

土器의 燒成溫度에 따른 微細組織 比較研究
Microstructure of pottery by the measurement
of firing temperature

洪鍾郁*, 鄭光龍**

Hong, Jong Ouk* and Kwang Yong Jung**

□ **ABSTRACT** : A typology was established for 15 pottery artefacts at Cheju island. Conjectured methods of manufacture were confirmed by radiography X-ray diffraction. Scanning electron microscopy etc. The compositions and mineralogy of 500°C to 1200°C was measured and compared with those of microstructure. The mechanism of sintering was impurity-initiated, liquid-phase sintering. The making, firing, and sometimes exploding of the figurines may have been the prime function of the pottery at this site rather than being manufactured as permanent, portable object.

I. 서 언

고고학적 유물로서 출토되는 토기, 도자기 등은 제작방법, 기술, 원점토의 이동 경로, 요지에 대한 내부 환경구조 등 관심거리와 자료를 제공하고 있지만, 기술사적인 측면이나 문화전파와 연관된 이동경로, 노의 내부 환경구조가 도자기나 토기의 생산 및 품질에 미치는 영향 등에 대한 연구 성과는 다소 빈약한 상태라 할 수 있다. 일반적으로 토기의 생산은 일본의 경우 12,500년(B.P), 남서아시아의 경우 8,400년(B.P)으로 추정되고 있으나 지금까지 손으로 제작된 토기시료와 소성경화된 토기 또는 그것을 만든 토기의 원료가 유라시아에서 부터 전해 내려왔다는 학술적인 연구외에 그것에 대한 과학적인 접근에 있어서는 그 규명이 미비한 상태이다. 한반도의 경우, 토기는 여러 유적에서 출토되어 불을 이용한 기술학에 대한 많은 증빙자료를 제공하고 있음에도 불구하고, 이들 토기의 특성, 점토광물 또는 제작방법에 대한 체계적인 연구는 미흡한 실정이다.

* 文化財研究所 保存科學研究室

Laboratory of Conservation Science, National Research Institute of Cultural Properties

** 大田保健專門大學 博物館科

Department of Museum, Tae Jon Medical junior college

본 연구는 이러한 과학적인 접근에 있어서 토기의 소성온도에 따른 미세구조의 변화 또는, 토기에 따른 광물의 성분과 함량비교를 통한 미세구조의 변화와 그 기술적인 메카니즘을 밝혀 보고자 하였다. 이를 위하여 토기시료를 물리적인 특성에 따라 분리 수습하여, 전자주사현미경(Scanning electron diffraction), 시차열분석(Differtial thermal analysis)법 등을 이용하였다.

II. 시료의 출토현황

본 연구는 제주대학교 박물관에서 1979년 이래, 제주도의 선사유적 유물에 대한 학술조사를 실시한 산이수동,종다리, 괄지리, 화순리, 상례동, 용담동 패총에서 수습된 토기 중원삼국시대에서 통일신라시대로 추정되는 토기를 시료로 이용하였다. 이 시료들은 향아리형의 적갈색 토기가 주종을 이루고 있으며, 무문토기, 점열무늬토기, 용기문토기편 등도 포함하였다.

유적 현황을 간략하게 살펴보면, 괄지패총의 경우 지형은 바다에서 다소 올라간 경사면에 위치하고 있는데, 발굴은 1~5차에 걸쳐 조사되었다.

고산리유적의 경우 북편으로 해발 148m의 분화구인 당산봉이 있고 남쪽으로 해발 65m의 수월봉이 자리하고 있으며, 그 사이로 20m이상 높이의 해안 절벽지대가 있다. 이곳에서 수습된 용기문토기는 폭 0.6cm~0.7cm, 두께 0.4cm~0.5cm정도의 반원형의 비교적 굵은 점토띠를 구연부 2cm 아래에서 부터 세줄로 장식한 태선용기문을 하고 있으며, 그외의 박편석기, 석핵, 망치족 등 다수가 수습되었다.

III. 분석 대상시료 목록 및 물리적특성

1. 분석 대상시료 목록

Table 1. 분석 대상 시료

순번	출토지역	표면색상	특성	시대	비고
1	산이수동	황색	연질	원삼국	제출
2	종다리	황색	연질	원삼국	제출
3	괄지리	-	-	-	-
4	괄지리	-	-	-	-
5	화순리	-	-	-	-
6	괄지리	회청	경질	삼국	-
7	상례동	암황색	연질	-	-
8	상례동	명황색	연질	-	-
9	괄지리	회청	경질	-	-
10	괄지리	암황	경질	-	-
11	괄지리	황색	경질	통일신라	-
12	괄지리	회청	경질	-	-
13	용담동	회청	경질	-	-
14	용담동	회청	경질	-	-
15	용담동	회청	경질	-	-

2. 토질의 물리적 특성과 주변환경

토기의 태도는 점성이 있어야 하는데 입자의 크기가 0.4mm 미만인 점토가 토양의 40%이상, 유기물질이 함유되지 않은 상태라야 한다. 이러한 조건을 갖춘 토양은 유년기 화산지대인 제주도의 표토층에서는 구하기가 어려우나, 홍적세 이른 시기에 형성된 고토양이 드러나거나 지표에 가까운 곳에 노출되어 있다. 고산리 해안단구층에서 확인된 바에 의하면, 현지표 아래 20m층의 자연층에서 태토로 이용할 수 있는 점토가 존재함이 확인되었다. 추정연대는 50만년전으로 지반이 융기 등에 의하여 지표에 드러난 지역에서 점토 채취가 가능하였을 것으로 생각되는데, 이처럼 고토양이 지표에 드러난 곳은 농경에 적합한 땅 이어서 현재에는 이 지역을 중심으로 경작이 이루어지고 있다.

IV. 시료의 성분분석

Table 2. 원자흡광 분석에 의한 토기의 성분 분석결과

순 번	합 량(%)						비 고
	Al	K	Ca	Fe	Mg	Na	
1	15.7	3.93	7.39	3.79	1.90	0.73	
2	13.2	2.59	2.83	3.13	1.03	0.20	
3	13.8	1.91	3.98	6.29	1.50	0.69	
4	16.1	3.05	2.22	3.46	0.78	0.56	
5	17.9	1.95	5.56	6.00	1.76	0.76	
6	15.2	1.91	0.50	4.23	0.32	0.42	
7	12.5	3.08	8.14	4.64	2.61	0.67	
8	16.7	1.91	4.55	4.29	1.60	0.67	
9	17.2	2.98	5.06	2.01	1.95	0.36	
10	15.7	2.93	6.94	4.60	2.38	0.32	
11	14.3	2.01	7.49	6.44	4.00	0.57	
12	11.8	3.12	5.65	4.42	1.15	0.39	
13	16.9	2.69	2.38	3.73	1.28	0.45	
14	14.2	3.32	7.22	5.05	3.34	0.43	
15	16.2	4.22	8.30	4.67	2.31	0.52	

※ Si성분은 위 시표에 모두 다량으로 포함되어 있음

소성된 시편의 광물상태는 석영의 유리화나 알루미늄의 결합상태를 근거로 소성상태를 파악한다. 이를 위하여 15개의 시편을 수거한 후 원자흡광분석과 X-선회절분석으로 광물의 상태와 성분을 분석하였다. X-선회절분석 조건은 Voltage / Current

30kV / 10mA, Scan Speed 4deg. / min, Sampling Width 0. 030deg. , Smoothing 17, Wave Length 2. 2897A 분석기종은 Rigaku Geigerflex company를 이용하였다.

X-선회절분석에 의한 토기의 광물은 Muscovite-2M $KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH,F)_2$, Microcline $KAlSi_3O_8$, Illite $KAl_2(Si_3AlO_{10})$, Anorthite $CaAl_2SiO_8$, Tremolite $CaMg_3Si_8O_{22}(OH)_2$ 가 나타났으며 참고적으로 유라시아 지역의 루에서(loess)점토(황토. 미시시피강, 라인강, 중국북부 등에서 생성)의 광물은 Quartz, Muscovite, Biotite, Minor, Illite, Chlorite, Dolomite와 Anorthite 등으로 나타난다. 제주도 출토 태토에서는 뼈의 광물을 나타내는 칼슘성분이 두 개의 광물에서 나타난 반면, 유라시아 토기점토에서는 적은 양의 칼슘성분이 검출 되었다.(Fig 1. 시료에 따른 X-선회절 피이크 삽입)

V. 토기의 제작방법

시편의 점토기공율을 광학현미경으로 관찰한 결과, 일반 점토의 20~40%보다 약 두배에 가까운 50~60%로 나타났다. 이 차이는 점토의 형태를 구성해가는 과정을 이해하는데 아주 중요하다. 점토의 형태, 음각부위들이 부피에 고려될 수 없고, 제작 당시 입자의 젖은상태 또는 각기 다른 미세입자들의 결합력에 그 기공율이 결정된다고 할 수 있다.

