

경주 황성동 목곽묘에서 출토된 단조 철부의 금속학적 특성분석

이찬희* · 이명성* · 김정훈** · 이기욱***

*공주대학교 문화재보존과학과, **충청문화재연구원, ***인디애나대학교
치의학연구소

Metallurgical Analysis of Forged Iron Axe Excavated from the Wood-framed Tomb at the Hwangseongdong, Gyeongju, Korea

Chan-Hee Lee*, Myeong-Seong Lee*, Jeong-Hun Kim** and Ki-Wook Yi***

*Department of Cultural Heritage Conservation Sciences, Kongju National University

**Conservation Science Team, Chungcheong Cultural Properties Research Institute

***Electron Microscope Lab, School of Dentistry, Indiana University

Abstract

The forged iron axe found in the No. 2 wood-framed tomb (the middle 3rd century) of Hwangseongdong, Gyeongju is rectangular on the plane level. It shows an obtuse angle in the edge part, while the joint part has the both sides folded up and shows the traces of wood. Under the reflected light, the iron axe shines in metal luster, which is bright light gray or light creamy colors. The result of x-ray diffraction analysis shows that the axe consists of magnetite and goethite, which can explain why the composition and structure of the original ore has been kept intact. The microtexture of the axe has the irregular network of ferrite and pearlite, and the cementite of tiny amount in the ferrite background. The overall treatment of the texture seems to be thermal with a high ratio of carbon.

There are fine-grained magnetite, wolframite, quartz, calcite, mica, hornblende and pyroxene inside the axe. Those must be the impurities that

they failed to remove in the refining process. The normal ferrite is composed of pure iron whose Fe_2O_3 proportion is from 99.16 to 99.84 wt.%. Other than them, the ferrite parts usually contain Al_2O_3 and SiO_2 . The irregular network of pearlite also contains impurities including Al_2O_3 and SiO_2 and shows highly diverse patterns of carbon content. It's because the axe was carburized after the material was made to resemble pure iron. The decarbonization work didn't go well along the process marks. It's estimated that the original ore was bloom produced in low-temperature reduction and formed around in $727^{\circ}C$, which is eutectic temperature.

1. 서 언

경주 황성동 일대는 원삼국시대 유구 외에 제철유적지, 주거지 등 다양한 유구가 확인되면서 중요 매장문화재 분포지역으로 부각되어 여러 차례의 발굴 조사가 이루어졌다. 그 때마다 원삼국시대의 귀중한 자료들이 보고 되어 우리나라 고대사의 한 부분을 차지할 만큼 중요한 유적지로 평가받게 되었다. 1997년도 국립경주문화재연구소의 황성동 발굴조사에서 확인된 유구는 목곽(관)묘 9기, 옹관묘 5기, 성격이 불분명한 유구 5기 이다(Fig. 1A).

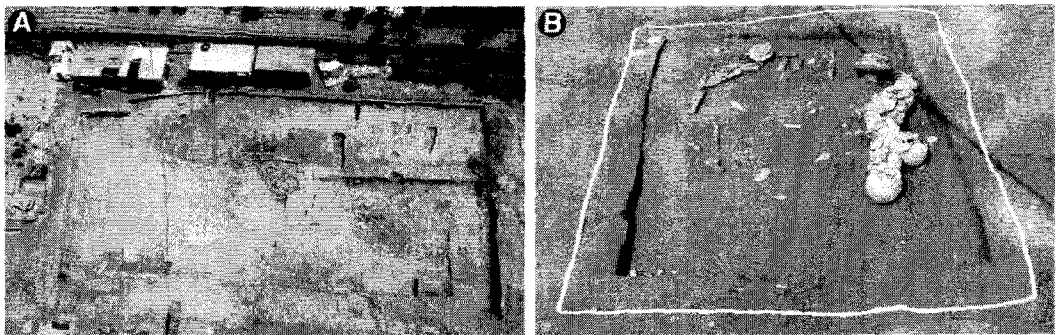


Fig. 1. Photograph showing the Hwangseongdong historic relics in the Gyeongju (A). Field occurrences of excavated relics in the No. 2 wood-framed tomb (B).

