

낙산사 동종의 성분분석 및 금속학적 고찰

Component Analysis and Metallurgical Study of Bronze Bell in the Naksan-sa

黃振周 · 韓旼洙

Jin Ju Hwang, Min Su Han

< ABSTRACT >

This study is to be investigated through component analysis and metallurgical texture in order to save an information of the manufacturing technique for the bronze bell in Naksan-sa.

The bronze bell was analyzed with nine samples not stirred by the fire and except the contents of tin is the maximum and minimum the average of Cu is 81.8wt%, Sn is 15.8wt% and indicates that some impurities are in it.

With the result of an analysis of component and microtexture for impurities material which exists in it with using the SEM-EDS, the material was revealed the sulfur.

As the result of these factors, the bronze bell of Naksan-sa is used from ore which mainly consist of the Chalcopyrite(CuFeS_2) or Bornite(Cu_5FeS_4) containing much sulfur.

I. 머 리 말

지난 2005년 4월 5일 강원 일부지역에 엄청난 재난을 일으켰던 양양산불로 인해 강원 양양군 강현면 전진리 낙산사 종각에 걸려있던 낙산사동종이 소실되는 참사를 겪었다. 화재 직후 문화재청 및 국립문화재연구소에서는 종각의 소실 및 동종의 손상을 확인하고, 동종의 수습을 결정하여 종각 주변정리, 현장실측 및 3D 촬영을 마친 후 동종을 발굴·수습하여 국립문화재연구소로 안전하게 이송하여 성분분석 및 보존처리를 실시하고 있다.

낙산사동종은 조선 예종(1469년)이 아버지인 세조를 위해 낙산사에 보시한 종으로서 신라 동종이나 고려 동종의 구조와 표현양식이 완전히 사라진 조선시대 특유의 특징을 보여준 걸작품으로 평가되었으며, 종의 높이가 158cm, 입지름 98cm, 중량 약 1톤인 대형범종이었다¹⁾.

국립문화재연구소 보존과학연구실에서는 낙산사동종의 성분분석 및 금속조직관찰을 통해 소중한 우리 문화재의 제작정보를 기록으로 남기고자 한다.

II. 시료분석

1. 화재 후 낙산사동종의 상태

Fig. 1의 Cu-Sn 상태변화도에서 볼 수 있듯이 낙산사 화재 시 동종은 798℃ 부근에서 녹기 시작(용체와 고체가 섞인 상태)하였음을 알 수 있다. 용뉴 및 종고리 부근은 완전히 용해되어 떨어졌다가 재 응고된 것으로 보아 950℃이상의 고열에 노출된 것을 알 수 있다.

