서산 비경도 출수 상평통보의 혐기성 부식 특성

김규빈 | 정광용*¹

국립해양문화재연구소 수중발굴과, *한국전통문화대학교 문화재보존과학과

Anaerobic Corrosion Properties of Sangpyeongtongbo Excavated at Bigyeongdo, Seosan

Kyu Been Kim | Kwang Yong Chung*¹

Department of Marine Excavation, National Institute of Maritime Cultural Heritage, Mokpo, 58699, Korea

*Department of Conservation Science, Korea National University of Cultural Heritage, Buyeo, 33115, Korea

¹Corresponding Author: kychung@nuch.ac.kr, +82-41-830-7362

초록 서산 비경도 출수 상평통보를 대상으로 혐기성 수중 매장환경에서 형성되는 부식화합물 성분과 이에 따른 혐기성 부식 원인을 추정하였다. 미세조직 관찰, 원소 mapping, 층위별 주성분 분석, 부식화합물 동정을 실시하였다. 그 결과 표면의 고착물은 침상형·육면체형·팔면체형으로 분류되며, 그에 따른 분석 결과 Cu, Pb, S 등의 원소가 검출되었다. 원소 mapping에서는 최외곽에 Cu-S로 이루어진 뚜렷한 층이 확인되었다. 층위별 주성분은 Cu, S, Pb 등이 검출되었고, Zn은 검출되지 않았다. 부식화합물은 PbCO_3 (고착물), $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ (소지금속)이 나타났다. 따라서 서산 비경도 출수 상평통보의 혐기성 부식 특성은 탈아연, 황화동, 납화합물 세 가지로 요약할 수 있다.

중심어: 동합금유물, 황산염 환원 박테리아, 탈아연, 황화동, 납화합물

ABSTRACT In this study, Sangpyeongtongbo excavated at Bigyeongdo, Seosan, were investigated to determine the components of the corrosion products that were formed while they were buried underwater in an anaerobic environment. The causes of corrosion product formation were also determined. Microstructure observation, element mapping, principle component analysis for each year, and the detection of corrosion products were carried out. Results indicate that the concretions of corrosion products on the surface are needle-, hexahedral-, and octahedral-shaped; Pb, Cu, and S were among the elements detected. The Cu-S layer was clearly verified using element mapping. An analysis of major elements for each layer showed that Cu, S, and Pb were present and that most Zn was eliminated. The corrosion products detected were PbCO_3 (concretion) and $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ (metal). Accordingly, the anaerobic corrosion properties of Sangpyeongtongbo are summarized as follows: dezincification, copper sulfide, and lead compound.

Key Words: Copper alloy artifact, Sulfate-reducing bacteria, Dezincification, Copper sulfide, Lead compound

1. 서론

수중에는 선박의 난파, 수중전 등으로 인해 오랜 세월 동안 매장된 문화재들이 산재해 있다. 이들은 해수의 수분

및 이온, 해양 생물, 해류, 산화·환원 환경 등에 의해 서서히 재료적 특성이 변하거나 물리적으로 파손된다. 그 중에서도 금속문화재는 수중 매장 환경에 민감하게 반응하여 빠른 속도로 전기화학적 부식이 발생되고, 그 결과 원형을

알아보기 어려울 만큼 훼손된다.

서산 비경도에서 출수된 상평통보가 그러한 예로, 2010년 출수 당시 뿔층 및 해양 생물이 고착되고 동전 표면의 부식화합물 생성과 더불어 소지금속이 완전히 광물화되었다(Figure 1). 특히, 동전 표면에 형성된 바탕 피막의 색상이 회흑색 계열이라는 점이 돋보였다. 그리고 피막 위에는 침상형, 육면체형, 팔면체형의 다양한 종류의 부식화합물이 뿔입자와 함께 고착되어 있으며(Table 1), 소지금속의 강도가 매우 저하되어 약간의 힘이 가해져도 부서지기 쉬운 재질로 변화하였다.

회흑색 피막의 형성 원인은 상평통보가 매장된 특수한 환경에서 비롯된 걸로 보인다. 서산 비경도 출수 상평통보는 뿔입자가 다량 고착된 출수 상태로 볼 때, 장기간 해양 퇴적층에 매장되어 있던 것으로 보인다. 갯벌이나 대륙 주변부 같이 유기물이 많이 공급되나 산소투과도는 낮은 퇴적층 환경에서는 산소 소모가 급격히 일어나(Hyun *et al.*, 2003) 혐기조건으로 전환이 되며, 이러한 조건 하에서 황산염을 대사 자원으로 활용할 수 있는 sulfate-reducing bacteria의 서식이 활발해진다. 결과적으로 이 sulfate-reducing bacteria에 의한 부식으로 황화동(copper sulfide)을 생성한다(Hamilton and Lee, 1995; Bass *et al.*, 1998).

