

비파괴분석법에 의한 은제금도금유물의 판단을 위한 비교실험 연구

심명보¹ | 유혜선* | 김수기**

국립김해박물관 보존과학실, *국립공주박물관 학예연구실, **용인대학교 문화재학과

A Study on Comparison Experiments for Judgement to the Nondestructive Analysis of Gold Plated Silverware Remains

Myung-Bo Sim¹ | Hei-Sun Yu* | Soo-ki Kim**

¹Conservation Science Laboratory, Gim-hae National Museum, Gimhae, 621-060, Korea

*Curatorial Affairs Office, Gong-ju National Museum, Gongju, 314-020, Korea

**Department of Cultural Properties, Yong-in University, Yongin, 449-714, Korea

¹Corresponding Author: tlaaq@naver.com, +82-55-320-6887

초록 은 소지 위에 금을 도금한 은제금도금유물을 대상으로 성분분석을 위해 X선 형광 분석기를 이용하여 비파괴분석을 실시하면 소지금속인 Ag에서 전자궤도에 따라 무게백분율(wt.%)의 값이 큰 차이가 나타나는 특이점을 확인할 수 있다. 이러한 특이점을 이용하여 육안으로는 파악하기 쉽지 않은 유물에서도 은제금도금기법이 사용되었는지를 판단할 수 있는 근거를 제시하고자 재현시료를 제작하여 비교분석을 실시하였다. 그 결과 수은아말감도금법과 전기도금법으로 제작된 시료에서는 실제 유물들의 분석결과와 같은 결과를 볼 수 있었다. 하지만 금은합금시료의 경우 도금시료와는 달리 주성분들의 전자궤도에 따른 차이가 미미한 것을 확인할 수 있었다. 도금시료에서 나타나는 이러한 원인으로는 단일재료가 아닌 도금으로 인한 이중구조에 의해 도금층에서 XRF 빔을 흡수하면서 발생하는 것으로 보인다. 따라서 비파괴분석에서 나타나는 이러한 결과를 이용한다면 단면을 관찰하지 않아도 은제금도금 기법의 사용 여부를 판단할 수 있을 것으로 확인하였다.

중심어: 은제금도금, X-선 형광분석, 전자궤도

ABSTRACT If the nondestructive analysis is carried out by using an X-ray Fluorescence Analyzer(XRF) for ingredient analysis with the target of gold plated silverware that plates gold on a silver basis, a singular point showing big difference at the value of weight percent(wt.%) according to the electron orbit of the principal ingredient can be confirmed. The present research made reproduced samples and carried out comparative analysis in order to suggest a basis that can judge whether the technique of gold plated silverware was used in case of remains uneasy to understand with eyes by using this singular point. As a result, the same result as analysis results of actual remains could be seen in specimens manufactured by a mercury amalgam plating method. However, in case of gold and silver alloy specimens, it could be confirmed that the difference according to the electron orbit of the principal ingredients is slight unlike plated specimens. The reason appearing at plated specimens seems to be generated while absorbing XRF beam at plated layers by double structure due to plating instead of single material. Accordingly, if this result appearing at nondestructive analysis is used, it was confirmed that the application of the technique of gold plated silverware can be judged without observing its section.

Key Words: Silverware remains, X-ray fluorescence analyzer, Electron orbit

1. 서 론

고대 유물에서 도금이라고 하면 주로 동이나 동합금에 금이나 은을 입히는 것을 가리키는데, 일반적으로는 수은에 순금을 녹여 아말감을 만든 뒤 이것을 동 표면에 발라서 장식을 한다. 하지만 동이나 동합금 외에도 은이 소지금속으로 사용되기도 하였는데, 이는 중심양을 더욱 도드라져 보이게 하거나 부분적으로 색상을 대비시켜 장식적인 효과를 높이는데 이용되었다. 또한 합금보다 경도가 낮은 금속을 통해 가공작업과 세공작업을 더 쉽고 정밀하게 하고자 사용된 것으로 보인다¹. 이렇게 은 소지 위에 금을 입히는 것을 은제금도금(銀製金鍍金) 또는 은지금도금(銀址金鍍金)이라고 한다. 중국에서는 당나라 시절 유행하던 기법으로 삼국시대를 지나 고려와 조선시대에 이르면서 다양한 형태의 유물들에서 은제 금도금 기법이 확인되고 있다.

