



# 유리의 뿌리를 찾아서

글 \_ 김 철 영

인하대학교 신소재 공학부

## 1. 머리말

유리란 기이하고 신비한 재료이다. 유리를 화학 물질로 볼 때 혼합물이라 할 수는 없고 그렇다고 정확히 화합물이라고 하기도 힘들다. 왜냐하면 유리를 화학 당량적 화학식으로 표시하기도 힘들며 분자량도 없다. 유리가 일반 결정질 고체처럼 단단하지만 구조적으로 볼 때는 액체와 비슷하게 무정형이다. 그리고 일반 세라믹스와 같이 비금속 산화물로 이루어져 있으면서도 그 구조가 사뭇 달라 그에 따른 성질도 일반 세라믹스와는 많은 차 이를 나타내고 있다. 다른 결정질 물질과 달리 특정한 녹는점을 갖고 있는 것도 아니다. 그리고 과학이 고도로 발달한 지금도 유리에 관한 많은 수수께끼를 풀지 못하고 있다.

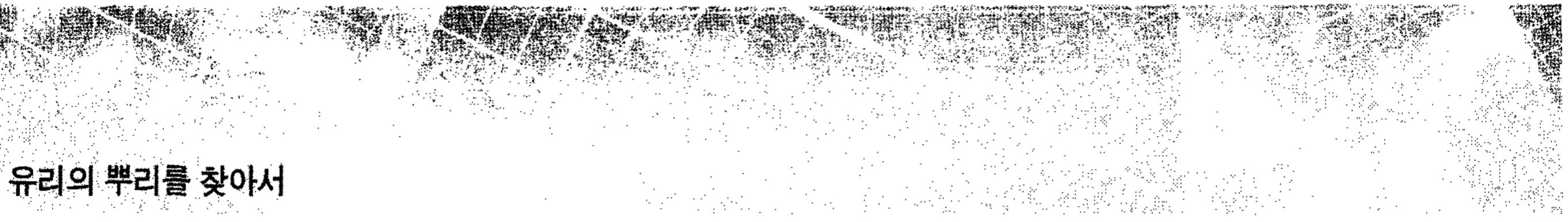
유리는 인류가 만들어낸 가장 오래된 재료의 하나인 동시에 가장 아름다운 물건이다. 유리는 지난 5000여 년 동안 인류 역사와 함께 꾸준히 발전하여 오면서 우리에게 많은 아름다움과 편리함을 제공하여왔다. 특히 지난 200년 동안에는 과학발전의 견인차 역할을 하기도 하였다. 아직 유리의 형성 및 구조에 대한 신비가 많은 부분 풀리지 않고 있지만 앞으로 이들 신비가 풀리게 되면 현 재로서는 상상할 수 없는 응용분야를 기대할 수도 있다.

그동안 많은 역사학자나 유리 예술가들이 유리의 역사에 관심을 갖고 연구하여 왔다. 본 총설에서는 그들의 연구내용 중에서 유리를 공학적 측면에서 공부하는 사람에게 비친 유리의 역사를 요약하였다. 유리의 발견, 유리의 조성, 유리의 제조 기술 등이 인류역사와 함께 어떻게 변천되어왔는가를 보고, 또한 우리나라에서의 유리의 발전 과정에 대하여도 살펴보려한다.

## 2 유리의 발견

화산이 폭발할 때 용암이 급냉하면서 결정화 하지 않고 얻어지는 무정질의 고체가 자연에서 얻어지는 최초의 유리로 알려져 있으며 이를 흑요석(obsidian)이라 한다. 고대인들은 이것을 이용하여 칼이나 화살 촉등 기구를 만들어 사용하였으며, 또한 보석으로도 이용하였다.

그러나 인류가 처음으로 유리를 직접 만든 것은 청동기 시대인 BC 3000년경으로 알려지고 있다. BC 1세기에 살았던 로마의 역사학자 Pliny의 "Natural History"라는 책에 유리의 발견에 대하여 다음과 같이 기록하고 있다. 즉, 페니키아의 상인이 시리아 해안에서 천연탄산소다인 natron (이 시대 이는 시체를 방부 처리할 때 사용하였다고 함) 덩어리로 화덕을 만들고 솔을 걸어 놓고 음



유리의 뿌리를 찾아서

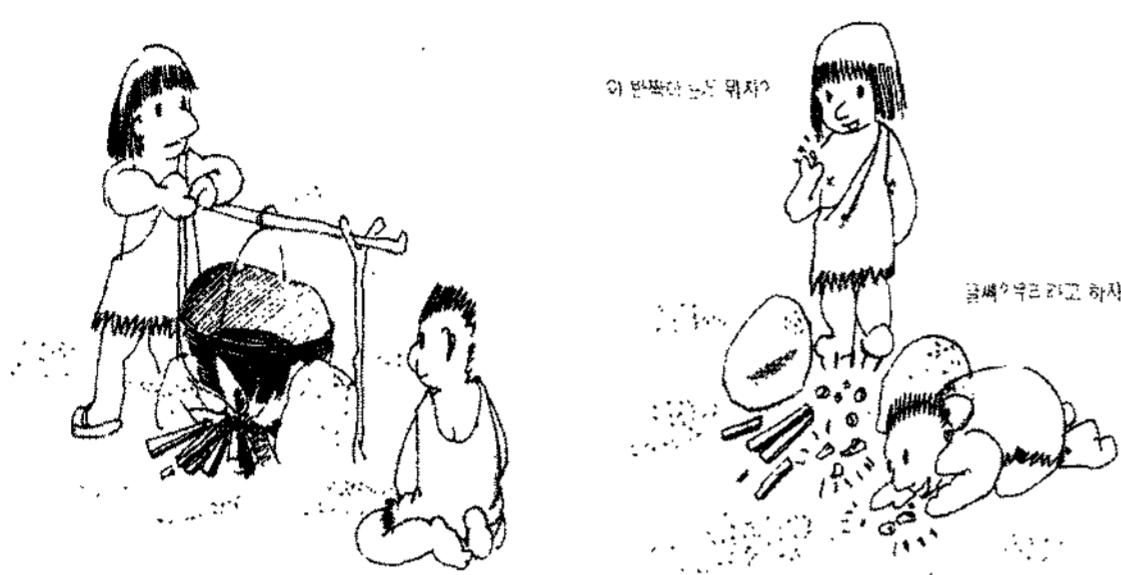


Fig. 1. 유리의 발견.

식을 끓이다가 주위에 액체가 흐르는 것을 발견하였다고 한다. 이것이 식으면서 투명하고 단단한 물체로 변하였다. (Fig.1) 이 natron의 화학 조성은  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  4.9%,  $\text{NaHCO}_3$  12.6%,  $\text{NaCl}$  30.6%,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  20.6%,  $\text{SiO}_2$  10%,  $\text{CaCO}_3$  2%,  $\text{MgCO}_3$  1.9%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.7%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0.3%, 기타 유기물 16.4%로서 상당량의 소다가 포함되어있다. 이들 소다가 주위의 모래와 섞여 용융점을 낮추어 주어 유리가 얻어졌으며 이것이 최초의 유리로 알려져 있다. 이로서 유리의 발명자를 페니키아인이라 주장한다. 그러나 일부 고고학 발굴 팀은 BC 4000년경으로 추정되는 유리 구슬을 발견하였다는 보고도 있어서 페니키아 활씬 전에 유리가 만들어졌을 가능성도 있다.

