

麗水 凤山洞 出土의 沙鐵 쇠똥에 대하여

崔 烊, 金秀哲, 都正萬

韓國科學技術研究院

Metallography of Iron Slag Excavated from Bongsan-dong, Yeosu City in the Period of the 16th to 19th Century

Choi, Ju, Soo Chul Kim and Jung Man Doh

Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

□ ABSTRACT : Chemical analysis and metallographic observations of the iron slag were carried out in an attempt to estimate the old iron-making process.

The slag containing 9.3% TiO₂ without Cu indicates that the ore used for smelting was sand iron, not rock ore. The phases identified in the slag were ulvöspinel, magnetite, wüstite, fayalite etc. This also supports the fact that the smelted ore was iron sand. The total amount of Fe and slag-making components(=SiO₂ + Al₂O₃ + MgO + CaO) were 40.7% and 36.1%, respectively. These values were average ones found in the old slags formed in the ancient iron-making process.

Assuming that TiO₂ in the ore combines with FeO, resulting in the formation of ulvöspinel, the estimated temperature of smelting was found to be about 1200°C.

1. 序 論

麗水 凤山洞에는 60年代만 하더라도 쇠똥으로
집담장을 쌓은 痕迹을 볼 수 있고, 現在에도 地面
을 과면 엄청난 쇠똥이 出土된다.¹⁾ 이곳은 400余
年前 壬辰倭亂 때 沙鐵製鍊이 이루어졌던 곳이 틀
림없다. 즉, 湖左水營誌에 “沙鐵倉 4間 雍正 7年
己酉(1729年) 節度使 禹夏亭 創建”이라 年代가
밝혀져 있고, 또 文化遺蹟總覽에 “製鐵址 凤山洞
1568~1609年 壬辰亂 때 沙鐵이 生產되어 武器製
作에 使用, 1751年(英祖 27年)에 節度使 鄭益良
이 沙鐵庫 設置했음.”이라 記載되어 있어서壬辰
亂 20여년 전에 武器를 供給하여 왔다고 적혀 있
다.

또한 湖左水營誌²⁾에는 良役實摠의 構成員을
言及하면서 “水鐵匠參拾柒名 沙鐵吹鍊匠拾名 皮
鐵匠參名 磨造匠參名 螺鈿匠貳名 蓋匠貳名 瓦匠陸
名”이라 하였는데 여기서 水鐵은 鑄鐵로서 具體的
인 製鍊作業이 이루어졌음을 뜻한다.

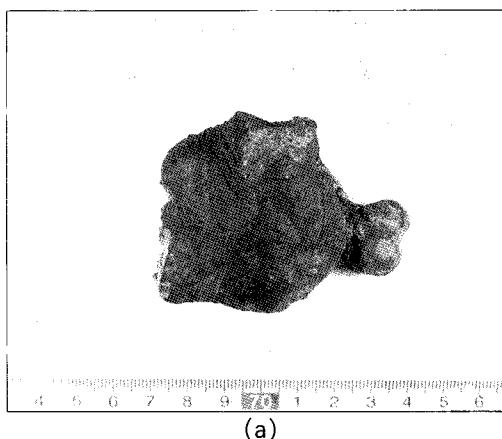
이곳은 高宗 32年(1895年) 全羅 左水營이 廢止
될 때까지 製鐵作業을 하였기에 지금도 凤山洞의

불무터(풀무터)와 匠人們 宿所터가 口傳되어 오
고 있으며, 鐵原料인 沙鐵은 바로 이웃의 봉강동
一帶의 沙鐵을 썼다고 한다.

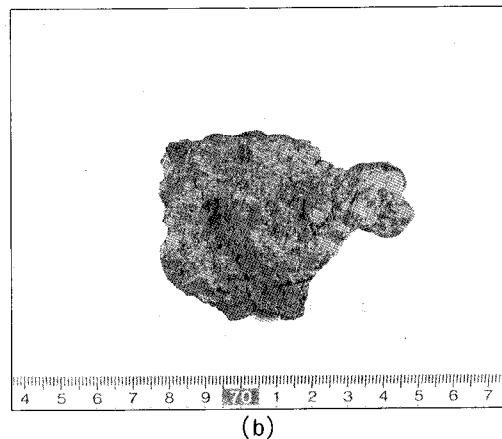
이러한 事實이 밝혀진 것은 全羅左水營聖域化
推進委員會의 活動의 結果이며, 더욱이 沙鐵의 製
鍊資料가 드문 우리나라에서 이곳에서出土된 쇠
똥을 調查한다는 것은 보람이 있다고 할 수 있겠
다.

