

미세구조 관찰에 의한 철제금속유물의 특성화

허우영 · 이 철†

한양대학교 자연과학연구소, 자연과학대학 화학과
(1998. 4. 14 접수)

Characterization of Ferrous Metal Artifacts by Microstructure Observation

Wooyoung Huh and Chul Lee†

Research Institute for Natural Sciences and Department of Chemistry,
Hanyang University, Seoul 133-791, Korea
(Received April 14, 1998)

Abstract: An image analysis was used for the interpretation of microstructures of ferrous metal artifacts. For the purposes, various microstructural features such as average grain size, phase area, shape factor, and composition of the inclusions, were parameterized for the information about manufacturing techniques such as casting, heating and tempering. The carbon content was determined through the evaluation of the amount of pearlite phase. As the amount of pearlite phase increased the shape factor also increased. Grain size was relatively smaller in trans-section than in cross-section. The manufacturing direction was trans-sectional because the orientation of inclusions was elongated lengthwise. All inclusions was of silicate groups and the manufacturing temperature was estimated up to 1450°C.

Key words: ferrous metal artifacts, image analysis

1. 서 론

인류문명사의 추적을 위해 고고학이 발달되어 왔고 유물의 근원을 밝혀내는 것은 고고학자들의 중요한 임무중의 하나이다.¹ 이를 위한 방법으로는 유물의 형태, 문양 및 용도에 따른 분류법등이 사용되고 있다.¹ 그러나 자연과학의 발달에 따라 최근에는 자연과학적인 분석법을 도입하는 경우가 늘어나고 있다. 즉 화학적인 분석법의 도입으로 고고학적 시료의 분류에 새로운 분야가 열리게 되었으며 중성자방사화분석,² X-선 형광분석³ 그리고 ICP분석⁴ 등을 이용한 유물의 조성에 따른 분류법을 그 예로 들 수 있다. 특히 최근에는 미세조직 해석에 image analysis를 이용하게 되었으며 이와 같은 기술의 고고학적 응용도 기대되고 있다.

철기 및 청동기는 인류문명 및 과학의 발달에 지대한 영향을 미쳤으므로⁵ 이들 금속의 분류법에 관한 관

심은 매우 크다.⁶⁻⁸ 금속은 같은 조성을 갖고 있을지라도 제조방법에 따라 상이한 미세조직을 갖는다.⁹ 즉 금속의 미세조직을 관찰하면 석출상이나, 난알의 형상 또는 편석부분의 상황등을 판별할 수 있어서, 구조 방법, 주조온도 그리고 열처리방법등과 같은 제작방법과 금속조직과를 관련 지을 수 있다.¹⁰ 이러한 특성 때문에 미세조직을 이해할 수 있으면 그 제작방법을 추정할 수 있다. 예를 들어 금속의 난알 형태가 다른 제작방법 즉 열간가공(hot working), 냉간가공(cold working), 뜨임(tempering) 등 재료를 다루는 방법에 따라 다르게 나타난다.

금속의 미세조직에 대한 신속하고 정확한 평가 및 분석은 오래 전부터 그 필요성이 인식되어 왔으나 미세조직의 해석은 정량적인 측면보다 정성적인 평가에 의존해왔다.¹¹ 그러나 화상분석기(image analyzer)를 이용할 경우 미세조직에 대한 정량적인 데이터를 구할 수 있다.¹² 즉 화상분석기를 이용한 금속조직의 측

정법은 조직성분의 특징을 수치화 하는데 이용할 수 있다.¹³

본 연구에서는 금속의 미세조직에 대한 해석에 image analysis 프로그램을 이용하였다. 낫알크기, 상면적 그리고 내포물의 종류 및 성분등 철제금속유물들이 가지고 있는 미세구조의 요소를 수치화하여 금속 조직에 대한 정량적 해석을 시도하였다.

