에서 실험 전과 후의 시편에서 변화가 가장 컸으며, B78 Essential oil mixture가 포함된 약품에서 비교적 큰 변화가 나타났다. 즉, B77 Essential oil mixture의 농도가 높을 경우에는 표면 변화가 컸으며, B77 Essential oil mixture가 저농도일 경우 B78 Essential oil mixture가 포함되어 제작된 약품에서 비교적 큰 변화를 확인할 수 있었다. 그러나 B78 Essential oil mixture를 첨가하지 않은 저농도의 B77 Essential oil mixture에서는 표면변화가 크지 않음을 확인할 수 있었다.

중심어: 부식, Oddy Test, 항균·방충제

ABSTRACT The experiment attempts to find out the effect of the mixture of the antimicrobial agent and insecticide on metallic material including Silver(99.9%), Copper(99.9%), Lead(99.9%) and Iron(99.5%) by Oddy test. The mixtures of the antimicrobial agent and insecticide were prepared in 60ml; with the standard concentration of 17.5% in B77 Essential oil mixture, one for mixture of concentration of $\pm 1\sim 2\%$ and insect repellent material; the other for mixture of low concentration and antimicrobial agent(BS-2 and BS-3) material. After Oddy test, we investigated the variation in the surface of the samples by visual inspection, weighing, color measurement and SEM-EDS analysis. The result showed that Lead had the biggest change in the surface, and Copper had the biggest change in the color. In addition, changes in the samples before and after the experiment were found to be greatest at concentration of 19% of Essential

oil mixture of the antimicrobial agent and insecticide. Also, B78 Essential oil mixture produce change in samples. It means when the concentration of oil mixture rises, the variation of the samples gets bigger. And, the low concentration of mixture including B77 Essential oil mixture and B78 Essential oil mixture also produce big change in the samples. However, the low concentration of B77 Essential oil mixture that do not contain B78 Essential oil mixture was able to confirm that the change of the surface is not large.

Key Words: Corrosion, Oddy test, Antimicrobial agent and Insecticide

1. 서 론

문화재는 매장된 상태나 박물관에 보관되어있어도 시간의 경과와 함께 주위 환경의 화학적·물리적 작용으로 재질이 저하되는 열화(Deterioration)현상이 일어난다.

환경과 열화는 밀접한 관계가 있지만 동일한 환경이라도 재질에 따라 영향을 받는 정도가 다르다. 손상원인 중 빛, 온도, 습도, 공기오염은 4대 인자라 할 수 있는데, 대부분의 경우 단일 인자만으로 충분한 손상원인이 안되고, 2개 이상 인자의 복합 상승효과로 변질이 일어나기 쉽다. 여러 가지 손상원인 중 화학적 요소와 생물학적 요소가 실내 공기 질에 영향을 주는 오염물질이라 할 수 있다. 그러므로 열화의 진행을 최소화 할 수 있는 환경조건을 유지하는 것이 중요하며 문화재를 구성하는 재질을 충분히 고려해야 한다(Kang, 2007).

본 연구에서는 열화의 진행을 최소화 할 수 있는 환경조건을 알아보고 실험 대상의 변화여부를 관찰하기 위해 Oddy test(재질안정성평가)를 실시하였다.

Oddy test는 박물관 환경에서 휘발성 물질에 의한 잠재적인 손상에 대한 검증 실험으로, 1973년 British Museum의 W.A.Oddy에 의해 제안된 방법이다. Oddy test는 현재까지 박물관 및 전시관의 전시, 보관 물질의 사용 적합여부의 판단에 사용되어 오고 있으며, 시편을 일정 온·습도에서 장시간 노출시킨 후 재료가 시편에 미치는 영향을 관찰하

는 방법이다(Hyunsook Roh and Sungeun Lee, 2005).

국내에서 실행된 Oddy test 관련 선행연구는 대부분 박물관 및 미술관에서 사용되고 있는 목제품이나 원목을 대상으로 실시되었다. 2004년에 목질재료의 알데히드류 방출특성에 관한 Oddy test 결과, 원목과 목질제품은 구리시편에서 변색, 철 시편과 납 시편에서 부식의 영향을 주었다(Kim, 2004). 2008년에는 목재와 시멘트를 대상으로 Oddy test 및 Chamber test를 실시하였으며 Oddy test 결과 목재나 시멘트에 의해 부식되는 형태가 다르게 나타났다. 유해가스 챔버 테스트결과 Formic acid, Acetic acid, Acetaldehyde가 저농도에서 고농도로 높아질수록 부식 정도가 심해짐을 확인하였다(Kang, 2008). 2004년에는 방충·방균제가 천연염색 한지에 미치는 연구를 통해 방충·방균제를 유물 재질에 적용 시 영향 정도를 확인하였다. 이를 통해 방충·방균제 선정을 위한 기초자료 및 적용가능성을 알아보았다(Roh, 2004).

