

慶州 皇南洞 出土 鐵釜의 保存處理 및 科學的 分析

文善英[†] · 全益煥 · 俞惠仙^{*}

國立慶州博物館 保存科學室, *國立中央博物館 保存科學室

Scientific Analysis and Conservation Treatment of the Kettle Excavated from Hwangnam-dong, Gyeongju

Sunyoung Moon[†], Ikhwan Jeon and Heisun Yu^{*}

Conservation Science Lab., Gyeongju National Museum

*Conservation Science Lab., The National Museum of Korea

요약 경주 황남동의 통일신라시대 생활유적에서 출토된 철솥을 유리공방에서 사용된 도가니로 추정하고 있어, 이에 대한 과학적인 분석을 통해 철솥의 용도를 밝혀보기로 하였다. 우선 보존처리를 실시해 철솥의 원형을 찾아주고, 철솥 표면에 발생한 부식물 5점에 대해 SEM-EDS 분석 및 XRD 분석을 수행하였다. 철솥의 외형에 있어 도가니로 추정하는 데 가장 큰 역할을 했던 주구부분의 편이 보존처리 과정에서 발견되어 구연부는 완전한 상태로 복원되었다. 금속시편의 조직을 관찰한 결과 열처리없이 서서히 냉각시킨 주조철제로 밝혀졌다. 부식물의 성분원소는 Fe과 O를 주성분으로 한 P, Si, Ca, S 등으로서, 주요 구성 화합물은 quartz, vivianite, goethite, akaganeite, lepidocrocite, hematite 등이었다. 이와 같은 구성 성분들은 유리의 제조원료로서 이들이 철솥 외부표면의 부식물층에서 용융상태가 아닌 원료로 확인되었다는 것은 철솥이 출토된 유적이 유리제조와 관련된 공방이었다는 것을 알려주는 증거가 될 수는 있으나, 철솥이 유리 용융 도가니로 사용되었다는 증거가 될 수는 없다. 또한 철솥 출토 당시 우물지 안에 퇴적되어 있던 유기물 부식토와 사질점토 등을 고려해 보면 이들이 철솥의 부식물 형성인자로 작용한 것으로 볼 수도 있다. 따라서 철솥은 전형적인 주조철제로 도가니로 사용되지는 않은 것으로 결론지을 수 있다.

Abstract As the kettle excavated from a site in Hwangnam-dong, Gyeongju was presumed to have been used as a melting crucible in a glass production workplace, we decided to prove its usage by scientific analysis. First, we performed conservation treatment to find the original status of the kettle, and then SEM-EDS and XRD analysis of the five corrosions created on the surface of the kettle. The fragment of the spout, which played a crucial role for the kettle to be considered as a melting crucible, was discovered during the conservation treatment. So the mouth rim of the kettle was restored to perfection. When we observed the microstructure of the metal sample, it was proved to be cast iron gradually cooled without heat treatment. In the corrosion products, the main components were Fe and O and other components such as P, Si, Ca, and S were found. The main compounds were quartz, vivianite, goetheite, akaganite, lepidocrocite, hematite, etc. Although these components were used as raw materials for making glass, these were found not in the melting status but mere raw materials. This can be an evidence to show these site where the kettle was excavated had been a glass production workplace. However, it is not sure that the kettle was used as a melting crucible. Moreover, if we consider the organic mold and sand clay accumulated in the well site when the kettle was excavated at first, we can see this as a formative factor of the corrosions of the kettle. Therefore, we concluded that the kettle is a typical cast iron and was not used as a melting crucible of glass.

[†]Corresponding author: Conservation Science Lab., Gyeongju National Museum
Tel: 054)740-7614
Fax: 054)740-7545
E-mail: symoon@empal.com

I. 서 론

1994년 동국대학교 경주캠퍼스 박물관에서 발굴한 경북 경주시 황남동 376번지 일대는 통일신라시대 생활 유적으로 수혈유구와 도가니를 비롯한 많은 중요 유구와 유물이 출토되었다. 유적의 성격은 공방지 또는 창고시설로 발굴유물의 연대는 A.D 7~9세기로 추정되었다.

2003년 2월 본 박물관 보존과학실에 보존처리가 의뢰된 철솥은 1호 석조정(石造井)에서 출토(Photo 1, 2)된 것으로 발굴당시 우물에는 황갈색의 사질점토와 유기물 부식도가 퇴적되어 있었고, 동반출토 유물로는 도가니편과 마면형토기편, 완(罎)편이 있었다. 철솥은 구연부쪽에 주구(注口)가 있고, 그 주구를 중심으로 용융흔과 유리질 알갱이들이 다량 부착되어 있는 것으로 보아 유리공방에서 사용하던 도가니 내지 그에 상응하는 유물로 추정되었다.¹⁾

이는 출토 당시 철솥 외형과 부식물을 육안으로 관찰해 내린 유추해석으로, 현재까지 확인된 삼국시대 이후의 도가니가 100 ml 이하의 용액을 담을 수 있는 소용량의 토제라는 것을 고려해 볼 때 철솥이 유리 용융도가니로 사용되었다고 보기는 어려웠다. 따라서 우선 보존처리를 실시해 철솥의 원래 형태를 찾아주고, 철솥을 도가니로 추정하는 데 있어 결정적인 역할을 하고 있는 내·외면의 다양한 부식물에 대한 과학적인 분석을 통해 철솥의 용도를 밝혀보고자 한다.