젖은 상태로의 점토 소성시험은 강도 및 내구력이 강한 반면에, 젖지 않은 점토는 깨지기 쉽거나 내구력이 강하지 않은 결과를 초래 할 수 있으며, 손가락으로 압착한 것과 굵은 혼적같이 손으로 제작한 혼적으로 보이는 것들은 제작방법을 설명할 수 있는 하나의 방법이 되겠으나 점토입자의 크기나 젖은 상태가 원래 그 특성이 고려되어 혼합한 것인지는 그 과정을 쉽게 단정할 수 없다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 점토가 완전혼합 상태로 토기가 제작되었는지 아니면 저부, 동체부, 파수부들을 부분적으로 만든 다음 몸체에 부착하였는지를 확인하고 그 인과관계를 규명하는데는 방사선사진술(Radiography)이 널리 사용되고 있다. (Photo 1. 2번 토기시료 SEM에 의한 미세구조)

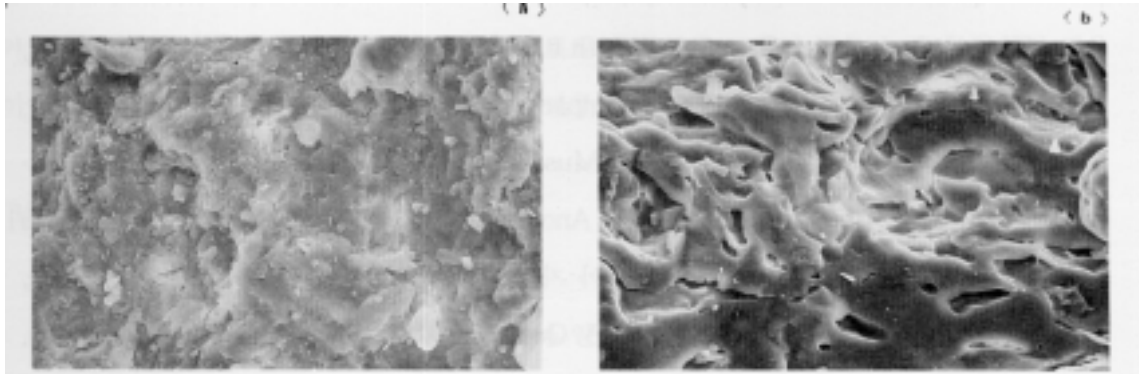


Photo 1. 재소성으로 1200℃에서 조직의 변화가 일어났으며 SEM에 의한 관찰(시료 15)
회색은 석영, 흰색은 운모, 검은색은 기공을 나타냄.

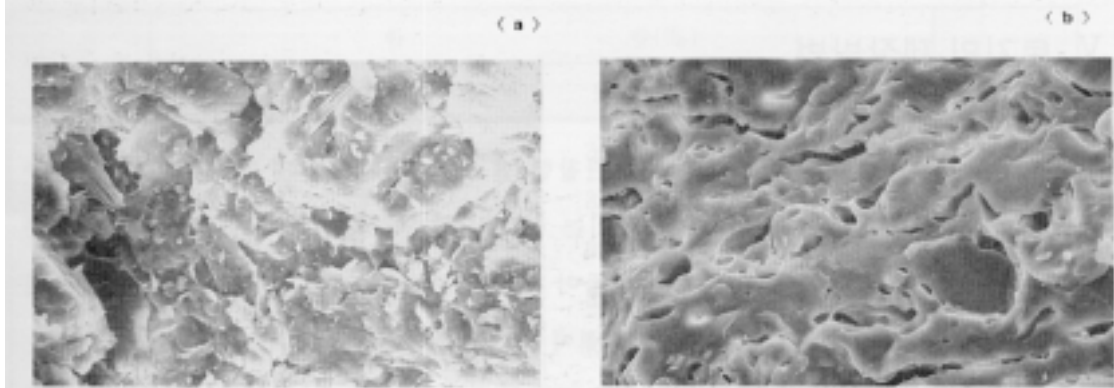


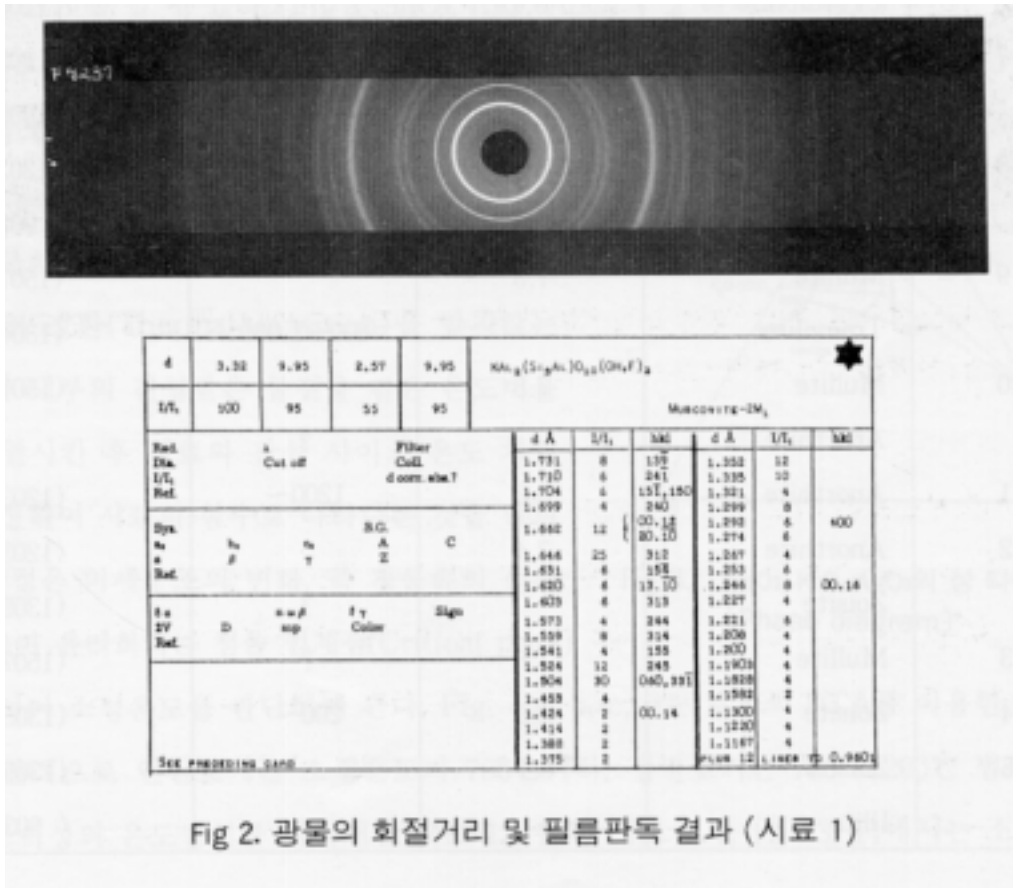
Photo 2. 재소성으로 600℃에서 조직변화가 일어났으며 SEM에 의해 관찰되었고 거칠은
입자에서 유리화된 상태(시료 2)

분석결과 시료들은 경도가 낮고, 점토의 손실율이 크며 토질의 입자가 매우 거칠었지만, 낮은 팽창, 높은 불순물 등 다른 점토 재질들과 함께 엉겨 만들어진 토기는 특히 열충격에 강한 저항력을 나타내고 있다. 그 당시의 장인들이 내구력이 강한 것들을 생산하지 않았던 것은 토기의 품질을 향상시키기 위한 새로운 기술 습득이 매우 어려웠던 것으로 사료된다. 하지만 내구력이 강한 토기들이 제주도의 다른 지역에서도 발견된 사실로 보아 그 당시의 제작자들은 내구력이 강한 소성문제에 관련된 특성들을 고려하였다기 보다는, 눈에 보이는 기본적인 기능을 중시하였던 것으로 추정된다.

열충격의 형태변형의 원인규명은 노벽에 붙어있는 찌거기나 분진 등에서 찾아볼 수 있는데, 노안에 남아 있는 찌거기는 소성시 토질이 부글부글 끓었거나 수분이 완전히 증발되어 깨지는 현상 등을 제작자가 조절하였을 것으로 볼 수 있다.