출토유물은 총 135점으로 토기류의 태토, 기형, 소성, 문양 등과 철기류의 기형 등을 기준으로 이 출토유물들은 3세기 중후반대로 것으로 추정하였다(국립경주문화재연구소, 1998). 이 연구는 황성동 원삼국시대 목곽묘(2호묘)에서

출토된 단조철부를 대상으로 하였다. 총 5점의 철부가 출토되었으며 이들의 형태는 평면 장방형이고 인부는 둔각을 이루고 공부는 양쪽을 접어서 올렸다. 이 철부의 일부시료를 대상으로 금속학적 산출상태, 광학적 특성, 결정구조와 미세조직, 화학조성을 정량적으로 분석하여 제작기법과 조건을 추정하였다.

2. 연구방법

이 연구에서는 철부시료를 대상으로 정밀관찰과 실측도 작성 및 사진촬영과 X-선 촬영을 실시하여 산출상태와 내부의 구조를 파악하였다. 이 철부의 금속학적 및 광물학적 연구를 위해 인부와 공부에서 각각 1.5 mm 내외의 시편을 취하여 각종 정량분석에 이용하였다. 시료의 일부는 분말화하여 극미량 X-선 회절분석을 실시하였다. 분석기기는 Rigaku제 모델 D/Max-II B였고, X-선은 CuK α 에 조건은 30 kV와 15 mA 였다.

한편 연마박편을 제작하여 광학현미경하에서 미세조직을 정밀 관찰하였으며, 주사전자현미경(SEM)으로 단면과 내부의 조직에 관한 산출상태를 관찰하였다. 광학현미경은 Leitz사 모델의 Orthoplan 편광/반사 겸용 현미경을 이용하였으며, 전자현미경의 모델은 LINK 사의 에너지 분산형 X-선 분석기(EDXA, PV 9100/60)가 장착된 Shimadzu 사의 ISI-SX-40 이다. 연마박편을 대상으로 SEM-EDS를 이용한 철부의 구성원소에 대한 정성분석도 하였다.

또한 전자현미분석기(EPMA)를 이용하여 후방산란전자영상(BEI) 방법으로 미세조직을 분석하였으며, 특정원소(Fe, Al, C, O)에 관한 정량면분석도 실시하였다. 분석에 이용된 기기는 CAMECA SX-55 전자현미분석기이다. 분석조건은 가속전압 15 kV, 시료전류 20 nA, 조사면적 1~2 μ m를 적용하였다. 분석에 이용된 표준시료는 Si와 Na는 사장석, Al은 강옥, Fe는 적철석, K는 정장석, Ca는 규회석, Mg는 합성 Mg₂SiO₄, Ti와 Mn은 합성 MnTiO₃, Cr은 합성 Cr₂O₃, C은 합성 다이아몬드를 Pb, Zn 및 Ni는 각각 합성금속을 이용하였다. 표준시료의 표준편차는 $\pm 0.3\%$ 이며, 발생할 수 있는 기기분석의 오차는 $\pm 1\% + 3\sigma$ 이다.

3. 산출상태와 광학적 특징

황성동 2호 목곽묘는 장축이 N63E의 주향을 갖는 장방형의 대형 목곽분이다

(Fig. 1B). 이 묘는 흑갈색의 니질 점토층을 파고 시신과 부장품을 매장한 다음에 파낸 흙으로 유구의 내부를 다시 메웠다. 묘광과 목곽 사이는 10 cm 내외의 압편이 혼합된 점토질로 충전하였다. 바닥은 생토를 이용하였으나, 부분적으로 숯을 사용한 흔적이 있다. 묘광의 크기는 장축 385 cm, 단축 245 cm 이고 묘곽의 크기는 장축 325 cm, 단축 216 cm이다(국립경주문화재연구소, 1998).

