

月城 安康出土 鐵滓에 對하여

崔 炷
金 秀 哲
都 正 萬

目 次

1. 緒 言	3.2 슬래그의 微細構造
2. 實驗方法	4. 檢 討
3. 實驗結果	5. 結 論
3.1 化學組成	

1. 緒 言

紀元后 3世紀에 著述된 『三國志』魏書 東夷傳 弁辰傳에 「國出鐵韓濊倭皆從取之. 諸市買皆用鐵如中國用錢又以供給二郡.」이라고 記述되어 있는 것을 보아 慶尙道 地方에서는 일찍부터 製鐵技術이 定着되어 있었다는 것을 알 수 있다.

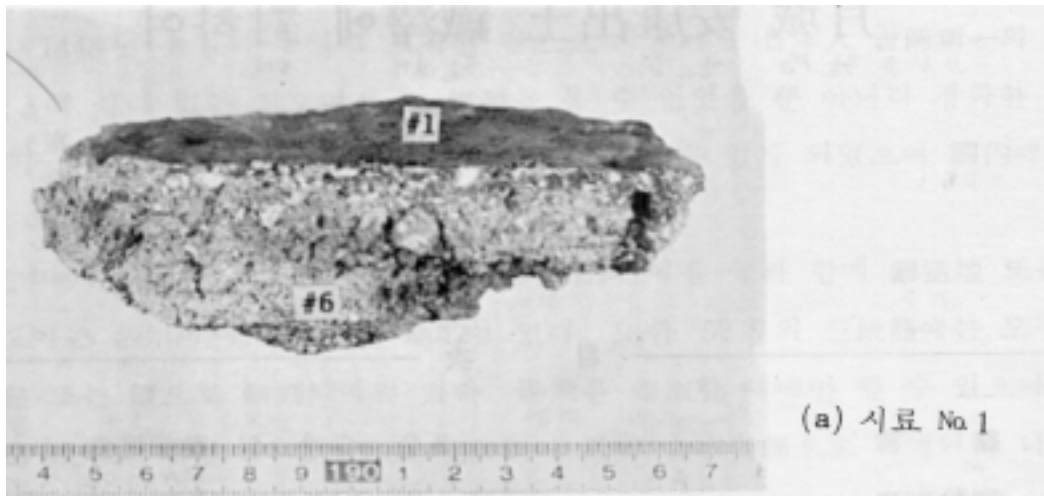
특히 月城郡만 하더라도 入室里나 毛火리에 鐵滓出土地가 있으며 鹿東里에는 製鐵遺跡이 있다.¹⁾

今般 月城郡 安康邑 玉山一里의 새 道路邊 산비탈에서 鐵滓가 出土된 것을 김창욱, 이창인 두 敎師가 發見하여 其中 一部를 採取하여 갖고 왔기에 本調査가 이루어졌다.

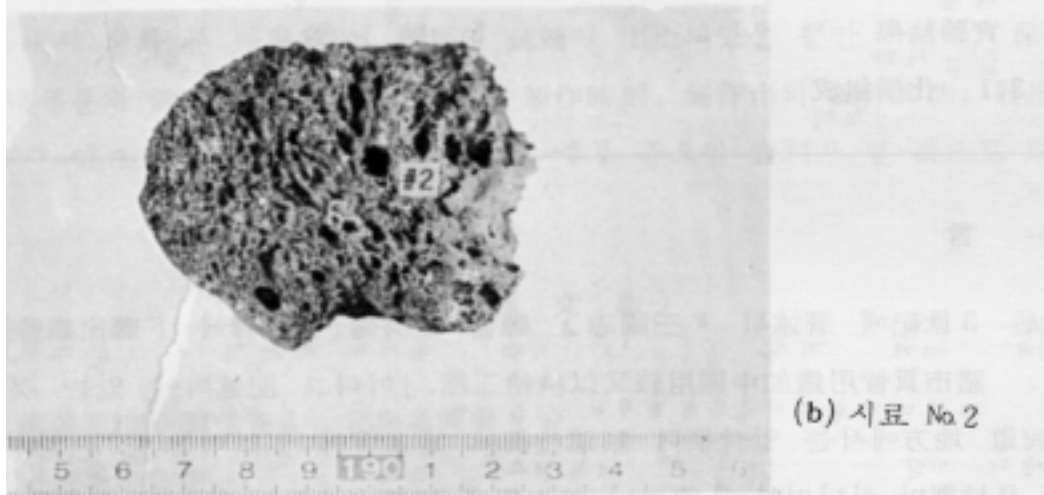
韓國出土 鐵滓에 대한 報告가 極히 微微한 것을 보아 本報文이 古代 製鐵技術 究明에 도움을 주었으면 한다.