II. 보존처리

1. 처리 전 상태

발굴 후 동국대학교 경주캠퍼스 박물관에 알코올에 담겨 보관되어 오다가 본 박물관에서 인수 직전에 자연 건조된 상태로 구연부를 포함한 철솥의 상단 부분은 크

게 파손되어 2개로 분리되어 있었고, 그 외 구연부의 일부로 보이는 2개의 소편(小片)이 있었다. 좌우대칭으로 붙은 파수(把手)부 한쪽은 흔적만 남아 있었으며, 다른 한쪽도 부분적으로 결실되어 있었다. 철솥의 외부표면은 흙과 녹 등이 혼합된 푸른색과 적갈색의 이물질층이 전체적으로 덮고 있었고, 내벽의 한쪽면은 만지기만 해도 부서지는 황갈색의 푸석푸석한 이물질층이 흘러내린 듯한 형태로 뒤덮혀 있었다. 이 부분이 용융흔으로 추정되고 있는 부분이었다. 철심은 잘 남아있어 조직사이가 갈라져 가루로 부서져 내리는 구조품의 전형적인 부식양상은 거의 나타나고 있지 않았다. 그러나 부식이 진행되고 있는 구연부 주변을 비롯한 일부 표면층이 박락되어 철심이 드러나 있었다(Photo 3).

2. 처리과정

2.1. 이물질제거

치과용 소도구를 이용해 표면을 두껍게 덮고 있는 이물질층을 어느 정도 제거한 후에 정밀가공분사기로 세밀하게 제거하였다. 특히 구연부 아래 돌대를 표출하는데 유의하였다. 또한 철심이 잘 남아있기는 했으나 외부 표면층이 들떠있어 부식층 제거시 표면층이 일부 박락되기도 하였다. 용융흔으로 추정된 내벽의 흘러내린 듯한 이물질층은 녹과 혼합된 점토층으로 약한 물리적인 방법으로도 쉽게 제거가 되었다. 내부의 이물질층을 제거하자 구연부와 저부 내벽으로 부식층과 뒤섞여 단단하게 고착된 철판 2개가 드러났다. 이는 매몰당시 토압에 의해 구연부 일부가 부서지면서 흘러 들어온 토양 등과 뒤섞여 고착된 것으로 보였다. 구연부쪽에서 발견된 편(Photo 4)은 주구로 보고된 구연부의 결실된 편으로 밝혀졌고, 또 다른 편 하나는 두께나 파단면이 구연부 결실부위와 정확하게 맞지 않는 것으로 보아 다른 유물의 편인 것으로 추정되었다.



Photo 1. The first number of a well made of stone.¹⁾



Photo 2. The status of the kettle when first excavated.¹⁾



Photo 3. The status before the conservation treatment: (a) front (b) back (c) bottom (d) top (e) the seemingly oozed-out foreign substances (f) the section of the mouth rim.

2.2. 안정화

주조품이나 철심이 잘 남아있어 우선 약한 조건으로 탈염을 시작해 유출되는 염화이온의 정도에 따라 탈염 여부와 탈염조건을 바꾸기로 하고, 먼저 0.1 M $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 용액에 침적시켜 60°C로 가온하였다.

1일 후 탈염용액의 염화이온을 측정해 본 결과 5.62 ppm 이었다. 따라서 2회부터는 탈염온도를 120°C로 올려 좀 더 강한 조건으로 바꾸어 탈염을 실시하였다. 염화이온의 2회 측정값은 58.2 ppm이었으며, 3회 측정값은 22.9 ppm이었다. 염화이온이 아직 수 ppm 이하로 떨어지지



Photo 4. The fragment discovered from the inner mouth rim.

는 않았지만, 표면층이 계속 박락되어 0.1% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 용액에 담가 60°C로 가온하는 것을 마지막으로 탈염을 멈추었다. 탈염시 유물의 전체적인 색조가 푸른 색에서 적갈색으로 변하였고, 탈염용액에서는 유황냄새가 심하게 났다. 이후 증류수로 3회 탈알칼리 처리를 하고 105°C에서 3일간 건조하였다.

2.3. 강화

20% paraloid NAD-10 용액에 진공함침한 후 자연건조 하였다.

2.4. 접합 및 복원

분리되어 있는 철술의 상단부를 에폭시계 수지[araldite rapid type]로 접합하고, 이물질제거 중 발견한 구연부편을 비롯한 소편들도 접합하였다. 탈염시 박락된 표면층은 셀룰로오스계 수지[cemedine-C]에 충전제와 안료를 섞어 접합하였다. 결실된 구연부는 에폭시계 수지에 충전제와 안료를 섞어 복원하였다(Photo 5). 복원 후 20% paraloid NAD-10 용액으로 재강화 처리하였다.

3. 처리 후 상태

보존처리 과정에서 발견된 편으로 인해 주구로 추정되던 부분은 파손된 구연부 일부로, 용융흔으로 추정되던 부분은 점토와 녹이 혼합된 이물질층으로 밝혀졌다. 따라서 파수부 일부가 파손된 것을 제외한다면 철술은 구연부와 그 아래로 2줄의 돌대를 지닌 전형적인 술의 형태를 지니고 있었다(Photo 6).