최근 들어 도금 유물과 관련하여 다양한 연구들이 진행되면서 은 소지 위에 금을 입힌 유물로 확인되는 사례가 늘어나고 있다. 특히 발견 당시부터 최근까지 순금제로 알려져 있던 익산 왕궁리5층석탑의 금강경판에 대한 XRF 분석 결과 주성분으로 Au, Ag, Hg가 검출되었으며, Ag의 전자궤도에 따른 무게백분율(wt.%)의 값에 큰 차이가 나타나는 특징이 확인되어 은판 위에 아말감도금이나 수은금박도금 기법을 이용하여 제작한 것으로 판단하였다^{2,3}. 또한 이러한 결과를 증명하기 위해 은판 위에 금박을 얹어서 분석을 실시한 결과에서도 Ag의 전자궤도에 따른 무게백분율(wt.%)의 값에서 큰 차이가 나타나는 특징이 확인되었다. 이외에도 조선시대 은제금도금불상에 대한 분석결과⁴나 은제장신구에 대한 분석⁵에서도 마찬가지로의 결과를 보이고 있다.

XRF를 이용한 대부분의 도금 연구들은 기기측정을 통해 얻어진 energy peak를 원소들의 에너지 기준(Energy/keV)과 비교하여 이에 해당되는 원소를 통해 성분을 확인하고 있다. 이러한 방법은 대다수의 분석에서 통용되는 방법이지만, 선행 연구들처럼 분석된 결과에서 원소들의 전자궤도에 따른 수치에 확연한 차이가 나타나는 경우와 같은 연구는 없는 실정이다. 또한 이러한 연구들이 비파괴분석만으로 분석을 하는 한계를 갖고 있는 만큼 분석 결과에서 나타나는 정보를 통해 도금 여부를 판단하기는 쉽지 않다. 특히 Au와 Ag는 주기율표상에서 같은 11번째 족에 속하는 만큼 성질이 비슷하여 서로 섞이기 쉽기 때문에 Hg가 검출되지 않는 이상 합금이라고 판단할 수도 있다.

본 연구에서는 기존의 연구 성과를 근거로 실제로 은에 금도금 된 시료를 제작하여 비파괴분석을 통한 은제금도금 유물의 특성을 파악하고자 하였다. 고대에 금도금에 주로 사용되었다고 알려진 수은아말감도금법을 이용한 도금 시료와 균일한 두께의 도금층을 만들기 위해 제작한 전기도금시료, 금과 은의 합금시료를 각각 제작한 후, 비교분석을 실시하여 비파괴분석에서 나타나는 은제금도금 유물들의 특징을 확인하고, 이를 통하여 향후 단면분석을 실시하지 않아도 은제금도금 유물 여부를 판단할 수 있는 자료를 만들고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 분석장비 및 현미경 관찰

XRF(ArtTAX μ XRF spectrometer, BRUKER)를 이용하여 각 재현시료들의 표면에 대해 위치를 달리하는 3지점을 대상으로 비파괴분석을 실시한 후 평균값을 구하였다. 이때 사용한 collimator 직경은 0.65mm이고, 전압은 50kV, 전류는 600 μ A, 분석시간은 200sec의 조건으로 분석하였다.

또한 각각의 재현시료에서 일부를 채취하여 에폭시수지(EpoFix)로 마운팅 한 후 금속현미경(Leica, DE/DM R, Germany)을 이용하여 단면을 관찰하였으며, 금속현미경에 포함된 영상분석기를 이용하여 도금층의 두께를 측정하였다.

2.2. 수은아말감도금시료의 제작^{1,6,7}

도금횟수를 1회, 3회, 5회 실시한 3개의 시료를 제작하였다. 순도 99.9%인 은판을 3×1×0.1cm의 크기로 자른 후 증류수로 10배 희석된 질산수[Hg(NO₃)₂]으로 etching한 다음 etching된 표면에 금설(金屑)과 수은을 섞어서 만든 금아말감을 도포하였다. 그 후 알콜 램프를 사용하여 수은을 증발시켰으며, 수은 증발 후 시료 표면에 남아있는 금도금층을 광석로 문질러서 광택을 내었다. 이와 같은 방법으로 금아말감의 도금횟수를 3회와 5회 반복하여 각각의 시료를 제작하였다.