국외에서는 장시간동안 밀폐된 공간의 환경은 유물을 열화시킬 수 있는 유기산을 증가시킬 수 있다는 연구를 보고한 바 있다(G.T.Bailey *et al.*, 2012).

본 연구에서는 구리(Cu), 은(Ag), 납(Pb), 철(Fe) 재질의 금속을 대상으로 Oddy test를 실시하여 항균·방충제의 농도가 금속 문화재와 보관될 경우 금속에 미치는 영향성을 알아보기 위하여 육안관찰, 현미경관찰, 색도변화, 중량변화, SEM-EDS 분석을 하였다.

Figure 1. Oddy test set.

Table 1. Type of samples.

Metal	Type		Thick (mm)	Purity (%)	Dimension
	component	account			
Cu	Copper	Aldrich	Foil	0.25	10mm×13mm
Ag	Sliver	Aldrich	Foil	0.025	
Pb	Lead	aldrich	Foil	0.25	
Fe	Iron	Goodfellow	Foil	0.10	

Table 2. Composition rate of samples (%).

Group			I			II		
Name	A	B	C	D	E	F	G	H
B77	15.75	16.63	17.50	18.38	19.25	14.52	14.52	14.52
B78	-	-	-	-	-	-	-	1.52
BS-2	-	-	-	-	-	3.00	-	1.52
BS-3	-	-	-	-	-	-	3.00	-
Hardener	-	-	-	-	-	82.48	82.48	82.44

2. 실험방법 및 실험재료

2.1. Oddy test

Oddy test는 박물관, 미술관에 전시 및 수장 재료로 사용되는 물질을 대상으로 금속시편을 60℃ 고온고습의 조건에서 28일간 노출시킨 후 Blank 시편의 변화와 금속 시편의 변화를 비교·분석하여 재료가 금속에 미치는 영향정도를 색도, 표면 및 중량 변화를 통해 관찰하는 실험이다. 본 실험은 추가적으로 SEM-EDS 분석을 통해 시편 표면의 성분 변화를 알아보았다.

실험의 구성은 시험병 상부에 제작한 금속 시편을 다른 물체와 닿지 않도록 걸어두고, 고습도를 유지하기 위해 2ml vial에 1ml의 증류수를 넣고 증류수 vial의 입구는 탈지면 0.2g으로 막은 후 이것을 시험병 안에 넣어 상대습도 100%를 유지하였다. Figure 1은 실험의 구성도이다.

2.2. 실험재료 및 방법

금속 시편은 구리(99.9%), 은(99.9%), 납(99.9%), 철(99.5%)을 13mm×10mm의 일관된 크기로 제작하고 시편의 표면이 실험 구성과 닿지 않도록 걸어 두기 위해 시편의 상단부에서 3mm지점 중앙에 구멍을 내었다. 금속 시편의

종류, 성분, 크기, 제조사, 형태, 순도를 Table 1에 나타내었다.

제작된 금속 시편은 표면의 부식물 제거를 위해 연마지 #4000으로 연마하였고, 연마 후 유지분을 제거하기 위해 아세톤용액에 함침시켜 30분간 초음파 세척기(Microprocess Controlled Bench-top Ultrasonic Cleaner, Hwashin technology company, Powersonic 510, Korea)로 세척하고 자연건조하였다. Pb 시편은 유지분 제거를 위해 아세톤 용액을 사용할 경우 부식현상이 나타나므로 아세톤 용액에 함침시켜 초음파세척을 하는 과정을 실시하지 않았다.

실험 약품은 모두 gel 타입의 aroma oil로 B77 Essential oil mixture를 주성분으로 제작하였다. 약품 A~E는 B77 Essential oil mixture 농도에 차이를 두었으며, 약품 E, F, G는 저농도의 B77 Essential oil mixture에 B78 Essential oil mixture, BS-2, BS-3를 각각 첨가하여 제작하였다. 약품은 항균과 방충의 역할을 하지만 B77 Essential oil mixture와 B78 Essential oil mixture가 BS-2, BS-3 보다 비교적 방충력이 강하며, BS-2와 BS-3가 B77 Essential oil mixture와 B78 Essential oil mixture 보다 비교적 항균력이 강하다. 또한 B77 Essential oil mixture가 B78 Essential oil mixture 보다 상대적으로 방충력이 강하고 항균력이 약하며, B78 Essential oil mixture가 B77 Essential oil mixture 보다 방충력은 약하지만 항균력이 강한 차이가 있다. BS-2는 BS-3보다 방충력이 강한 차이가 있다. 약품