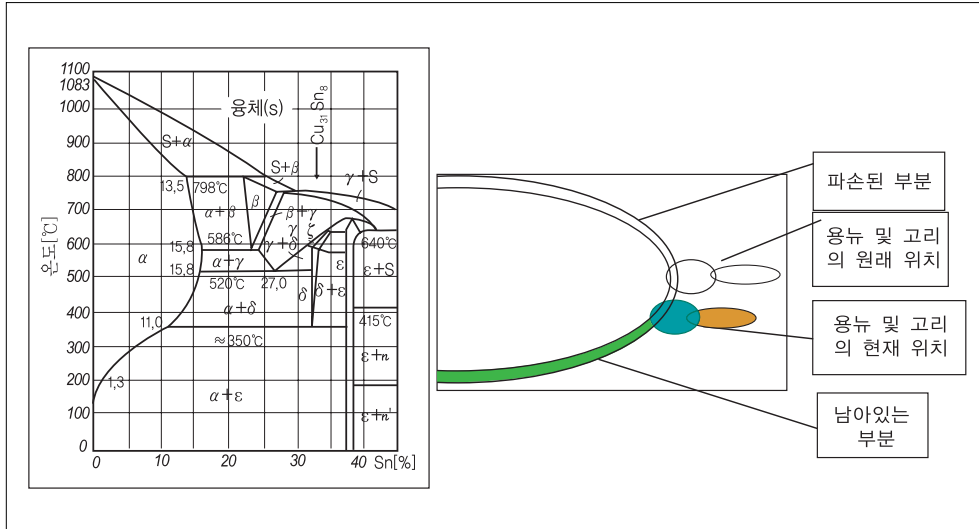


Fig. 1. Cu - Sn 상태도

Fig. 2. 파손된 낙산사동종의 단면상태

2. 시료 채취

동종의 조성성분은 화재로 인해 심하게 교란된 상태였으며, 정확한 성분비를 알기 위해 조성비가 변하지 않은 부분의 시료채취가 필요하였다. 동종의 바닥부분에서 부식물과 불에 그슬린 부분을 제거한 뒤, 내부 시료를 채취하여 분석에 사용하였다. 또한 대형 청동유물은 부위에 따라 조성비가 약간씩 다르므로(주물과정에서 자연적으로 뭉치는 현상이 나타남), 여러 군데에서 시료를 채취하여 분석하였다. 또한 화재로 인해 녹은 덩어리를 같이 분석하였다.

본체의 분석시료는 분석 시 그 유물의 조성비를 대표할 수 있도록 총 9군데에서 채취하였으며, 화재로 인해 교란되지 않은 곳에서 채취하였다. 녹은 덩어리는 주석을 많이 함유하여 은색으로 보이는 부분 및 약간의 금빛을 보이는 은색 부분, 주석이 많이 빠져나가 금색으로 보이는 부분을 각각 채취하였다.

핸드드릴(Marathon N1)에 다이아몬드 휠(15mm, ϕ 0.2mm)을 장착하여 동종의 본체부분에서 약 3~5mm 크기로 조직관찰용 시료를 채취한 다음, 다이아몬드 팁을 사용하여 분

석용 분말시료를 약 30mg 정도 채취하였다. 분말시료는 충분히 건조하여 수분을 제거한 후 사용하였다.

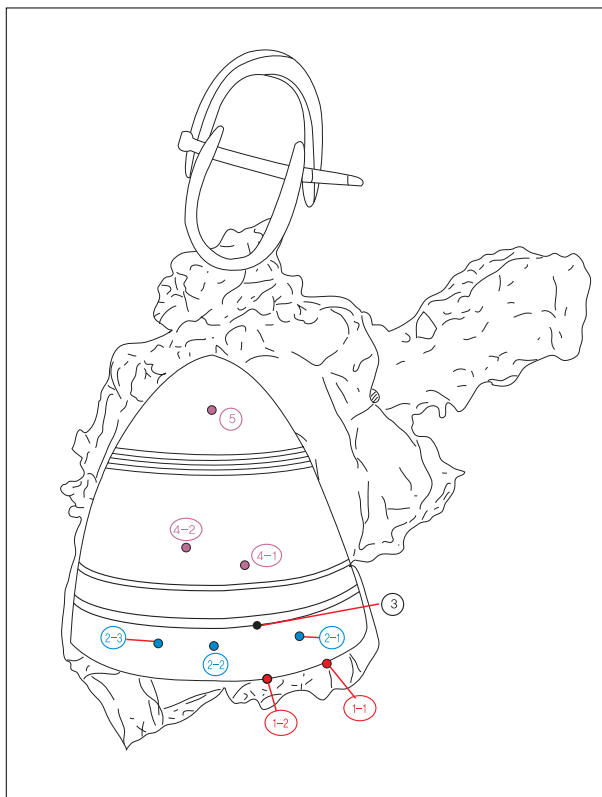


Fig. 3. 낙산사동종 성분분석 시료 채취부위

3. 시료 전처리 및 성분분석(ICP)

분말시료 약 30mg 정도를 25ml 삼각플라스크에 넣고 왕수 2ml를 첨가하여 가열판에서 용해시켰다. 실온에서 서서히 냉각시킨 다음 시료가 완전히 용해되었는지를 확인한 후, 50ml 메스플라스크에 옮겨 50g으로 만들었다.