2. 實驗方法

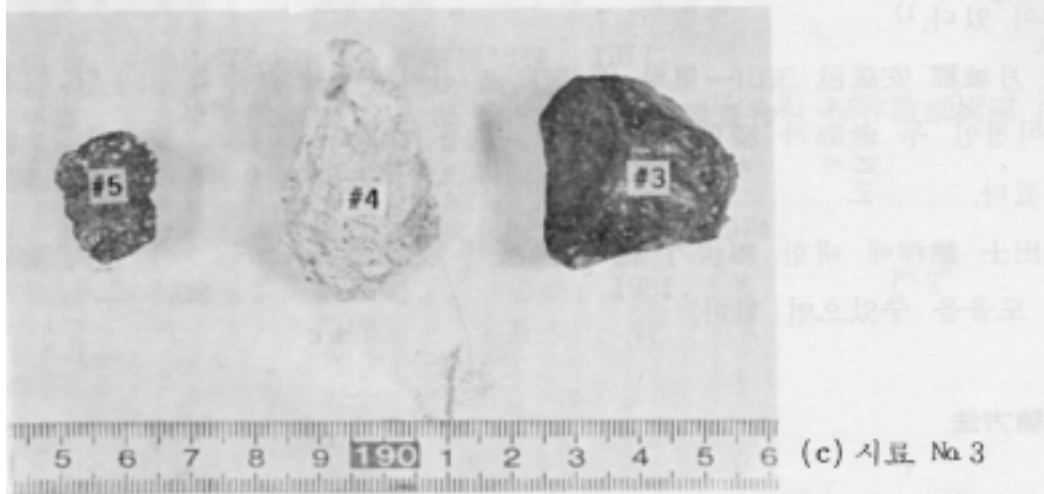
調査한 試料는 사진 1과 같다. 試料 No. 1은 鐵滓(슬래그)와 爐의 內壁材와의 反應 生成物이며 진한 灰色을 띠고 있다. No. 2는 赤褐色의 多孔質 슬래그이며, No. 3은 검정색으로서 매우 단단한 슬래그이다. No. 4 및 5는 各各 白色 및 赤色의 半熔融體로서 엄밀한 의미로는 슬래그라 할 수 없다. No. 6은 爐壁의 흠部位를 나타낸다.



(a) 시료 No 1



(b) 시료 No 2



(c) 시료 No 3

사진 1. 시료의 모양

우선 各 部位의 試料을 採取하여 一部는 가루로 하여 放出發光分析法으로 概略的인 構成元素의 종류와 양을 測定하여 0.001% 以上되는 元素에 對해서는 濕式法으로 定量하였으며 微量元素에 對해서는 原子吸收分光法이나 誘導結合 플라즈마(ICP) 發光分光法으로 定量하였다.

또한 가루 試料을 써서 X-線 廻折法으로 슬래그內의 結晶體를 調査하였으며, 가루로 하지 않은 試料은 예폭시에 싣고 研磨하여 光學顯微鏡으로 微細構造를 觀察하였다. 또한 走査電子顯微鏡으로 슬래그의 微細構造를 觀察하면서 EDAX로 組成을 定量하였다.

이들 結果를 갖고 狀態圖를 써서 슬래그의 融點을 算出하였고, 이를 確認하기 위하여 試料을 加熱하며 融點을 測定하였다.

끝으로 슬래그의 磁性은 粉末試料에다 막대磁石을 接觸시켜 測定하였다.

3. 實驗結果

3.1 化學組成

各 試料의 化學組成은 表 1과 같다. 表에서는 wüstite(FeO)와 hematite(Fe₂O₃)만 表記되어 있고 magnetite(Fe₃O₄)는 없는데 이것은 化學的으로 Fe₃O₄는 FeO와 O와 Fe₂O₃로 이루어졌기 때문이다. Fe₃O₄가 있다는 것은 磁性測定으로 確認할 수 있는데 ²³⁾試料 No. 1~3에서는 磁性이 있는 것으로 보아 Fe₃O₄가 含有되어 있는 것을 알 수 있다.