Table 3. List of samples.

metal	Group	-			I			II		
	Repellents	Blank	A	B	C	D	E	F	G	H
Cu	Cu-Blank	Cu-A	Cu-B	Cu-C	Cu-D	Cu-E	Cu-F	Cu-G	Cu-H	
Ag	Ag-Blank	Ag-A	Ag-B	Ag-C	Ag-D	Ag-E	Ag-F	Ag-G	Ag-H	
Pb	Pb-Blank	Pb-A	Pb-B	Pb-C	Pb-D	Pb-E	Pb-F	Pb-G	Pb-H	
Fe	Fe-Blank	Fe-A	Fe-B	Fe-C	Fe-D	Fe-E	Fe-F	Fe-G	Fe-H	

의 성분차이를 구분할 수 있도록 실험 약품의 농도 및 구성 비율을 Table 2에 정리하였다.

제작한 항균·방충제는 I군과 II군으로 나누어 주었으며, 이와 비교를 위해 대조군으로 Blank 시편을 두었다. I군은 항균·방충제를 주요성분인 B77 Essential oil mixture에 대하여 표준물질 농도인 17.5%를 기준으로 $\pm 1\sim 2\%$ 의 약품(농도 15%, 16%, 17.5%, 18%, 19%)으로 60ml 제조하였으며, II군은 B77 Essential oil mixture에 대하여 기존의 농도보다 낮은 14.52%의 농도를 기준으로 이에 방충물질인 B78 Essential oil mixture와 항균물질인 BS-2, BS-3을 각각 첨가하여 제조였다. Blank 시편은 약품을 넣지 않은 환경을 대조군으로 두어 금속의 변화를 비교·관찰하였다. 각각의 약품은 gel 상태로 만들어주기 위해 경화제를 첨가하였다. Table 3은 실험 구성에 따른 시편의 명칭을 정리하였다.

각각의 항균·방충제 2g을 시험병 안에 넣고 시험병 상단부에 금속시편을 고정시키고 입구는 외부 공기가 유입되거나 함께 넣은 증류수가 증발하지 않도록 Thread seal tape(TEFLON tape)로 밀봉해 준 뒤 건조기 내에서 60℃로 유지시키면서 28일간 관찰하였다.

2.3. 분석방법

금속시편을 60℃ 고온고습의 조건에서 28일간 노출시킨 후 Blank 시편과 금속 시편의 변화를 비교·분석하여 실험재료가 금속에 미치는 영향 정도를 표면, 색도, 중량의 변화로 관찰하고 SEM-EDS로 표면을 분석하였다. 표면은 실체현미경(Stereoscopic microscope, LEICA, LEICA MZ95, Germany)으로 관찰하였으며, 시편의 색은 분광측색계

Table 4. Evaluation standard by chroma values(Koksal T, Dikbas I., 2008).

ΔE^*_{ab}	Degree of sensory perception
0~0.5	Trace
0.5~1.5	slight
1.5~3.0	noticeable
3.0~6.0	appreciable
6.0~12.0	much
12.0	very much

(Spectrophotometer, Minolta, CM-2600d, Japan)로 같은 지점을 3회 연속 측정하여 평균값으로 나타내었으며, 이를 통해 실험 전·후의 색도차를 산출하여 그 변화를 알아보았다. 측정기준은 국제조명위원회에서 정한 L^* , a^* , b^* 값을 이용하였다. $L^*a^*b^*$ 표색법은 L(명도)을 종축으로 하고, 적외표인 a와 b에 의하여 색상을 나타내는 방법이다. L값의 밝기는 각 방향으로 수치가 커짐에 따라 명도가 높아지고 중앙으로 올수록 무채색으로 된다. a값은 +면 적색, 0이면 회색, -이면 녹색, b값은 +이면 노란색, 0이면 회색, -이면 청색을 띤다. 다음 식인 ΔE^*_{ab} 값은 전체적인 색상 변화 양상을 나타내는 것으로, 아래의 계산식에 의해 산출된다.

$$\Delta E^*_{ab} = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

또한 각 색차에 대한 판정은 미국 국가 표준국(NBS: National Bureau of Standard Unit)에 의해 Table 4와 같이 평가된다.

실험 전과 후의 시편의 중량을 비교하기 위해 분동내장

Figure 2. The observation results of metal samples by stereoscopic microscope.