2.3. 전기도금시료의 제작

전기도금 시간을 1분, 2분, 3분으로 하는 3개의 시료를 제작하였다. 순도 99.9%인 은판을 3×1×0.1cm의 크기로 자

른 다음 Acetone으로 표면을 세척하였다. 시료에 전기가 통할 수 있도록 구리선을 연결한 다음 도금할 은판을 -극으로 하고, 용액 내의 금 입자들이 -극으로 이동할 수 있도록 비커에 스테인리스 판을 넣고 +극을 연결하여 시안화금(I)칼륨(KAu(CN)₂)⁸ 용액에 각각의 시료를 침적시켜서 전기도금을 실시하였다.

2.4 금은합금시료의 제작

Au와 Ag를 각각 70:30, 80:20, 90:10의 비율로 하여 0.5g이 되도록 하는 3개의 시료를 제작하였다. 도가니에 순도 99.9%인 금설(金屑)과 순도 99.8%인 은 덩어리를 담은 다음 열을 가하여 서로 혼합되도록 하였다.

3. 분석결과 및 고찰

3.1. 재현실험결과

3.1.1. 수은아말감도금시료

Figure 1은 1회, 3회, 5회 도금한 수은아말감도금시료의 사진과 단면사진으로, 광쇠질을 한 시료의 표면임에도 불구하고 균일하지 않음을 관찰할 수 있었다. 각 도금시료의 평균 도금층 두께를 Table 1에 나타내었는데, 육안 관찰뿐만 아니라 금속현미경의 영상분석기를 이용한 도금층의 두께 측정 결과에서도 측정 위치에 따라 두께의 차이가 1회 시료는 1.86 μ m~5.26 μ m, 3회는 2.50 μ m~19.10 μ m, 5회는 10.02 μ m~

26.64 μ m의 범위로 측정되어 표면이 고르지 않음을 알 수 있었다. 이는 아말감의 수은을 증발시키기 위한 가열과정을 거치면서 금아말감이 유동성을 띠어 부분적으로 뭉치면서 수은은 증발하여 없어지고, 금 피막만 은판 표면에 불균일하게 입혀진 것이다.

Table 1의 XRF 성분분석 결과를 보면, 주성분으로는 Au, Ag, Hg가 검출되었으며, 소지금속으로 사용된 은판에 함유되어 있는 미량의 Cu가 분석되었다. 특히 선행연구에서와 마찬가지로 Ag의 경우 K Line과 L Line의 무게백분율 값(wt.%)에서 큰 차이가 나는 것을 확인할 수 있었다.

또한 도금 횟수가 1회에서 3회가 되면 Au와 Hg의 성분이 증가하며, 이와는 반대로 Ag의 값은 감소하는 것을 알 수 있다. 반면에 3회와 5회를 비교하면 Au, Ag, Hg의 함유량에 큰 차이가 없는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 앞서 말한 것처럼 균일하지 못한 도금층 두께에 의해 평균값의 차이가 크지 않은 것으로 판단되며, 도금층을 고르게 하기 위해 아말감을 제작할 때 수은을 최소한으로 남기거나 도금 횟수를 증가하여 도금층을 더욱 두텁게 하는 방법, 가열과정 시간을 길게 하여 정밀하게 진행해야 할 필요가 있을 것으로 생각된다.

3.1.2. 전기도금시료

Figure 2는 전기도금시료의 사진과 단면사진으로, 수은아말감도금시료에 비해 시료 표면이 균일한 상태임을 알 수 있었다. 또한 각 도금시료의 평균 도금층 두께를 Table 2