2. 調査方法

試料로서는 凤山洞에서出土된 것으로 Photo
1과 같이 表面은 물결 모양으로 매끄러우며 뒷면
은 거칠고 곳곳에 氣孔이 散在되어 있다. 이런 쇠
똥은 沙鐵을 솟으로 製鍊하는 도중에 爐밖으로 일
부러 흘러 나오게 한 流出滓이다. 이 試料를 半으
로 切斷하여 한쪽은 研磨하여 微細構造를 光學顯
微鏡으로 觀察하였고, 나머지 반쪽은 가루로 만들
어 一部는 濕式, 原子吸光法, ICP, 發光分光法으
로 組成을 定量하였다. 나머지 가루는 析出相을
判別하기 위하여 X-線 回析分光法의 試料로 썼
다.



(a)



(b)

Photo 1. Outer appearance of sample (a: upper side, b: bottom side)

Table 1. Chemical composition of slag

(wt. %)

T·Fe	FeO	SiO ₂	MgO	MnO	CaO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	V ₂ O ₅	K ₂ O	Na ₂ O	Cr ₂ O ₃	SrO	BaO
40.7	52.34	22.25	1.18	0.76	7.11	5.54	9.32	0.39	1.34	0.38	0.10	0.04	0.02

3. 結果 및 考察

3.1 化學組成

쇠똥의 化學組成은 Table 1과 같다. Table에서 TiO₂가 9.32%, V₂O₅가 0.39% 含有된 것을 보아 沙鐵을 사용한 것이 틀림없다. 鐵礦石을 烧을 때는 TiO₂가 1% 未滿이다. 한편 造澤量 (=SiO₂ + Al₂O₃ + CaO + MnO) 은 36.08%로서 옛 製鐵에서 흔히 볼 수 있는 量이다.

한편 鐵의 脫黃作用에 극히 有益한 CaO는 이곳이 海邊이기 때문에 조개껍질이 加熱되면 CaO로 변하기 때문에 그 含量이 클 것으로 기대하였으나 7.11%로서 內陸의 粘土를 烧을 때와 별다른 差異를 볼 수 없었다.

한편 全鐵量(T. Fe)을 보면 40.7%로 製鍊率로서 收率은 當時 製鐵技術의 平均值로 볼 수 있다.³⁾

3.2 쇠똥의 微細構造

微細構造를 알기 위하여 우선 X-線 回析法으로 쇠똥의 結晶體를 調査하여 보면 ulvöspinel ($2\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$), fayalite ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$), wüstite (FeO), pseudo-brookite ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$), magnetite (Fe_3O_4) 등이 나타나는데 그 가운데서도 ulvöspinel과 fayalite가 多量 차지하고 있었다.

Photo 2는 쇠똥의 表面部의 光學顯微鏡의 사진인데 右上部의 흰 粒子는 鐵粒子이며, 多角形은 ulvöspinel이다. 線上으로 놓여 있는 微粒子는 wüstite이며 바탕은 유리質로 되어 있다. 자세히 들여다 보면 灰色의 막대 모양의 析出物을 볼 수 있는데 이것은 fayalite이다. 쇠똥의 内部를 보면 Photo 3과 같이 wüstite는 보이지 않고 徐冷에 따른 fayalite의 成長을 볼 수 있다. 한편 Photo 4도 内部構造인데 組大한 ulvöspinel을 볼 수 있다. 内部의 다른 部位는 Photo 5와 같이

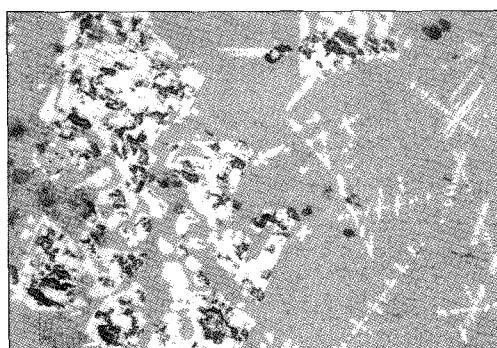


Photo 2. Microstructures of surface area
($\times 200$)