유물은 대부장경호 6점, 단경호 1점, 이형토기 1점, 노형토기 1점, 수정 절자옥 2점이 출토되었다. 철기들은 대형철모 1점, 철부 5점, 철검 2점, 철착 1점, 대도 1점, 환도소도 1점, 이형철기 1점, 철재 슬래그편 2점이 수습되었으며 출토 당시부터 훼손이 심한 상태였다. 이 중에 철부는 총 5점이 출토되었는데 4점은 단조철부이고 1점은 판상철부이다. 단조철부는 평면 말각 장방형이고 인부는 둔각을 이루고 있다. 공부는 양쪽에서 접어 올렸는데 일부에서 목질흔이 관찰된다. 판상철부의 기형은 장방형이며 공부는 훼손이 심하다.

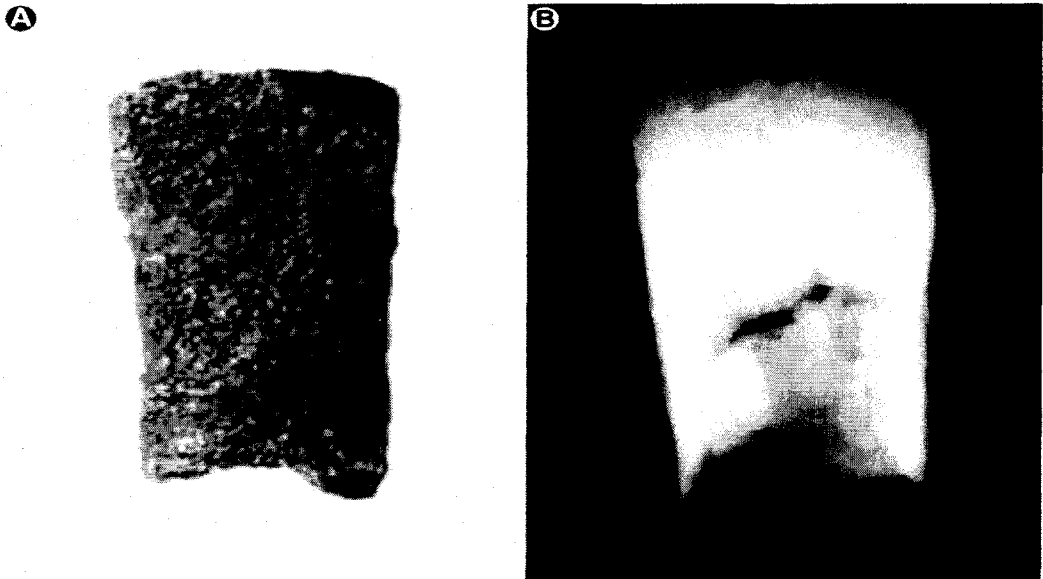


Fig. 2. Photograph showing 11.5 cm length forged iron axe after conservation treatment (A). X-ray photograph showing internal texture of the iron axe (B).

이 연구의 분석대상 시료는 길이 11.5 cm, 공부직경 5.5 cm, 무게 481.22 g이 되는 소형 철부이다(Fig. 2A). 이 철부를 X-선으로 촬영한 결과, 육안으로는 드러나지 않았으나 내부에는 결실부분과 균열이 있음을 확인 할 수 있었다(Fig.

2B). 이 철부에서 극소량의 시편을 분리한 후에 연마박편을 제작하여 반사현미경으로 광학적 특성을 관찰하며, 금속광택에 밝은 회백색을 보이며 연한 크림 색조를 띤다. 이방성과 복굴절, 복반사 및 내부반사는 없으며 일반적인 광학적 성질이 자철석 또는 자연철(α -Fe)의 특징과 거의 유사하다. 이 시료는 강한 자성을 가지며, 외각은 100~500 μm 정도의 수산화물 층으로 아주 불균질하게 피복되어 있다.

4. 결정구조와 미세조직

시대를 막론하고 철기유물의 원료는 지각구성물질 속에 함유되어 있는 자철석이 대부분을 차지한다. 자철석의 성인은 아주 다양하나 한반도에서도 역사시대 이전부터 자철석을 대상으로 채광하던 광산이 산재한다. 자철석의 결정구조는 등축정계의 팔면체정족이다. 일반적인 합성 순철(α -iron)의 결정형은 등축정계이며 보통 2.027(110) \AA , 1.433(200) \AA , 1.710(211) \AA , 1.013(220) \AA 및 0.906(310) \AA 의 회절선을 갖는다.