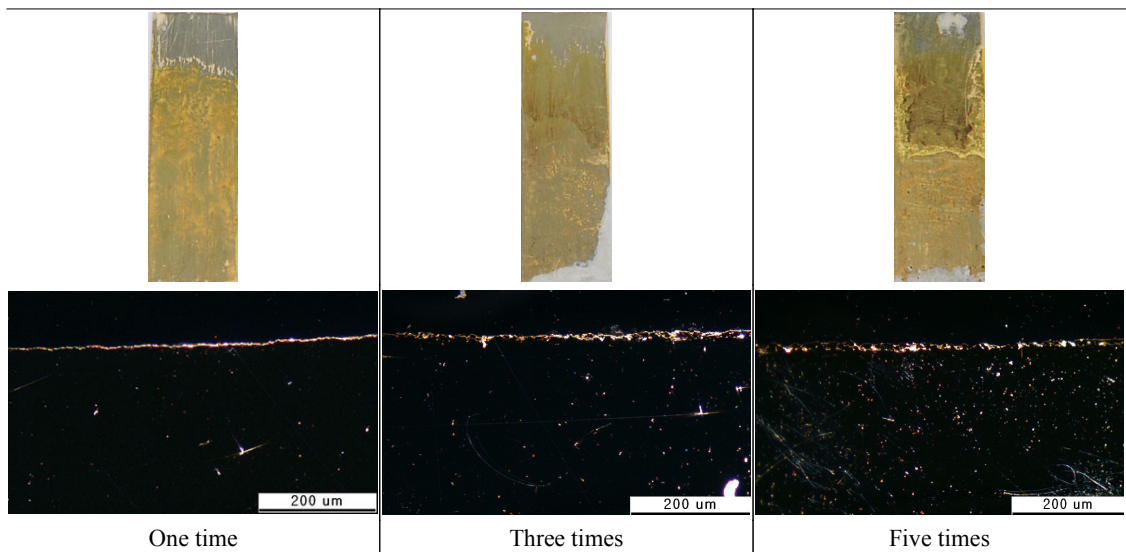


Figure 1. Mercury amalgam gilding sample.

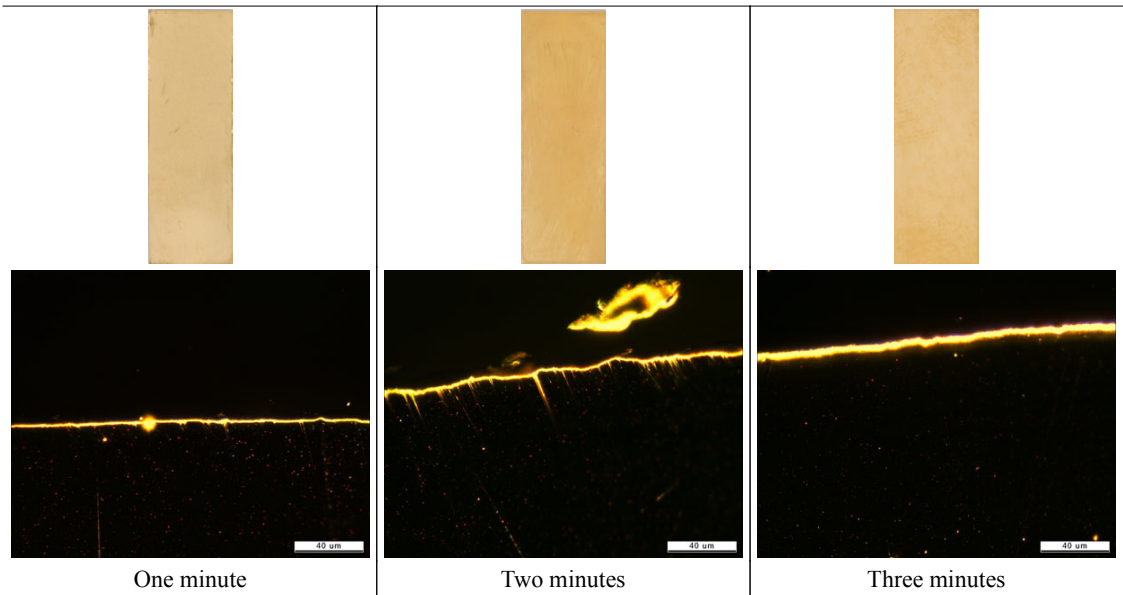


Figure 2. Electroplating sample.

Table 1. XRF results of mercury amalgam gilding sample.

Gilding Time	Component	Line	Energy (keV)	wt. %	Gild Thickness Average (μm)
One time	Au	L α	9.713	37.35	3.31
		M α	2.123	44.22	
	Ag	K α	22.163	48.85	
		L α	2.983	2.67	
	Hg	L α	9.989	13.13	
Cu	K α	8.046	0.67		
Three times	Au	L α	9.713	56.01	11.47
		M α	2.123	65.41	
	Ag	K α	22.163	22.37	
		L α	2.983	1.37	
	Hg	L α	9.989	20.65	
Cu	K α	8.046	0.97		
Five times	Au	L α	9.713	54.67	17.18
		M α	2.123	64.93	
	Ag	K α	22.163	27.88	
		L α	2.983	0.84	
	Hg	L α	9.989	16.35	
Cu	K α	8.046	1.10		

에 나타내었는데, 금속현미경의 영상분석기를 이용한 도금층의 두께 측정에서도 1분간 침적한 시료는 1.15μm~1.82μm, 2분 시료는 1.15μm~1.98μm, 3분 시료는 1.32μm~3.63μm의 범위를 나타내어 분석위치마다 두께 차이가 크지 않는

Table 2. XRF results of electroplating sample.