VI. 소결 메카니즘과 소성온도 범위

시차열분석(Differential Thermal Analysis)을 위하여 X-선 회절분석(X-ray Diffraction Analysis)과 주사전자 현미경(Scanning Electron Microscopy)를 사용하였으며, 토기가 소성되었는지를 확인하기 위하여 또한, 소성시 사용된 온도범위를 결정하기 위하여 내구력시험과 강도시험을 병행하였다. 토기의 X-선 회절분석은 X-선 필름상에 나타난 회절거리 즉 원자간의 거리를 관독하여 그 결과를 얻을 수 있다. (Fig 2. 1번 시료의 회절거리 및 ASTM의 표준광물 비교)



내구성시험은 시편을 6시간동안 끓이고 18시간이상 침전시킨 후 모아경도계로 경도를 측정 한 결과 연질토기는 3~4이고 경질토기 6~8범위 내에 속하였다.

토기의 소성온도를 측정하기 위한 전처리과정은 시편을 알맞는 크기로 절단한 후 100~1200℃까지 100℃간격으로 15분간 나누어 재소성한 후 Cutter로 재소성 시편을 절단하였다. 그 내면의 조직을 관찰하기 위하여 시편의 방향을 위로 향하게 한 다음, 시편과 시험대 사이를 절연시키기 위해 멜라민, 탄소접착제로 절연을 시킨 후 단계적으로 재소성 온도를 상승하였다.

Table 3. 소성온도 측정결과

순번	토기의 재질	경도	소성온도(℃)	비고
1	Muscovite-2M	3.1	600	ASTM (60263)
2	Microcline	2.9	600	(190926)
3	Muscovite	3.0	500	(70025)
	Anorthite		?	(120301)
4	Muscovite-2M	3.9	4~500	(60263)
5	Anorthite	3.5	800	(120301)
6	Crystobilite	8.4	?	(110695)
7	Anorthite	2.7		(120301)
	Microcline		700	(190926)
8	Anorthite	3.4		(120301)
	Illite		900~1,100	(90343)
9	Mullite	7.3		(150776)
	Tremolite		800~1,000	(130437)
10	Mullite	7.5		(150776)
	Anorthite		?	
11	Anorthite	8.6	1200~	(120301)
12	Anorthite	7.4		(120301)
	Zoisite		?	(130562)
13	Mullite	7.8	?	(150776)
14	Zoisite	8.0	200~	(130562)
15	Zoisite	8.7		(130562)
	Illite			(90343)

재소성된 점토와 토기 시편은 DTA장치에서 50~1100℃까지 분당, 10 Deg. / Min 온도를 상승하여 가열하였으며, X-선회절분석에 의해 확정된 표준 광물상을 비교하였다. 내부 이중혼합물의 소성온도는 점토와 운모에서 일어났으며, 점토와 토기의 X-선회절분석은 각 광물에 따른 내부 소성온도가 약간의 높고 낮음으로 나타났다. 석영의 α 에서 β 상변환온도는 DTA기기의 모니터링에 의한 것이고, 이와같이 2.5℃ 변환 온도 범위가 고체물 영향이기 때문이라 하더라도 이러한 영향은 많은 다른 석영시료에서 입증되어 왔다. 이러한 결과들은 Illite, 저온의 운모 등 높은 피이크가 감소되는 부분의 이중혼합물은 내부소성온도가 증가된 소성온도임을 알 수 있다.

최초의 가열은 운모와 점토의 수분을 제거하는 것이고 토기의 소성온도는 700~800℃와 700℃그리고 500~600℃사이의 표준 소성온도가 비교되었으며, SiO₂, K₂O, Al₂O₃의 상다이어그램(Phase diagram)에서 그들의 위치와 첫번째 액상이 695℃에서

형성되었음을 나타내는 것을 알 수 있다.(Fig 3. Si_2O_3 , K_2O , Al_2O_3 의 상 다이어그램)

소성온도의 측정은 어떤 계의 물리적 변화가 온도의 함수로서 결정되는 것으로 그것이 온도의 Dynamic function으로 기록되는 것이며 시차열 분석은 이러한 방법 즉, 어느 일정범위 내에서 열 전환(Thermal transition)을 받지 않는 시료와 내부의 간섭을 받은 물질을 같은 온도비율로 가열시킨 후 시료와 간섭 사이의 온도 차이를 측정하여 시료의 함수로 나타나는 것을 말한다. 측정은 미세구조의 변화, 즉 광물속의 석영

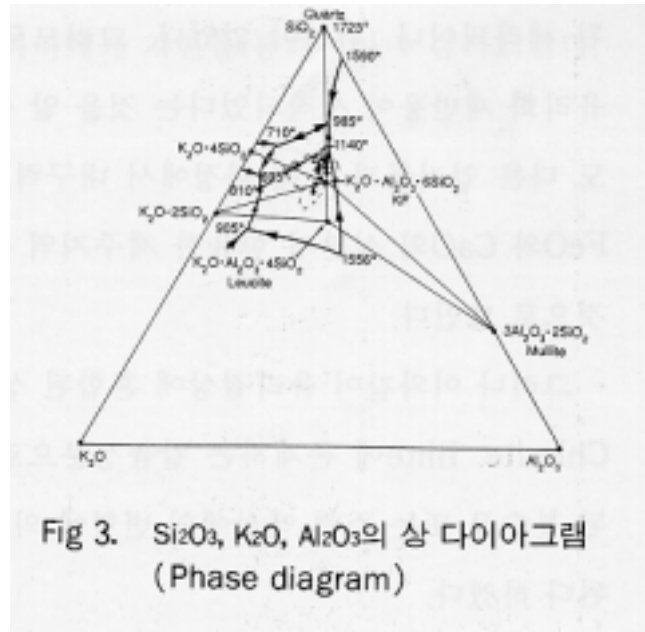


Fig 3. Si_2O_3 , K_2O , Al_2O_3 의 상 다이어그램 (Phase diagram)

(SiO_2)이 유리화되는 임계점(Critical point)으로 하여 소성온도를 판단하게 된다. Fig. 4-a, b, c, d는 토기의 DTA를 이용한 온도곡선은 일반적으로 연질토기는 소성온도가 700°C 이하, 경질토기는 $700\sim 1200^\circ\text{C}$ 범위이지만, 1200°C 이상의 온도범위를 나타내는 시료 12, 15와 시료 4, 7, 11, 13, 14에서는 소성온도를 측정할 수 없었다. 이것은 재소성시 온도범위를 광범위(random)하게 잡아 측정에러(error) 확율이 높았고, 완전 유리화로 주사전자현미경에 의한 조직변화를 관찰할 수 없었던 것도 한 요인이라 할 수 있겠다.

VII. 考 察

점토를 구성하고 있는 미세광물은 성분의 유사성, 미세구조의 특징, 상관정 등 세가지의 관점에서 그 비교점을 설정한 것이며, 같은 성분이 각기 다른 토기에서 검출되었다 하더라도 제작당시 점토의 물리적 성질이나 즉, 액상의 변화에 의해 소성 후 전혀 다른 광물로 나타남을 알 수 있었다. 또한 그것은 소성온도의 높, 낮이에 따라 내구력에도 영향을 미침을 알 수 있었다.

경도시험을 위한 전처리과정에서 연질토기는 일부가 와해되고 경질토기는 거의가 안정화를 찾을 수 있었으며, 용해시험에서 각 유체가 동일조건으로 부분적으로 소성되었을때 P_2O_5 와 CaCO_3 는 깨지지 않고 단단한 물질을 생성하였다. 1주일동안 염분과 인산염을 제거하기 위하여 세척 및 침적하고 그것을 500°C 로 45분간 소성한 후에 나타난 특징은 소결된 세라믹이나 취성이 없었다. 그러므로 수분과 반응한 후 점토흙내에 혼재한 인산염은 유리화 재반응이 시작되었다는 것을 알 수 있으며, 인산염이 영구적으로 존재하지 않더라도 다른 입자들과 용해 과정에서 내구력이 강하고 유

리상의 형태로 융합되어 P_2O_5 , K_2O , FeO 와 CaO 의 성분이 함유한 제주지역 출토 토기에 있어서 유리화 접촉점이 발생되었을 것으로 보인다.

그러나 이와같이 유리질상에 혼합된 성분들을 유리질속에 확산될 가능성은 토기시료 Chlorite, Illite에 존재하는 칼륨성분으로 생각되며, 토기시료의 점토성분은 최초에 발생된 불순물 또는 소결 액상에의 변형에 의해 내구력이 강한 토기를 형성하느냐가 그 관건이 된다 하겠다.

특히 내구력이 강한 인, 갈슘, 마그네슘, 칼륨 등은 도자기 기술이 고고학적 기록에 나타난 것 보다 실제적으로 더 광범위하게 분포 되었을 것으로 생각되었다. 불안정한 유리화 성분으로 저온에서 소성된 물질의 영속성 때문에 다른 유적지에서 만들어진 토기보다 제주지역 출토 토기는 전반적으로 P_2O_5 , Na_2O , K_2O , FeO , CaO 와 MgO 는 알카리의 영향으로 저온 소성에 의한 불완전한 유리화에 의해 용융온도가 내려가며 경도나 내구력이 떨어지는 경향이 있다.