이 철부에서 분리된 극미량 시료를 분말화하고 아세톤으로 고착하여 정밀 X-선 회절분석을 실시하였다. 그러나 순철 또는 페라이트에 속하는 회절선은 나타나지 않았으며, Fig. 3과 같이 2.967(220) \AA , 2.532(311) \AA , 2.099(400) \AA , 1.715(422) \AA , 1.616(511) \AA 및 1.485(440) \AA 의 회절선을 갖는 자철석(magnetite)과 4.18(110) \AA 및 2.452(111) \AA 의 회절선을 보이는 침철석(goethite)만이 검출되었다. 이는 이 단조철부의 제작에 이용된 원광석의 조성 및 조직이 그대로 보존되었기 때문으로 해석되며 침철석의 존재는 표면의 산화과정에서 발생한 녹이 이차광물로 생성되었음을 지시하는 것이다.

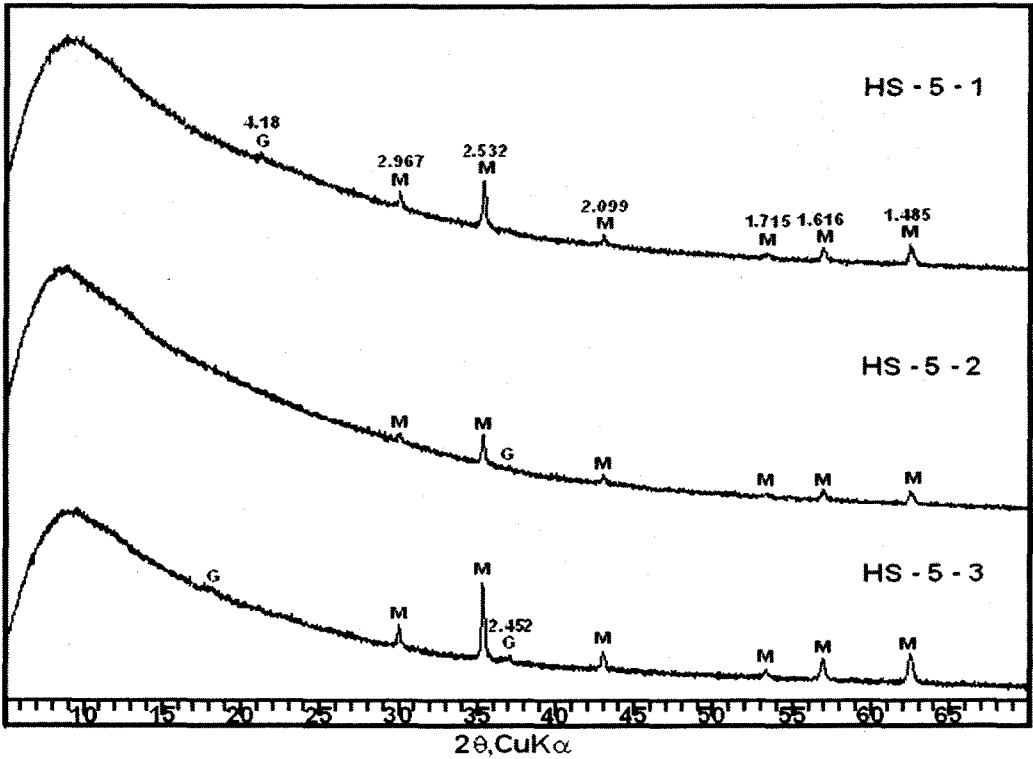


Fig. 3. X-ray powder diffraction patterns of iron axe from the Hwangseongdong relic site. M; magnetite, G; goethite.