2. 실험

2.1. 시료채취 및 시편제작

제주시 용담동의 원삼국시대(原三國時代) 고분군에서 발굴된¹⁴ 철제유물중 7점과 경상북도 경주시 황오리의 옛 신라시대의 고분에서 출토된 길이 10 cm 가량의 철모(鐵矛)를 시료로 선택하였다. 용담동 철제유물로 부터의 시료는 임의의 부분에서 얻어진 시편을 시료로 선택하였으며 부식이 많이 진행되어있어서 금속심을 발견할 수 있는 방향으로 시편을 취하였다. 황오리 고분에서 얻어진 철모는 봉부(鋒部: 창끝부분)로부터 5 cm 가량 떨어진 부분을 횡단면 및 종단면으로 절단한 각각의 편을 시료로 하였다. 시편의 절단은 diamond wheel이 부착된 low-speed diamond saw(SBT 650)를 사용하였다. 절단된 시편은 에폭시계 수지인 EPO-THIN(Buehler)으로 성형하였다. SiC paper #240, 320, 400, 600로 연마후 6 μm diamond paste와 0.05 μm alumina(Al₂O₃) 현탁액을 사용하여 연마하였다. 각 연마단계가 끝난 뒤 초음파 세척기로 3분간 이물질을 세척하였다.

금속의 낫알 크기를 절단면의 현미경 조직사진으로부터 판정하였다. 즉 낫알의 평균면적 또는 평균직경으로부터 평균 낫알 크기를 구할 수 있었다. 낫알 크기의 측정을 위해서는 낫알 경계의 부식을 뚜렷하게 하는 것이 중요하다. 연마된 시편을 2%-nital(in Et-OH)에서 10초간 에칭시킨 뒤 증류수와 Et-OH로 세척하고 상온에서 건조시켰다.

2.2. 분석 조건

에칭된 시편의 조직을 금속현미경(Nickon Optiport-2 EFD) 및 주사전자현미경(JEOL JSM-5800LV)으로 관찰하였다. 이때 낫알의 수가 100개 정도 되도록 배율을 조절하였다. 각 시편에 대한 평균 데이터를 얻기 위해 서로 다른 장소에서 3번 측정하

였다.

금속시편의 단면을 주사전자현미경으로 관찰하여 얻어진 화상을 EDS(Oxford ISIS)에 내장된 image analysis 프로그램인 Imquant(Oxford ISIS)로 분석하였다. 화상처리절차는 다음과 같은 과정에 의해 수행하였다.¹⁵ 1) SEM의 주사선의 강도를 보정하기위



Fig. 1. SEM photography of ferrous metal artifact of (a) cross section ($\times 500$), (b) trans section ($\times 500$) (c) orientation of inclusions ($\times 100$).

해 화면전체의 농도를 정규화한다. 2) 고정 문턱 (threshold)으로 이진화 한다. 3) 잡음을 제거한다. 4) 측정한다. 난알크기의 측정에 있어서 문턱은 연마된 난알에 해당하는 준위와 난알의 경계면에 해당하는 준위 사이에서 조정하였다. 각 상의 면적 %를 측정할때는 문턱을 조절하여 각 상의 면적별로 각기 다른 밝기로 나타내었다. ferrite와 pearlite의 2종류의 상으로 이루어진 조직일 경우 100%에서 ferrite의 평균 면적 % 값을 빼서 pearlite의 평균 면적 % 값을 얻었다. 또한 EDS(Oxford ISIS)를 사용하여 금속조직상에 존재하고 있는 내포물(inclusion)에 대한 정성 및 정량분석을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

주물뿐만 아니라 단조한 시편은 대개 균일한 상태이지만, 표면에 대하여 평행한 시편과 수직인 시편은 Fig. 1의 (a)와 (b)의 사진과 같이 차이를 나타냄을 알 수 있었다. 부식된 결정의 표면이 서로 다른 명암을 나타내었는데 이는 부식제로 쓰인 질산이 각 결정 표면에 다른 두께의 산화층을 형성한 때문이며 모든 난알에서 산화생성물의 퇴적이 골고루 이루어지지 않았기 때문에 산화층의 두께에 따라 어두운 정도가 다르게 나타났다.