형전자저울(Electronic scale, AND, GX-200, Japan)을 사용하여 중량을 측정하였다. 또한, 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope; SEM, MIRA3, TESCAN, Czech)으로 세부 표면을 관찰하고, 표면의 화학조성은 에너지분산형 X-선분석기(Energy Dispersive Spectrometer: EDS, QUANTA300, BRUKER, Germany)를 이용하여 분석하였다. 분석 대상은 실험 후 시편과 비교를 위한 실험 전 시편, I군에서 표면변화가 크며 항균·방충제의 B77 Essential oil mixture 농도가 가장 높은 약품 E를 포함한 금속시편, II군에서 Essential oil mixture 성분이 다른 약품 F, G, H를 포함한 금속 시편으로 선택하였다.

3. 실험결과

3.1. 표면관찰

실체현미경으로 표면을 관찰한 결과 Cu 시편의 경우 비 교적 시편의 색상이 다채롭게 나타났으며 부식이 진행됨 에 따라 광택이 사라졌다. I군에서 B77 Essential oil mixture가 저농도일 때 검정색에 가까운 붉은 색으로 관찰 되었으며, B77 Essential oil mixture의 농도가 증가함에 따라 갈색에 가까운 붉은 색상으로 변화가 관찰되었다. II

군에서 Cu-F, Cu-G, Cu-H는 육안 관찰시 시편 간의 차이가 뚜렷하지 않지만 Cu-F는 짙은 붉은색, Cu-G는 검정색에 가까운 붉은색, Cu-H는 갈색에 가까운 붉은색으로 관찰되었다. 이를 통해 I군의 Cu 시편은 B77 Essential oil mixture 농도가 증가 할수록 Blank 시편에 비해 차이가 컸으며, 농도가 감소할수록 변화는 적었다. II군의 Cu 시편은 Cu-F가 비교적 변화가 적게 관찰되었다.

Ag 시편의 I군은 모두 황변됐으나, B77 Essential oil mixture의 농도 증가에 따른 변화의 차이는 관찰 되지 않았다. II군은 거의 변화가 없었으며, Ag-H에서 색상의 변화가 관찰되었다. 실험 후 Ag-Blank인 실험 전 시편과 Ag-F의 상태가 유사하여 비교적 차이가 적게 관찰되었다.

Pb 시편의 I군은 모두 갈색으로 변하였으며, B77 Essential oil mixture의 농도가 증가함에 따라 표면의 돌기가 더 크고 불규칙하게 나타났다. II군은 Pb-F에서 표면의 돌기가 관찰되지 않았지만, Pb-G와 Pb-H의 표면은 돌기가 관찰되었다. Pb-G보다 Pb-H에서 돌기의 크기가 크고 넓게 분포하고 있음을 관찰 할 수 있었으며, Pb시편의 II군은 H>G>F의 순서로 변화가 나타났다. Pb-Blank는 약품이 포함된 시편과는 다른 검정색상이며, 표면은 매끄러운 상태로 관찰되었다. B77 Essential oil mixture가 저농도일 때 표면 변화가 적으며, Pb-F가 비교적 안정적인 것으로 판단

Table 5. Weight change rate of metal samples.(Before and After : g / Rate of Changes : %)

[illegible]

Table 6. Change of the colorimeter on 4 metal pieces.