특히 슬래그라 할 수 있는 試料 No. 2 및 3에서는 酸化鐵이 34.8%, 33.06%나 多量 含有되어 있는데 古代나 中世의 슬래그에서는 이 以上の 酸化鐵이 含有된것도 흔히 볼 수 있다.^{4,5)} 또한 이들 試料에서는 TiO₂가 4.02% 및 9.41%나 含有되어 있는데 이것은 지금까지 調査된 韓國出土의 슬래그에서는 기껏 1%未滿인데^{1,6)} 比하여 크게 注目할만하다.

표 1. 슬래그의 조성

No	Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂
1	7.36	3.04	7.15	0.21	65.5	14.3	0.66	0.68	1.65	4.90	0.75
2	25.6	16.6	18.2	1.27	38.1	12.8	1.75	1.49	1.50	1.89	4.20
3	25.0	24.2	8.86	3.07	34.9	10.3	2.35	0.95	1.50	1.69	9.41
4	1.24	n.d.	n.d.	0.10	71.4	13.9	0.87	0.40	3.57	3.93	0.30
5	4.61	n.d.	n.d.	0.16	62.0	20.4	0.57	0.51	3.30	3.28	0.75
6	1.97	n.d.	n.d.	0.06	71.2	15.8	0.34	0.78	1.90	3.81	0.35

n.d. : not determined

그밖에 CaO를 보면 No. 3에서 2.35%로서 이처럼 少量인 것은 슬래그의 融點을 낮추기 위한 것으로 옛 슬래그에서는 흔히 볼 수 있다. 또한 爐壁의 CaO가 0.34%인 것을 보아 人爲的으로 CaO를 添加한 것으로 생각된다.

한편 MnO는 3.07%로 우리나라의 分析例와 比較해보면 높은 편에 든다. 그러나 No. 1의 S의 함량이 0.002% 以下인 것을 감안할 때 非金屬介在物인 MnS를 形成할 可能性은 적다고 할 수 있다. 이밖에 Al_2O_3 , Na_2O 및 K_2O 는 flux와 爐壁의 組成으로 보아 이들로부터 流入된 것으로 생각된다.

3.2 슬래그의 微細構造

各 試料를 가루로 하여 X-線 回折法으로 結晶體를 찾아본 바 다음과 같다.

No. 1: wüstite(FeO), fayalite(Fe_2SiO_4), tridymite(SiO_2), mulite($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), leucite($KAlSi_2O_6$), magnetite(Fe_3O_4)

No. 2: wüstite, fayalite, anorthite($CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), tridymite, magnetite.

No. 3: wüstite, fayalite, leucite, tridymite, pseudo-brookite($2FeO \cdot TiO_2$), magnetite.

슬래그를 研磨하여 微細構造를 본 바 사진 2와 같다.

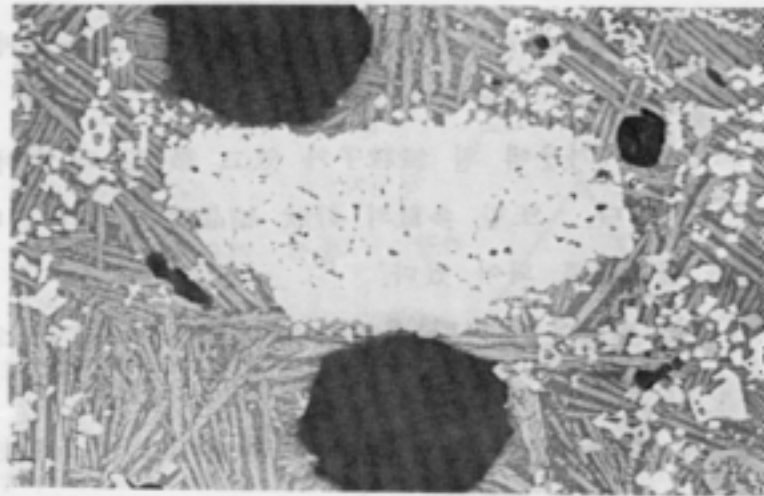
試料內的 바탕과 結晶體에 對해서는 走査電子顯微鏡에 附着된 EDAX를 써서 組成을 定量하여 X-線 回折法의 結果와 比較하여 判定하였다.