(a)



(b)



(c)



(d)

Photo 5. The status of joining and restoration: (a) the joining of the discovered fragment (b) the restoration of the missing parts (c) the joining of the small fragments come off (d) the restoration of the missing parts.



Photo 6. The status after the conservation treatment: (a) front (b) back (c) bottom (d) top.

III. 분 석

1. 시료

1.1. 금속시편

구연부 일부인 작은 편에서 시편(4×2×2 mm)을 채취하였다. 에폭시수지로 마운팅한 후 연마지(SiC paper #400~4,000)와 연마천(diamond spray 3 μm, 1 μm)으로 연마하였다. Nital(HNO₃ 2 ml + C₂H₅OH 100 ml) 용액에 약 1분간 부식시키고 알코올로 세척 건조하였다²⁾.

1.2. 부식물

철술을 도가니로 추정하는데 중요한 역할을 하고 있는 유리 용융흔 부분과 철술의 전면에 나타나고 있는 푸른색 녹 등을 4곳에서 채취하였다. 또한 탈염 후 적갈색으로 변한 부식물도 채취하여 바이알에 넣어 보관하였다. Table 1에 시료로 채취한 부식물의 상태에 대해 나타내었다(Photo 7).

2. 분석방법

2.1. 광학현미경 관찰

금속시편을 광학현미경(Olympus BS-60)으로 100배, 200배의 비율로 조절하여 금속조직을 관찰하였다.

2.2. 주사전자현미경-에너지분산분광분석 및 X선회절분석

부식물 5점에 대해서 주사전자현미경(Hitachi S-3500N, Japan)-에너지분산분광기(KeveX Superdry, USA)로 정성 분석을 하고, 그 분석결과를 참고하여 X선회절분석기(Bruker GADDS, German)로 화합물분석을 하였다. 이때 XRD 분석에는 시료의 일부를 석영제 막자사발에 넣고 뿔은 미세한 분말을 사용하였다.

IV. 결과 및 고찰

시편의 금속조직을 관찰해 본 결과(Photo 8) 백주철조직을 기지로 하는 수지상조직이었다. 이것은 주철이 서서히 냉각될 때 나타나는 조직으로 철술을 주조한 후

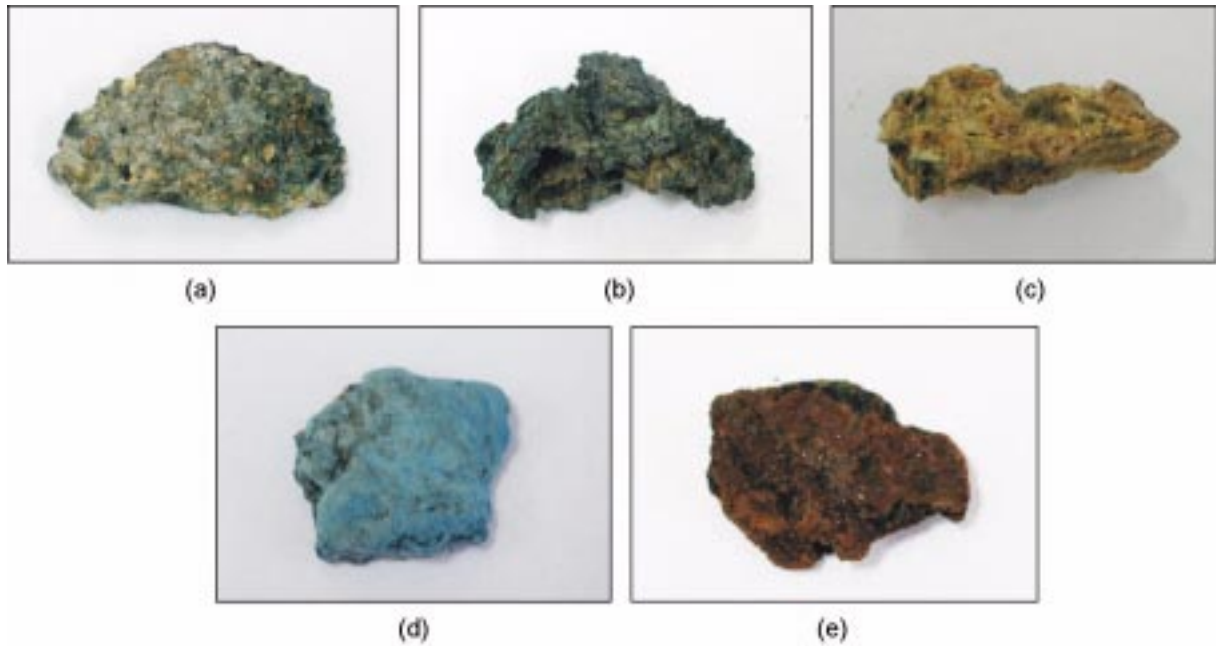


Photo 7. The sample of the corrosion products: (a) sample-1 (b) sample-2 (c) sample-3 (d) sample-4 (e) sample-5.