소성온도의 DTA측정과 토기의 풍화는 본래 사용된 소성온도보다 더 낮은 소성온도로 측정됨을 나타내고 있으나, 고온 소성된 토기의 온도는 현재의 소성온도와 당시의 소성온도가 변화되지 않았음을 알 수 있다.

토기의 태토 중 구성물질의 조절은 오늘날과 같이 그 시대에도 중요한 것이었다고 생각된다. 점토의 혼합 및 혼합 비율은 그 토기의 소성온도에 미치는 영향과 밀접한 관련이 있으며, 이것에 대한 기술적인 측면은 문헌이나 자료들의 한계에 의해 향후 관련연구자들에 의한 많은 연구, 보완이 요구된다. 특히 노안에 남아 있는 찌꺼기(Slage) 등을 좀더 체계적으로 연구하면 토기 소성온도에 노벽이 미치는 영향이 클 것으로 생각되는데 이에 대한 지속적인 연구가 필요하리라 생각된다.

끝으로 본 연구를 위해 시료를 제공해 주신 제주대학교박물관과 연구계획 입안 및 실험방법 등에 많은 조언을 아끼지 않으신 강형태 박사님, 미력한 저에게 해외연수 기회를 만들어 주신 문화재연구소장님과 직원여러분들, 그리고 시료 데이팅 및 연구에 도움을 주신 미국 쓰미소니언연구소의 존 윈터박사와 파멀라 반디버에게 지면을 통해서나마 감사드린다.

□ 參考文獻 □

1. 이철, 김승원, 김규호, 강형태, 1991. 미량성분원소에 의한 흑요석의 분류. pp, 49~55. 고미술 사론 2.
2. 고경신, 1992. 한국 전통 도자기문화의 과학적기술연구. pp.23~61. 한국과학사학회.
3. 고경신, 도진영, 1992. 한국 전통 도자기문화의 과학적연구.pp.49~81.중앙대학교 자연 과학 논문집. 제35집
4. 도진영, 1993. 고려청자의 미세구조에 관한연구. 중앙대학교 학위논문.
5. 제주의 상고문화. 1993. 제주대학교박물관.
6. M. S Tite, 1987. Determination of ancient ceramics by measurement of thermal expansion pp.132~143. Archaeometry.
7. W. David Kingery and B. Vandiver, Part1, 3. Ceramic masterpieces.
8. Edward V. Sayre and Joan Mishara, Compositional and structural analysis of precolumbian Jade. University of utah press.
9. Bishop,Ronald L. and Veletta canouts, 1993. pp. 160~183. The development of southeastern archaeology. Archaeometry.
10. Pamela Vandiver and William A. Ellingson, 1991.pp.186~188. New applications of X-radiographic imaging technologies for archaeological ceramics, arsheometricals, Vol. 5, No. 2.
11. Pamela Vandiver and Olga soffer, 1989.pp.1002~1008. The origins of ceramic technology at the Dolni vestoice, Czechoslovakia. The American Association for the Advancement of Science.
12. Kenji Iilima, shuichkameda, Jun shiraishi and shinji Jikihara, 1991.pp.137~161. Fundamental studies on analysis of clay body by x-ray fluorescence method. Reprinted from bulletin of the Hiruzen Research Institute, Okayama University of Science No. 17.

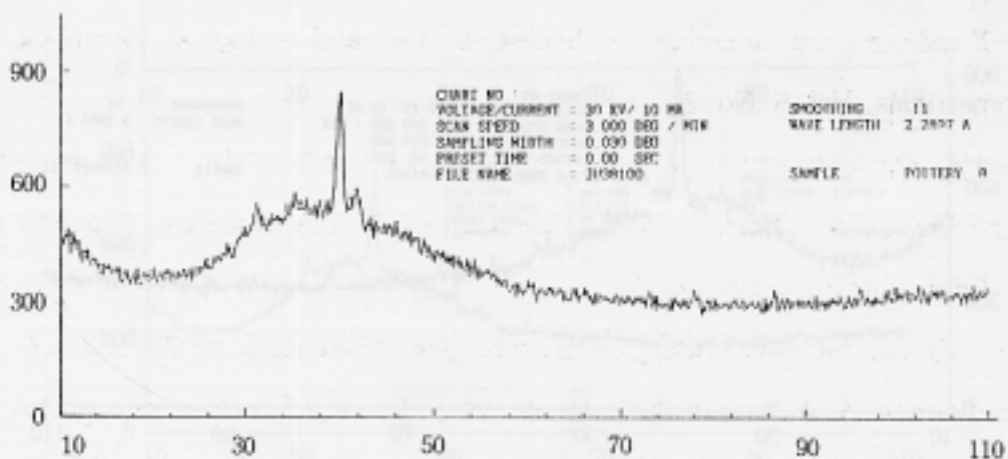
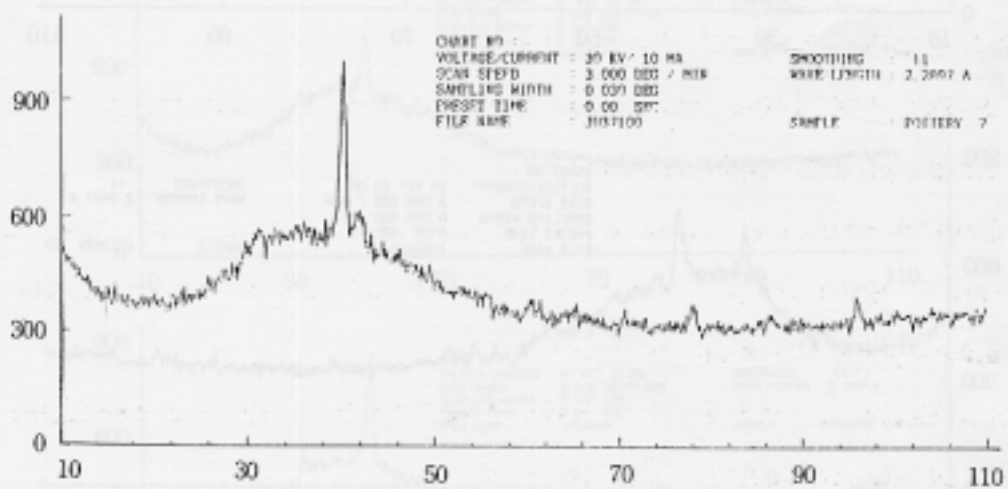
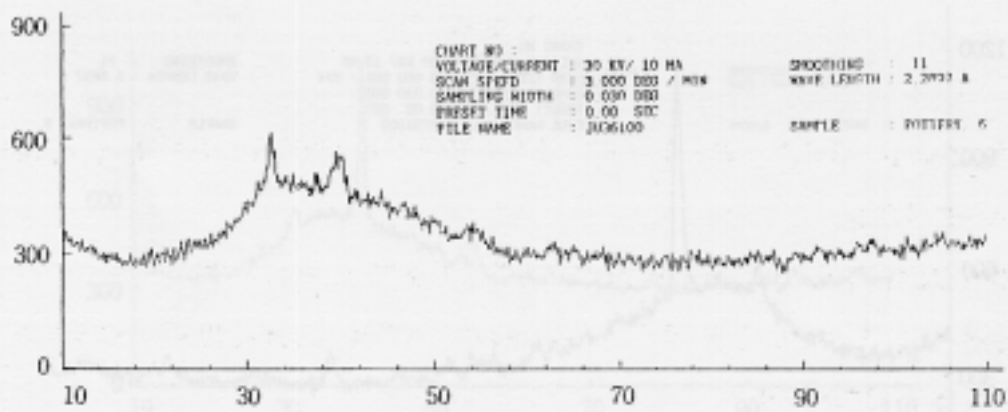


Fig 1-1. X-선 회절 피이크(시료 6~8)