Gilding minute	Component	Line	Energy (keV)	wt. %	Gild Thickness Average (μm)
One minute	Au	L α	9.713	9.65	1.18
		M α	2.123	99.18	
	Ag	K α	22.163	90.07	
		L α	2.983	58.20	
Cu	K α	8.046	0.28		
Two minutes	Au	L α	9.713	19.69	1.60
		M α	2.123	151.84	
	Ag	K α	22.163	79.93	
		L α	2.983	2.04	
Cu	K α	8.046	0.38		
Three minutes	Au	L α	9.713	28.19	2.66
		M α	2.123	164.64	
	Ag	K α	22.163	71.52	
		L α	2.983	0.26	
Cu	K α	8.046	0.29		

것을 알 수 있다. 하지만 침적시간이 길어져도 도금층의 두께 차이는 크지 않음을 확인할 수 있었다.

Table 2는 XRF를 이용하여 전기도금시료 표면에 대해 분석위치를 3군데씩 측정 후 평균값으로 나타낸 것이다. 주성분으로는 Au, Ag가 검출되었으며, 미량의 Cu가 분석되었다. 또한 선행연구와 마찬가지로 Ag의 K Line과 L

Table 3. XRF results of gold-silver alloy sample.

Sample	Component	Line	Energy (keV)	wt. %
Au:Ag =70:30	Au	L α	9.713	69.13
		M α	2.123	58.15
	Ag	K α	22.163	30.57
		L α	2.983	29.81
Au:Ag =80:20	Au	L α	9.713	77.30
		M α	2.123	68.82
	Ag	K α	22.163	22.48
		L α	2.983	22.83
Au:Ag =90:10	Au	L α	9.713	88.90
		M α	2.123	84.59
	Ag	K α	22.163	10.94
		L α	2.983	9.21

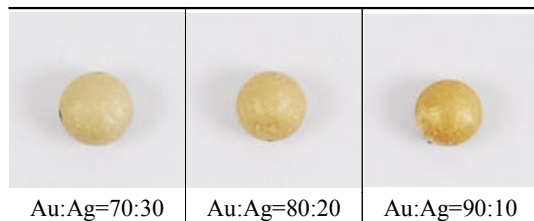


Figure 3. Gold-silver alloy sample(wt.%).

Line에서 무게백분율의 값(wt.%)에서 큰 차이가 나는 것을 볼 수 있었다. 하지만 1분 시료의 경우 이러한 차이를 확인할 수 없는데, 도금층의 두께가 비슷한 2분 시료와는 다른 결과이다. 또한 Au 역시 L Line과 M Line에서 큰 차이가 나타나는 것을 볼 수 있는데, 이러한 점은 선행연구나 앞선 수은아말감도금시료에서는 나타나지 않는 결과이다.

Table 2를 보면 시료를 도금용액에 담가둔 시간이 증가할수록 Au의 함유량은 증가하고, Ag의 함유량은 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이는 도금층을 이루는 Au가 고르게 퍼지면서 도금층의 두께 차이는 침적 시간 차이에 비해 크지 않은 반면 함유량은 증가하는 것으로, 수은아말감도금의 경우와는 달리 도금층이 균일하게 입혀짐에 따라 평균 값의 차이가 뚜렷하게 나타난 것으로 판단할 수 있다.

3.1.3. 금은합금시료

Figure 3은 금은합금시료의 사진으로 용융점 이상의 온도가 되면 금과 은의 두 금속이 액상으로 변하면서 구슬모양의 합금 알갱이로 만들어졌다. 이렇게 만들어진 3개의 합금시료는 육안으로는 Au의 함량이 많아질수록 짙은 노란색을 띠는 점 외에는 차이가 나지 않았다. 또한 구슬로

Table 4. Average weight percent value(wt.%) according to the electron orbit in XRF analysis results by reproduced sample.