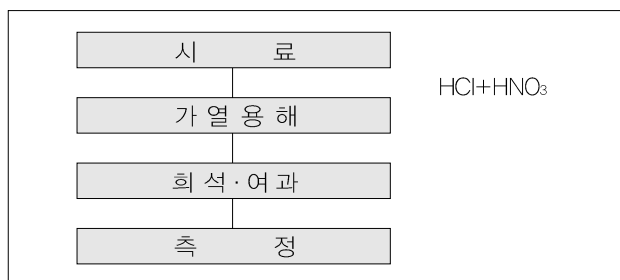


Fig. 4. 시료의 전처리 및 분석 과정

표준용액은 원자흡광용 표준원액(1,000ppm, BDH spectrosci)을 사용하여 물렸고, 분석시료의 매트릭스와 맞춰주기 위해 왕수(HCl+HNO₃)를 1ml씩을 첨가하여 주었다.

동종 시료의 분석은 유도결합플라스마발광분석기(Inductively coupled plasma emission spectrometer : ICP, Seiko, Japan)를 사용하여 시료에 포함된 10개(Cu, Sn, Pb, Zn, Ag, Ni, Co, As, Sb, Fe)성분원소를 분석하였으며, 시료는 전처리 후 수 시간 내에 분석하였으며, 각 시료를 3회 분석하여 평균하여 정량 하였고, 표준샘플(UE13-1 및 UE10-1, UE52-2 : Center Technique des Industries de la Fonderie, France)을 동시에 측정하여 그 값으로 보정하여 주었다.

ICP의 측정조건은 아래와 같다.

● 유도결합형 플라스마발광분광분석기 SPS1500R, SEIKO 사

회절격자	3600 본
초점거리	ss 1m
Slit	입사 20 μ m, 출사 30 μ m
고주파출력	1.31kw
반사파출력	5w이하
아르곤가스 유량	
냉각가스	16 ℓ / min
보조가스	0.5 ℓ / min
캐리어가스	1.2 ℓ / min
측광높이	15.4mm
적분시간	1초
반복회수	3회

금속조직 내에 회색으로 보이는 불순물덩어리를 분석하기 위해 단면관찰용 시료로 가공한 표면을 carbon coating하고 전자현미경에 부착된 에너지분산형분광계(Energy Dispersive Spectrometer, Oxford 7324, England)를 이용하여 각 조직별 성분과 그 분포도, 조직 내부의 불순물 입자에 대해 정량분석 하였다. 이때 분석 조건은 20kV, 72 μ A, spotsize 50에 120sec간 분석하였다.

4. 금속조직

현미경 검사는 금속재료의 조직을 통하여 재료 성질과 결함상태 및 그 원인을 조사하는데 필요 불가결하다. 낙산사 동종 시료의 조직 검사에는 광학현미경(Optical Microscope, Carl Zeiss, Axiotech 100HD/Progress 3012, Germany)을 이용하여 조사하였다. 시료의 내부조직은 현미경으로 직접 관찰하였고 시료의 경면을 얻기 위해 에폭시 수지로 mounting한 후 연마지 100번부터 4000번까지 순차적으로 갈고 난 후, 연마 천에 다이아몬드가루($1\sim3\mu\text{m}$, 액상)를 증류수에 섞어 뿌려주면서 시료의 면이 거울처럼 될 때까지 갈아서 마무리하였다. 그 다음 Ethyl alcohol(순도 99.99%)로 세척하여 건조시킨 후 Ferric Chloride(FeCl_3 5g, HCl 2ml, ethyl alcohol 96ml)로 약 5 \sim 30초간 etching시켜 조직을 관찰하였다.

또한 표면을 carbon coating하여 전자현미경(Scanning Electron Microscope, Jeol, JSM-5910LV, Japan)하에서 금속의 미세조직을 관찰하였으며, 이때 관찰 조건은 20kV, 72 μ A, spotsize 50이었다.

또한 금속조직 및 입도에 따른 경도변화를 확인하기 위하여 미소경도를 측정하였다. 미소경도는 Micro Vickers hardness tester (Akashi, Model MVK-HVL)를 이용하였다. 각 조직별로 3군데를 측정하여 평균을 계산하였다. 측정 하중은 시료의 경도를 고려하여 100gf로 5초간 실시하였으며, 배율은 1300배로 하였다.