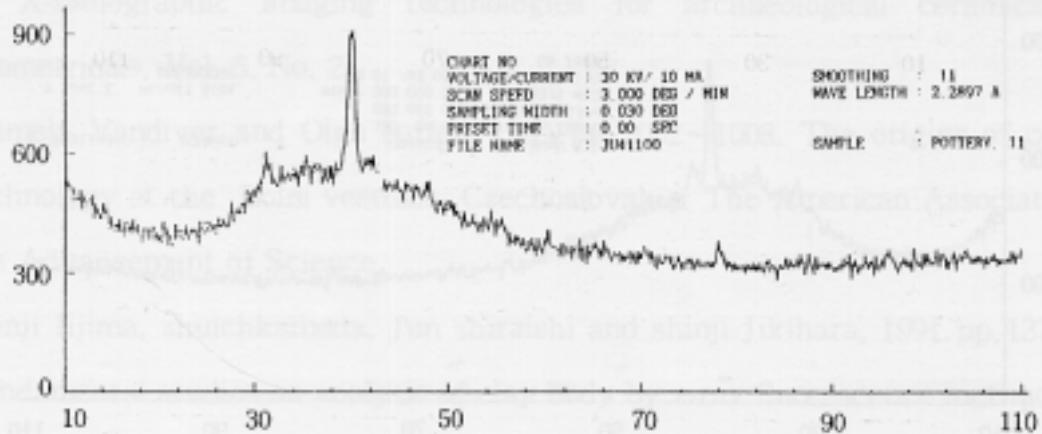
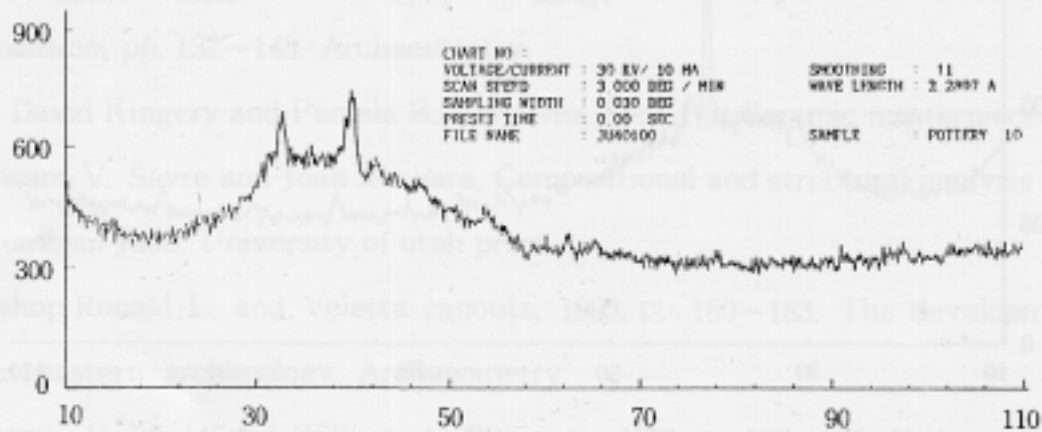
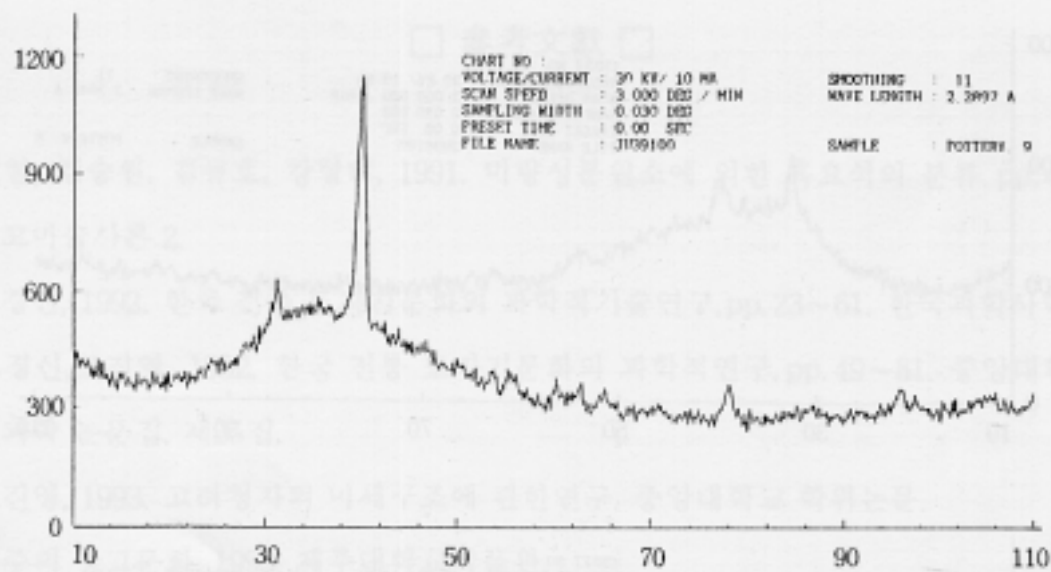


Fig 1-2. X-선 회절 피이크(시료 9~11)

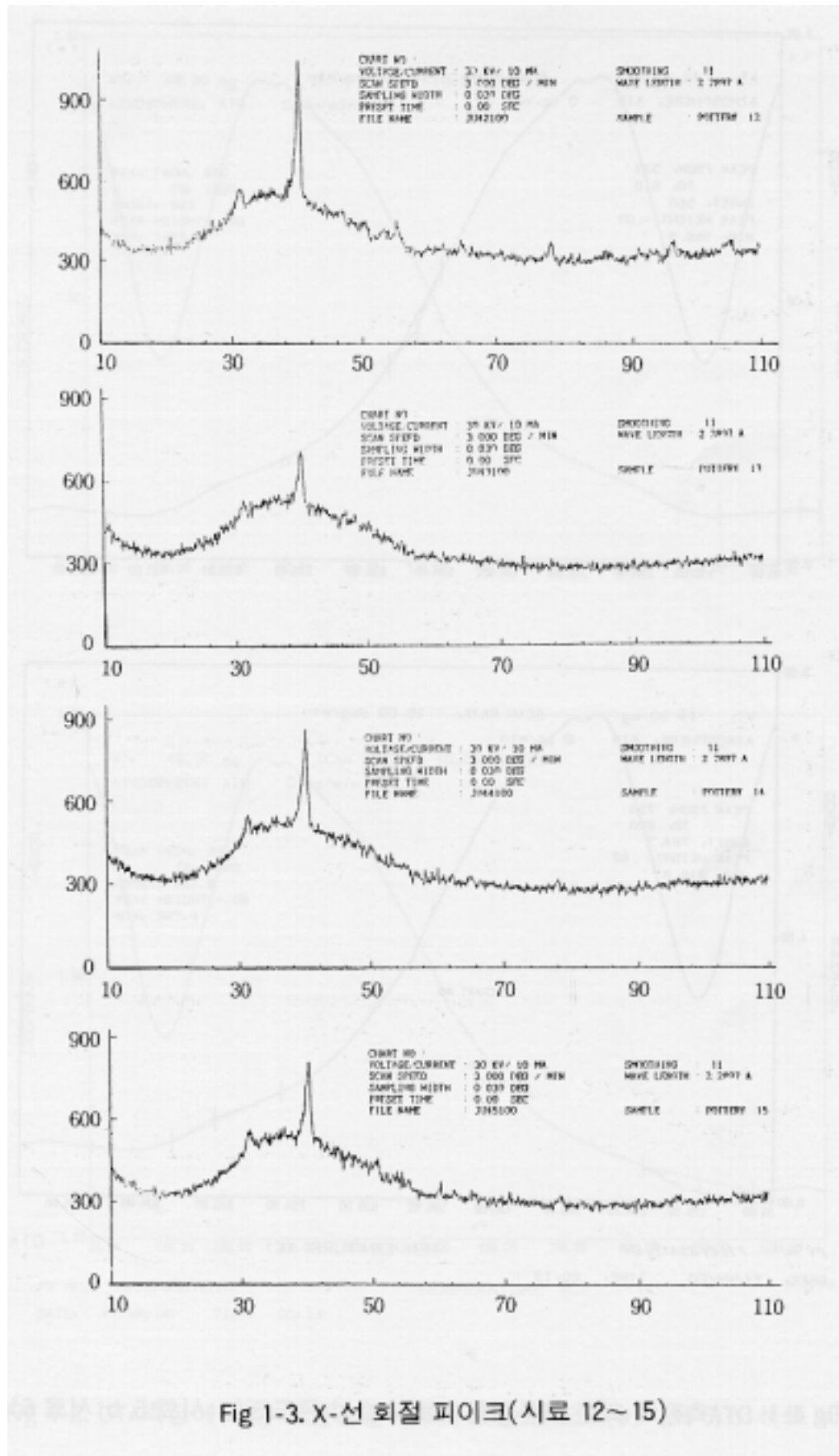


Fig 1-3. X-선 회절 피이크(시료 12~15)