	test	Cu			Ag			Pb			Fe		
		L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
Blank	before	82.02	14.64	16.58	95.42	0.06	5.47	75.98	0.88	0.29	79.19	0.32	0.72
	after	52.98	22.51	28.47	95.88	-0.14	5.60	46.66	0.30	-1.40	77.53	0.28	2.35
	△	-29.04	7.87	11.89	0.46	-0.20	0.13	-29.32	-0.58	-1.69	-1.66	-0.04	1.63
	△E	523.32			0.13			431.43			2.71		
A	before	82.35	14.42	16.48	96.42	-0.06	5.58	69.29	1.01	2.37	75.18	0.48	2.85
	after	34.67	1.63	2.57	68.44	5.06	16.78	56.52	1.51	16.53	53.33	3.08	-3.31
	△	-47.68	-12.79	-13.91	-27.98	5.12	11.20	-12.77	0.50	14.16	-21.85	2.60	-6.16
	△E	1315.23			467.27			181.91			261.06		
B	before	84.91	14.03	16.66	94.21	0.21	5.46	69.54	1.70	6.30	77.11	0.35	1.50
	after	29.65	3.45	5.07	70.53	5.00	17.87	57.21	0.12	14.01	67.26	-3.47	-5.41
	△	-55.26	-10.58	-11.59	-23.68	4.79	12.41	-12.33	-1.58	7.71	-9.85	-3.82	-6.91
	△E	1649.97			368.85			106.98			79.68		
C	before	81.05	14.91	19.21	94.88	0.01	5.28	72.18	1.25	3.04	77.22	0.36	1.35
	after	31.46	1.82	3.57	67.67	4.86	14.43	50.20	2.89	19.48	64.92	4.54	-2.34
	△	-49.59	-13.09	-15.64	-27.21	4.85	9.15	-21.98	1.64	16.44	-12.3	4.18	-3.69
	△E	1437.56			423.81			378.04			91.19		
D	before	78.58	16.19	18.31	94.60	0.02	6.35	63.07	1.15	1.51	72.98	0.64	3.64
	after	34.34	11.58	9.10	70.05	4.16	15.71	54.07	1.55	17.85	54.25	3.79	9.54
	△	-44.24	-4.61	-9.21	-24.55	4.14	9.36	-9.00	0.40	16.34	-18.73	3.15	5.90
	△E	1031.63			353.73			174.08			197.77		
E	before	84.72	13.36	16.11	96.71	-0.17	4.88	79.43	0.78	-0.85	73.10	0.80	4.20
	after	28.73	1.52	0.69	80.19	2.81	20.78	55.49	0.94	15.09	63.24	-2.48	-5.53
	△	-55.99	-11.84	-15.42	-16.52	2.98	15.90	-23.94	0.16	15.94	-9.86	-3.28	-9.73
	△E	1756.42			267.3			413.62			101.33		
F	before	78.61	16.57	20.28	91.88	0.30	7.27	60.29	2.81	7.52	75.29	0.38	2.71
	after	38.62	9.86	6.03	89.91	0.30	13.28	46.84	0.78	4.22	72.36	0.67	4.50
	△	-39.99	-6.71	-14.25	-1.97	0.00	6.01	-13.45	-2.03	-3.30	-2.93	0.29	1.79
	△E	923.64			20.00			97.96			5.94		
G	before	83.65	14.08	16.63	94.71	-0.11	7.74	75.28	1.30	2.49	76.32	0.33	2.23
	after	30.63	3.29	6.79	87.74	1.54	19.30	38.32	0.96	8.37	71.86	0.60	5.66
	△	-53.02	-10.79	-9.84	-6.97	1.65	11.56	-36.96	-0.34	5.88	-4.46	0.27	3.43
	△E	1512.19			92.47			700.37			15.86		
H	before	22.89	4.36	2.79	93.15	-0.39	9.19	48.79	3.09	10.89	67.44	1.19	7.45
	after	83.60	13.38	15.46	96.06	-0.33	6.88	71.52	1.66	5.99	74.04	0.76	3.67
	△	60.71	9.02	12.67	2.91	0.06	-2.31	22.73	-1.43	-4.90	6.60	-0.43	-3.78
	△E	1963.80			6.90			271.35			29.02		

된다.

Fe 시편의 I군은 Essential oil mixture 농도가 증가함에 따라 광택의 감소와 회갈색의 부식이 있었으며, II군은 Fe-H를 제외한 시편에서 표면 변화가 안정적으로 관찰되었다. Fe-H에서 가장 많은 부식이 진행되었으며, 광택의 감소와 일부 붉은색의 부식이 관찰되었다. Fe-Blank는 실험 전 보다 광택은 사라졌으며 육안 상 큰 특징은 관찰되지 않았다. B77 Essential oil mixture가 저농도인 II군의 Fe-F와 Fe-G가 가장 안정적인 것으로 판단된다.

I군은 B77 Essential oil mixture 농도가 증가함에 따라 금속 시편의 표면 변화가 관찰되었으며, 이를 통해 B77 Essential oil mixture 농도가 증가함에 따라 금속에 큰 영향을 미칠 것으로 판단된다. B77 Essential oil mixture가 저농도인 II군에서 금속 시편 변화가 적었으나, 그 중 B78 Essential oil mixture가 포함된 약품 H에서 비교적 큰 변화가 관찰되었다. 특히 Fe 시편에서 B77 Essential oil mixture 농도가 높은 Fe-E시편보다 B78 Essential oil mixture가 포함된 Fe-H에서 더 큰 변화가 관찰되었다. Figure 2는 실제현미경으로 표면을 관찰한 결과이다.

3.2. 중량 측정

실험 전과 후 시편의 중량 및 변화율을 Table 5에 나타내었다. 중량은 g단위이며, 변화율은 %로 표기하였다. Pb 시편을 제외한 모든 시편에서 중량 변화율은 0%이며, Pb 시편 중 Pb-Blank의 변화율은 0%이나, 약품을 포함한 실험 군의 변화율은 1%로 측정되었다.