Ⅲ. 분석 결과

1. 동종의 조성비

분석대상 동종에 대하여, 각 시료마다 주성분(Cu, Sn)과 미량성분(Pb, Zn, Ag, Ni, Co, As, Sb, Fe) 등 총 10개 원소의 분석결과를 Table 1에 나타내었다.

Table 1. 낙산사동종의 조성비

채취 부위	조성비 (wt %)										비고
	구리 (Cu)	주석 (Sn)	납 (Pb)	아연 (Zn)	니켈 (Ni)	코발트 (Co)	철 (Fe)	은 (Ag)	비소 (As)	안티몬 (Sb)	
본체1-1	79.5	17.2	0.07	0.006	0.07	0.00	0.041	0.08	—	—	
본체1-2	86.3	13.1	0.040	0.008	0.071	tr	0.058	0.31	0.052	nd	주석 함량 최소값
본체2-1	82.5	15.8	0.059	0.010	0.081	0.003	0.071	0.36	tr	nd	
본체2-2	79.7	18.2	0.050	0.010	0.082	0.002	0.050	0.50	tr	nd	주석 함량 최대값
본체2-3	81.7	16.2	tr	0.012	0.074	0.004	0.092	0.46	tr	nd	
본체3	82.4	14.6	0.069	0.010	0.076	tr	0.071	0.33	0.036	nd	
본체4-1	81.2	16.0	0.070	0.012	0.075	0.004	0.13	0.38	tr	nd	
본체4-2	81.9	15.7	0.096	0.006	0.071	tr	0.20	0.30	0.043	nd	
본체5	83.5	15.0	0.055	0.009	0.069	0.003	0.078	0.34	tr	nd	
평균	81.8	15.8	0.070	0.009	0.073	0.003	0.097	0.32	0.039	nd	최대 최소 값제외

tr : trace
nd : non detect

동종의 ICP분석결과 구리(Cu)-79.5~86.3%, 주석(Sn)-13.1~18.2%이며, 기타 불순물은 납(Pb)-0.04~0.1%, 철(Fe)-0.04~0.2%, 은(Ag)-0.08~0.5%, 니켈(Ni)-0.07%등이 보이고, 비소(As), 아연(Zn) 및 코발트(Co) 등이 미량으로 함유되어 있으며, 안티몬(Sb)은 검출되지 않았다¹⁾. 이것은 지금까지 분석된 우리나라의 전형적인 대형동종의 조성비(주석을 12~18%함유)와 다르지 않다. 여기서 시료의 채취 부위별 조성비에 약간의 차이가 보이는데, 종 하대 밑 부분의 시료(본체1-2)는 약간 부식되어 주석의 함량이 가장 낮았다. 다른 8곳의 시료는 주석함량이 14.6~18.2%로 나타났다. 총 9군데의 시료 분석값 중 주석함량 최대값을 보인 <본체2-2> 및 주석함량이 최소값을 보인 <본체1-2> 부분의 분석치를 제외하고 나머지 7군데의 값을 평균하여 낙산사동종의 조성비를 산출하였다.

금속조직 내에 회녹색(SEM 이미지 사진 상 검은색)으로 보이는 불순물덩어리의 SEM-EDS를 이용한 분석결과 S(황)을 20%가량 함유하고 있으며(Photo 1, 및 Table 2 참조), 주석(Sn)이 거의 없고 철(Fe)이 소량 함유되어 있는 것으로 볼 때 황동석(CuFeS_2) 혹은 반동석(Cu_5FeS_4)을 원료로 한 원광석을 사용했음을 알 수 있다²⁾. Photo 1의 Spectrum3은 [3]번 황이 함유된 불순물 부분의 분석사진이다.