본 연구에서는 서산 비경도 출수 상평통보를 분석하여 층위별 부식화합물을 검출하고, 보존상태가 양호한 수집품과의 비교를 통한 부식 특성을 규명하였다. 또한 본 연구를 통해 혐기성 환경의 수중 매장 지역에서는 어떠한 유형의 부식이 발생하는지 알아보고, 육상에서의 부식양상과 차이점을 분별해내어 향후 보존처리에 적합한 조치방안을 강구하고자 한다.

2. 연구배경

황산염 환원 박테리아(sulfate-reducing bacteria)는 수중 매장 환경에서의 미생물 열화에 가장 중요한 요인으로 꼽히며, 혐기성 환경에서 황산염을 환원시킬 때 생기는 에너지를 이용하여 서식하는 박테리아이다. 대표종으로 *D. desulfuricans*가 있으며, 황산염을 환원시키는 세균류 중에서 가장 널리 분포되어 있다. 이들은 SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , NH_4OH , fumarate, malate 등과 같은 물질을 환원시켜 H_2S , NH_3 , CH_3COOH 등을 생성한다. 황(S) 이온으로 환원되려면 다량의 전자가 소요되며, 전자가 공급되면 젖산(lactate), 초산(acetate) 등의 유기물이 전자공여체로 작용해야 한다. 황산염을 환원시킨 결과 최종 부산물로 황화수소인 H_2S 가 생성된다.

산소가 풍부한 환경일 경우, 뿔층에 매장된 금속 유물에서는 황(S) 오염물이 없는 상태가 동합금 유물 부식의 변화를 초래할 것이다. 그러나 산소가 소모되면, 황산염 환원 박테리아가 형성한 황 이온이 동(Cu)과 결합하여 황화동을 형성시킨다(MacLeod, 1982).

이러한 현상에 비추어 국외에서 출수된 동합금유물을 대상으로 황화동 부식층에 대한 분석이 이루어졌다. 구리 및 동합금 유물에 황화동 부식층을 발견하게 된 건 Scilly Isles에서 침몰된 HMS Association호에서 출수된 동판을 통해서이다. 황화동의 일종인 djurelite ($\text{Cu}_{1.96}\text{S}$)막이 관찰되면서(Campbell and Mills, 1977), 황화동 부식층이 형성되는 메커니즘 연구가 시작되었다.

HMS Pandora호에서 출수된 동제 부속품에도 황화동 부식층이 발견되었다. 출수 당시 동제 부속품은 탄산칼슘(CaCO_3)질의 해양 생물이 고착되어 있었으나, 고착층을 제

Figure 1. Sangpyeongtongbo which excavated at the coast nearby Bigyeongdo, Seosan(Left : before excavation / Right : after excavation).

Table 1. Type of corrosion products which created on Sangpyeongtongbo excavated at the coast nearby Bigyeongdo, Seosan ($\times 30$)

거하는 과정에서 흑색의 Cu_2S 막이 관찰됨에 따라 이것이 생성된 원인을 규명하려는 연구가 이루어졌다. 동제 부속 품이 퇴적물에 묻혀있던 도중 황(S) 이온과 결합하여 황화동이 되고, 이것이 해수에 노출됨과 동시에 Bryozoa라는 해양 생물의 서식으로 산소가 소모되고, 결과적으로 황산염 환원 박테리아의 대사 작용으로 Cu_2S 막이 더욱 빨리 만

들어진다고 하였다(Macleod and North, 1980).