사진 2의 (a)와 같이 試料 No. 1에는 가운데 흰 鐵粒子가 있고 微細孔이 뚫려져있는 角形의 magnetite를 볼 수 있다. 또한 多量의 針狀 結晶體는 fayalite로 判定되었다. 바탕은 슴티탄 유리質로 되어 있다.

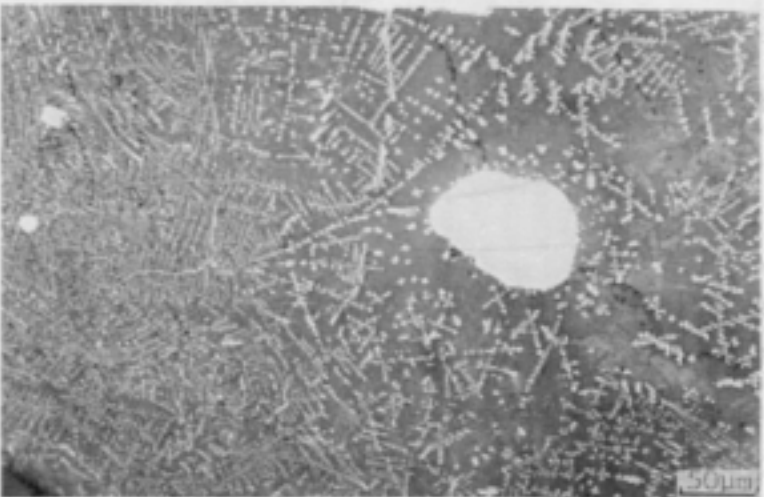
試料 No. 2(사진 2의(b)) 에서는 바탕은 슴티탄 유리質이며 樹枝狀으로 析出된 것은 magnetite이다. 가운데 흰 粒子는 鐵粒子이다.

사진 3의(c)인 試料 No. 3은 흰 鐵粒子와 더불어 pseudo-brookite가 樹枝狀으로 析出되어 있다.

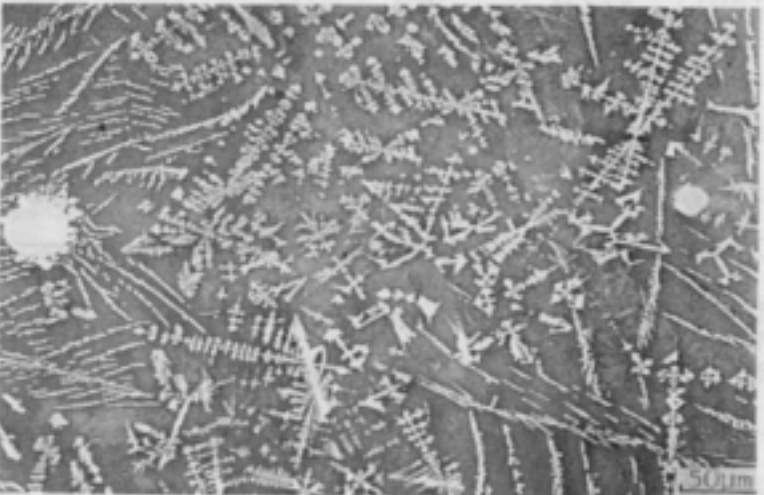
슬래그라 할 수 있는 試料 No. 2 및 3에 있어서는 完全 融液이 固化된 것이며 鑛石質이나 그 밖의 未固容體는 볼 수 없었다.



(a) 시료 No 1



(b) 시료 No 2



(c) 시료 No 3

사진 2. 슬래그의 미세구조

4. 檢 討

鐵을 製鍊한다는 것은 砂鐵이나 鐵鑛石에서 鐵을 抽出하는 것으로 이를 위해서는 鐵의 原料와 畚을 交代로 여러層으로 爐內에 裝入하여 爐下에서 送風하여 加熱하면서 CO로써 酸化鐵을 還元反應시켜 鐵을 抽出하게 된다. 이때 排出된 鐵滓를 製鍊滓라 일컫는다. 이 때 人爲的으로 添加한 造滓劑나 鑛物의 脈石 등이 高溫에서 酸化鐵과 化學反應을 일으켜 녹아내린 것이 슬래그이며 나머지 酸化鐵이 還元된 것이 순수한 金屬鐵이 된다. 다시 말하면 古代製鐵에서는 鑛物의 酸化鐵이 溫度의 限界로 말미암아 一部는 슬래그化하게 된다. 後代에 이르러서는 더 높은 溫度에 이르게 되어 더 많은 CaO를 添加할 수 있게 되어 슬래그 속의 鐵分이 낮아지게 되었다.