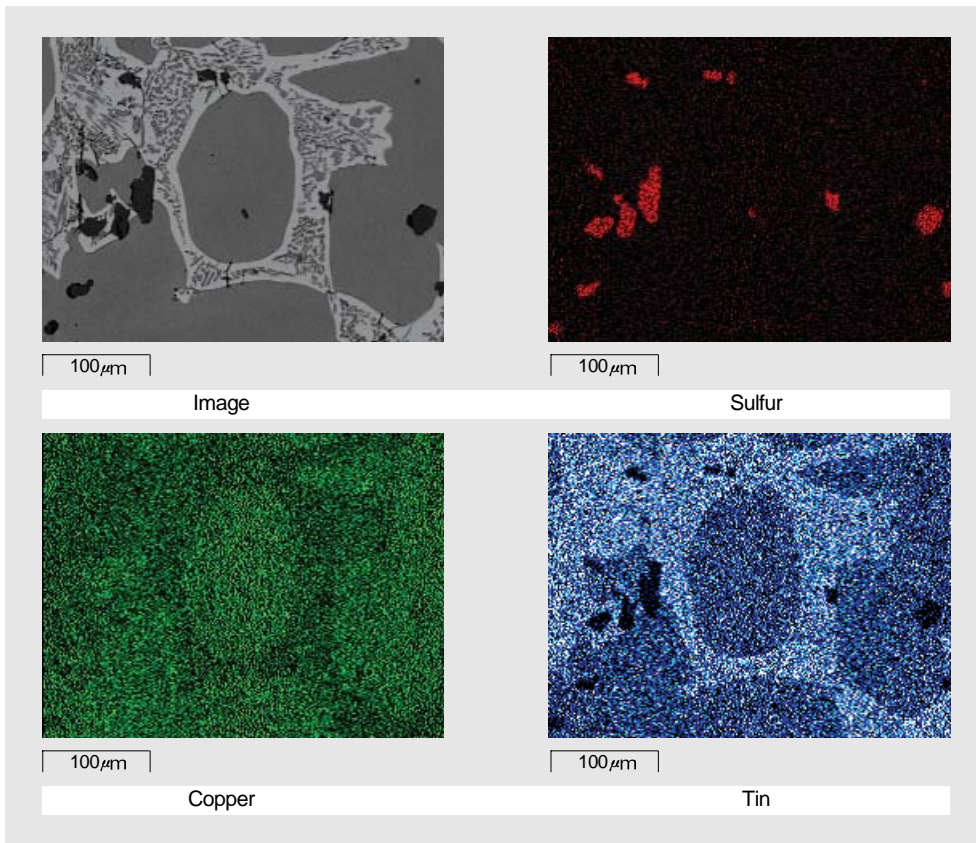
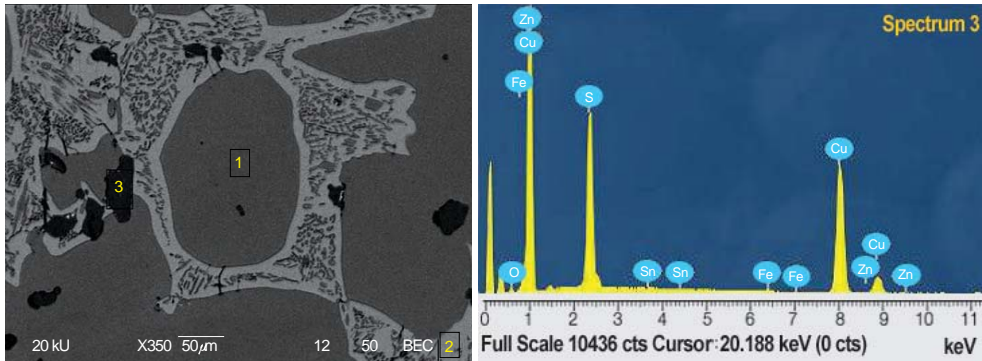
Photo 2의 낙산사동종의 SEM-EDS 성분별 분포상태를 보면 불순물덩어리와 황의 분포가 정확하게 일치하는 것을 볼 수 있으며, 조직의 α 상 및 $\alpha+\delta$ 상의 주석함량 차이도 확연하게 구분할 수 있다.