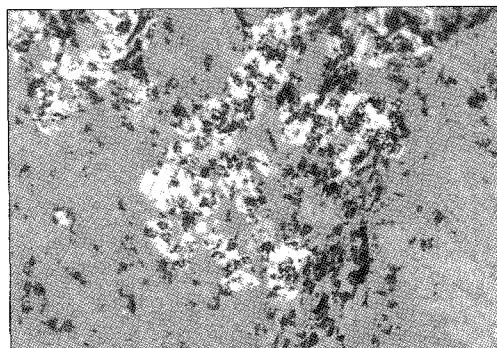


Photo 3. Microstructures of another surface area ($\times 200$)

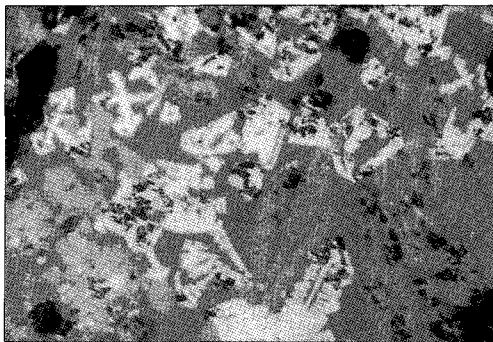


Photo 4. Microstructures of inner part
($\times 200$)

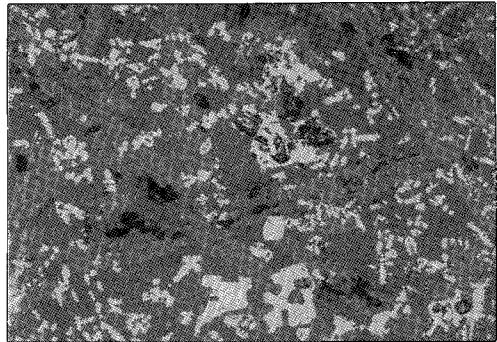


Photo 5. Microstructures of another inner part($\times 200$)

微細한 wüstite가 多量析出되어 있기도 하였다. 이처럼 옛 쇠똥은 内部構造가 不均一한 것이 特徵이기도 하다.

3.3 製鍊溫度

結晶의 微細構造나 X-線回析法의 結果로 보아主析出物은 ulvöspinel임을 알 수 있다.組成表에서는 SiO_2 가 22.5%나 되어 酸化鐵을 除外하고는 그 含量이 가장 많고 그 가운데一部는 fayalite를 形成하는데 쓰이기도 하지만 SiO_2 의 大部分은 바탕의 유리質로 쓰인다. 高溫下에서 鐵은 FeO 로 存在한다고 생각할 수 있기 때문에 沙鐵 속의 TiO_2 는 FeO 와 結合하여 ulvöspinel을 形成하여 쇠똥 속으로 들어가기 때문에 그만큼 鐵의回收가 떨어진다.⁴⁾

이런前提下에서組成表를 보면 $\text{FeO}-\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 4元系로 볼 수 있으나 製鍊溫度의算出이 어려워 $\text{FeO}-\text{SiO}_2-\text{CaO}$ 및 $\text{FeO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 3元系라 생각하고 大略的으로 計算하기로 하였다.

TiO_2 가 FeO 와 結合하여 ulvöspinel을 形成하는데 必要한 FeO 를 빼고 그 나머지 量과 SiO_2 및 CaO 를 重量比로 100%로 하였을 때 그 比는

各各 54.8, 34.3 및 10.9가 되며, 똑같이 Al_2O_3 일 때는 그 比가 각각 56.2, 35.1 및 8.7이 된다. 이를 3元系 狀態圖에 5, 6) 圖示한 것이 Fig. 1과 2이다. 그림에서 製鍊溫度는 1200°C 근방임을 알 수 있다.