Table 1. Color and collect site of the corrosion products

Serial No.	Collect site	Color	Remark
sample-1	outer surface	White	It includes twinkling particles
sample-2	outer surface	Deep Blue	-
sample-3	inner surface	Yellowish Brown	The parts assumed as the trace of melted glass
sample-4	inner surface	Light Blue	-
sample-5	outer surface	Reddish Brown	The corrosion product after dechlorination treatment

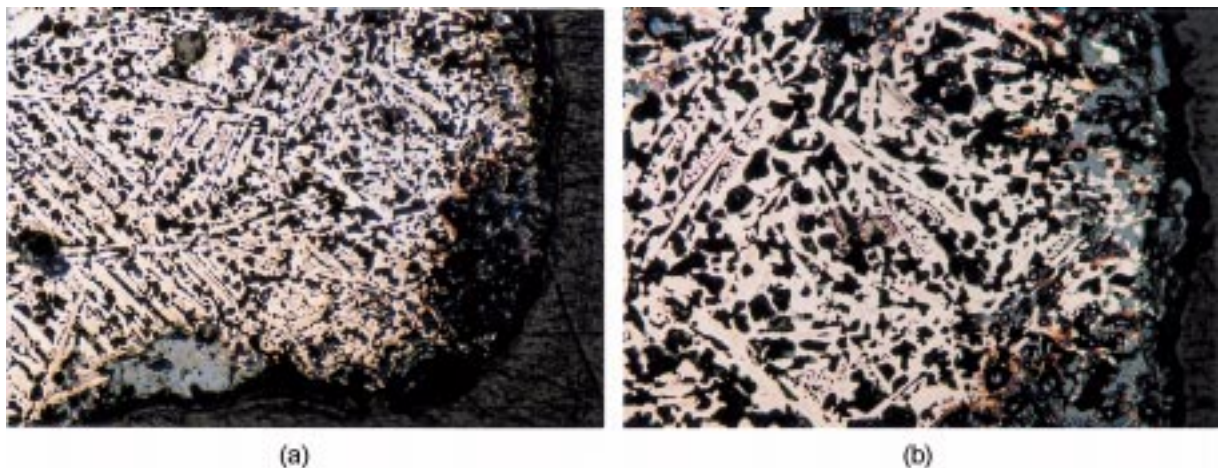


Photo 8. The microstructure of the metal sample: (a) ×100 (b) ×200.

열처리없이 공기중에서 천천히 냉각시킨 것으로 보인다. 부식물 5점에 대해 SEM-EDS 및 XRD로 정성·정량 분석한 결과(Fig. 1~2)는 Table 2에 나타내었는데, 본 결과에서 EDS 정량은 정확도가 다소 떨어지는 반정량분석이라는 점을 고려해야 할 것이다.

부식물의 주성분은 Fe과 O이고, 10% 이상의 P, Si, Ca, S 등이 포함되어 있었다. 내·외 표면의 청색 부식물(sample-2,-4)에서는 10% 이상의 P가 나와 XRD로 분석해 본 결과 vivianite($Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$)로 밝혀졌다. vivianite는 유물주변에 유기물이 함께 매장되었을 경우

Table 2. Compounds and elemental compositions of the corrosion products

Sample	Component(Wt%)									Compound
	Fe	O	Si	Al	P	S	K	Ca	Mn	
sample-1	34.59	25.05	5.45	1.65	1.32	13.62	1.19	16.33	0.80	Quartz(SiO ₂), Potassium Iron Oxide(KFeO ₂)
sample-2	46.88	32.50	4.93	2.70	10.58	0.67	-	0.48	1.25	Vivianite(Fe ₃ (PO ₄) ₂ · 8H ₂ O)
sample-3	42.12	29.73	24.10	1.77	-	1.18	-	1.11	-	Amorphous substance
sample-4	43.14	33.86	4.54	2.64	13.69	0.87	-	-	1.26	Vivianite(Fe ₃ (PO ₄) ₂ · 8H ₂ O)
sample-5	70.79	19.35	0.97	0.50	2.38	0.74	-	-	5.27	Goethite(α-FeOOH), Akaganeite(β-FeOOH), Lepidocrocite(γ-FeOOH), Hematite(Fe ₂ O ₃)