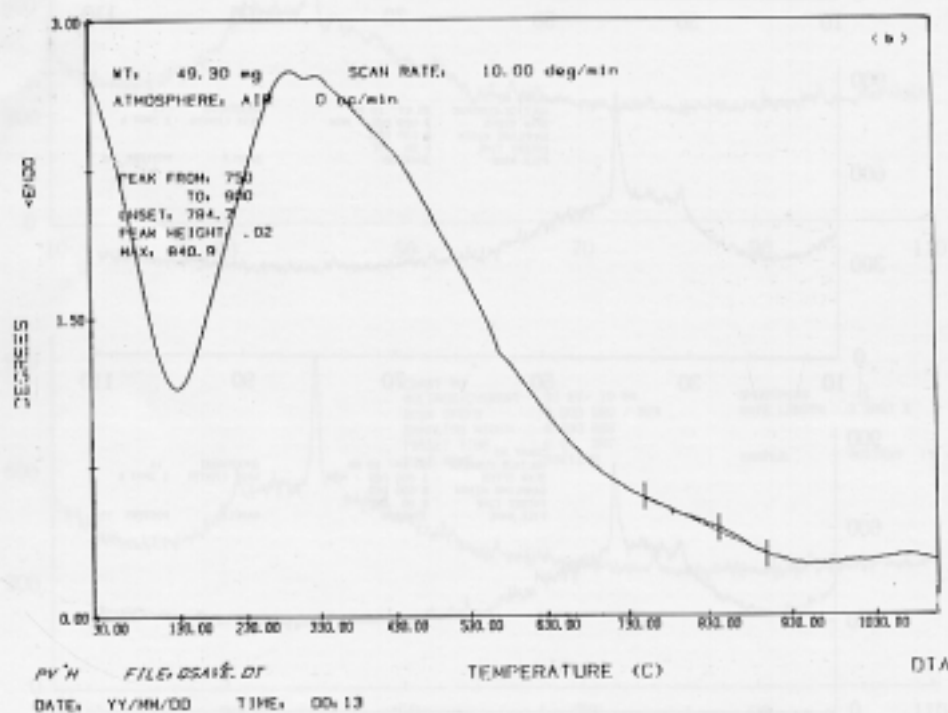
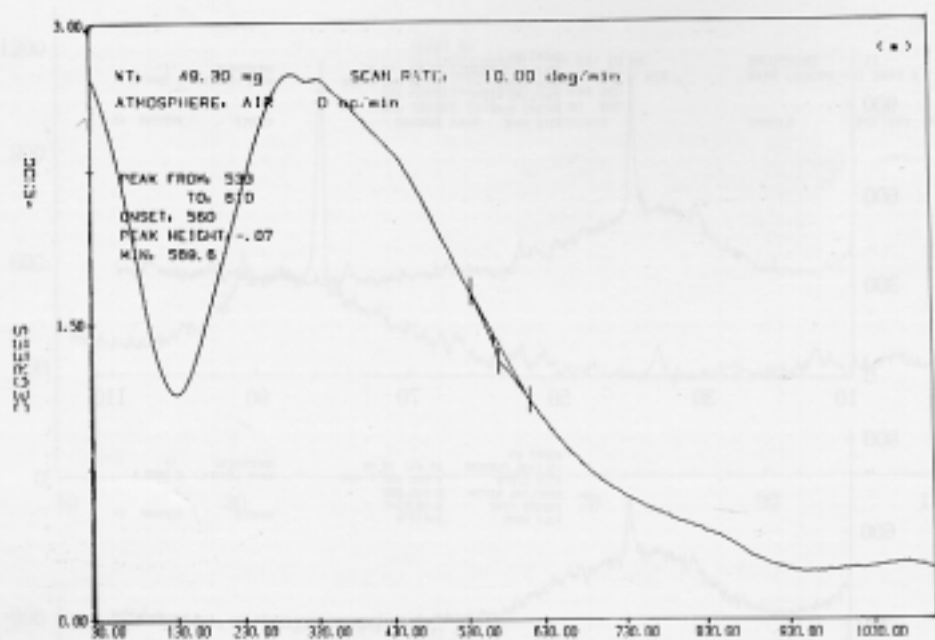
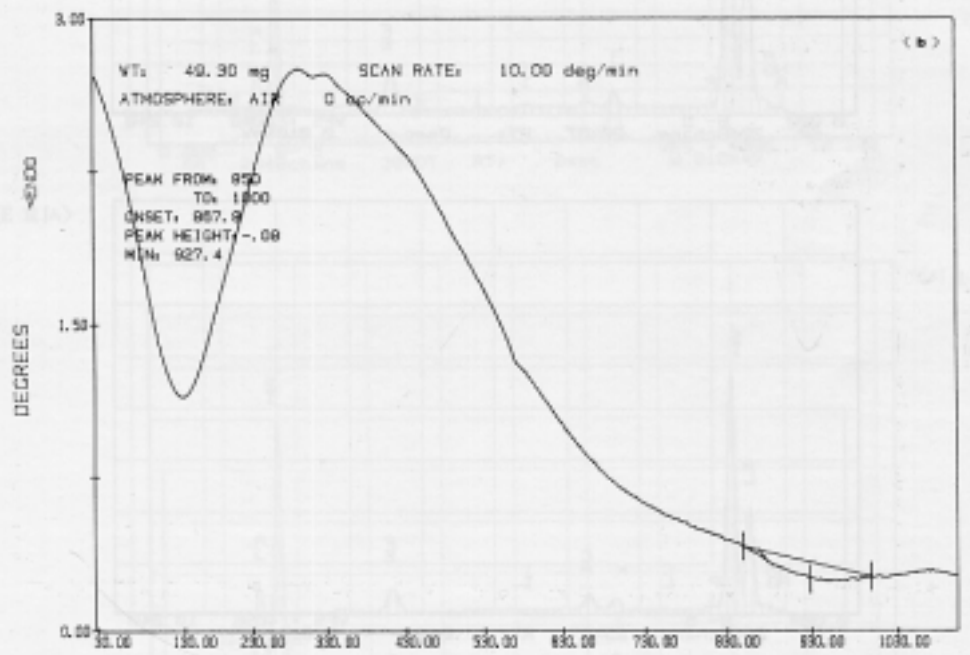
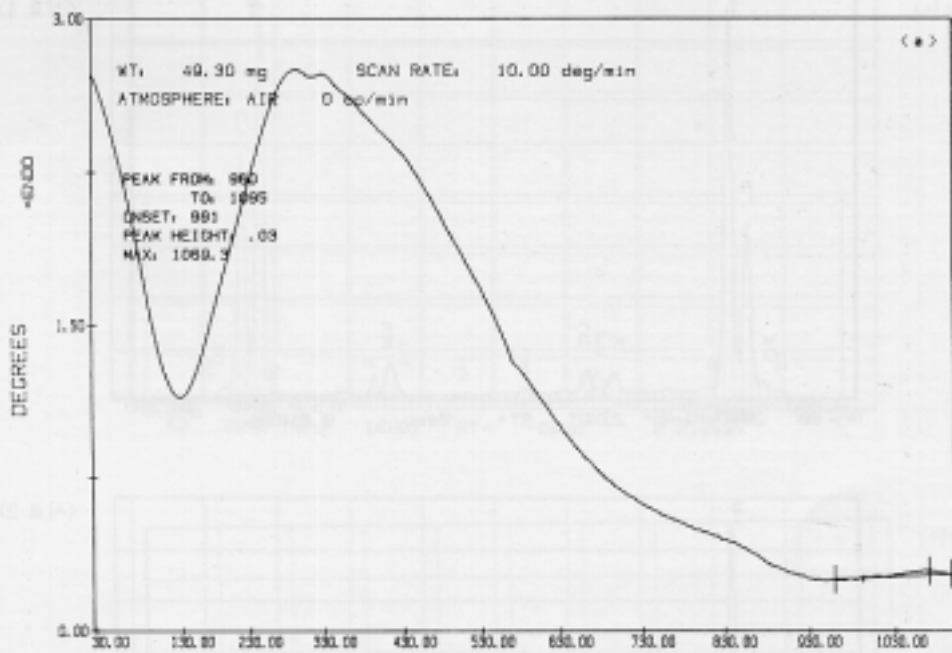
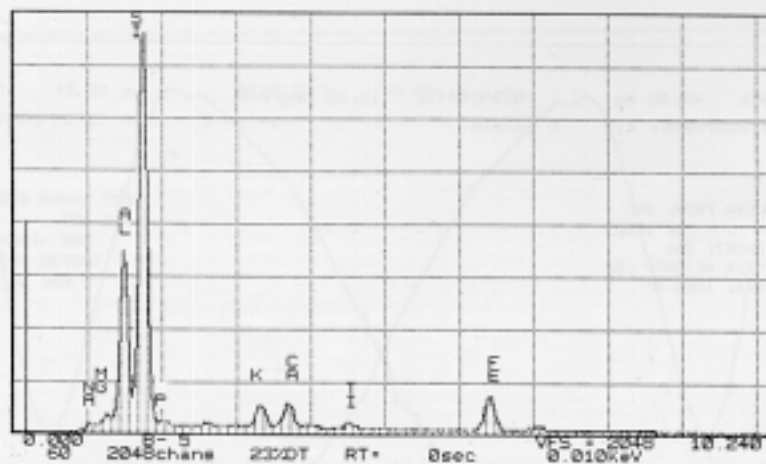