합금의 성질은 각 조직성분에 따라 서로 다르다. 합금을 평가하는데는 조직성분의 상대적인 함량비도 매우 중요한 의미를 갖는다. 탄소함량은 철의 성질에 현저한 영향을 미치며 철의 특성과 성질을 변화시키는

데는 비교적 적은 탄소량으로 충분하다. 탄소함량이 매우 적은 철은 ferrite조직을 가지고 있으나 탄소함량이 증가함에 따라 cementite(Fe_3C)가 석출되기 시작하고 cementite는 ferrite와 섞여서 층상의 pearlite를 형성한다. 현미경으로 관찰된 부식된 시편에 나타난 금속의 조직은 많은 난알, 즉 결정들로 구성되어 있었으며 ferrite기지에 pearlite가 일부 존재하고 있는 조직으로 판정되었다. 조직사진상에서 나타나는 각 상의 면적 %를 무게 %로 환산하여 나타내었으며 이론적으로 탄소량 0.01% 마다 pearlite 양이 12.5%씩 증가하므로 pearlite의 양을 측정하므로써 탄소의 함량을 계산하였다. 용담동 시료중 장검, 단검과 철촉의 경우에는 ferrite와 pearlite 상외에 철을 열처리했을때 나타나는 조직인 austenite와 martensite 상이 존재하고 있어서 pearlite의 양을 계산할 수 없었다(Table 1). 시편의 방향에 따라 탄소의 함량이 다른 것은 제작시 종단면 방향으로 많은 힘이 가해져 더 많은 양의 탄소가 침투된 때문으로 여겨진다.

순수한 금속에서 인접한 난알은 동일한 결정구조를 가지고 있고 그 접촉면은 그 크기가 서로 다른 입자들로 구성된 망상구조이기 때문에 규칙적인 격자구조를 가지기 힘든 난알 경계면이 된다. 난알 경계면을 이루는 불규칙적인 결정은 규칙적인 성장에 장애를 받므로 난알의 크기가 작아지게 되며 반복적으로 힘을 가할 경우에도 난알 크기는 작아지게 된다. 통계적 난알 계산법을 사용하여¹⁶ 금속기지의 난알 크기를 측정할 수 있었다. 이 결과 pearlite의 양이 증가할수록 난알의 모양을 나타내는 요소인 모양인자(shape fac-

Table 1. Analytical data obtained by image analysis

sample	grain size (μm^2)	perimeter (μm)	shape factor	ferrite (%)	pearlite (%)	cal. C (%)	remarks
Sword (長劍)	178	52.0	1.28	-	-	-	trans-section
Dagger (短劍)	7.0	11.9	1.72	-	-	-	trans-section
Iron Sperhead (鐵矛)	75.1	36.7	1.48	72.6	27.4	0.022	trans-section
Iron Works (鐵器)	845	126	1.59	85.8	14.2	0.011	trans-section
Iron Axe (鐵斧)	282	65.6	1.42	94.1	5.9	0.005	trans-section
Iron Axe (螺旋形 鐵器)	255	76.5	1.89	80.1	19.9	0.016	cross-section
Iron Arrowhead (鐵鏢)	-	-	-	-	-	-	trans-section
Iron Sperhead (鐵矛) (HwangOh-ri)	516	91.7	1.42	88.7	11.3	0.009	cross-section
Iron Sperhead (鐵矛) (HwangOh-ri)	365	99.8	2.19	76.3	23.7	0.019	trans-section

- : can not be calculated.

Table 2. Chemical composition of non-metallic inclusions (%)

	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃
Dagger (短劍)	0.36	3.41	8.70	54.3	3.55	24.4	0.68	0.30	4.29
Iron Sperhead (鐵矛)	0.37	4.99	8.63	44.6	3.48	30.2	0.88	0.08	6.77
Iron Works (鐵器)	0.19	2.54	0.51	29.7	0.19	24.9	-	0.20	41.9
Iron Axe (螺旋形 鐵器)	0.37	1.75	6.58	32.5	2.47	15.4	-	0.55	40.7
Iron Arrowhead (鐵鏢)	0.33	3.10	7.97	43.0	3.51	7.21	0.37	0.77	33.7
Iron Arrowhead (鐵鏢) (HwangOh-ri)	-	1.52	3.81	32.2	1.28	20.3	-	-	40.9
Iron Arrowhead (鐵鏢) (HwangOh-ri)	-	1.62	6.81	41.0	2.09	13.2	-	-	35.3