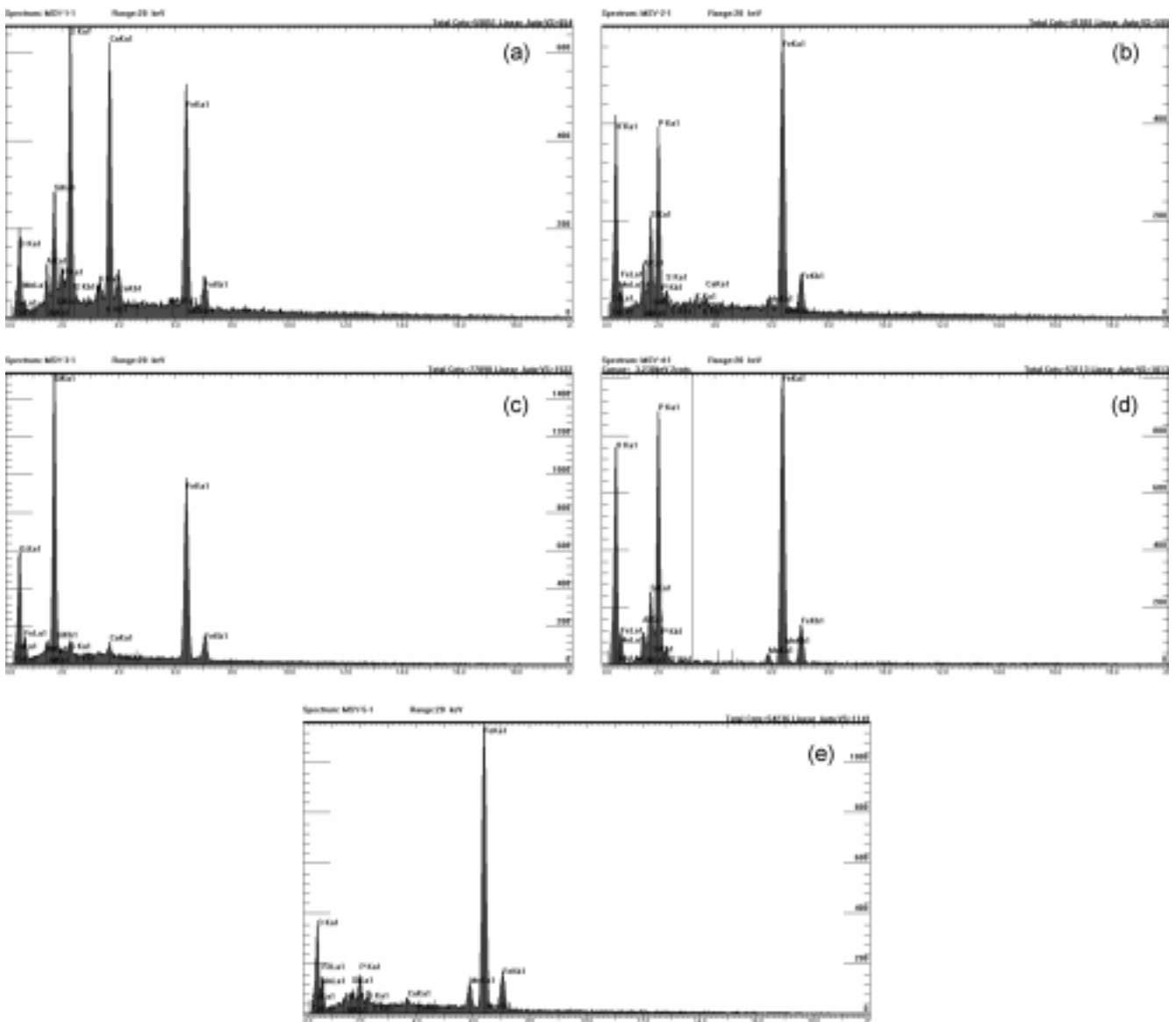


Fig. 1. The results of SEM-EDS analysis of the corrosion products: (a) sample-1 (b) sample-2 (c) sample-3 (d) sample-4 (e) sample-5.

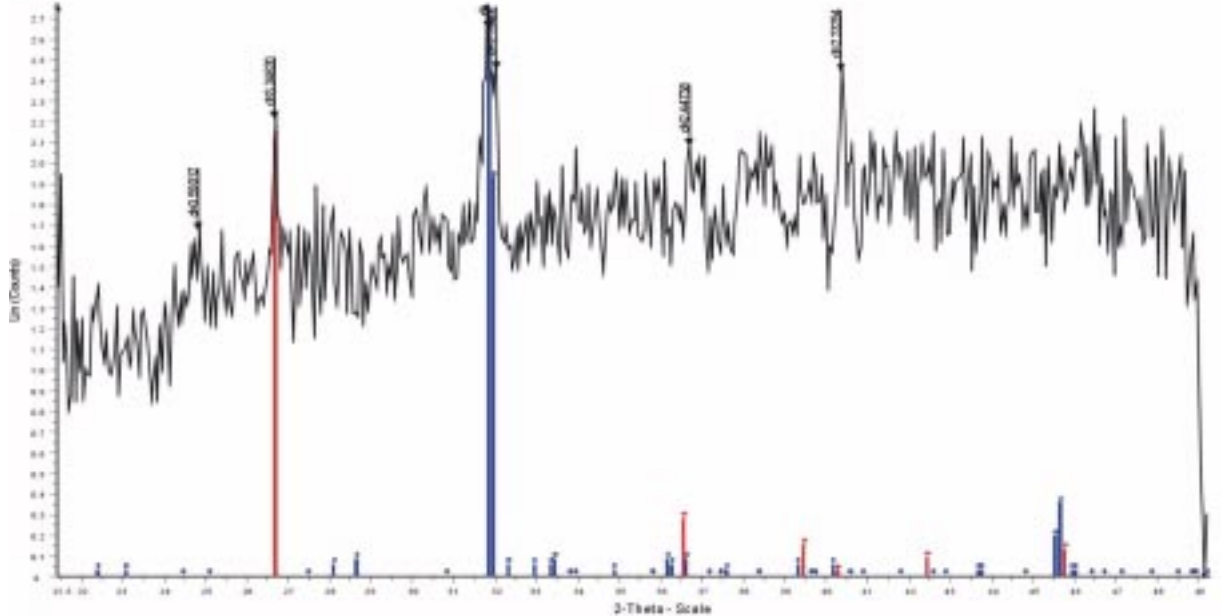
나타나는 광물로 철술이 출토된 우물지 안에 함께 퇴적되어 있던 다량의 유기물 부식토로 인해 발생된 것으로 보인다. 또한 동일 유적에서 출토된 유리의 성분분석 결과를 보면 용제로 Na보다 K이 많은 내륙식물의 재를