Rapid호, Batavia호, Zuytdorp호에서도 출수 동합금 유물의 부식층 연구가 이루어졌다. Macleod(1982)는 그 중 Rapid호에서 출수된 유물들의 부식층 관찰을 통해 350년 가까이 진행된 부식 과정과 이물질 고착 과정 등을 규명하였다. 그는 수중 매장환경에서 형성된 구리 및 동합금 부식

Table 2. Samples for analyze - Sangpyeongtongbo (A, B group)

Class	How to get	Corrosion condition	
A group	A1	Bigyeongdo	Very poor
	A2		
	A3		
	A4		
	A5		
	A6		
B group	B1	Collection	Fine
	B2		

화합물을 세 종류로 분류하였다. 첫 번째 유형은 호기성 환경에서 형성된 부식화합물로, cuprite(Cu_2O), atacamite($\alpha\text{-CuCl}_2\cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$), paratacamite($\gamma\text{-CuCl}_2\cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$) 등이 대표적이며, 해수 내 칼슘 성분으로 인해 황산칼슘(CaSO_4) 등이 형성되기도 한다. 두 번째 유형은 cuprite 등이 형성된 과 동시에 chalcocite도 관찰되는 경우이다. 첫 번째 유형에 비해 해수의 투과성이 낮으며, 그 이유는 혐기성 환경으로 전환되어 형성된 chalcocite의 영향으로 확인되었다. 세 번째 유형은 완전한 혐기성 환경에서 형성된 황화동 화합물로, chalcocite, covellite(CuS)가 대표적이다(Macleod, 1982).

국내에서는 문화재 외 분야에서 황산염 환원 박테리아에 의한 혐기성 부식 연구가 진행되었다. 혐기성 부식을 방지하기 위해 SRB의 번식을 억제시키는 방안이 제시된 바 있으며(Lee and Seo, 1992), SRB의 첨가유무에 따라 부식 생성물·biofilm의 형성 등에 차이를 보인 연구가 진행되었다(Park *et al.*, 2001). 방사성 분야에서는 방사성 폐기물 처리용기의 생지화학적 부식을 알아보기 위해 철판과 구리판을 SRB 용액에 침적시켜 황화합물인 mackinawite(FeS)와 copper sulfide를 발견하였다(Lee and Jeong, 2013).

유일하게 문화재 분야와 관련된 혐기성 부식 연구가 태안 마도해역 출수 철제유물을 대상으로 이루어졌다. 이 연구에서 철제유물의 부식화합물 분석을 통해 pyrite(FeS_2), mackinawite($\text{FeS}_{0.9}$)가 동정되었고, 고습 환경에 방치할 경우 산화과정에서 형성되는 황산에 의하여 유물이 재차 부식될 수 있다고 밝혔다(Kim and Wi, 2013).

3. 연구방법

수중 매장환경에서 부식된 동합금유물의 부식상태를 확인하기 위해 서산 비경도에서 출수된 상평통보(A group)를

분석대상으로 선정하였다. 본 상평통보는 2010년 충남 서산시 대산을 비경도 인근해역에서 신고된 유물로, 신고지점의 직경 10 m 내에 꾸러미 형태로 매장되어 있었다는 정보가 확인되고 있다(National Research Institute of Maritime Cultural Heritage, 2011). 그리고 A group의 부식상태를 비교하기 위해 현재까지 보존된 비슷한 시기의 수집품 상평통보(B group)를 함께 분석하였다(Table 2). B group 시료는 1731년(영조 7년)에 제작된 상평통보로 주조처는 호조, 훈련도감, 충용청이다.

A group 시료의 일부는 표면 관찰을 위해 특별한 전처리를 하지 않았고 일부는 절단 후 마운팅 및 연마하여 단면 관찰하였다. 시료는 에폭시 수지를 주입해 24시간 동안 경화시킨 후, sand-paper로 #500→800→1200→2000 순으로 grinding하고 $6\text{ }\mu\text{m}$ → $1\text{ }\mu\text{m}$ diamond suspension으로 polishing 하여 경면 가공하였다.

3.1. 미세조직 관찰

서산 비경도 출수 상평통보에 고착된 침상형·육면체·팔면체형의 부식화합물을 미세적으로 관찰하고, 구성원소를 분석하여 개략적인 부식화합물의 성분을 추정하였다. 또한 고착물 하부의 층을 관찰하기 위해 표면 고착물을 제거하여 회색의 층을 노출시켰다.

미세조직 관찰은 실체현미경(SZX7, OLYMPUS, Japan)과 주사전자현미경(JSL-5510, JEOL, Japan)을 사용하였다. 실체현미경으로 50배로 표면의 주요 부식화합물을 관찰하였다. 실체현미경으로 관찰된 지점을 주사전자현미경 500배 이상으로 관찰하고, 에너지분산형 X선분광기(INCA Energy, Oxford Instruments, England)로 부식화합물 성분을 분석하였다.

3.2. 원소 Mapping

단면 노출시킨 A group과 B group 시료를 mapping하여, 소지금속·고착물로 나누어진 층위별 원소 분포 양상을 확인하였다.