- : not analyzed

tor)가 커지고 또한 탄소의 양이 증가하므로 침탄 (carburizing)이 많이 이루어졌음을 알 수 있다. 그러나 용담동 철모 시료의 경우 예외적으로 작은 모양인 자를 갖고 있었음에도 pearlite의 양이 27.4%로 가장 많은 양을 나타내었다. 일반적으로 비슷한 크기의

ferrite 난알 크기를 갖는 경우에도 pearlite의 양이 증가할수록 모양인자가 커졌다. 황오리 시료의 경우 종단면 방향의 난알 크기가 작은것으로 보아 가공방향이 종단면 방향이었음을 알 수 있었다.

철제품에 존재하는 내포물은 비금속계통이며 성분

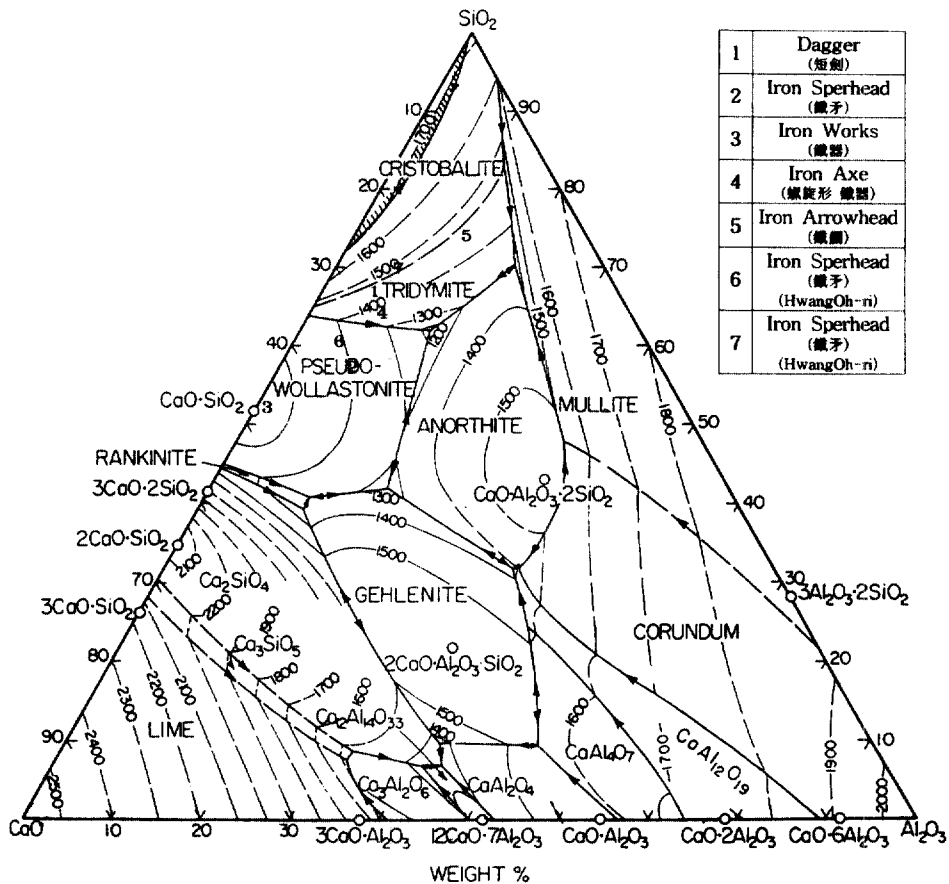


Fig. 2. Estimated melting point of inclusions.

및 형태에 따라 황화계, 규산염계, 알루미늄계 그리고 구형산화계로 구분한다.¹⁷ 시편에서 존재하는 비금속 내포물의 모양은 횡단면(cross-section)방향의 경우 모두 구형이었으나 종단면(trans-section)방향은 길게 늘어서 한방향으로 배향하고 있었다(Fig. 1(c)). 이것으로도 가공방향을 추정할 수 있었으며 내포물의 성분을 EDS로 분석한 결과는 Table 2와 같다. 모두 규산염계의 내포물이었으며 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 계의 상평형도에서 가공온도를 추정하여본 결과(Fig. 2) 용점을 최대 1450°C 내외로 판정할 수 있으나 다른 여러 산화물의 존재로 인하여 이보다는 더 낮은 온도에서 제작되었음을 추정할 수 있었다.