이 철부를 연마하여 반사현미경으로 미세조직을 관찰하면 거의 모든 표면에서 페라이트와 펄라이트의 구분이 아주 어렵다. 그러나 시편의 가장자리를 따라 산출되는 암흑색의 부식 수산화철(침철석)은 약간의 반사도를 달리하며 나타난다. 이를 전자현미분석기의 후방산란전자영상으로 관찰하면 Fig. 4A 및 4B와 같이, 페라이트와 펄라이트가 불규칙한 망상으로 산출되는 부분과 페라이트 바탕에 극미량의 시멘타이트가 존재하는 부분이 무질서하게 공존하고 있는 것으로 나타났다. 전체적으로 보아 이 철부의 미세조직은 탄소함량이 높은 열처리 조직으로 이루어진 것으로 보이나 다른 가공조직은 관찰되지 않았다.

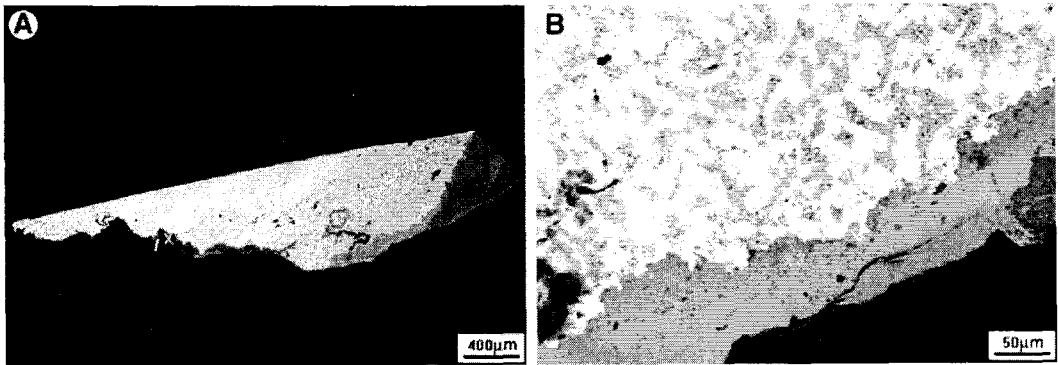


Fig. 4. Microphotographs of back-scattered electron images (BEI) in electron probe micro analysis (EPMA) showing iron axe from the Hwangseongdong relic site. (A) Small particle of iron axe occurred with hydroxides compound (right black part), cementite and ferrite texture. (B) Enlarged pearlite texture composed of black cementite and white ferrite in photograph A.

분석시료의 내부에서는 미립의 개재물이 자연산 광물상태로 일정한 방향성을 보이며 나타난다. 가장 많이 관찰되는 광물은 자철석이며 중석광물, 석영, 운모, 각섬석, 휘석 및 방해석 등이 산출된다. 이들의 결정모양은 상당히 불규칙하며 크기는 수 μm 에서 수백 μm 까지 다양하나 20 μm 정도의 것이 일반적이다. 이는 철부의 원료인 원광석을 제련하는 과정에서 제거되지 않은 불순물일 것으로 판단된다.

5. 화학조성과 제작환경

이 단조철부를 전자현미분석기로 정량분석한 결과, 밝은 회백색을 보이며 순수한 페라이트로 보이는 부분에서는 Fe_2O_3 로 분석하였을 때 99.16~99.84 wt.%를 가질 정도로 순수한 철로만 구성되어 있는 부분도 있었다. 그러나 대부분의 페라이트 조직을 갖는 부분에서는 Al_2O_3 와 SiO_2 가 1.50~4.50 wt.% 정도 포함되어 있다. 한편 암회색의 불규칙한 망상 펄라이트 조직을 보이는 부분에서는 Al_2O_3 와 SiO_2 를 포함한 불순물의 함량이 거의 10.0 wt.%에 달한다. 이 부분에서 C의 함량은 상당히 불규칙하여 4~5 wt.%의 범위를 보이는 것과 10~15 wt.%의 범위를 보이는 부분으로 세분할 수 있다.

탄소의 함량이 특히 높게 검출된 부분은 탄소가 불규칙한 구형의 입자상태로 나타나는 것을 확인할 수 있다. 노태천 (2000)에 의하면, 이와 같이 탄소함

량이 높은 이유는 저탄소강을 소재로 목탄 속에서 가열한 후에 침탄 경화시킨 경우와(윤동석과 정원배, 1990), 별도로 준비된 침탄 열처리로에서 가열과 마무리 단조를 거듭하는 과정에서 침탄이 이루어 졌다는 견해가 있다(신경환, 1995).