本 調査에서 슬래그의 融點을 알아보기 위하여 anorthite-FeO-SiO₂ 狀態圖⁷⁾에 試料 No. 1~3을 圖示하면 그림 1과 같다. 여기서 슬래그라 할 수 있는 No. 2 및 3을 보면 No. 2가 1,400°C 내외이고 No. 3은 1,250°C가 된다. 實際로 슬래그를 粉末로 만들어 昇溫시키면서 融點을 구해 본 바 No. 2는 1,200°C, No. 3은 1,250°C 이었다. No. 2에서 200°C나 差가 나는 것은 슬래그 組成의 偏析이 심한 것을 뜻한다.

다음으로 製鐵原料가 鑛石이나 砂鐵이나 하는 問題가 있다.

試料 No. 2 및 3의 組成을 보면 TiO₂가 각각 4.02% 및 9.41%이고 여기에서 V가 0.01% 以上 및 0.1% 以上(放出發光分析法으로 概略的으로 測定)인 것을 보아 砂鐵일 可能性이 크며 特히 試料 No. 3에서 pseudo-brookite가 析出된 것을 보아 (사진 2의 (c)) 砂鐵일 可能性이 더욱 크다. 그밖에 No. 1의 角形 magnetite의 微細孔은 酸化鐵에 固溶되어 있는 Ti 分이 슬래그 속으로 選擇的으로 溶解除去되었기 때문에 생긴 것으로 砂鐵을 原料로 썼다는 傍證이 되기도 한다.⁸⁾ 韓國에서도 南部地方에 옛부터 砂鐵資源이 있었다는 것은 틀림없는 事實이다.⁹⁾ 그러나 斷定을 얻으려면 慶州地方 砂鐵을 求해 分析해 볼 必要가 있다.

한편 造滓成分(SiO₂+Al₂O₃+CaO+MgO)의 總量을 보면 試料 No. 2 및 3에서 각각 54.14% 및 48.5%로서 그 量이 많아 製鍊滓라 보아도 無妨할 것이다.

이 슬래그의 組成은 슬래그融液 속의 酸化鐵 成分까지 還元할 수 있는 進歩된 組成으로서 製鍊溫度 1,250°C를 上廻할 것으로 推定되며 이를 위해서는 大量의 送風을 하게 됨으로써 비로소 이루어졌다고 생각할 수 있다.