본 연구의 일환으로 제조시 열처리 결과로 나타난 특성과 관련된 연구가 앞으로 계속 수행되어야 할 것으로 사료된다. 시료의 분류에 본 연구에서와 같은 방법으로 얻은 수치화된 미세구조의 요소를 이용할 수 있을지 여부를 판단하기 위해서는 더 많은 수의 시료 처리가 필요하다고 사료된다.

4. 결 론

철제금속유물의 미세조직 해석에 image analysis를 이용하였다. 동 목적으로 평균 낱알크기, 상 면적 그리고 내포물의 종류 및 성분등 미세구조의 요소를 수치화하여 그 결과와 실제 금속의 구조방법, 구조온도 그리고 열처리방법등 제작방법과의 상관관계를 조사하였다. 현미경으로 관찰된 시편에 나타난 금속의 조직은 수많은 낱알들로 구성되어 있었으며 ferrite 기지에 pearlite가 일부 존재하고 있는 조직으로 판정되었다. pearlite의 양을 측정하므로써 탄소의 함량을 계산하였으며 pearlite의 양이 증가할수록 낱알의 모양을 나타내는 요소인 모양인자가 커졌다. 비슷한 크기의 ferrite 낱알 크기를 갖는 경우에도 pearlite의 양이 증가할수록 모양인자가 커짐을 알 수 있었다. 낱알 크기는 횡단면보다 종단면방향에서 더 작은크기로 존재하고 있었다. 또한 내포물의 배향방향이 종단면으로 길게 늘어서 있어 가공방향이 종단면방향임을 알 수 있었다. 내포물들은 모두 규산염계였으며 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 계의 상태도에서 가공온도를 추정하여본 결과 용점을 최대 1450°C내외로 판정할 수 있으나 다른 여러 산화물의 존재로 인하여

이보다는 더 낮은 온도에서 제작되었음을 추정할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 한양대학교 교내연구비 및 1997년도 교육부 기초과학연구소 학술조성비(BSRI-97-3439)의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. I. Hodder, "Reading the Past", Cambridge University Press, 1986.
2. A. M. Bieber Jr., D. W. Brooks, G. Harbottle and E. V. Sayer, *Archaeometry*, **18**, 59(1976).
3. O. H. J. christie and J. A. Brenna, *Archaeometry*, **21**, 233(1979).
4. S. M. M. Young, P. Budd, R. Haggerty and A. M. Pollard, *Archaeometry*, **39**, 379(1997).
5. R. F. Tylcote, "A History of Metallurgy", The Metals Society, London, 1976.
6. D. A. Scott, "Metallography and Microstructure of Ancient and Historic Metals", The Getty Conservation institute, 1991.
7. 尹東錫, "韓國初期鐵器遺物の金屬學的研究", 高麗大學校 出版部, 1984.
8. 尹東錫, "三國時代鐵器遺物の金屬學的研究", 高麗大學校 出版部, 1989.
9. A. R. Bailey, "Introductory Practical Metallography", Metaserv, 1984.
10. A. R. Bailey, "The Role of Microstructure in Metals", Metaserv, 1982.
11. R. F. Tylcote and B. J. J. Gilmour, "The Metallography of Early Ferrous Edge Tools and Edged Weapons", BAR British Series 155, 1986.
12. G. F. V. Voort, "Image Analysis", Metals Handbook, 9th ed., ASM, 10, 1992.
13. E. E. Underwood, "Quantitative Metallography", Metals Handbook, 9th ed., ASM, 9, 1992.
14. "龍潭洞 襄楨墓 發掘報告", 제주시, 제주대학교 박물관, 1989.
15. J. C. Ross, "Computer-Assisted Microscopy", Plenum, 1990.
16. E112, "Determining Average Grain Size", Annual Book of ASTM standards, **03.03**, 1996.
17. E45, "Determining the Inclusion Content of Steel", Annual Book of ASTM standards, **03.03**, 1996.