4. 結論

入手한 쇠똥의 표면이 매끄러운 것을 보아 流出滓임이 틀림없고 이것은 바로 原料鑛石을 蒂으로 鐵을 製鍊하였음을 뜻한다. 한편 쇠똥의組成을 化學分析한 結果 TiO_2 가 9.3%, V_2O_5 가 0.39% 나오는 것을 보아 沙鐵鑛石을 썼는 것이 틀림없다. 또한 쇠똥의 微細構造에도 magnetite, wüstite, fayalite, ulvöspinel을 볼 수 있는데 이것도 沙鐵鑛 製鍊임을 뒷받침한다.

쇠똥 속의 全鐵量이 40.7%, 造滓量(= $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{CaO}$)이 36.1%인 것은 古代沙鐵 製鍊의 結果와 비슷하며 어떤 다른 特徵을 볼 수는 없었다. 鐵鑛 속의 TiO_2 가 FeO 와 結合하여 ulvöspinel로 되어 쇠똥 속으로 들어갔다고 생각하고 製鍊溫度를 算出한 바 約 1200°C였다.

感謝의 말

序論의沙鐵 쇠똥에 대한事實은麗水鄉土史學者李重根先生의調査에 의한것임을 밝히며, 선생의助言에 대하여 깊은感謝를 드린다.

参考文獻

1. 湖左水營誌(國譯版), 全羅左水營聖域化事業推進委員會(1992)
2. “임진란 승리로 이끈 여수 제철소”, 시사저널, 84 ~85 (1993. 12. 3)
3. 大澤正己：“古墳供獻鐵製からみた製鐵の開始時期”, 考古學, 第8號 36~40 (1980)
4. 桂敬·北山憲三·宗秀彦：“古代製鐵の化學的研究”, 人文論叢, 東京工業大學, No. 6, 249~267 (1980)
5. N.L. Bowen, J.F. Schairer and F. Poanjak : “The system CaO-FeO-SiO₂”, Amer. J. Sc., 264~280 (1955)
6. J.F. Schairer and K. Yagi : “The system FeO-Al₂O₃-SiO₂”, Amer. J. Sc., Bowen Volume, 471~512 (1952)