사용한 것으로 나타났는데,³⁾ 유기물인 재에는 P가 함유되어 있다. 즉 유리제조에 사용된 용제와 철술이 함께 묻혀 vivianite를 형성한 것으로 볼 수도 있다. 이와 같은 결과는 철술이 발굴된 지역이 유리제조와 관련된 공

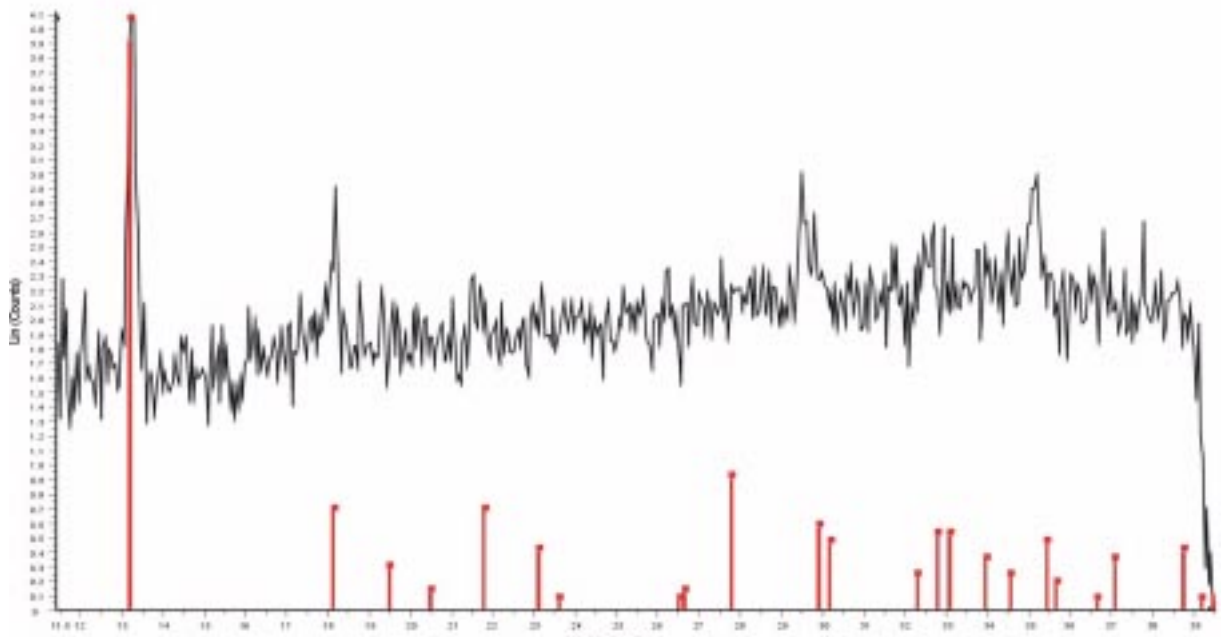
방지 였다는 증거가 될 수는 있으나, 철술이 도가니로 사용되었다고 보는데는 큰 도움이 되지 않았다.

외면의 반짝이는 흰색 부식물(sample-1)은 5.5%의 Si 와 10%이상의 Ca과 S를 함유하고 있었는데, XRD분석 결과 석영(SiO₂)이 확인되었다. 석영 이외의 화합물로

석고(CaSO₄)나 석회(CaO)가 예상되었지만 확인되지는 않았다. 석영과 석회는 유리제조시 주재와 안정제로 사용되는 것으로, 이미 본 유적이 유리제조와 관련된 공 방지였다는 것이 밝혀진 상황에서 보면 그 존재가 놀라운 것은 아니다. 다만 본 연구의 목적인 철술의 용도에



(a)



(b)

Fig. 2. The results of XRD analysis of corrosion products: (a) sample-1 (b) sample-2 (c) sample-4 (d) sample-5.