중량 측정 결과 실험 약품은 금속의 중량에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다.

3.3. 색도 측정

Cu 시편은 II군의 Cu-H를 제외한 모든 Cu 시편에서 실험 후 명도(L)가 감소하였으며, Cu-Blank와 Cu-H에서 a값과 b값은 실험 후 증가하여 더 붉고 노란색으로 변화하였다. 이 외의 Cu 시편의 a 값과 b값은 실험 후 감소되었다.

Ag 시편은 II군의 Ag-H를 제외한 모든 Ag 시편에서 실험 후 명도(L)가 감소하였으며, a값은 모든 군에서 감지할 수 있을 정도로 증가하였다. Ag-H에서 b값은 눈에 띄 정도로 감소하였으며, Ag-H를 제외한 Ag 시편의 b값은 증가하였다.

Pb 시편은 Pb-H를 제외한 모든 Pb 시편에서 실험 후 명

도(L)가 감소하였으며, Blank와 I군에서 Pb-B를 제외한 Pb 시편의 a값은 색차가 미약하거나 근사한 정도로 증가하였고, b값은 실험 후 증가하여 측정되었다. II군에서 a값은 색차가 미약하거나 눈에 띄 정도로 감소하였으며, 약품 G를 제외한 Pb-F와 Pb-H는 감지할 정도로 감소하였다.

Fe 시편은 II군의 Fe-H를 제외한 모든 Fe 시편에서 실험 후 명도(L)가 감소하였다. I군에서 a 값은 불규칙적으로 증감하였으며, II군과 Blank의 a값은 약품 H를 제외한 시편에서 증가하였다. b값은 I군의 Fe-D를 제외한 시편에서 감소하였으며, II군과 Blank에서 약품 H를 제외한 시편에서 증가하였다.

B77 Essential oil mixture 농도가 증가함에 따라 금속에 미치는 영향은 증가하였으나, Fe 시편은 B77 Essential oil mixture 농도가 낮음에도 불구하고 B78 Essential oil mixture를 포함한 약품에서 더 큰 변화가 나타났다. 약품 H가 있는 금속 시편은 실험 후 명도(L) 값이 증가하였으나, 이외의 모든 금속시편의 명도(L) 값은 감소하였다. 대체적으로 Blank와 약품 F, G의 금속 시편의 변화 양상이 가장 양호하여, 저농도의 B77 Essential oil mixture와 BS-2와 BS-3로 제작된 약품(F, G)이 비교적 금속에 안정적인 것으로 판단된다.

Table 6은 색도계를 사용하여 실험 전 후의 색도를 측정 한 결과이며, L*, a*, b*값은 소수 둘째자리까지 측정되었으며, ΔE^*_{ab} 값은 소수 셋째자리에서 반올림하였다. 각 금속의 ΔE^*_{ab} 값을 비교하기 위해 Figure 3에 그래프로 나타내었다.

3.4. SEM-EDS 분석

실체현미경으로 표면을 관찰한 후 이를 토대로 주사전

Figure 3. Change of the colorimeter on 4 metal pieces.

자현미경으로 세부 표면을 관찰하고, 에너지분산형 X-선 분석기를 이용하여 표면의 화학조성을 분석하였다. 주사 전자현미경으로 세부 표면을 관찰할 때 B77 Essential oil mixture를 BS-2, 3와 함께 제작한 약품 F, G, H와 금속 시편의 부식 정도가 크게 나타난 B77 Essential oil mixture 농도가 가장 높은 약품 E로 구성된 시편을 선택하여 분석하였다. 약품 E는 시편에서 보이는 색상의 차이와 형태가 다르게 보이는 두 곳을 선정하여 SEM-EDS 분석하였다.

실험 전과 후의 금속 시편의 EDS 분석 값을 Table 7에

나타내었으며, Figure 4는 실험 전·후의 표면을 SEM으로 촬영한 결과이다.

Cu 시편의 I군에서 Cu-E는 육안관찰시 회백색으로 보이는 곳을 1로 표기했으며, 붉은 색으로 보이는 곳을 2로 표기하여 측정하였다. C 성분은 Essential oil mixture의 영향이며 O 성분은 금속의 산화로 인해 검출된 것으로 판단된다. Cu 성분과 미세조직 관찰을 통해 $H > G > F > E$ 순으로 산화가 나타났으며, 이를 통해 B78 Essential oil mixture를 제외할 때 금속에 안정적인 것으로 판단된다.