전처리된 마운팅 시료를 구리 에칭액($\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}:\text{FeCl}_3 = 40:12:3$)에 짧은 시간 접촉시킨 뒤 광학현미경(EPIPHOT 200, NIKON, Japan)으로 확대 관찰하였다. 이 때 A group은 B group에 비해 부식 정도가 훨씬 심하므로 에칭액에 증류수로 희석하여 최대한 약하게 부식시켰다.

미세조직 관찰 후 시료를 gold-coating한 뒤 주사전자현

Table 3. EDS analyzing results of removed surfaces

A1- removed (Left: Microscope ×50, Right: SEM ×500)		Elements	Weight(%)
Cu	96.40
		Zn	-
		Sn	-
		Fe	-
		Pb	3.60
		As	-
		S	-
A2 - removed (Left: Microscope ×50, Right: SEM ×500)		Elements	Weight(%)
Cu	80.66
		Zn	-
		Sn	-
		Fe	-
		Pb	-
		As	-
		S	19.34
A3 - removed (Left: Microscope ×50, Right: SEM ×500)		Elements	Weight(%)
Cu	34.35
		Zn	-
		Sn	-
		Fe	-
		Pb	58.92
		As	-
		S	6.72
A4 - removed (Left: Microscope ×50, Right: SEM ×500)		Elements	Weight(%)
Cu	77.50
		Zn	-
		Sn	-
		Fe	-
		Pb	2.93
		As	13.04
		S	6.53

미경(JSL-5510, JEOL, Japan)으로 시료의 단면을 관찰하였다. 2차전자상(SEI, Secondary Electron Image)으로 관찰하였으며 조건은 가속전압 20 kV, 작동거리(working distance) 17~20 mm, spot size 33~36으로 설정하였다.

부식층위별 원소의 분포를 확인하고자 에너지분산형 X 선분광기(INCA Energy, Oxford Instruments, England)의 X-ray Mapping 기능을 이용하였다. 분석조건은 frame당 1,000 μ s의 dwell time을 정하여 총 10 frame 촬영하였다.

Table 4. EDS analyzing results of concretions

A1 - concretion (Left: Microscope $\times 50$, Right: SEM $\times 700$)		Elements	Weight(%)
Cu	4.48
		Zn	-
		Sn	-
		Fe	-
		Pb	95.52
		As	-
		S	-
A3 - concretion (Left: Microscope $\times 50$, Right: SEM $\times 700$)		Elements	Weight(%)
Cu	1.70
		Zn	-
		Sn	-
		Fe	-
		Pb	98.30
		As	-
		S	-
A4 - concretion (Left: Microscope $\times 50$, Right: SEM $\times 500$)		Elements	Weight(%)
Cu	11.17
		Zn	-
		Sn	-
		Fe	-
		Pb	79.35
		As	9.48
		S	-
A5 - concretion (Left: Microscope $\times 50$, Right: SEM $\times 500$)		Elements	Weight(%)
Cu	-
		Zn	-
		Sn	-
		Fe	-
		Pb	100.00
		As	-
		S	-
A6 - concretion (Left: Microscope $\times 50$, Right: SEM $\times 500$)		Elements	Weight(%)
Cu	-
		Zn	-
		Sn	-
		Fe	-
		Pb	100.00
		As	-
		S	-

3.3. 층위별 주성분 분석

원소 Mapping 후 소지금속과 고착물의 층위별 주성분 함량의 차이를 확인하였다. 또한 A·B group의 소지금속 분석결과를 비교하여 서산 비경도 출수 상평통보의 부식된 소지금속 주성분을 수집품의 부식되지 않은 주성분과 비교하였다. 주성분 분석에는 에너지분산형 X선분광기(INCA Energy, Oxford Instruments, England)가 활용되었고, 관찰 조건은 원소 mapping에 사용된 방법과 동일하다.

부식층위가 뚜렷이 확인되는 A group의 경우, 시료 내부의 소지금속(metal)과 표면의 고착물(concretion)을 함께 분석하였다. 반면 부식되지 않은 B group의 경우, 시료 표면에 고착물이 형성되지 않은 관계로 소지금속만 분석하였다.

3.4. 부식화합물 동정

고착물이 형성된 A group에 한정하여 RAMAN 분광기(Horiba Jobin Vyon, LabRam ARAMIS, France)와 X선 회절분석기(Rigaku, MiniFlex600, Japan)로 고착물의 결정구조를 분석하였다.