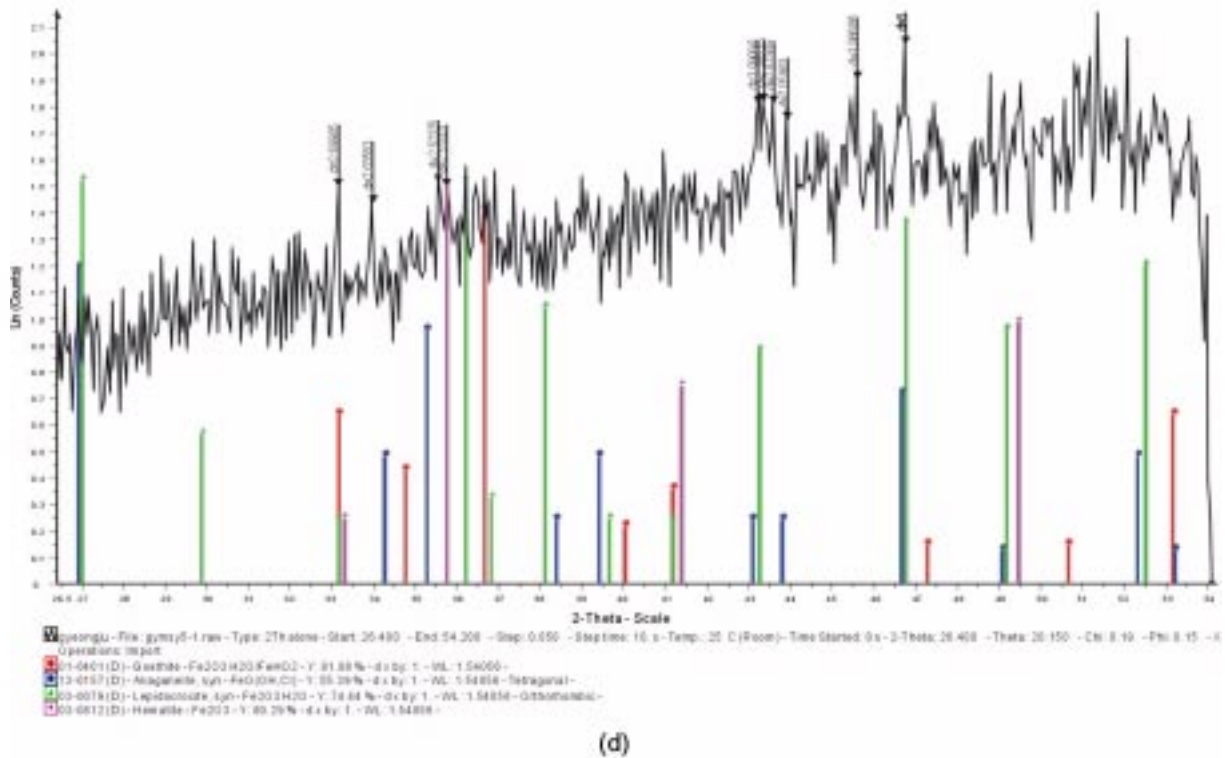
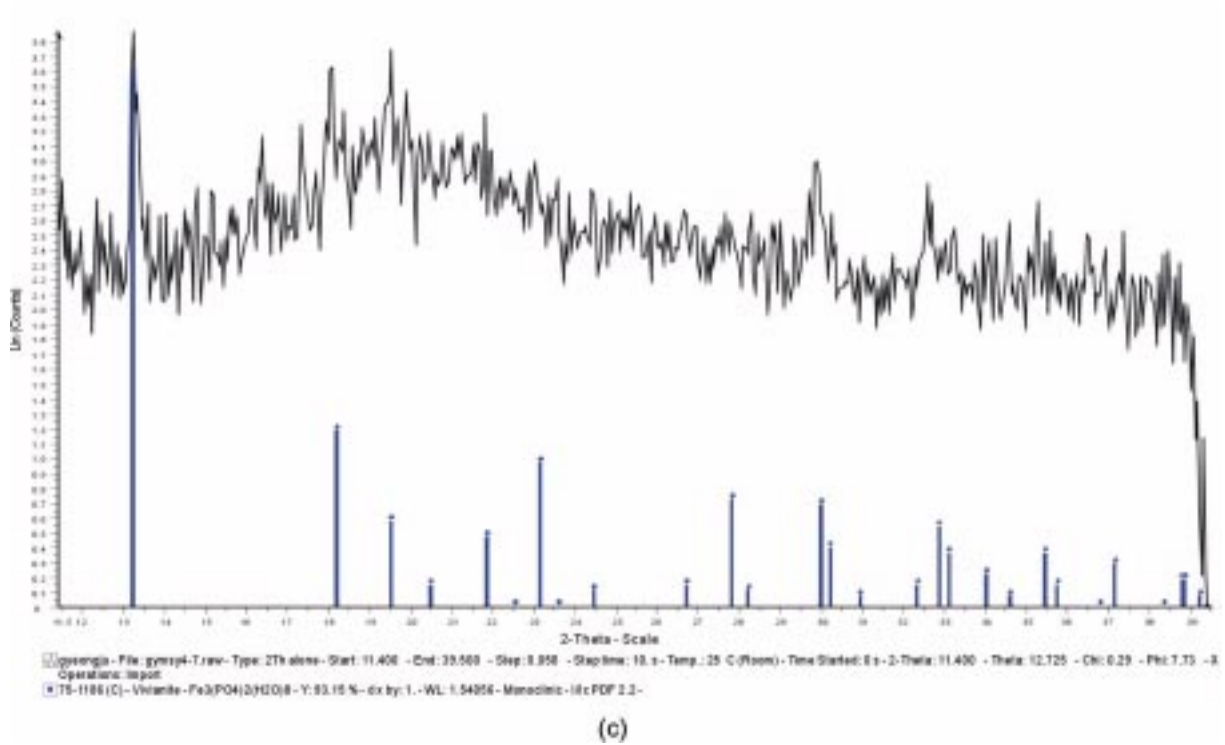


Fig. 2. Continued.