Table 2. 낙산사동종의 조직별 조성비

원소	S(황)	Fe(철)	Cu(구리)	Sn(주석)	비고
1(α 상 부분)	0.46	—	84.5	15.1	
2(δ 상 부분)	0.05	—	78.6	21.3	
3(불순물)	19.3	1.56	79.1	—	

1) 원래의 동종은 1469년에 주조된 동종이며, 당시 기술로는 동광석등 원료물질 가공하는 과정에서 불순물을 제거하는 작업이 어려웠으므로 동종의 분석표에 나타난 구리 및 주석 이외에는 모두 불순물로 들어간 것으로 생각된다.

2) 구리는 천연으로도 금속으로서 산출되고, 제련법도 비교적 간단한 금속이다. 보통 동광은 주로 황화물·산화물 또는 탄산염으로 산출되며, 이것을 제련하여 구리를 얻는다. 구리광물은 현재 160종 이상 알려져 있는데, 그 중에서도 황동석 CuFeS_2 , 반동석(斑銅石) Cu_5FeS_4 , 황동석 Cu_2S , 적동석 Cu_2O , 공작석 $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, 남동석(藍銅石) $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ 등이 중요한 광물이며, 일반적으로 황화물이 많고 아연, 카드뮴, 몰리브덴, 비소, 납, 안티몬, 금, 은 등의 불순물을 포함하고 있다. 한국에서는 황동석이 주요광물로 산출된다고 알려져 있다.



낙산사동종의 본체 외의 녹은 덩어리는 주석을 많이 함유하여 흰색으로 보이는 부분 및 금빛을 보이는 부분, 주석이 많이 빠져나가 금색으로 보이는 부분을 각각 분석하여 Table 3에 나타내었다.

은색을 띠는 부분은 구리(Cu)-67.6%, 주석(Sn)-30.4%로 주석함량이 높아 은색으로 보인다. 약간의 금빛을 보이는 은색 부분은 구리(Cu)-74.7%, 주석(Sn)-25.5%로 은색 보다는 주석함량이 낮아 금빛을 띠는 은색으로 보인다. 주석이 많이 빠져나가 금색으로 보이는 부분은 구리(Cu)-83.3%, 주석(Sn)-14%로 원래의 동종에서 주석이 많이 빠져 나간 것을 알 수 있다.

Table 3. 녹은 동종 덩어리의 조성비

시료 \ 원소	Cu (구리)	Sn (주석)	Pb (납)	Zn (아연)	Ni (니켈)	Co (코발트)	Fe (철)	Ag (은)	total
은색	67.6	30.4	0.33	0.004	0.08	tr	0.019	0.33	98.8
금빛을 띠는 은색	74.7	25.5	0.10	0.008	0.08	tr	0.009	0.21	100.7
금색	83.3	14.0	0.04	0.006	0.06	tr	0.029	0.13	97.5

tr : trace

2. 동종의 금속조직 및 경도

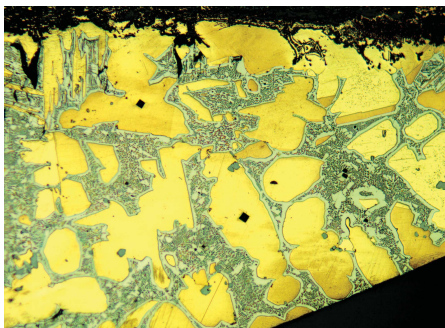


Photo 3. 낙산사동종의 금속조직(본체)



Photo 4. 은색 덩어리의 금속조직

동종의 금속의 조직은 주조 조직에서 보이는 수지상조직이 발달되어 있으며 노란부분은 α 상들로 이루어져 있고, α 상 사이에는 $\alpha+\delta$ 공석 상들이 넓게 분포되어 있다. 보통 Sn

함량이 13.5% 이하에서는 α 상만이 나타나며 13.5%이상에서 $\alpha+\delta$ 공석조직이 나타나지만 10%-Sn에서도 $\alpha+\delta$ 공석조직이 약간 나타나는 것으로 보고되고 있다²⁾.

낙산사 동종의 경우 Sn함량이 평균 15.8%로 나타나 $\alpha+\delta$ 공석조직이 넓게 보이고 있다.