BC 2000년경에는 메소포타미아와 이집트 등지에서 여러 종류의 유리가 생산되어 장식용으로 사용되었고, 한편으로는 토기의 흡수성을 막아주기 위하여 표면에 이를 유리를 발라서 유약으로 사용하였다. 이것이 faience이다. BC 14 세기경 이집트 왕이었던 투탕카멘 묘에서 발견 된 높이 15cm 폭 22cm 정도의 베개가 유리라는 것이 입증되었다. 이로서 이 시대 이 정도 크기의 덩어리 상태의 유리를 결정화 없이 제조하는 기술이 있었다는 것을 알 수 있다. 또한 이 시대 것으로 추정되는 유리 제조 공장의 유적도 발견되었다.

중국에서도 BC 13세기경으로 추측되는 유리구슬이나 동보옥 등이 발굴되는데 이는 중국에서 제조된 것이 아니고 메소포타미아, 이집트 등에서 들어온 것으로 생각

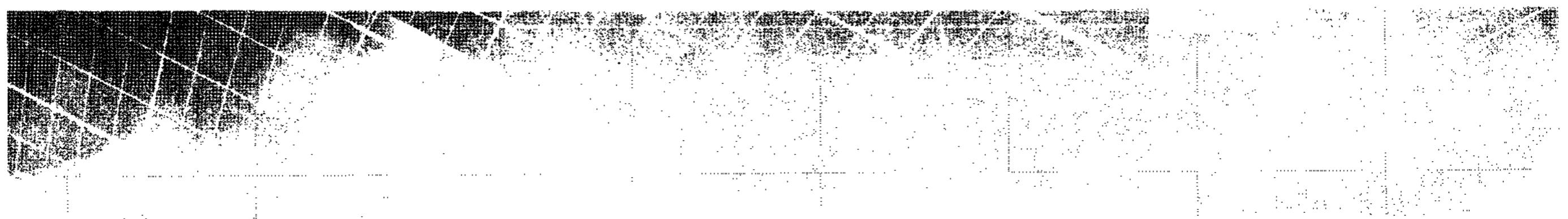


Fig. 2. 대표적 Roman glass.

된다.

로마 Augustus 시대 유리 제조 기술이 메소포타미아나 이집트로부터 로마로 전해지면서 로마에서도 유리 제조 기술이 성행하게 되었다. 로마 사람들은 실용화에 강한 사람들이었기 때문에 그 생산량이 매우 많았다. 그리고 로마의 세력이 커지면서 이를 유리 제품들이 프랑스, 독일, 그리고 멀리 중국, 우리나라 등으로 전해지게 되는데 이를 로만 글라스라 한다. (Fig. 2) AD 476년 서 로마제국이 망하면서 이후 약 200년 동안은 유리의 발전도 잠시 멈춘다.

그러나 7세기부터 이집트, 시리아, 페르시아 등에서 다시 유리제조가 성행하게 되고 이슬람 사람이 모스크에 유리 모자이크를 사용하게 된다. 한편 이탈리아 반도에서는 7-8세기경부터 상인들의 도시인 베니스에서 유리의 생산이 시작되고 그 이후 600-700년 동안 유리 기술이 이곳에 축적된다. 13세기경 베니스에 있는 유리공장에서 불이 자주 난다는 이유로 모든 유리공장을 여기에서 10km정도 떨어져있는 무라노 섬으로 이전시킴에 따라 유리 기술은 더욱 폐쇄적이 된다. 이곳에서 만들어진 화려한 유리 제품들은 유럽의 각지로 수출된다. 그러나 14세기 이탈리아 반도의 제노아라는 도시에서도 유리공장이 세워지고 이곳에서도 유리의 제조가 성행하다가 16세기경부터 이를 유리 기술자들은 전 유럽으로 서서히 퍼



져나가게 되었다.

이때 특히 유리에 관심을 많이 가졌던 나라는 프랑스이다. 1664년 루이 14세는 “왕립 제경소”를 세우고 유리 거울을 만들었다. 17세기 이후 영국, 독일 등 유럽의 각 나라에서 경쟁적으로 유리를 만들게 되면서 유리의 조성도 다양해지고 제조기술도 향상되었다. 산업혁명 이후에는 연료로 나무 대신 석탄을 사용하면서 유리의 용융도 더욱 용이해졌다.

### 3. 유리 조성의 변천사

앞에서 언급한 것처럼 처음 유리가 얻어질 때는 모래가 천연탄산소다인 natron과 우연히 섞이어 용융점이 낮아지면서 유리가 얻어졌다고 알려져 있다. BC 2500년경 이집트에는 faience라고 불리는 유약이 발라진 토기가 만들어졌는데 이때의 유약은 다음과 같이 만들었다. 즉, 모래는 분말 화하고 이것을 나무의 재나 연못의 바닥에서 얻어지는 natron이라고 하는 천연산 탄산소다와 섞어서 도기에 바르고 열처리하여 유약을 얻었다. 이때 나무재에서 칼리성분을 natron에서 소다성분을 공급받았다.

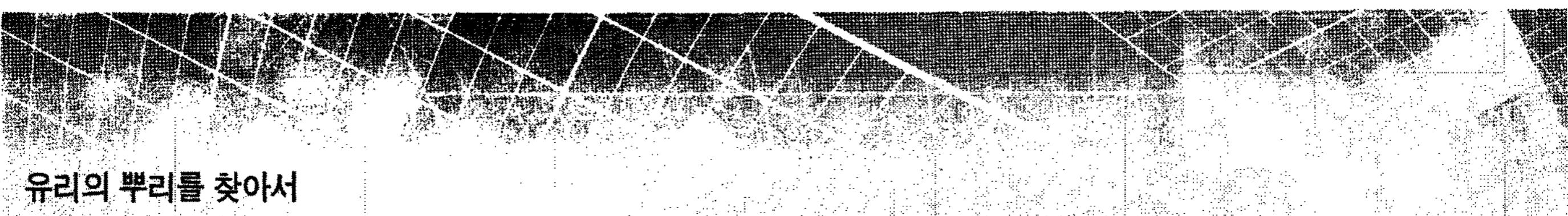
BC 17세기경 바빌론에서는 PbO를 용제로 사용한 유약도 사용되었다. 한편 설형문자로 되어 있는 메소포타미아의 역사책에 의하면 유리조성에 대하여 다음과 같은 글이 나온다. 즉, “Take sixty parts of sand, a hundred and eighty parts ashes from sea plants, five parts chalks, heat them all together and you will get glass.” 라고 쓰여 있다. 여기서 모래는  $\text{SiO}_2$ , 해초에서 얻은 재에는 주로  $\text{Na}_2\text{O}$ 가 많이 들어있고 조개껍질은  $\text{CaCO}_3$ 가 주성분이다. 이때부터 현재도 널리 사용되고 있는 소다석회규산염 유리 조성이 알려졌다고 할 수 있다.

이들 천연원료에는 여러 가지 불순물이 많이 들어있어 대부분의 유리제품이 진한 색을 띠고 있으며 불투명하였다. 이후 유리 기술자들의 꿈은 투명유리를 만드는 것이었고 불순물이 적은 원료를 택하여 유리를 만들기 위한

노력이 다각도로 이루어 졌다. 유리의 주원료인 모래에는 철분이 항상 존재하고 이를 모래를 사용하여 유리를 제조하면 이 철 성분이 유리 용융 체 내에서  $\text{Fe}^{2+}$  또는  $\text{Fe}^{3+}$  이온 상태로 존재한다.  $\text{Fe}^{2+}$ 의 가시광선 흡수능이  $\text{Fe}^{3+}$  보다 월등이 높기 때문에 유리 내 철분이  $\text{Fe}^{3+}$ 로 존재하는 것이 유리의 투명성을 향상시키기 위하여 바람직하다. AD 1세기경 알렉산드리아에서는 유리 뱃치에 산화제인  $\text{MnO}_2$ 를 넣어서 맑은 유리를 얻는 방법을 개발하였다. 유리 용융 시  $\text{Fe}^{2+}$ 를  $\text{Fe}^{3+}$ 로 산화시키는 이  $\text{MnO}_2$ 는 현재도 유리의 소색제로 사용되고 있으며 유리 기술자에게는  $\text{MnO}_2$ 가 오랫동안 “glassmaker’s soap”로 알려져 왔다.