Fig 4-1. DTA측정에 의한 표준광물시료의 소성 온도표(a:시료 5, b:시료 6)

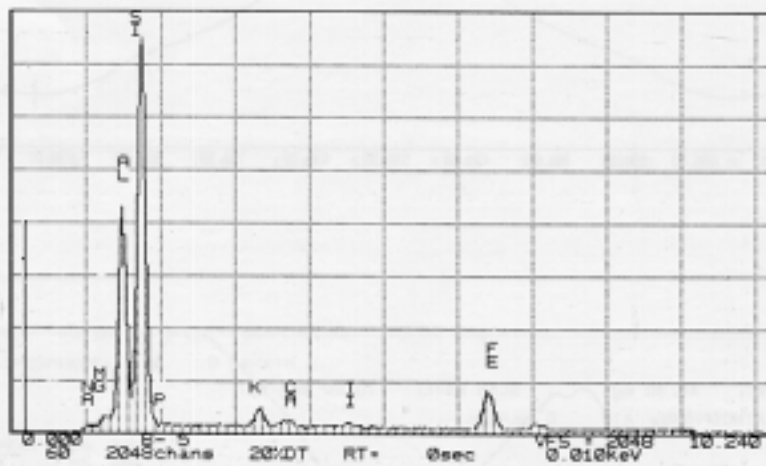


PV H FILE: QSAVE.DT TEMPERATURE (C) DTA
 DATE: YY/MM/DD TIME: 00:13

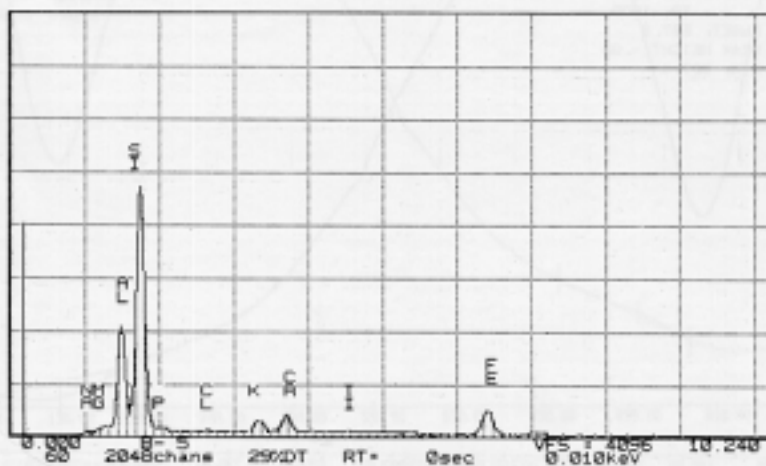
Fig 4-2. DTA측정에 의한 표준광물시료의 소성 온도표(a:시료 6, b:시료 10)



〈시료 1〉



〈시료 2〉



〈시료 3〉

Fig 5-1. EDX에 의한 제주도 출토 토기의 성분분석표(시료 1~3)

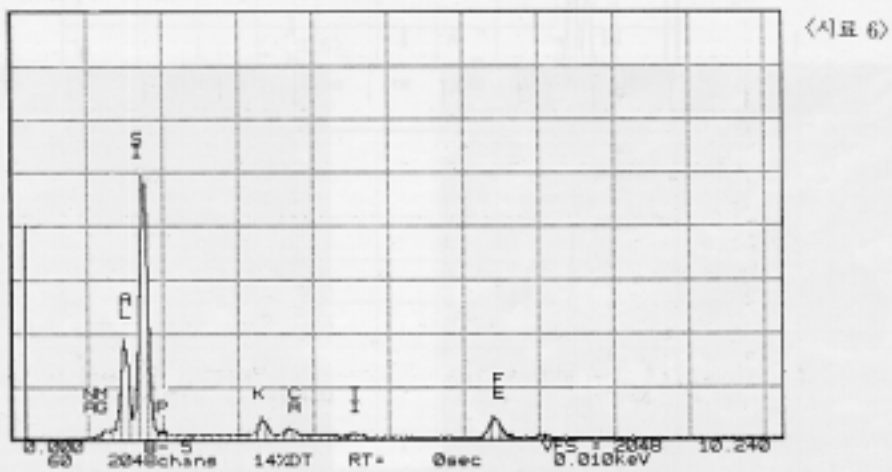
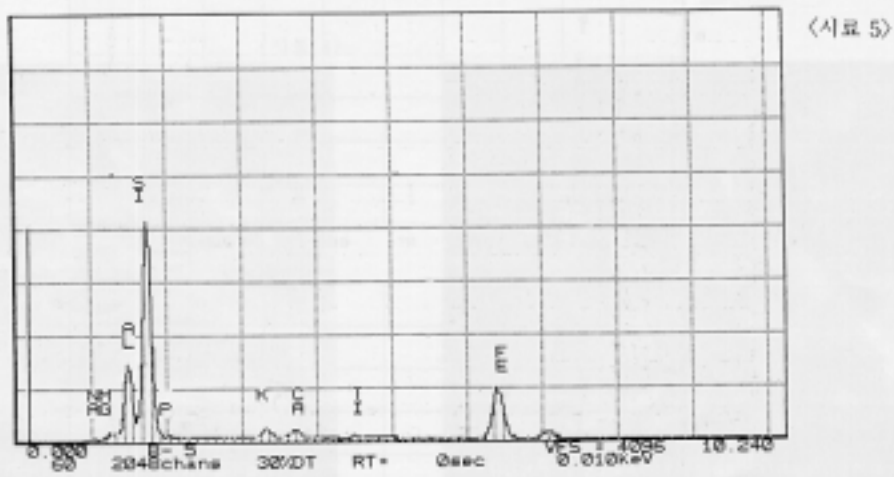
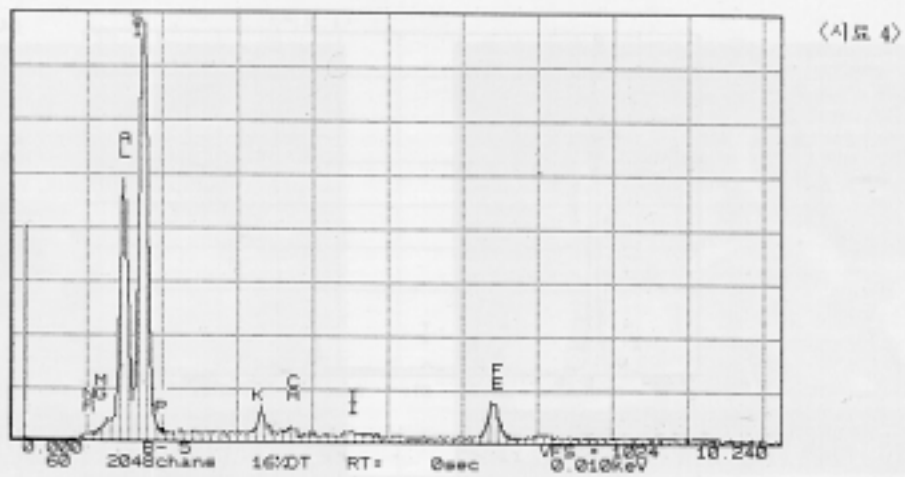
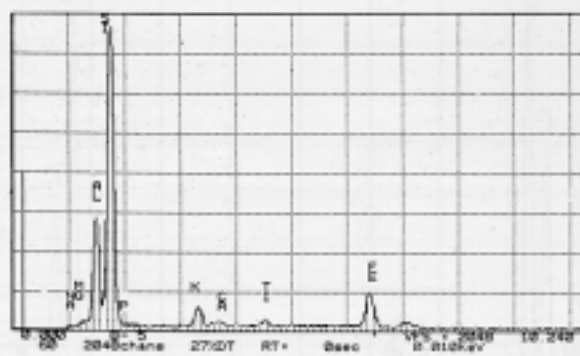
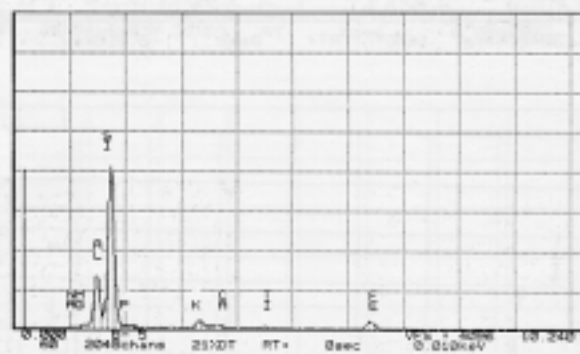