RAMAN 분광기의 광원은 Nd:YAG Laser 532 nm를 사용하였으며, 30 mW의 강도로 50~4,000 cm^{-1} 의 범위 내에서 분석하였다. X선 회절분석은 고착물을 메스로 긁어내 소지금속과 분리하고, 둘을 분말화하여 건조시킨 시료가 사용되었으며, 분석조건은 40 kV, 15 mA에서 10~90°의 영역을 한 회 0.02°씩 8°/min의 속도로 설정하였다.

4. 연구결과

4.1. 미세조직 관찰

고착물이 제거된 표면은 회색 바탕이 노출되어 있고, 이 부분을 성분 분석한 결과 Cu, Pb, S가 검출된다(Table 3). 후술할 고착물 부위와는 달리 황(S)이 검출된다는 차이가 있다. 고착물은 침상형(A1, A3, A6)·육면체(A5)·팔면체(A4) 결정으로 분류된다(Table 4). 침상형 결정은 시료에 따라 20 μm (A3), 100 μm (A1), 2 mm(A6)의 다양한 크기를 보여준다. 육면체 결정은 반듯한 사방정형(斜方晶形)을 갖추고 있으며, 미세한 기공이 관찰된다. 팔면체 결정은 약 3~40 μm 크기이며 적색을 띤다. 이들 결정은 공통적으로 Pb가 매우 높은 함량으로 검출되지만, 팔면체 결정의 경우 Cu가 비교적 높게 함유되어 있다.

4.2. 원소 Mapping

A1과 A2는 소지금속과 외부 고착물 간에 확연한 차이를 보인다. Mapping 원소 중 가장 두드러지는 원소가 Cu, Pb, S이다. Cu는 소지금속에는 균일하게 분포되어 있으나, 소지금속과 외부 고착물 사이에 얇게 비어있는 층이 관찰되고, 그 층 바깥에 뚜렷한 Cu 층이 형성되어 있다(Table 5). 다시 말해, 소지금속과 고착물 사이에 약간의 이격이 발생해 있다.

반면 Pb와 S는 소지금속에는 미량 존재하나 표면으로 갈수록 분포량이 증가되, Cu층에는 이들이 존재하지 않거나 미세하게 존재한다. 특히 Cu층의 상·하부는 Pb와 S가 공통적으로 분포하며, 고착물의 주요 성분인 철로 추정된다. Cl은 소지금속에는 미량만 존재하나 외부로 갈수록 분포함량이 뚜렷해진다.

B group은 전혀 부식되지 않은 원형의 상평통보로, 여러 합금재료가 균일하게 분포해 있고 기공과 고착물도 발견되지 않는다. 따라서 B group과 비교되는 A group의 mapping 특징은 1) 합금 성분(Zn, Sn)의 유실, 2) Cu의 내부 공동화, 3) Pb, S의 외곽 분포로 요약할 수 있다.

4.3. 층위별 주성분 분석

A1의 경우, 소지금속은 기공이 많으며 일부 기공은 침상 구조의 화합물로 채워져 있다(Table 6). EDS 분석시 Zn과 Sn이 검출되지 않으며, 금속부의 point 분석에서도 Cu 92.88%와 그 외 불순물이 미량 검출된다. 침상 구조의 화합물은 Pb가 51.85~59.48% 검출되며, 3번 지점은 Cl이 14.43%, 4번 지점은 S가 7.71% 검출된다. B1의 소지금속과 비교해 보았을 때, 합금 성분인 Zn과 Sn이 전혀 검출되지 않는 차이점이 있다.

A1의 고착물에서도 Zn과 Sn이 검출되지 않으며, 전반적으로 Pb의 함량이 52.62~79.42%로 우세한 편이다(Table 7). 단, 3번 지점은 Cu의 함량이 높고 여기에 S가 다량 검출되었다. Pb와 O를 제외한 Cu:S는 약 4.3:1이다.

A2의 고착물은 특이한 현상이 발견되는데, 소지금속 쪽에서 최외곽까지 Pb → Cu-S → Pb → Cu-S → Pb순으로 주성분 변화가 층위별로 교차된다(Table 7). 고착물에서 Pb의 함량은 52.76~69.01%이며, S는 3.08~18.36%가 함유되어 있다. 3번 지점의 Cu:S는 약 3.8:1이다.