지중해 연안 국가들은 유리의 알칼리 원료를 해초를 태운 재나 연못의 바닥에서 얻어지는 natron으로부터 공급받았기 때문에 주로  $\text{Na}_2\text{O}$ 를 사용하였다. 그러나 유럽의 알프스 이북 지역에서는 알칼리 성분을 나무를 태운 재로부터 얻게 되는데 이들 재에는 주로  $\text{K}_2\text{O}$ 가 존재한다. 따라서  $\text{Na}_2\text{O}$ 를 사용하였을 때보다 높은 굴절률을 갖는 유리를 만들 수 있었다. 베니스의 무라노 섬에서도 15세기 후반 해초로부터 얻은 칼리성분을 사용하여 굴절률이 높은 유리를 만들었다. 그러나 1674년 영국의 Ravenscroft는 베니스 고 굴절 유리에서  $\text{K}_2\text{O}$  대신  $\text{PbO}$ 를 첨가하여 보다 더 영롱한 고 굴절 유리를 만들어 특허를 냈다. 이것이 현재의 크리스탈 유리이다. 이렇게 17세기까지는 유리 원료인 알칼리를 연못의 바닥 흙이나 초목, 해초의 소각재로부터 공급받았으나 1789년 소금으로부터 소다회를 얻는 루브랑법이 소개되고 1891년에는 암모니아 소다법에 의해 소다회의 제조 공정이 소개되면서 양질의 소다회를 얻을 수 있게 되었다.

17세기경 망원경, 현미경 등이 발명되면서 이에 요구되는 고 순도의 광학유리가 생산되기 시작하였다. 18세기 말 스위스에서 양질의 flint 유리 제조 기술이 개발되어 다양한 광학유리가 만들어지게 되었으며 1882년 독일의 물리학자 Abbe와 화학자 Schott가 광학유리 회사인 Zeiss회사를 세우면서 광학유리 기술의 혁신을 가져왔다.



유리의 뿌리를 찾아서

Table 1. 일반 창유리와 파이렉스 유리의 조성 (wt %)

	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	CaO	MgO	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
소다석회유리	72.1	14.0	0.5	10.0	1.0	-	2.0
파이렉스	81.0	4.5	-	-	-	12.0	2.5

특히 Schott는 유리의 조성이 유리의 성질에 미치는 영향에 대하여 체계적인 연구를 시작하였으며 이후 유리에 봉소를 첨가하기에 이르렀다.

결국 1912년 미국 코닝 사는 봉소가 다량 포함된 붕규산염 유리인 Pyrex 유리를 발명했다. 이 유리는 Table 1과 같이 기존의 소다석회규산염 유리보다 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 다량 포함하고 있다. 이 유리의 열팽창계수는  $32 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 로서 일반유리의 1/3정도 밖에 되지 않아 열 충격에 훨씬 강한 유리를 얻을 수 있었다. 이 유리는 기차의 정차 및 출발 신호를 위하여 사용하던 석유 램프유리가 눈비가 올 때 열 충격으로 깨어져 기차의 충돌사고를 종종 일으킨 것이 계기가 되어 발명되었다고 한다. 그리고 이 Pyrex 유리를 자동차의 전조등에 사용하면서 자동차를 눈비가 오는 야간에도 사용할 수 있게 되었다. 현재는 이 유리가 급격한 온도 변화에도 잘 견디고 화학적 내구성도 좋아 이화학용 유리로 널리 사용되고 있다.

20세기 중반이후 다양한 조성의 유리가 생산되었으며 특히 유리를 열처리 후 결정화하는 결정화 유리, 인체 내에서 생체 세포와 결합하는 생체유리 등도 만들게 되었다.

#### 4. 유리 제조 공정의 변천사

최초의 유리는 도자기의 유약으로 사용된 유리와 장식용의 유리구슬 및 유리 대롱이 전부이다. 유리구슬은 내화판에 구멍을 만들고 유리물을 부어서 만들거나 유리를 돌 위에 부은 후 잘 갈아서 만들었다.

유리 대롱이나 조그만 유리 용기는 core-forming 방법을 이용하였다(Fig. 3). 즉, 모래질 점토를 막대기 모양이나 병 모양으로 성형한 후 이 외벽에 용융 유리를 반복하여 덧칠한 후 고화 시킨다. 그 표면에 Fig. 3과 같이 색 유리로 장식한다. 그리고 속의 점토를 파내는 방법으로 유리 대롱이나 용기를 얻을 수 있다. 이 생산 방법으로는 대량 생산도 불가능하고 용기의 크기에도 제한이 있어 주로 보석류나 장식용 유리만을 만들 수 있었다. 한편 알렉산드리아 사람들은 유리물을 철판에 부은 후 모양이 새겨진 다른 철판으로 눌러서 유리판을 얻은 다음 이것을 반구 모형의 다른 철판에 옮겨놓고 연화시켜 유리그릇을 만들었다(Fig. 4).

유리 성형기술 중 가장 혁명적인 발전은 BC 1세기경 대롱 불기(glass blowing) 기술이 소개되면서부터이다. 이 기술은 철 대롱의 한쪽 끝을 용융 유리물에 담가 유리물을 찍어낸 후 다른 끝을 입으로 불어 용기 유리를 만드는 방법으로 지금까지도 각종 유리를 이 방법으로 생산

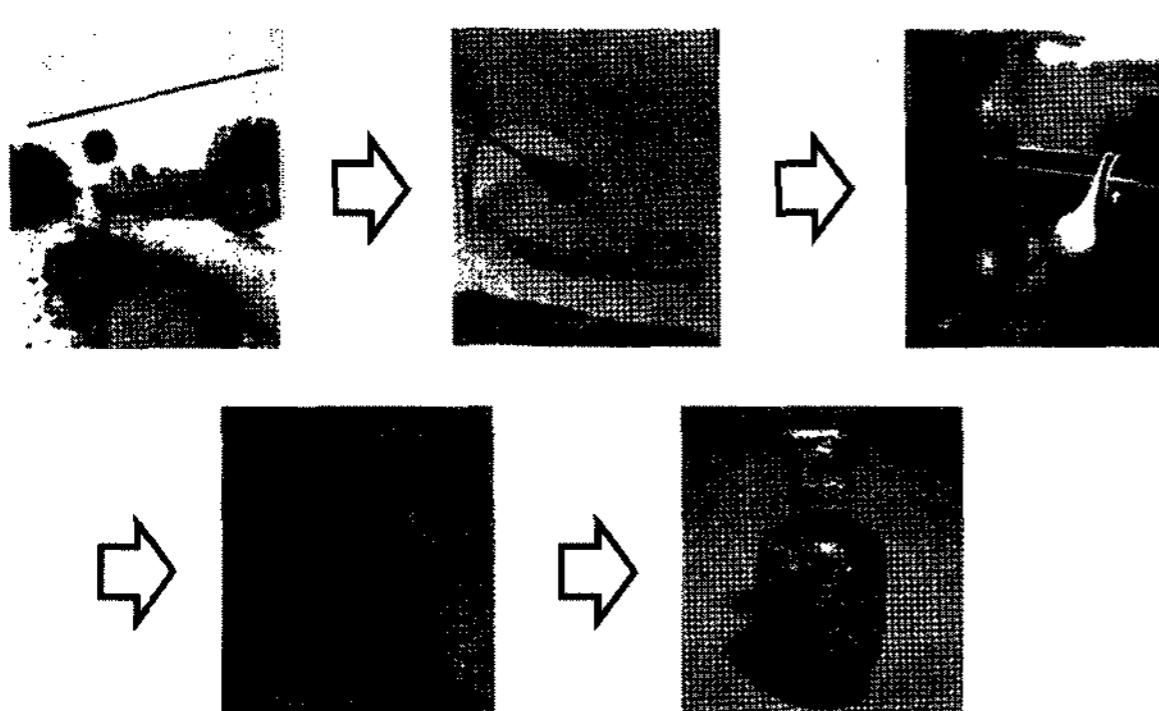


Fig. 3. 유리의 core-forming 제조법.