조직의 경도는 α 상(Hv 112~120), $\alpha+\delta$ 상(Hv 358~385)으로 나타났다(Photo 3의 조직은 주석함량 17.2%인 본체1-1의 조직사진이다).

Photo 4 은색 덩어리는 조성비가 Cu : Sn(67.6 : 30.4)으로 고온에서 한번 녹았다가 재결정이 이루어진 것으로 경도는 Hv 329 ~ 360정도로 매우 단단하며, 주석함량이 높으므로 구리 색이 아닌 은색으로 보인다. 흰색 입자들은 δ 상들이며 δ 상 사이에는 $\alpha+\delta$ 공석 상들로 이루어져 있다.

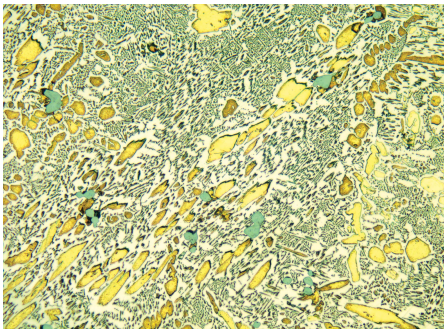


Photo 5. 은색(금빛)덩어리의 금속조직

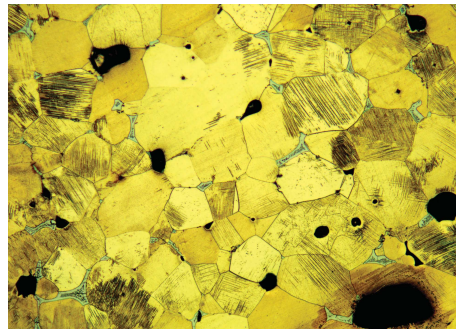


Photo 6. 금색 덩어리의 금속조직

Photo 5의 약간 금빛을 보이는 은색 부분은 조성비가 Cu : Sn(74.7 : 25.5)으로 역시 고온에서 한번 녹았다가 재결정이 이루어진 것으로 경도는 α 상(Hv 129~160), $\alpha+\delta$ 상(Hv 358~375)으로 매우 단단하다. 미세한 입자들은 α 상들이며, α 상 사이에는 $\alpha+\delta$ 공석 상들로 이루어져 있다.

Photo 6의 주석이 많이 빠져나가 금색으로 보이는 부분의 조성비는 Cu : Sn(83.3 : 14.0)으로 경도값(Hv 68.3~163)이 본체의 변형되지 않은 부분보다 낮으며, 자연적인 annealing으로 인하여 수지상 조직이 아닌 입자가 큰 균질한 α 상들로 이루어져 있고, 입자 사이에 $\alpha+\delta$ 공석상도 조금 보인다. 입자 내에 strain line들이 많이 존재하는 것으로 보아 심하게 가공 받은 것처럼 보인다.

IV. 마무리

낙산사동종의 금속학적인 조사 결과는 아래와 같이 요약할 수 있다.

낙산사동종의 분석결과 구리(Cu)-주석(Sn)-납(Pb)의 비율이 81.8-15.8-0.07%인 청동 종으로서 기존에 우리나라에서 분석된 대형 동종들과 비슷한 조성비임을 알 수 있다. 구리와 주석의 비율이 81.8 : 15.8(84 : 16)로 주조된 동종이며, 납 등은 거의 포함되지 않았고 불순물로서만 소량 포함되어있다. 주석의 함량은 7군데 평균이 15.8% 포함되어 있는데 적당한 강도 및 경도를 주기 위한 것으로 이보다 많으면(20% 이상이면) 더 단단해지지만 깨지기 쉬운 단점이 있다.

SEM-EDS를 사용하여 금속조직 내 불순물 덩어리의 분석을 실시한 결과, 다량의 황을 함유하고 있고, Fe(철)가 검출되는 것으로 보아 황동석(CuFeS_2) 혹은 반동석(Cu_5FeS_4)을 원료로 한 원광석을 사용했음을 알 수 있었다.