초점을 맞추어 보면 이러한 유리제작 원료들이 내부가 아닌 외부표면에 그것도 용융혼적이 아닌 원료로 부착되어 있다는 것은 적어도 철술이 도가니로 사용되지는 않았다는 것을 보여주고 있다. 왜냐하면 내부에 유리원

료를 넣어 용융시켰다기 보다는 유리원료가 함께 파묻혀 부식이 진행된 것으로 볼 수 있기 때문이다.

내벽의 용융혼으로 추정되던 황갈색 부식물(sample-3)은 이미 보존처리 과정에서 부식물과 혼합된 점토층이

라는 것이 밝혀졌지만, 좀 더 정확한 결과를 얻기 위해 분석을 실시하였다. 결과는 Table 2에 나타난 바와 같이 Si가 24%나 포함된 비결정질 물질로 나타났다. 즉 발굴 당시 우물지 안에 퇴적되어 있던 황갈색의 사질점토와 유기물 부식토가 철숯표면을 부식시켜 형성한 부식물층으로 보인다.

또한 탈염 후 적갈색으로 변한 부식물(sample-5)은 goethite(α -FeOOH), akaganeite(β -FeOOH), lepidocrocite(γ -FeOOH), hematite(Fe_2O_3) 등이 섞인 산화철로 밝혀졌다. 이는 철숯 표면의 성분들이 탈염 등의 처리과정을 통해 제거되면서 비교적 안정한 상태의 철산화물로 변한 것이라 할 수 있다. 특히 탈염 시 철숯의 색조가 적갈색으로 변한 것은 푸른색을 띠게 하는 P성분이 빠져나왔기 때문이며, 유황냄새가 심하게 났던 것은 S성분이 용출되어 나왔기 때문이다.

V. 결 론

경주 황남동에서 출토된 철숯의 용도를 도가니로 추정하고 있었는데, 이는 출토당시 철숯의 외형을 육안으로 관찰하여 얻은 추론이었다. 따라서 과학적인 방법을 통해 철숯의 용도를 살펴보기로 하고, 보존처리 및 정성 분석을 실시하여 아래와 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. 보존처리

보존처리 과정에서 도가니의 주구로 추정되던 부분의 편이 발견되어 구연부는 완전히 복원되었다. 즉 철숯의 외형에 있어 도가니로 추정하는데 가장 큰 역할을 했던 주구는 철숯 매몰당시 토압에 의해 파손된 구연부의 일부로 밝혀진 것이다. 또한 용융혼으로 추정되었던 철숯 내벽의 이물질층은 정상과 경도에 있어 용융혼이 아닌 부식물이 혼합된 점토층으로 밝혀졌다. 이는 다음의 과학적 분석을 통해 얻은 결과와도 일치하였다.

2. 분석

철숯의 금속조직을 살펴본 결과 열처리 없이 서서히

냉각시킨 주조철제로 밝혀졌다. 또한 도가니로 추정하는 데 큰 역할을 했던 여러부식물에 대해 SEM-EDS 분석결과 주성분은 Fe과 O였으며, 다량의 P, Si, Ca, S 등이 포함되어 있는 것으로 나타났다. 이러한 결과를 참고해 XRD로 분석한 결과 화합물로 석영(sample-1)과 vivianite(sample-2,-4)가 확인되었다. 이 화합물들은 유리 원료인 규사와 식물재에서 기원한 것으로 볼 수도 있으나, 문제는 이들이 철숯 외면의 부식물층에서 그것도 용융상태가 아닌 원료로 확인되었다는 것이다. 즉 이러한 결과는 철숯이 도가니로 사용되었다기 보다는 철숯이 출토된 유적이 유리제조와 관련된 공방지였다는 것을 확인시켜주는 것이었다. 또한 용융혼으로 추정되던 부식물층(sample-3)은 Si가 다량 함유된 비결정질 물질로 밝혀졌다. 이것은 부식물이 혼합된 유기성 점토층에서 나올 수 있는 결과로 보존처리 과정에서 밝혀진 것과 같은 결과를 보여주었다. 그리고 탈염처리 후 적갈색으로 변한 부식물(sample-5)은 goethite, akaganeite, lepidocrocite, hematite 등이 섞인 산화철로 확인되었다.

이상과 같이 철숯은 발굴당시 우물 안에 퇴적되어 있던 황갈색의 사질점토와 유기물 부식토에 의해 표면이 부식된 전형적인 주조 철숯으로 도가니로 사용된 것은 아니라고 결론지을 수 있다. 다만 황남동 유적이 유리제조와 관련된 공방지였다는 것을 고려해보면 유리제조에 사용된 원료들이 철숯과 함께 파묻혔다고 볼 수는 있을 것이다.

참고문헌

1. 동국대학교 경주캠퍼스 박물관, 『경주 황남동 376 통일신라시대 유적』 (2002)
2. David A. Scott, 『Metallography and Microstructure of Ancient and Historic Metals』, GCI (1991)
3. 최주 외 7인, 「한국 최초의 경주 황남동 출토 유리 용융 도가니 및 유리 구슬에 관한 연구」, 한국전통과학기술학회지, 제1권, 제1호, pp.11-33 (1994)