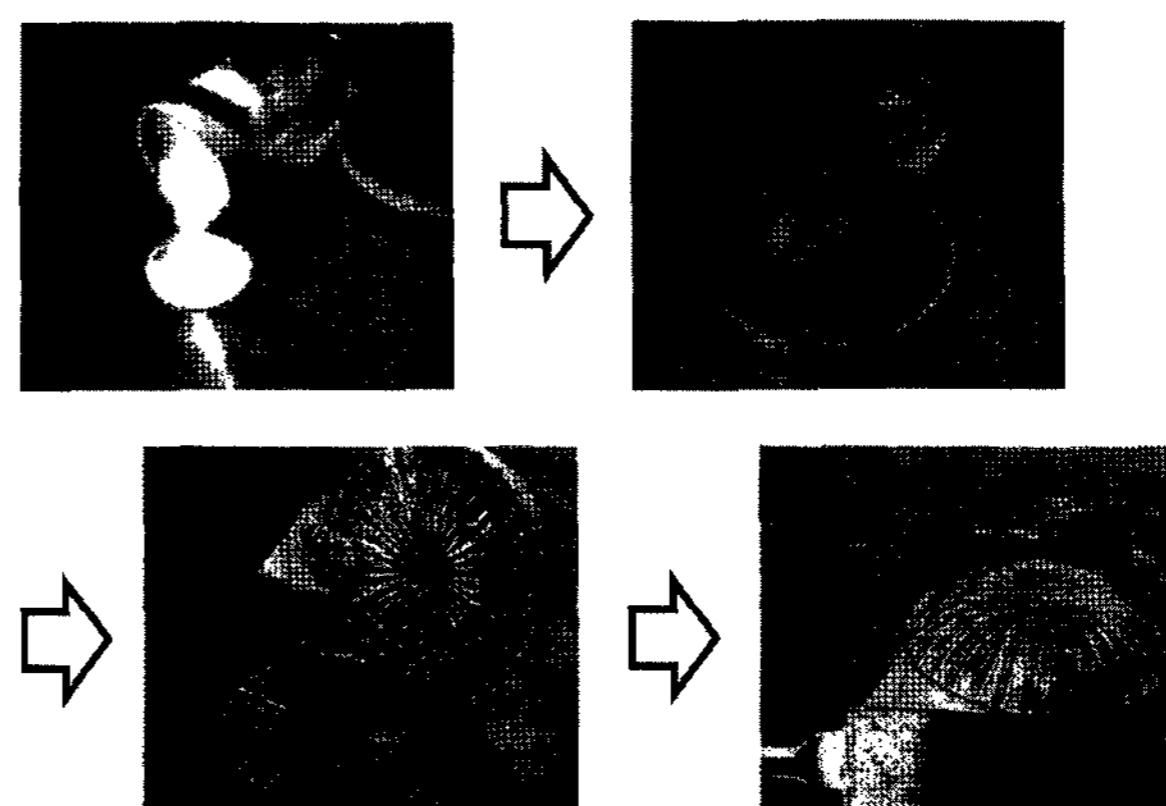


Fig. 4. 유리그릇 만들기.

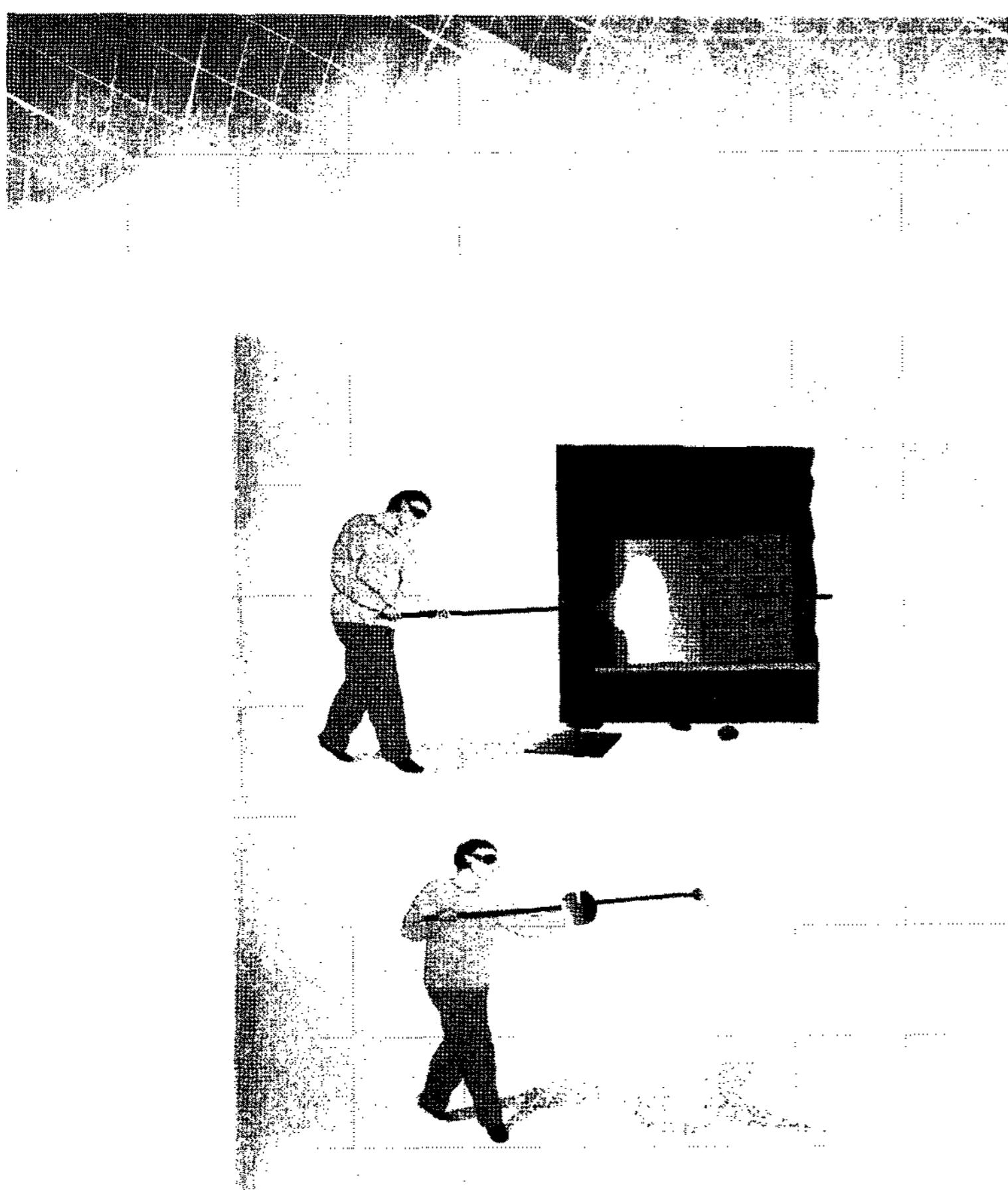


Fig. 5. 대롱불기에 의한 판유리 제조법.