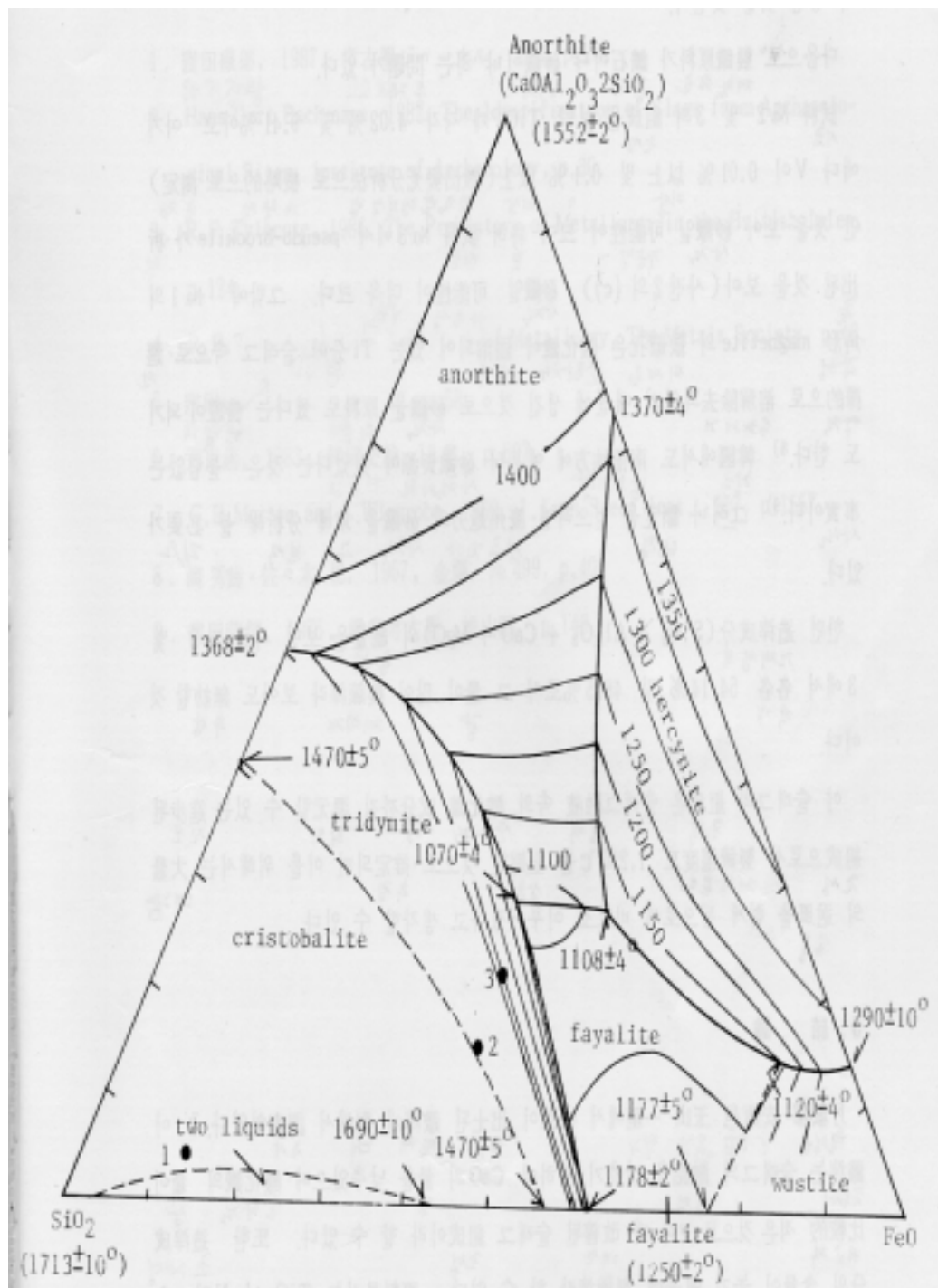


그림 1 시료 1,2,3번 슬래그의 조성 및 용융점

5. 結 論

月城郡 安康邑 玉山 一里에서 새로이 出土된 鐵滓에 對해서 調査하였다. 이 鐵滓는 슬래그의 融點을 낮추기 위하여 CaO의 量을 낮추었으며 酸化鐵의 量이 比較的 적은 것으로 보아 꽤 改善된 슬래그 組成이라 할 수 있다. 또한 造滓成分의 含量이 높기 때문에 製鍊滓라 할 수 있다. 原料로서는 TiO₂나 V의 含量이 높고 바탕이 슴티탄 유리質에다 pseudo-brookite가 析出된 것을 보아 砂鐵을 썼을 것으로 判定된다. 또한 製鍊溫度는 1,250℃ 以上으로 推定된다.

參 考 文 獻

1. 窪田藏郎, 1987, 考古學ジャーナル, 278, p.25.
2. Hans-Gert Bachmann, 1982, The Identification of Slags from Archaeological Sites, Institute of Archaeology, p.30.
3. R.F.Tylecote, 1986, The Prehistory of Metallurgy in the British Isles, p.124.
4. R.F.Tylecote, 1976, A History of Metallurgy, The Metals Society, p.40.
5. 窪田藏郎, 1977, 金屬, 47, p.58
6. 東錫, 1983, 韓國史論 13卷, p.597.
7. G.R.Morton and J.Wingrobe, 1969, J.Iron Steel Inst., 207, 1557.
8. 湊秀雄·佐々木 稔, 1967, 金屬, No. 499, p.40.
9. 窪田藏郎, 1975, 鐵の考古學, 雄山?, p.140.