Fig. 5는 전자현미분석기에 의한 정량 면분석 결과로서 탄소의 함량과 철, 산소 및 알루미늄의 함량은 서로 상반되는 경향을 보였다. 이 시료에서는 전반적으로 탄소의 함량은 비교적 낮으나 균질하게 분포하는 부분이 있는 것으로 보아 거의 순철에 가까운 소재로 성형을 한 후에 침탄이 이루어진 것으로 해석할 수 있다. 또한 가공흔적을 따라 탄소의 함량이 높게 검출되는 것은 탈탄이 제대로 이루어지지 않은 것으로 보인다. 그러나 침탄 후에 담금질과 같은 강도 보강이 이루어졌는지는 불분명하다.

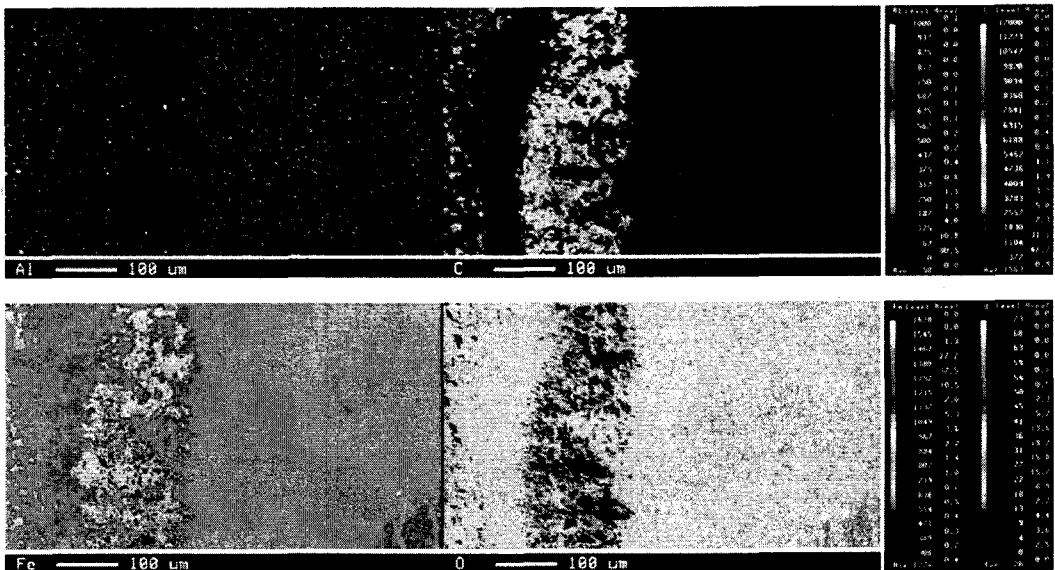


Fig. 5. Analysis images showing X-ray dotted face mapping for AlKa, CKa, FeKa and OKa radiations of iron axe from the Hwangseongdong relic site.

한편 이 철부의 내부에는 철광석 입자를 포함한 맥석광물이 잔류하는 것으로 보아 원광은 저온환원법에 의해 생산된 괴련철일 것으로 추정된다(이재성과 김수기, 2003). 이 단조철부에는 접고 두드린 층상의 띠와 단타의 흔적이 많다. 또한 전체적으로 페라이트의 바탕에 불규칙한 망상의 시멘타이트가 공존하는 것으로 보아 공석온도인 727°C 부근에서 성형이 이루어진 것으로 판

단된다. 경주와 비교적 지리적으로 가까운 울산과 김해(물금, 매리, 양성) 일대에는 역사시대 이전부터 개발되어 최근까지 철을 생산하던 광산이 있다(박기화와 박희인, 1980; 우영균, 1988). 원광석의 특징과 철부에 개재된 맥석광물의 산출상태를 종합할 때 이 철부의 원광석은 울산광산에서 생성된 자철석이 이용되었을 가능성이 높다.