하고 있다. 이 방법은 시돈-바빌론 지역의 시리아 인들이 발명하여 곧 로마로 전해졌으며 로마에서 이 기술이 꽂을 피우게 된다. 로마 사람들은 이 방법을 이용하여 많은 용기 유리를 생산하게 되고 유리의 품질에서도 커다란 향상을 보았다. 드디어 그 유명한 로만 글라스가 탄생하게 된 것이다.

이때 로마 사람들은 유리를 창에 사용하기를 원했다. 건축학자들에 의하면 건축의 역사는 빛은 구하기 위한 고투의 역사이며 창에 대한 개조의 역사라고 한다. 그만큼 문을 닫은 상태에서 빛을 실내로 들어오게 한다는 것은 꿈과 같은 것이었다. 로마 초기에는 유리의 파편을 창틀에 끼워 창유리로 사용하였다. AD 4세기경에는 유리 용융물을 평坦한 돌 위에 흘려 판유리를 제조하기도 하였다. 대롱 불기 기술이 발전하면서 이 기술을 판유리의 제조에 응용하게 되었다. AD 3세기경 다시 시리아 사람들은 유리물을 둥글게 분 다음 파이프와 반대쪽을 칼로 자른 후 파이프를 계속 회전시켜 원판의 판유리를 만들

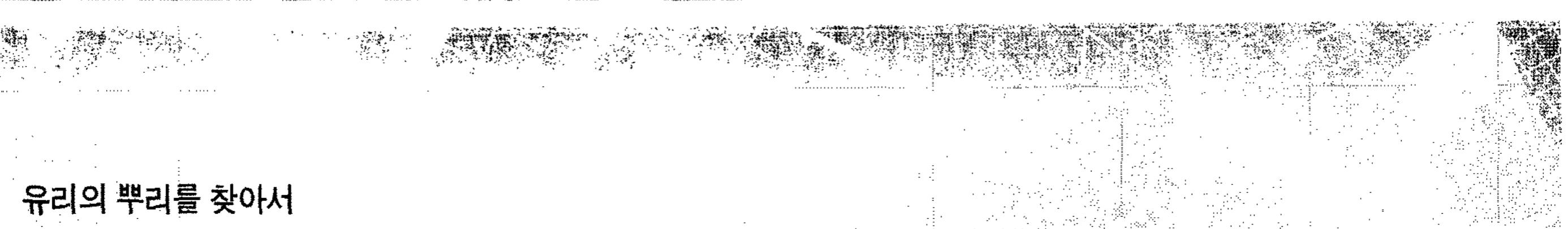


Fig. 6. 스테인드 글라스

었다. 판 한가운데에 쇠 대롱 자리가 남아있게 되지만 큰 것은 직경이 1m까지 되는 것도 만들었다(Fig. 5). 이 기술은 다시 로마로 전해져서 대중화된다.

또 다른 대형 판유리의 제조는 11세기경 독일에서 개발되었고 13세기경 베니스에서 크게 발전하였다. 이를 실린더 법이라고 한다. 즉, 유리를 몰드 속에서 불어 튜브 형태로 만든 다음(긴 것은 길이가 3m에 달했다고 함) 연화점 이상의 온도에서 길이 방향으로 칼로 잘라 놓아 두면 연화점 이상에서 자중에 의하여 판상으로 펴지게 한다. 이때 그 폭이 45cm까지 되었다고 한다. 이렇게 판유리의 생산이 가능해지면서 11세기부터 기독교 문화권에서는 성당의 창에 화려한 스테인드글라스를 많이 사용하였다(Fig. 6). 한편 이슬람 문화권에서는 이를 유리를 모스크의 모자이크 장식에 사용한다. 15세기경부터는 유럽의 일부 가정에서도 창에 유리를 사용하게 되었다.

16세기 초 베니스의 무라노에서 은경 반응법이 발명



유리의 뿌리를 찾아서

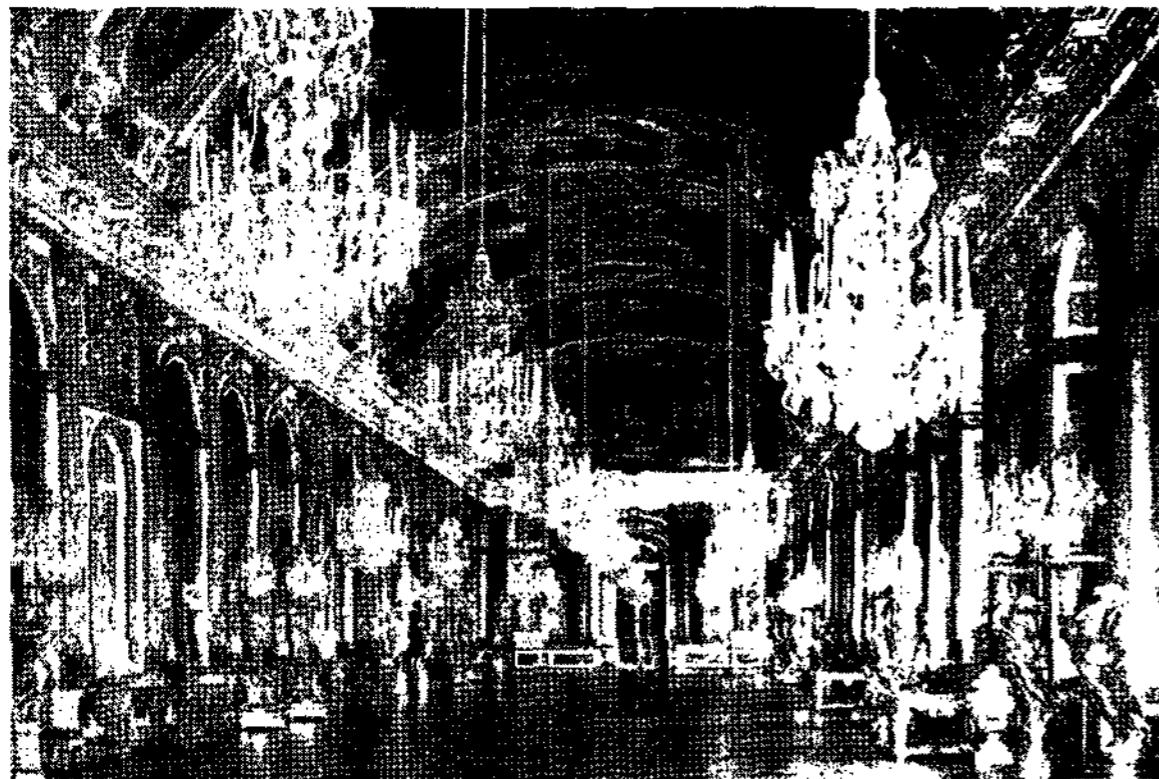


Fig. 7. 프랑스 베르사이유 궁전내의 거울의 방.

되어 거울을 만들어 유럽에 수출하고 유럽의 많은 나라에서는 이 기술을 습득하려고 노력한다. 특히 프랑스의 루이 14세는 유리 거울의 아름다움에 매료되어 거울의 제조법을 알아내기 위하여 많은 노력을 기울였다. 1665년 루이 14세에 의해 왕립 제경소가 세워지게 되니 이것 이 현재 Saint Gobain 유리회사의 전신이다. 이때 프랑스는 많은 유리 기술자를 베니스로부터 불러들였다. 베르사이유 궁전의 “거울의 방”은 이때 만들어진 것이 다 (Fig. 7). 이 “거울의 방”에는 360개나 되는 유리 거울로 장식되어 있고 이 당시  $4m^2$ 의 유리 가격이 유리 기술자 수년의 임금에 해당되었다고 하니 베르사이유 궁전의 호화로움을 가히 짐작할 수 있다. 그리고 이 회사는 1687년 유리를 판에 붓고 롤러로 미는 plate pouring 방법으로 판유리를 만든 후 양면을 연마하여 고품질의 판유리를 생산하였다.