Sample	Component	Electron orbit (Line, wt.%)		
		K	L	M
Mercury Amalgam gilding	Au	-	49.34	58.19
	Ag	33.03	1.63	-
Electroplating	Au	-	19.08	138.56
	Ag	80.16	1.15	-
Gold-Silver alloy	Au	-	78.44	70.52
	Ag	21.33	20.62	-

만들어진 시료를 두드려 납작하게 만든 다음 잘라내어 단면을 금속현미경으로 관찰한 결과에서도 조직상 차이는 보이지 않았다.

Table 3은 합금시료의 표면을 XRF를 이용하여 3군데씩 달리 분석 한 후 평균값을 나타낸 것이다. 주성분의 비율은 Au와 Ag의 혼합 비율과 유사하게 나타났지만, 선행연구나 앞서 언급한 수은아말감도금시료, 전기도금시료와는 달리 Ag의 전자궤도에 따른 무게백분율 값(wt.%)에서 차이가 나타나지 않는 것을 볼 수 있었다.

3.2. 재현시료를 이용한 XRF 분석에서의 특징

Table 4는 각 재현시료들의 XRF 평균값을 도금횟수나 도금시간, 합금비율에 상관없이 Au와 Ag의 전자궤도별로 종합하여 무게백분율(wt.%)의 값으로 나타낸 표이다.

먼저 Ag의 분석결과를 Figure 4의 그래프를 통해 보면, 수은아말감도금시료와 전기도금시료에서 K Line의 수치가 L Line에 비해 매우 크게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 선행 연구 자료에서와 같은 양상을 나타내고 있는 것이다. 반면에 금은합금시료의 경우에는 Au와 Ag 모두 각각의 전자궤도에 따른 무게백분율 값(wt.%)에서 차이가 크지 않는 것을 볼 수 있다. 이는 XRF를 이용한 성분분석 결과에서 Ag의 전자궤도에 따른 무게백분율(wt.%) 값의 차이를 은 소지 위에 금을 입힌 것으로 판단한 선행연구가 옳았음을 입증하는 것이다.

다음으로 Au의 분석결과를 Figure 5의 그래프를 통해 보면, 수은아말감도금시료와 금은합금시료에서는 L Line과 M Line의 무게백분율 값(wt.%)에서 큰 차이가 없는 것을 확인할 수 있었다. 다만 전기도금시료의 경우에는 M Line의 값이 매우 높게 나타나고 있는데, 이는 선행 연구들

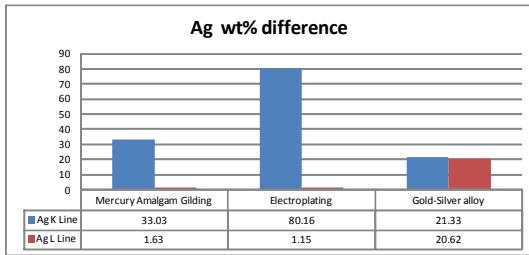


Figure 4. Difference in weight percent (wt.%) according to the electron orbit of Ag.

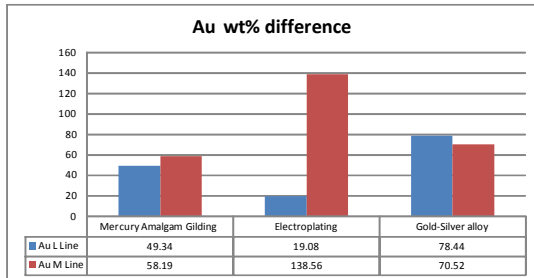


Figure 5. Difference in weight percent (wt.%) according to the electron orbit of Au.

에서는 나타나지 않는 결과를 보이고 있는 것으로 차후 추가 연구가 필요할 것으로 보인다.