Table 5. Mapping results of cross sections

	A1	A2	B1	B2
	<small>Electron Image 1</small>	<small>Electron Image 1</small>	<small>Electron Image 1</small>	<small>Electron Image 1</small>
Cu	<small>Pb Cu</small>	<small>Pb Cu</small>	<small>Pb Cu</small>	<small>Pb Cu</small>
Zn	<small>Pb Zn</small>	<small>Pb Zn</small>	<small>Pb Zn</small>	<small>Pb Zn</small>
Sn	<small>Pb Sn</small>	<small>Pb Sn</small>	<small>Pb Sn</small>	<small>Pb Sn</small>
Pb	<small>Pb Pb</small>	<small>Pb Pb</small>	<small>Pb Pb</small>	<small>Pb Pb</small>
S	<small>Pb S</small>	<small>Pb S</small>	<small>Pb S</small>	<small>Pb S</small>
Cl	<small>Pb Cl</small>	<small>Pb Cl</small>	<small>Pb Cl</small>	<small>Pb Cl</small>

Table 6. EDS analyzing results of metals (A1, B1)

A1 - metal (Left: OM ×500, Right: SEM ×500)

Elements (wt%)	Cu	Zn	Sn	Fe	Pb	As	S	Cl	O
1	61.29	-	-	-	17.69	4.55	0.66	5.13	10.68
2	92.88	-	-	-	-	7.12	-	-	-
3	11.39	-	-	-	59.48	9.19	-	14.43	5.52
4	9.85	-	-	-	51.85	5.26	7.71	-	25.33

B1 - metal (Left: OM ×200, Right: SEM ×300)

Elements (wt%)	Cu	Zn	Sn	Fe	Pb	As	S	Cl	O
1	67.03	22.36	4.41	6.21	-	-	-	-	-
2	69.05	19.24	11.71	-	-	-	-	-	-
3	74.48	23.48	2.04	-	-	-	-	-	-
4	-	15.93	-	-	64.38	-	4.30	6.44	8.96
5	26.38	6.31	16.87	-	47.88	-	-	2.56	-
6	68.78	18.33	12.90	-	-	-	-	-	-
7	69.48	22.38	2.16	-	5.98	-	-	-	-
8	45.75	15.43	-	-	33.21	-	-	-	5.60

Table 7. EDS analyzing results of cross sections (A1, A2)

A1 - concretion (Left: OM ×100, Right: SEM ×150)									
<div><div> </div><div> </div></div>									
Elements (wt%)	Cu	Zn	Sn	Fe	Pb	As	S	Cl	O
1	9.43	-	-	-	52.62	8.25	-	6.92	22.78
2	-	-	-	-	79.82	-	-	-	20.18
3	73.78	-	-	-	5.24	-	17.26	-	3.71
4	-	-	-	-	79.42	-	-	-	20.58
5	10.33	-	-	-	66.08	-	-	14.11	9.48
6	50.26	-	-	-	28.47	1.83	3.65	4.04	11.76
A2 - concretion (Left: OM ×100, Right: SEM ×150)									
<div><div> </div><div> </div></div>									
Elements (wt%)	Cu	Zn	Sn	Fe	Pb	As	S	C	O
1	-	-	-	-	69.01	-	-	13.00	17.99
2	88.53	-	-	-	-	-	3.08	-	8.38
3	-	-	-	-	68.89	-	-	11.61	19.50
4	69.33	-	7.84	-	-	-	18.36	-	4.47
5	18.06	1.86	9.71	-	52.76	-	-	-	17.60
6	72.96	6.59	5.25	-	6.74	-	-	-	8.47

Table 8. RAMAN peaks and presumed materials (A2)

No.	Peaks(cm^{-1})	Materials	
#1	1050	Cerussite	PbCO_3
#2	310	Djurleite	$\text{Cu}_{1.96}\text{S}$
#3	1050, 1360, 1475	Cerussite	PbCO_3
#4	210, 410, 630	Cuprite	Cu_2O
#5	1050	Cerussite	PbCO_3
	-	Copper	Cu

Figure 2. X-ray powder diffraction of the analyzed samples from the concretion layer on Sangpyeongtongbo(A Group). Ceru: Cerussite(PbCO_3), Qtz: Quartz(SiO_2). **Figure 3.** X-ray powder diffraction of the analyzed samples from the metal layer on Sangpyeongtongbo(A Group). Ceru: Cerussite(PbCO_3), Cu-Zn: Copper-Zinc, Cu-S: Copper sulphide.