한편 유리를 광학적 목적에 응용하려는 노력도 14세기 이후 이루어진다. 14세기 이탈리아에서 최초로 유리를 이용한 안경이 발명되고 1608년에는 유리가 망원경 렌즈로 사용된다. 이후 갈릴레오, 뉴턴에 의하여 렌즈가 더욱 개량된다. 1879년 미국의 에디슨이 전등을 발명하면서 높은 온도에서 안정하면서 투명성과 진공 유지 능력이 우수한 유리가 다시 한 번 각광을 받게 되었다. 광학 유리의 획기적인 발전은 19세기 말 독일의 화학자 Schott

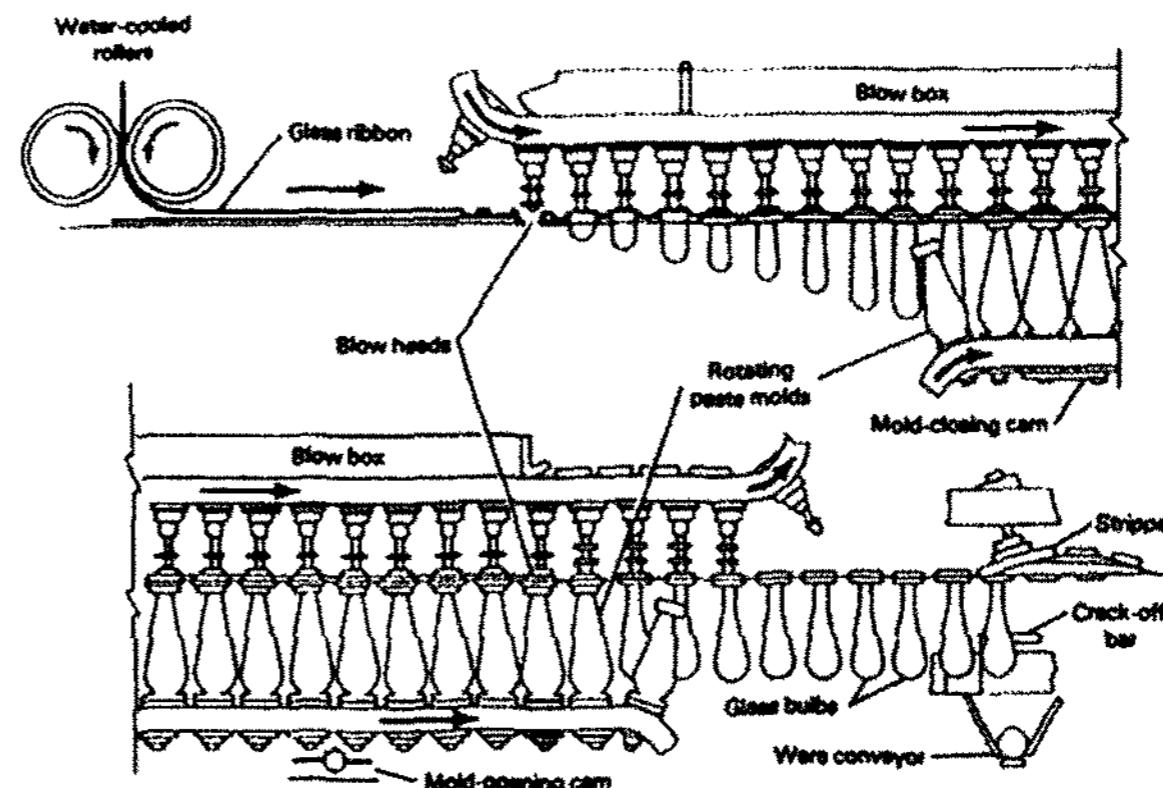
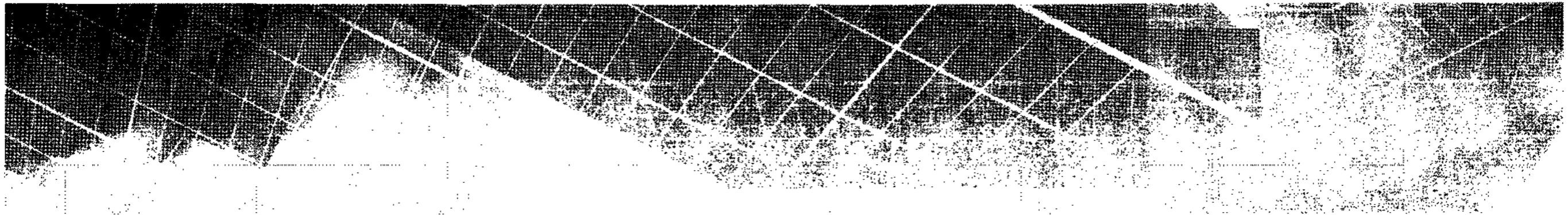


Fig. 8. 유리병을 만드는 리본 제법.

와 물리학자 Abbe가 함께 Zeiss라는 회사를 설립하고 유리에 대하여 체계적인 연구를 시작하면서부터이다.

다른 모든 산업과 마찬가지로 유리산업도 20세기에 들어오면서 생산이 자동화되고 그 품질도 매우 빠르게 향상된다. 그리고 두 번에 걸친 세계대전을 거치면서 모든 산업의 중심이 미국으로 옮겨지며 이에 따라 새로운 유리 기술도 미국에서 많이 소개되었다. 1904년 Owens는 흡입 제병 기술을 발명하고 1930년 이 기술은 IS machine으로 대체된다. 1923년 gob 공급기가 발명되면서 유리병의 연속생산이 가능하게 되었다. 전구는 처음에는 병 유리처럼 불어서 만들었는데 1926년에는 Corning에서 리본으로부터 만드는 기술을 발명하여 1분에 2000개의 전구를 만들 수 있게 되었다(Fig. 8).

판유리 생산도 20세기에 들어와 자동화되고 대량 생산이 가능하게 된다. 즉, 1905년 벨기에 사람인 Fourcault는 최초로 유리 용융물을 판상으로 끌어 올리면서 판유리를 제조하는 기술을 발명하였다. 그리고 1918년 벨기에 사람인 Bicheroux가 두개의 롤러 사이로 유리물을 부어 판유리를 만드는 법을 소개하였다. 이후 판유리의 품질을 높이기 위한 노력이 다각적으로 이루어지다가 1959년 영국의 Pilkington에 의하여 float process가 발명되었다. 이 방법은 용융 주석 위에 용융 유리를 흘려보내고 이를 끌어당기면서 판유리를 제조하는 방법으로 두께가 일정



하고 표면의 상태가 매우 우수한 리본 형태의 판유리를 연속적으로 얻을 수 있게 되었다. 1980년대에 들어와서는 미국 코닝사와 우리나라의 삼성 코닝사가 함께 개발한 fusion 방법이 소개되면서 매우 평탄한 무 알칼리 판유리를 생산 할 수 있게 되었다. fusion 방법은 유리 용융물을 trough(구유 통)라는 반 원통에 부어넣어 넘쳐흐르게 하면서 판유리를 생산하는 것이다. 이 기술이 없었다면 현재의 LCD TV도 만들 수 없었을 것이다.