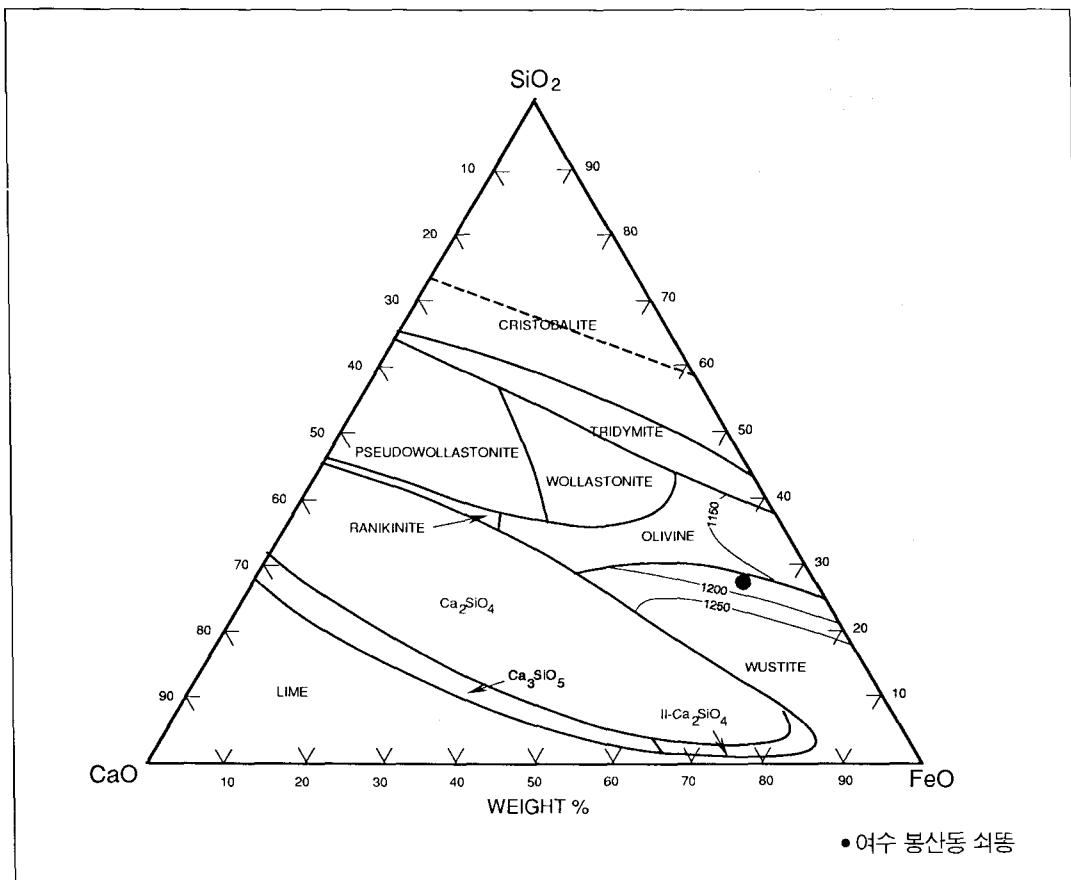


Fig. 1. Phase relation of the System FeO - CaO - SiO₂, showing the melting point of the sample

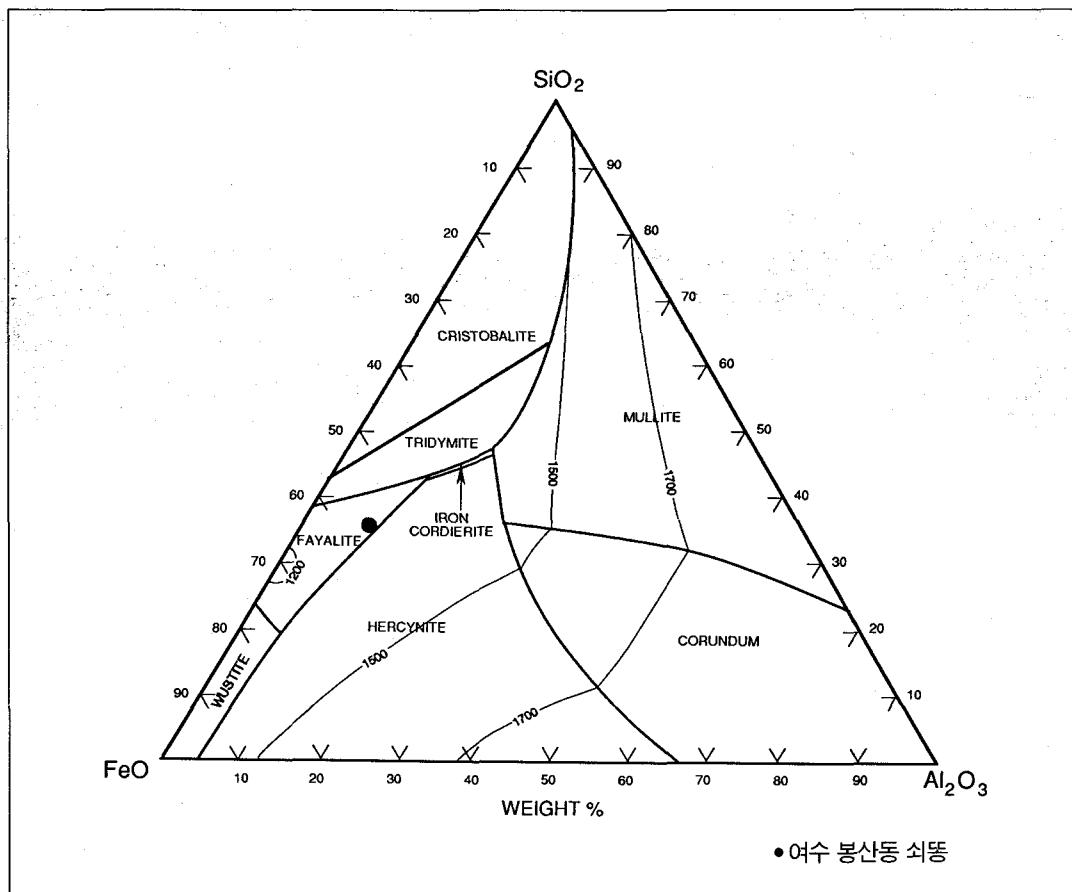


Fig. 2. Phase relation of the System FeO - Al₂O₃ - SiO₂, showing the melting point of the sample