4.4. 부식화합물 동정

RAMAN 분석결과, 최외곽의 고착물은 PbCO_3 가, 중간층은 동화합물($\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}_2\text{S}$)이 검출되었다(Table 8). 소지금속은 PbCO_3 와 Cu_2O 가 검출되며, 이들은 순동(Cu) 조직 근처에 형성되어 있다. A2의 경우, 중간층에 황화동 화합물인 djurleite($\text{Cu}_{1.96}\text{S}$)가 검출되기도 한다. 부식층위는 $\text{PbCO}_3 \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$ or $\text{Cu}_{1.96}\text{S} \rightarrow \text{PbCO}_3$ 로 이어지며, PbCO_3 로 이루어진 부식 층 사이에 구리 화합물이 샌드위치처럼 형성되어 있다.

XRD 결과, 고착물은 cerussite(PbCO_3)와 quartz(SiO_2)가 동정되었다(Figure 2). Quartz는 부식화합물과 함께 고착된 펠층에서 검출된 것으로 추정된다. 소지금속에서는 cerussite(PbCO_3)와 copper sulfide, Cu-Zn이 동정되었다(Figure 3). 소지금속 외곽에 얇은 부식층을 이루는 황화동(copper sulfide)과 함께 시료의 주요 합금 성분인 Cu와 Zn이 동정

요인으로 보이며, cerussite의 동정은 소지금속의 납 편석이 이미 충분히 부식되어 광물화되었다는 걸 보여준다.

5. 고찰 및 결론

서산 비경도 출수 상평통보의 주요 부식현상을 정리하면 다음과 같다.

1. 탈아연 : 합금재료의 추정을 통해, A group에는 제조할 당시부터 아연이 10~20%가량 함유되어 있던 것으로 보인다. 그러나 분석결과에서 Zn이 검출되지 않는 이유는 매장 과정에서 탈아연(dezincification)에 의해 소지금속의 Zn이 대부분 동전 외부로 유출되었기 때문으로 보인다. Mapping 이미지에서 A1, A2에 Cu 층이 형성된 것도 탈아연으로 인해 용출된 Cu, Zn 이온 중 Cu만이 재석출 되었다고 볼 수 있다(Scott, 2002). 또한 탈아연은 호기성보다 혐기성 환경에서 발생하기 쉬우므로(North and Macleod,

1987) 본 유물의 부식이 혐기성 환경에서 이루어졌다고 가정할 때 이러한 부식은 더욱 가능성 있는 현상이다.

2. 황화동 : A group은 Cu-S로 조성된 화합물이 존재한다는 게 특징적이다. A1, A2는 시료 외부에 층상으로 확인되며, EDS에 따른 Cu-S 화합물의 성분조성 결과 Cu:S=4:1 무게비로 일정하게 결합되어 있다. 여기서 구리(Cu)의 원자량은 63.546이고 황(S)의 원자량은 32.065로 Cu-S의 원자량비는 약 2:1이다. 그리고 A group에서 확인된 Cu-S의 무게비는 약 4:1로, [몰(mole)수=무게/원자량] 공식에 의해 Cu-S의 몰비를 계산하면 약 2:1로 산출된다. 따라서 A group 시료에 형성된 Cu-S 화합물은 chalcocite(Cu_2S)로 추정된다. 시료 최외곽에 Cu 층이 형성된 것은 앞서 설명한 탈아연으로 인해 A1, A2 외곽으로 Cu, Zn이 용출 후 Cu가 재석출된 걸로 추정한다. 따라서 Cu_2S 층은 재석출된 순동의 Cu 층에 S가 결합된 보호성 피막으로 추정된다.

3. 납화합물 : Pb는 Cu보다 이온화경향이 높으므로 galvanic 현상에 의해 Pb가 더 용해되어 부식되기 쉬운데(Korshin *et al.*, 2000), 이것이 동합금유물에 납화합물이 형성하기 쉬운 주된 이유이다. 납 편석의 주변 지역은 음극 성향이 강한 Cu로 둘러싸여 있는데, Cu가 음극 성향이 강함에 따라 납 편석은 양극 반응에 의해 전자를 잃고 염기성 탄산납(basic lead carbonate)이나 산화납(lead oxide)을 형성하게 된다(Scott, 2002). 따라서 RAMAN과 XRD 분석으로 검출된 PbCO_3 도 이러한 과정에 의해 형성된 화합물로 추정된다. 수중에 매장된 동합금의 경우, 합금에 함유된 Pb가 용출되어 PbSO_4 라는 부동태막을 형성한다고 알려져 있다(North and MacLeod, 1987), 본 연구에서 검출된 납화합물은 탄산납인 PbCO_3 여서 기존의 연구 자료와 다소 차이를 보였다. 이는 Pb의 부식화합물이 수중에서 형성되지 않았다는 걸 보여준다. PbCO_3 가 보통 육상에서 부식되는 화합물임을 감안할 때(North and MacLeod, 1987), 서산 비경도 출수 상평통보에서 형성된 PbCO_3 는 수중에서 형성되었다기 보다 출수 후 대기 중의 환경과 반응해서 형성된 것으로 보아야 한다.