이 연구에서는 분석에 이용된 시료가 극히 제한적이고 부분적이어서 하나의 철부에서도 부분적으로 어떤 차이가 있는지 검토하지 못하였다. 따라서 경주 황성동 유적에서 출토된 원삼국시대 단조철부의 금속학적 특성과 제작환경을 종합적으로 해석하는데 상당한 어려움이 있었으며, 많은 문제점만 제기되었다. 이와 같은 의문점들은 참고문헌을 면밀히 고찰하고, 더욱 많은 시료의 분석과 다양한 기법을 통하여 종합적으로 해석될 것이다.

6. 결 언

1. 경주 황성동 2호 목곽묘에서 출토된 단조철부는 평면 말각 장방형이고 인부는 둔각을 이루고 있다. 공부는 양쪽에서 접어 올렸는데 일부에서 목질흔이 관찰된다. 이 철부는 강한 자성을 가지고 있으며, 현미경하에서는 금속광택에 밝은 회백색을 보이고 연한 크림 색조를 띤다. 그러나 이방성과 복굴절, 복반사 및 내부 반사는 없다.

2. X-선 회절 분석 결과, 이 철부에서는 단지 자철석과 침철석만 검출되었다. 이는 단조철부의 제작에 이용된 원광석의 조성 and 조직이 그대로 보존되었기 때문으로 해석된다. 이 철부에 나타난 미세조직은 페라이트와 펄라이트가 불규칙한 망상으로 산출되는 부분과 페라이트 바탕에 극미량의 시멘타이트가 공존하고 있는 것으로 나타났다.

3. 철부의 미세조직은 전체적으로 보아 탄소함량이 높은 열처리 조직으로 이루어진 것으로 보이나 다른 가공조직은 관찰되지 않았다. 철부의 내부에서는 미립의 자철석, 중석광물, 석영, 운모, 각섬석, 휘석 및 방해석 등이 불규칙하게 산출된다. 이는 원광석을 제련하는 과정에서 제거되지 않은 불순물인 것으로 판단된다.

4. 이 철부에서 페라이트로 보이는 부분에서는 Fe_2O_3 가 99.16~99.84 wt.%를 가질 정도로 순수한 철로만 구성되어 있다. 그러나 대부분의 페라이트 조직을 갖는 부분에서는 미량의 Al_2O_3 와 SiO_2 가 포함되어 있다. 불규칙한 망상

펠라이트 조직을 갖는 부분에서는 Al_2O_3 와 SiO_2 를 포함한 불순물이 포함되어 있으며 탄소의 함량이 상당히 불균질 하다.

5. 이 철부는 순철에 가까운 소재로 성형한 후에 침탄이 이루어진 것으로 해석할 수 있으며 가공흔적을 따라 탈탄이 제대로 이루어지지 않은 것으로 보인다. 원광은 저온환원법에 의해 생산된 괴련철인 것으로 추정되며 공석온도인 $727^{\circ}C$ 부근에서 성형이 이루어진 것으로 판단된다.

참고문헌

- 국립경주문화재연구소 (1998) 경주 황성동 634-1번지 고분군. 문화유적발굴조사보고서(긴급발굴조사보고서 III), 국립경주문화재연구소, 학술연구총서 23, 1-156.
- 노태천 (2000) 백제 단조철부의 제작기법 연구에 대한 토론. 호서고고학, 3, 157-159.
- 박기화, 박희인 (1980) 울산 철-중석 광상의 성인. 광산지질, 13, 104-116.
- 신경환 (1995) 백제의 철기 제조기술. 철강보, 21, 53-60.
- 윤동석, 정원배 (1990) 신봉동(청주) 출토 철기유물의 금속학적 연구. 학술원 논문집(자연과학편), 29, 57-84.
- 우영균 (1988) 경남 동남부지역 철광상의 성인에 관한 연구. 광산지질, 21, 45-56.
- 이재성, 김수기 (2003) 영산강 유역 출토 철기유물의 미세조직 분석. 한국문화재보존과학회 제18차 학술대회 발표 논문집, 60-62.