Figure 4. SEM image and EDS analysis of 4 metal samples.

Table 7. EDS analysis results of 4 metal samples.

metal	type	element(wt.%)	C	O	Cu	Ag	Pb	Fe
Cu	E	Before test	4.54	0.29	95.17	-	-	-
		1	4.36	2.14	93.50	-	-	-
		2	9.55	2.86	87.60	-	-	-
	F		7.69	11.01	81.30	-	-	-
			9.37	13.24	77.39	-	-	-
			13.19	11.36	75.45	-	-	-
Ag	E	Before test	2.11	0.53	-	97.36	-	-
		1	5.28	2.16	-	92.56	-	-
		2	1.37	0.23	-	98.40	-	-
	F		1.99	2.59	-	95.42	-	-
			1.93	1.98	-	96.09	-	-
			3.56	3.19	-	93.25	-	-
Pb	E	Before test	5.72	0.92	-	-	93.36	-
		1	7.39	3.16	-	-	89.44	-
		2	9.80	3.43	-	-	86.77	-
	F		15.33	10.59	-	-	74.08	-
			25.33	9.01	-	-	65.66	-
			18.36	11.28	-	-	70.36	-
Fe	E	Before test	4.22	0.14	-	-	-	95.64
		1	29.66	1.45	-	-	-	68.89
		2	43.54	2.17	-	-	-	54.28
	F		3.17	1.35	-	-	-	95.48
			5.61	1.53	-	-	-	92.86
			7.31	1.67	-	-	-	91.02

Ag 시편에서 I군의 Ag-E-1은 황색으로 보이는 부분을 측정하였으며, Ag-E-2는 부분적으로 부식이 적은 곳을 측정하였다. Ag 성분을 통해 E>H>F>G 순으로 산화가 나타났으며, 고농도보다 저농도의 B77 Essential oil mixture에서 금속에 미치는 영향이 적으며 B78 Essential oil mixture를 제외할 때 비교적 금속에 안정적인 것으로 판단된다.

Pb 시편의 I군에서 Pb-E는 육안관찰시 돌기 부분이며, 부식 시 다른 색상으로 나타는 두 곳을 1과 2로 표기하여 측정하였다. Pb 성분과 미세조직 관찰을 통해 G>H>F>E 순으로 산화가 나타났으며, 이를 통해 BS-2성분을 첨가한 약품에서 비교적 안정적이며 저농도의 B77 Essential oil mixture만으로 제조하였을 때 금속에 미치는 영향을 보다

줄일 수 있을 것으로 판단된다.

Pb 시편의 I군에서 Pb-E는 육안관찰시 돌기 부분이며, 부식 시 다른 색상으로 나타는 두 곳을 1과 2로 표기하여 측정하였다. Pb 성분과 미세조직 관찰을 통해 G>H>F>E 순으로 산화가 나타났으며, 이를 통해 BS-2성분을 첨가한 약품에서 비교적 안정적이며 저농도의 B77 Essential oil mixture만으로 제조하였을 때 금속에 미치는 영향을 보다 줄일 수 있을 것으로 판단된다.

Fe 시편에서 I군의 표면은 타원형의 중심부분으로부터 점차 확대되면서 부식이 일어났으며, 이는 실험 중 고습도로 인해 수분이 시편에 맺히면서 타원형의 부식이 나타난 것으로 판단된다. 분석은 타원형의 부식의 중앙과 그 주변

을 표기하여 측정하였다. Fe 성분과 미세조직 관찰을 통해 E>H>G>F 순으로 산화가 나타났으며, 이를 통해 고농도 보다 저농도의 B77 Essential oil mixture에서 금속에 미치는 영향이 적으며 B78 Essential oil mixture를 제외 시 비교적 금속에 안정적인 것으로 판단된다.

각 금속 시편은 약품에 따라 부식 양상이 다르게 나타났으며, 대체로 B78이 포함된 약품 H에서 부식이 진행되었다. 약품 F와 고농도 보다 저농도의 B77 Essential oil mixture에서 비교적 안정적으로 나타났으며, B78 Essential oil mixture를 제외하여 항균·방충제를 제조할 시 금속에 더욱 안정적일 것으로 판단된다.

4. 결 론

항균·방충제가 은(Ag), 구리(Cu), 납(Pb), 철(Fe) 등 금속재질로 구성된 문화재에 미치는 영향을 조사하고 Oddy test를 실시하였다. 이를 위하여 실제현미경을 이용한 표면관찰, 중량측정, 색도측정 및 SEM-EDS 분석을 통하여 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

Cu 시편의 색상변화는 다른 금속에 비해 다양했으며 저농도의 B77 Essential oil mixture에 BS-2를 첨가한 약품(F)에서 변화가 가장 적게 나타났다. SEM-EDS분석 결과 B78 Essential oil mixture와 BS-2를 첨가한 약품, BS-3를 첨가한 약품, BS-2를 첨가한 약품, 고농도의 B77 Essential oil mixture 순으로(H>G>F>E) 산화가 나타났다.