판유리의 가공에 대한 기술도 계속 개발되었다. 그중 획기적인 것이 유리의 강도를 5배정도 향상시킬 수 있는 강화유리이다. 이 기술은 판유리 양면을 찬 공기로 급냉 시켜서 유리 표면에 압축응력을 부여하는 기술로서 1960년대까지만 하여도 5-6mm 두께의 판유리만이 강화가 가능하였지만 현재는 급냉 방법의 개선으로 2.5mm정도의 판유리도 강화할 수 있게 되었다. 이러한 유리의 강화 성질은 17세기 영국의 Charles 2세 때 Rupert 왕자가 용융 유리를 물에 부었을 때 유리의 강도가 증가하는 현상을 발견하면서부터이다. 따라서 이렇게 유리를 물에 급냉 하여 강화된 유리 방울을 Rupert's drop이라 한다.

1920년에는 로타리 방법으로 유리 단섬유를 생산하여 단열제를 만들고 1937에는 E-glass를 이용하여 유리 장섬유를 생산하게 되었다.

용융 유리의 균질 도를 높이기 위한 노력도 계속하여 이루어져왔다. 1790년 Ginand는 유리의 균질도를 높이기 위하여 용융 유리를 내화물 stirrer로 젓는 방법을 개발하였다. 이때 내화물의 부식이 심하여 줄무늬가 많이 생겼다. 이후 1820년 Faraday는 백금 stirrer를 사용하여 소량의 균질도 높은 유리를 만들었다. 독일의 Schott는 백금이 코팅된 도가니를 사용하여 광학유리를 생산하였으며 이로서 유리의 품질을 많이 높였다. 그러나 백금은

현재도 매우 고가이지만 그 당시에는 더욱 사용하기가 힘들어 극히 소량의 광학유리 생산에만 사용되었다. 1942년에는 Corning사가 광학유리를 연속식으로 생산하는 방법을 개발하였다.

유리의 용융로에서도 19세기 후반부터 많은 발전이 있었다. 1857년 독일의 Siemens에 의해 축열식 가열방식을 유리 용융에 적용하면서 용융 효율을 높일 수 있었다. 1873년에는 벨기에에서 연속식 용해로가 개발되었다. 1930년 Corning사는 zircon을 원료하고 주입 성형법으로 내화물을 만들어 유리 용융로에 사용하였다. 이 내화물은 기존의 내화물보다 치밀하여 유리의 침식을 줄일 수 있었다. 한편 유리부식이 적은 크롬 내화물도 개발되어 섬유유리를 녹이는데 사용되었다. 1925년에는 전기 용융로도 개발되고 전극의 재질도 철, 흑연, Mo, SnO<sub>2</sub> 등 다양한 전극이 개발되었다.

## 5. 우리나라의 유리 역사

우리나라에서 가장 오래된 유리로 판명된 것은 1989년 5월 부여 합송리 석관묘에서 출토된 유리관이다. 이 유리 관은 같이 출토된 유물로부터 BC 2세기 전반의 것으로 추측된다. 이 관은 남색을 띠고 있으며 5-6cm 정도의 원통형이다. 이들은 금속에 내화점토를 이형제로 바르고 그 주위에 용융유리를 감아서 만드는 core-forming 방법으로 제조한 것이다. 이 관은 다량의 PbO와 BaO가 포함된 Na<sub>2</sub>O-PbO-BaO-SiO<sub>2</sub>계 유리이며 천연원료로부터 들어간 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MnO, CuO 등의 불순물을 포함하고 있다. 이러한 관은 일본(요시노가리)에서도 발견 되었다. 이들 유리 조성은 Table 2에 나타내었다. 이와 같이 납-바륨이 다량 포함된 유리는 중국의 전국시

Table 2. 유리 관의 성분 (wt %)

	SiO <sub>2</sub>	PbO	BaO	Na <sub>2</sub> O	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	CuO	기타
합 송 리	51.4	26.7	12.0	6.3	0.7	0.6	0.5	1.1	0.7
요시노가리	41.2	35.7	11.4	6.8	0.5	0.4	0.3	0.5	3.2

## 유리의 뿌리를 찾아서

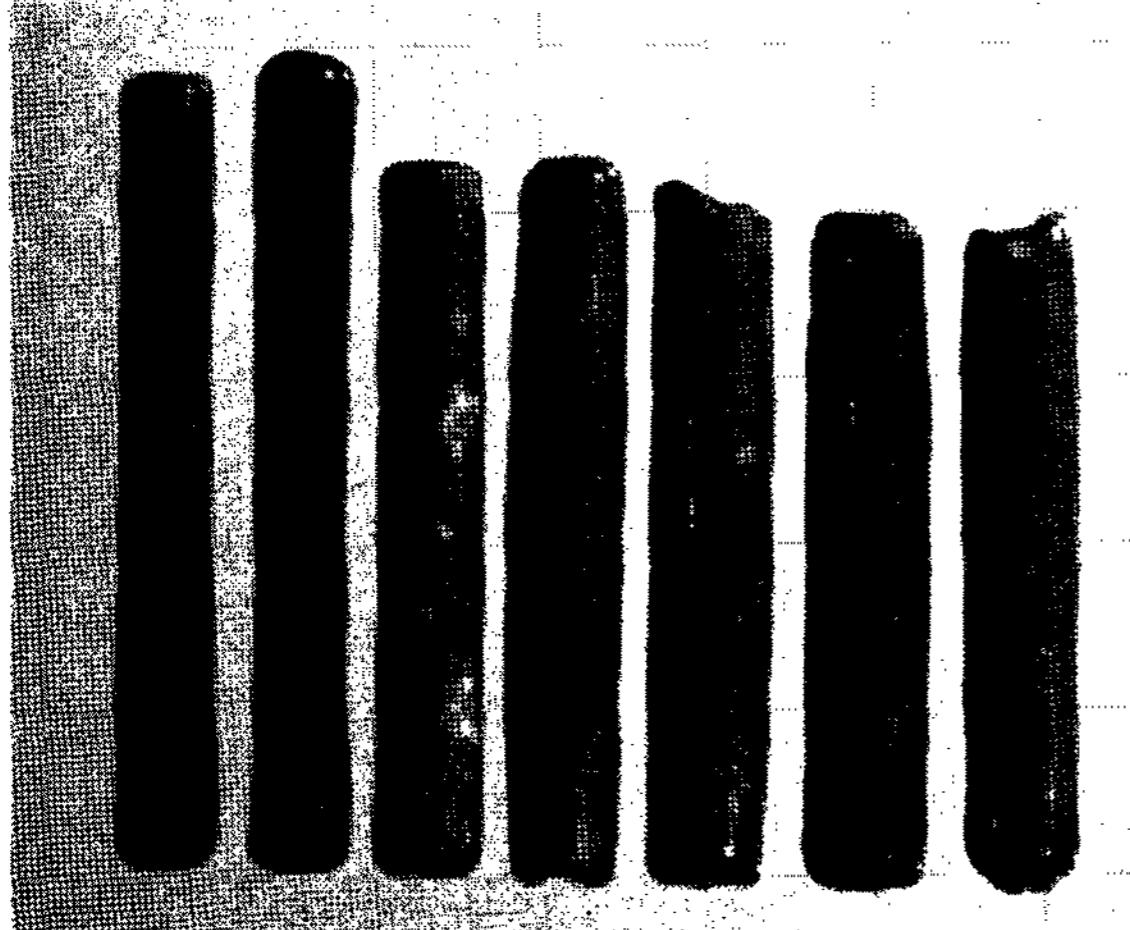


Fig. 9. 부여에서 발굴된 유리 관옥.