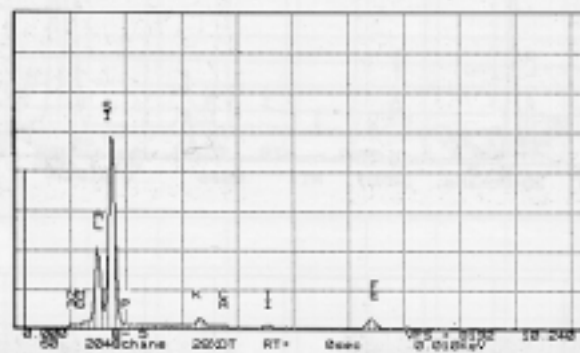
Fig 5-2. EDX에 의한 제주도 출토 토기의 성분분석표(시료 4~6)



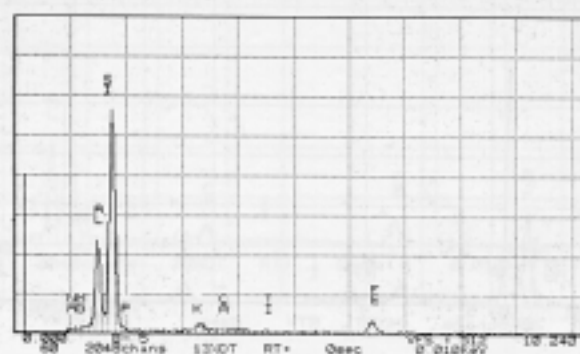
〈시료 12〉



〈시료 13〉



〈시료 14〉



〈시료 15〉

Fig 5-3. EDX에 의한 제주도 출토 토기의 성분분석표(시료 12~15)

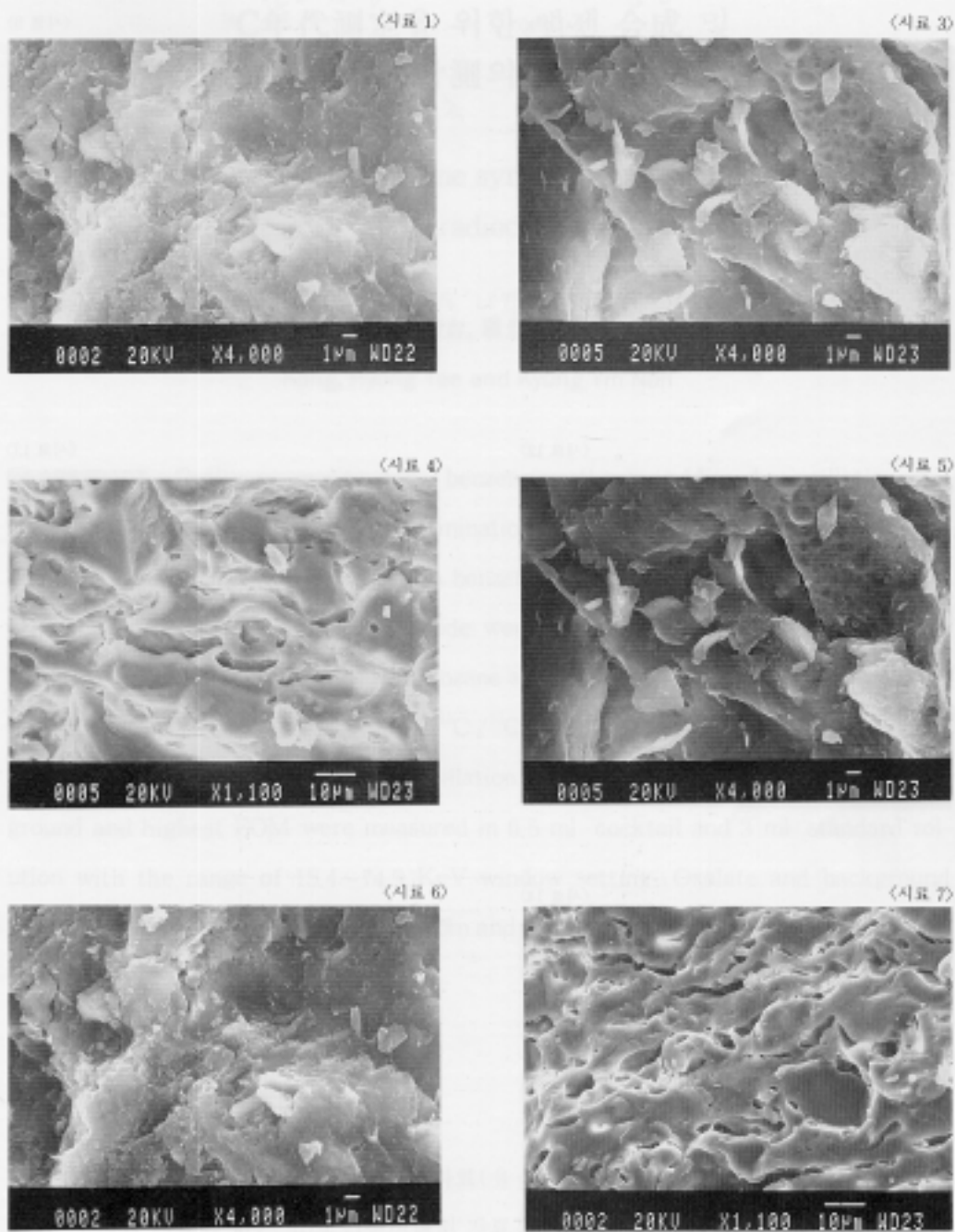
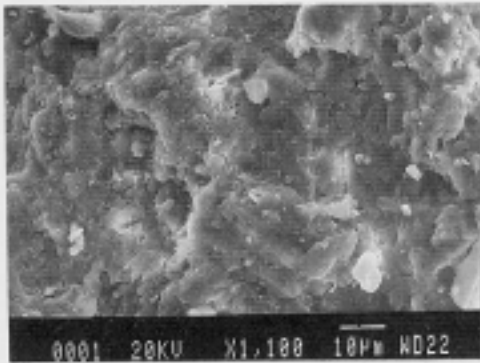
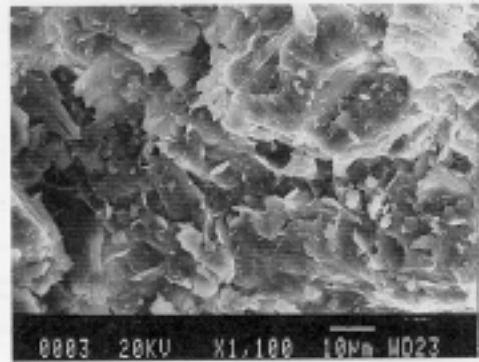


Photo 3-1. SEM에 의한 토기의 미세조직(시료 1,3,4,5,6,7)

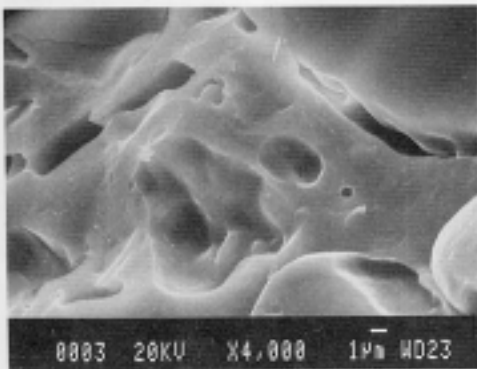
<시료 8>



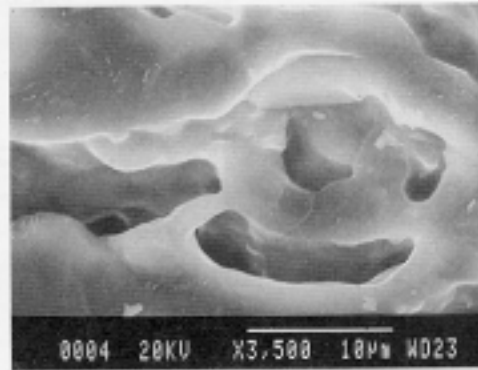
<시료 9>



<시료 12>



<시료 13>



<시료 14>

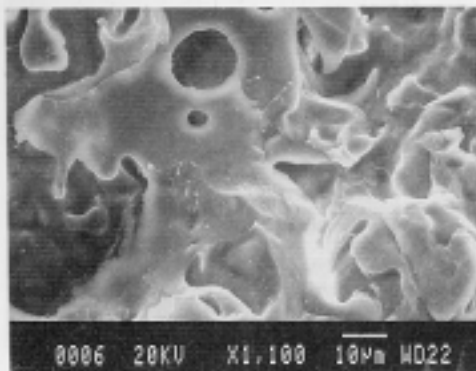


Photo 3-2. SEM에 의한 토기의 미세조직(시료 8,9,12,13,14)