Ag 시편은 부분적으로 황변하는 것이 특징이다. 저농도의 B77 Essential oil mixture에 BS-2를 첨가한 약품(F)에서 표면변화가 적게 나타났다. SEM-EDS 분석결과 고농도의 B77 Essential oil mixture를 첨가한 약품, B78 Essential oil mixture와 BS-2를 첨가한 약품, BS-3를 첨가한 약품, BS-2를 첨가한 약품 순서로(E>H>F>G) 산화가 진행되었다.

Pb 시편은 다른 금속시편에 비해 표면변화가 가장 크게 나타났다. B77 Essential oil mixture가 저농도일 경우 변화가 적었으며, 저농도의 B77 Essential oil mixture에 BS-2를 첨가한 약품(F)에서 변화가 가장 적었다. SEM-EDS 분석결과 저농도의 BS-3를 첨가한 약품, B78 Essential oil mixture와 BS-2를 첨가한 약품, BS-2를 첨가한 약품, 저농도의 B77 Essential oil mixture를 첨가한 약품 순으로(G>H>F>E) 산화가 진행되었다.

Fe 시편은 다른 금속시편에 비해 가장 표면 변화가 적었

으며 저농도의 B77 Essential oil mixture에 B78 Essential oil mixture와 BS-2를 첨가한 약품(H)에서 부분적으로 붉게 변하였다. 저농도의 B77 Essential oil mixture에 BS-2를 첨가한 약품(F)에서 가장 안정적이었으며 금속시편 중 실험 전 시편과 가장 유사하게 나타났다. SEM-EDS 분석 결과 저농도의 B77 Essential oil mixture를 첨가한 약품, B78 Essential oil mixture와 BS-2를 첨가한 약품, BS-3를 첨가한 약품, BS-2를 첨가한 약품 순으로(E>H>G>F) 산화가 진행되었다.

각 금속 시편은 약품에 따라 부식 양상이 다르게 나타났으며, 대체로 B78 Essential oil mixture가 포함될 때 부식이 나타났다. 저농도의 B77 Essential oil mixture와 BS-2가 포함되어 제작된 약품이 비교적 안정적일 것으로 판단된다. 약품의 성분에 따라 금속 재질에 미치는 영향이 다르기 때문에 약품의 성분과 금속재질을 고려하여 항균·방충제가 제작된다면 추후 현장 활용의 폭이 넓어질 것으로 기대된다.

REFERENCES

- G.T.Bailey, J.Brian, C.E.Champion and D.Mastello, 2012, Corrosive atmospheres inside showcases, Indoor Air Quality In Heritage and Historic Environments, 77. (in English)
- Kang, D.I., 2007, Introduction to Cultural Heritage Conservation Environmental Studies, Kasam, Seoul, 12-13. (in Korean)
- Kang, D.I., 2008, The metal corrosion caused by museum indoor air pollutants, Journal of Conservation Science, Vol. 22, 5-14. (in Korean with English abstract)
- Kim.M.N., 2004, Emission characteristics of aldehydes from wood products used by museum and the effect of aldehydes on metal corrosion, master's thesis, The University of Seoul. (in Korean with English Abstract)
- Kim.S.H., 2005, Research on ultraviolet ray aging movement on Epoxy resin used for preserving, joining cultural assets, master's thesis, Hanseo University, 22-24. (in Korean with English Abstract)
- Koksall T, Dikbas I., 2008, Color stability of different denture

teeth materials against various staining agents. Dental Materials Journal, Vol 27, No.1, 139-144. (in English)

Lee, J.H., Cho N.C. and Lee, S.B., 2014, The influential investigation of antibacterial insecticide on metallic material. Science and Engineering of Cultural Heritage Vol. 13, No. 1-2, 93-104. (in Korean with English abstract)

Roh, H.S., 2004, The Effect of various Repellents on Natural

Dyed Korean Paper(*Hanji*) - investigation with Nondestructive Method - Master thesis, Chung-ang university, seoul. (in Korean with English abstract)

RoH.H.S and L.S.E., 2005, Color Changes of Natural Dyed Korean Paper(*Hanji*) by Repellents, Conservation Science in Museum Vol.6, 41. (in Korean with English Abstract)