대 말기에 발견된 유리 조성과 비슷하여 이들 유리가 중국으로부터 유래되었을 가능성이 높다. 해남에서 투명한 관옥이 발견되었는데 이는 전에 발견된 납-바륨계 유리가 아닌 소다유리이다.(AD 1세기로 추정) 이 유리는 중국 제품이 아닌 중앙아시아로부터 전래되었을 가능성이 높다. 경주나 서울 석촌동에서 발견된 유리구슬은 K<sub>2</sub>O를 6-14% 함유한 칼리 유리로서 중국 한대의 유리조성과 비슷하다(AD 1-3세기로 추정).

4세기 이후 삼국시대에도 다양한 유리 제품이 출토되고 있는데 특징적인 것은 주로 신라고분에서만 나온다는 것이다. 이때 여러 가지 유리 관옥, 유리구슬들이 출토되고 있고 최근에는 유리구슬을 제조할 때 사용하였던 것으로 믿어지는 내화물 성형 틀이 발견되어 이들이 중국으로부터 수입한 것이 아니고 우리나라에서 직접 생산했



Fig. 10. 무열왕릉에서 출토된 유리로 만든 동자상.

던 것으로 믿어진다.

신라 초기의 고분에서는 유리 용기도 많이 출토되고 있는데 대부분이 로만 글라스로서 이 시대에 서구와 활발한 교역을 하고 있었음을 짐작케 한다. 이와 유사한 유리병은 이집트, 메소포타미아, 터키, 체코, 유고, 스페인 등 넓은 영역에서 발견되고 있다. 따라서 이 유

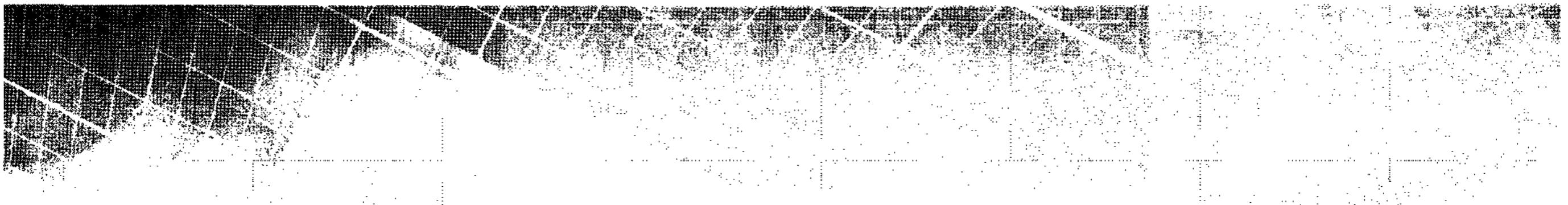
리들은 육상 실크로드나 인도양, 동남아를 걸친 해양루트를 통해서 수입되었을 것으로 생각되고 있다. 아직까지도 이들 유리 용기가 우리나라에서 직접 제작되었다는 증거는 발견되지 않고 있다.

4-5세기경의 출토품에는 많은 금제 보석이 발견되는데, 이때 유리구슬을 반지나 팔찌의 앞면에 박아 넣은 것이 많다. 칼자루나 마구를 장식할 때도 유리구슬을 사용하였다. 이러한 장식은 다른 곳에서는 발견하지 못하는 것으로서 매우 독창적이라 생각되고 이러한 금속과 유리를 접합하는 법랑 기술을 신라가 가지고 있었던 것으로 믿어진다. 무열왕릉(6세기)에서 녹색의 투명 유리로 만들어진 2.5cm 높이의 동자상이 출토되었는데 이는 알칼리 유리 계로 우리나라에서 제작된 것으로 믿어진다(Fig. 10).

4-5세기 것으로 여겨지는 황남 대총에서 발굴된 유리



Fig. 11. 유리 사리병.



용기는 유리의 색이나 모양으로 보아 국내에서 제작된 것일 가능성이 높다. 이들 유리 형태는 외국에서 그 유사 예가 없다. 이들은 대롱불기 기법으로 만들었을 가능성이 높으며 중국에서도 대롱불기 기술은 5세기에 도입되는 것으로 동양에서는 신라에서 가장 먼저 시도되었다고 하겠다. 이들 성분은 납유리로 알려져 있다. 이 납유리는 당시 사리병으로 많이 사용되었다. 통일신라시대에 만들어진 유리병은 주로 사리병으로 사용되었다. 익산 미륵사지에서 발견된 유리용기 파편에서는 납성분이 60-70% 정도 함유하고 있는 것으로 보아 6-7세기 이후 납유리 제작을 하고 있음을 보여주고 있다(Fig. 11). 최초의 크리스탈 유리는 우리나라에서 만들어진 것이 아닐까?

불행하게도 통일신라 이후부터는 유리 제품이 출토된 예가 거의 없다. 고려시대부터 도자기의 확산과 발달로 유리에 대한 선호도가 감소되었다고 하겠다. 서양에서는 8-9세기에 만들어진 유리를 이슬람 유리라고 하는데 이들 유리는 한반도에서 거의 발견되지 않고 있다. 고려시대 이후 우리나라는 주로 중국과 교역을 하고 서양과의 접촉이 줄어들었기 때문이라 생각된다.

근대에 들어와서는 1903년 러시아의 기술 협조로 국립 유리 제조소가 설립되어 병 유리를 생산하였고 1913년에는 경성 초자가 설립되어 병 유리와 등잔 갓을 생산하였다. 1939년에는 동양유리가 설립되어 근대적 시설을 갖추고 1.8L 병을 생산하였고, 한국전쟁 이후 1957년에는 대한유리가 설립되어 자동 제병기를 갖추고 각종 병 유리를 생산하였다. 1956년 UNKRA 사업의 하나로 인천에 인천 판유리공장을 설립하여 처음으로 판유리를 생산하였다. 1982년 한국유리는 float 판유리제조 기술을 도입하여 우수한 판유리를 생산하게 되었다. 1973년에는 삼성코닝이 설립되어 TV 브라운관 유리를 생산하였고, 1996년부터 삼성코닝 정밀유리에서는 fusion 공법으로 세계 최고 품질의 판유리인 LCD 유리를 생산하고 있다.

## 6. 맷음말

유리의 발견, 유리의 조성 및 제조공정의 변천사, 그리고 우리나라의 유리의 역사에 대하여 간단히 기술하여 보았다.

유리는 5000년의 유구한 역사를 갖고 있는 재료이며, 이 기간 동안 인류는 보다 좋은 유리를 얻기 위하여 부단한 노력을 기울여 왔다. 그리고 새로운 유리가 탄생할 때마다 인류의 생활은 크게 향상되었다. 도자기가 동양에서 발전하고 사랑을 받은 반면 유리는 주로 서양에서 발전하고 그들의 사랑을 받았다. 그러나 동양에서는 특히 신라 사람들이 유리에 관하여 관심이 많았던 것 같다. 우리나라에서 현재까지 출토된 유리 제품이 상당량에 이르고 이들 중 많은 유리는 우리나라에서 제조되지 않았나 생각되지만 아직 확실한 증거를 발견하지 못하고 있다. 지금까지는 주로 역사학자들이 유리역사를 알기 위하여 노력하고 있지만 우리 유리공학도가 이에 참여하게 되면 보다 좋은 성과를 얻을 수 있지 않을까 생각한다.

올해 새로 결성된 한국 세라믹학회의 “세라믹 과학기술사 부회”에 많은 세라미스들이 참여하여 우리나라 유리의 뿌리를 찾는데 함께 노력했으면 한다.

### ●● 김철영



- 1970. 한양대학교 요업공학과 공학사
- 1980. Alfred University 세라믹공학과 공학 박사
- 1981-현재. 인하대학교 신소재공학부 교수
- 2005. Asian-Oceanian Ceramic Federation, 회장
- 2006. 한국세라믹학회 회장