은을 소지금속으로 하는 도금시료의 XRF 성분분석 결과에서 나타나는 Ag의 K Line과 L Line의 이러한 차이는 선행연구^{2,3,4,5}에서도 확인되고 있다. 특히 은판위에 금박을 얹은 시료를 대상으로 실험한 선행 연구 결과에서도 같은 결과가 나타났는데, 이종의 층 구조일 경우 금박이 XRF의 빔을 흡수하기 때문에 은판의 강도가 낮아지면서 이러한 차이가 나타난다고 판단하였다. 본 연구에서 실시한 수은아말감과 전기분해를 이용한 도금시료 모두 이와 마찬가지로 이유로 인해 소지금속인 Ag에서 K Line과 L Line에서 차이가 나타난다고 판단된다. 이는 금과 은을 섞어서 제작한 단일금속인 금은합금시료에서는 Au와 Ag 모두 각각의 전자궤도에 따른 차이가 나타나지 않는 것을 통해 비교할 수 있을 것이다. 이러한 점을 이용하면 파괴분석을 통한 단면분석을 할 수 없는 유물에서도 도금 여부를 판단할 수 있을 것으로 생각된다. 다만 아직 이러한 분석 예가 많지 않으므로 더 많은 분석 데이터의 수집이 필요로 하며, 또한 전기도금시료의 경우에서와 같이 Ag 뿐만 아니라 Au에서도 큰 차이가 나타나는 이유를 파악할 필요가 있을 것으로 보인다.

4. 결론

본 연구에서는 선행연구 중 XRF를 이용한 성분분석 결과에서 Ag의 K Line과 L Line의 무게백분율 값(wt.%)에서 큰 차이를 보이는 것을 토대로 은제금도금 기법이 사용되었다고 판단하고 있는 점을 확인하기 위해 재현시료를 제작하여 비교분석을 실시하였다.

그 결과 수은아말감도금시료와 전기도금시료에서는 소지금속인 Ag에서 전자궤도에 따라 무게백분율의 값(wt.%)에서 큰 차이가 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 점은 은판위에 금박을 얹은 시료를 대상으로 실험한 선행 연구 결과와 같은 것으로, 수은을 이용한 도금시료에서도 같은 결과를 보이고 있는 것을 알 수 있었다. 다만 시료 표면의 균일 여부, 부식물의 존재, 도금층의 두께 차이 등에 따라서는 무게백분율의 값(wt.%)에 차이가 있을 것으로 판단된다. 도금시료와는 달리 금은합금시료에서는 주성분의 전자궤도에 따른 무게백분율의 값(wt.%)에 차이가 보이지 않았다. 따라서 완형의 유물이나 부식물로 도금층이 덮인 경우, 또는 부식이 진행되지 않아서 유물의 재질을 파악하기 어려운 도금유물을 대상으로 XRF 분석을 실시할 경우 주성분으로 Ag가 검출되고, 전자궤도에 따라 이러한 차이가 나타난다면 단면을 확인하지 않아도 은제금도금기법의 사용 여부를 확인할 수 있을 것으로 판단된다.

참고문헌

1. 문환석, "한국 고대 금속공예의 과학기술적 연구". 중앙대학교 박사학위논문, (2004).
2. 유혜선, 이영범, "국보 제 123호 왕궁리 5층 석탑 출토 사리기 성분분석 연구". 제23회 한국문화재보존과학회 학술대회 발표논문집, p99-107, (2006).
3. 유혜선, "비파괴성분분석을 통한 은제도금유물연구- 익산왕궁리 5층 석탑 발견 <금강경판>을 중심으로". 동원학술논문집, 11, p65-86, (2010).
4. 권윤미 외, "조선시대 은제금도금불상과 그 복장품의 보존처리 및 재질 연구". *박물관보존과학*, 9, p31-49, (2008).
5. 구지혜, "비파괴 분석을 통한 조선시대 은제 여성장신구에 관한 연구". 용인대학교 석사학위논문, (2008).
6. 히라오 요시미즈, "문화재를 연구하는 과학의 눈". 학연문화사, p89-93, (2001).
7. 박학수, 허우영, "고대 수은금박도금법 고찰". *고고과학회지*, 3, p30-32, (2001).

8. 시안화금(Ⅰ)칼륨(Potassium Dicyanoaurate(Ⅰ), $\text{KAu}[\text{CN}]_2$): 청화금 P.G.C(Potassium Gold Cyanide)라고도 한다. Au의 전기도금 시 가장 광범위하게 사용되는 방법이며, 백색가루형태로 100g 단위로 판매된다. 100g 중 금의 함량은 68g로 금의 순도는 99.9%이다. 68g을 뺀 나머지는 도금 시 촉매 역할을 하는 기타물질과 시안으로 구성되어 있다. 시안화금칼륨 용액은 물에 용해하여 제조하는데, 이때 금속이 물에 쉽게 용해되도록 하기 위하여 금속인 금을 시안에 녹여서 제조한다.