청동주물에 대한 중국 주시대의 고문헌인《周禮考工記》에「金之六齊」라는 청동의 합금 비율이 보고되어 있다. 그중 鐘鼎之齊의 합금비율은 동과 주석을 6:1로 하고 있는데, 주석이 약 14.3%에 해당한다³⁾. 지금까지 분석된 우리나라의 대형동종은 주석을 12~18%

Table 4. 한국 동종 분석 예^{4,5,6,7)}

번호	유물명	조성비 (wt %)										비고 (출전)
		구리 (Cu)	주석 (Sn)	납 (Pb)	아연 (Zn)	은 (Ag)	니켈 (Ni)	코발트 (Co)	안티몬 (Sb)	비소 (As)	철 (Fe)	
1	원주 범종	71.02	14.0	2.12	0.01	0.59	0.22		0.21	0.26	0.28	최주 외 '옛 한국 청동기 대한 소고 '금속학회, 4, 1986
2	실상 사종	76.07	17.76	0.34	0.21	0.15	0.05		0.05	0.15	0.48	
3	上院 寺鐘 (725년)	83.87	13.26	2.12	0.32							염영하, '한국의 종', 1991
4	禪林 寺鐘 (804년)	80.2	12.2	-	2.2							
6	韓鰲祥鐘	80.1	12.2	-	-							坪井良平, '조선종'
7	낙수정 고려 범종	83.8	13.4	1.4	0.005	0.22	0.11	0.009	0.18	0.73	0.32	황진주 외 기증 고려범종의 금속학적고찰

함유하고 있으며(Table 4), 납은 거의 함유되어있지 않다. 종 특유의 맑고 은은한 소리를 내고 적당한 강도와 경도, 연성을 지니기 위해서는 이 정도의 주석함량이 가장 적당한 것으로 생각된다. 통일신라시대 이후부터 조선시대까지 우리나라의 대형 동종은 모두 비슷한 조성비를 보인다. 대형 동종들은 소형의 동종들과 달리 납의 함량이 거의 없거나 2% 내외로 매우 적은 것을 볼 수 있는데 이것은 범종 특유의 맑고 장엄한 소리를 내기 위해 납의 사용을 억제한 것으로 보인다. 납을 첨가하면 주조성이 좋아지고 복잡한 문양을 선명하게 나타내기 좋아 예로부터 불상 및 공예품에 많이 사용되어 왔으나 대형의 범종 제작에는 거의 사용되지 않았다. 또한, 납은 구리 등과 잘 섞이지 않아 편석 되기 쉬우므로 소리를 둔탁하게 한다. 낙산사동종에서는 주조성보다는 종소리를 맑게 하기위해 납을 첨가하지 않고 구리와 주석만을 사용하여 주조하였음을 알 수 있다.

우리나라에서는 신라시대 이후 많은 동종을 제작하였으나, 이에 대한 기록이 없어 고대의 동종 주조기술을 찾을 수 없게 된 것은 매우 애석한 일이다. 다만, 현대의 분석기술을 가지고 고대동종의 제작기술을 추정할 수 있을 뿐이다. 그러나 현재까지 국내에서 동종에 대해 분석한 예는 상원사종 등 수건에 불과할 다름이며, 대형 동종은 국보 및 보물로 지정된 것이 많아 시편채취에 어려움이 많아 다양한 자료를 구하기가 힘들다. 현재까지 분석된 소수의 분석 예에서 보듯이 우리 동종은 시대를 떠나 비슷한 조성비임을 알 수 있었다. 앞으로 더 많은 분석을 통해 고대 동종의 주조기술을 찾아 우리조상의 뛰어난 기술을 밝혀야 할 것이다.

참고문헌

1. 국립문화재연구소, 1996, 한국의 범종 ; 374.
2. H. SCHUMANN, 김석譯, 1993, 금속조직학 ; 493~497.
3. 廉永夏, 1991, 한국의 종 ; 34~48.
4. 廉永夏, 1979, 상원사종의 보존에 관한 연구 ; 18~21.
5. 최주 외, 1986, 옛 한국 청동기에 대한 소고, 금속학회 ; 4.
6. 坪井良平, 1974, 조선종.
7. 황진주 외, 2000, 기증 고려범종의 금속학적 고찰.