수중 매장환경에서의 동합금유물의 혐기성 부식 특성을 알아보기 위해 서산 비경도에서 출수된 실제 동합금유물을 대상으로 연구를 진행하였다. 연구 결과, 혐기성 환경에서의 동합금유물의 부식유형은 탈아연, 황화동, 납화합물 형성으로 분류할 수 있다.

연구 결과를 통해, 혐기성의 수중 매장환경에서 형성되는 Cu_2S 부식화합물이 동합금유물의 보존에 기여하는 이

점을 생각해볼 필요가 있다. 지금까지도 발굴 현장에서 출수된 수많은 수중 금속문화재들이 보존처리되고 있는데, 이들의 보존처리 목적은 유물에 추가적인 부식 피해를 차단하는 방식성 녹을 보존하고 불필요한 이물질만을 제거하는 데 있다. 동합금유물에서도 표면에 발생하는 다양한 녹들 중 malachite만을 남겨 부식인자를 차단하듯이, 혐기성 수중 매장환경에서 형성된 chalcocite(Cu_2S)의 방식성 여부를 추가적인 실험을 통해 논해보아야 할 것이다.

REFERENCES

- Bass, C., Sanders, P. and Lappin-Scott, H., 1998, Study of biofilms of sulfidogens from North Sea oil production facilities using continuous-flow apparatus. *Geomicrobiology Journal*, 15(2), 101-120.
- Campbell, H.S. and Mills, D.J., 1977, Marine treasure trove: a metallurgical examination. *Metallurgist and materials technologist*, 9(10), 551-556.
- Hamilton, W.A. and Lee, W., 1995, Biocorrosion. in Barton, L.L.(ed.), *Sulfate-Reducing Bacteria*. Plenum Press, New York, 243-264.
- Hyun, J.H., Lee, H.G. and Gwon, G.G., 2003, Sulfate reduction in the marine environments: Its controlling factors and relative significance in mineralization of organic matter. *Journal of the Korean Society of Oceanography*, 8(2), 210-224. (in Korean with English abstract)
- Kim, T.J. and Wi, K.C., 2013, Study of corrosion characteristics of corroded iron objects from underwater by sulfides. *Journal of Conservation Science*, 29(2), 187-196. (in Korean with English abstract)
- Korshin, G.V., Ferguson, J.F. and Lancaster, A.N., 2000, Influence of natural organic matter on the corrosion of leaded brass in potable water. *Corrosion Science*, 42(1), 53-66.
- Lee, J.I. and Seo, M.P., 1992, Microbiologically corrosion of metal. *Corrosion Science and Technology*, 21(1), 50-65. (in Korean)
- Lee, S.Y. and Jeong, J.T., 2013, Corrosive characteristics of metal materials by a sulfate-reducing bacterium. *Journal of the Mineralogical Society of Korea*, 26(4), 219-228. (in Korean with English abstract)
- MacLeod, I.D., 1982, Formation of marine concretions on

- copper and its alloys. *International Journal of Nautical Archaeology*, 11(4), 267-275.
- MacLeod, I.D. and North, N.A., 1980, 350 years of marine corrosion in Western Australia. *Corrosion Australasia*, 5(3), 11-15.
- North, N.A. and MacLeod, I.D., 1987, Corrosion of metals. *Conservation of Marine Archaeological Objects*, 68-98. National Research Institute of Maritime Cultural Heritage, 2011, Yearbook of National Research Institute of Maritime Cultural Heritage, 2010. 66-67. (in Korean)
- Park, G.H., Lee, M.H., Kim, K.J. and Moon, G.M., 2001, A electrochemical study on general corrosion and microbiological influenced corrosion of a steel. *The Corrosion Science Society of Korea*, 40-41. (in Korean)
- Scott, D.A., 2002, *Copper and bronze in art: corrosion, colorants, conservation*. Getty Publications, Los Angeles.
-