

능산리절터 제3건물지 출토 청동덩어리에 대한 금속학적 분석

노태천

충남대학교 공과대학 기술교육과, 대전직할시 유성구 궁동 220

The metallurgical Analysis of a Bronze-Lumps from the Third Building Site at Neungsan-ri Temple Site

Tae-Cheon Rho

*Department of Technology Education, Chungnam National University,
220 Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea*

초록 부여 능산리절터 제3건물지(공방)의 북측 공방터에서 수습된 청동덩어리 시료 4개에 대한 금속학적 조사를 실시하였다. 시료 단면의 미세조직은 SEM을 이용하여 관찰하였고, 시료의 정성 및 정량분석은 EDS를 이용하였다. 분석 결과는 다음과 같다. 절터 제3건물지 내의 북측공방터에서 수습된 청동덩어리 시료 1과 시료 2는 동제련 과정에서 형성된 동피(matte)를 제련하여 만든 조동(粗銅)로 추정되고, 시료 3은 구리 제련 과정에서 만든 정동(精銅)에 주석만을 첨가하여 합금했을 가능성이 있는 Cu-Sn계 청동덩어리이고, 시료 4는 정동에 주석과 납을 함께 첨가하여 합금했을 가능성이 있는 Cu-Sn-Pb계의 청동덩어리였다. 이 제3건물지(공방)에서는 동광석을 제련하여 동피를 만들거나, 외부에서 반입된 동피를 녹여 조동을 만들고, 이것들을 다시 정련하여 정동을 만든 다음에, 주석과 납을 첨가시켜 조성이 다른 여러 가지 청동제품을 만든 것으로 추정된다.

ABSTRACT The metallurgical investigation of four lumps of bronze from the third building site of the northern workshop site at the Neungsan-ri temple site in Buyeo was performed. The microstructures of a section of sample was observed by SEM and qualitative and quantitative analysis of the sample was performed by EDS. The results are as follows: Sample 1 of the lump of bronze from northern workshop site in the third building site at Neungsan-ri temple site and sample 2 are speculated to be low-quality bronze resulting from refinery of matte which formed on the process of bronze refinery. Sample 3 is speculated as a lump of bronze which is one of Cu-Sn system and the one made by alloy only with pure bronze and tin on the process of bronze refinery. Sample 4 is confirmed as a lump of bronze which is one of Cu-Sn-Pb system from alloy of tin and lead into pure bronze. It is believed that the third building site at Neungsan-ri temple site in Buyeo produced bronze matte by refinery of copper ore or produced low-quality bronze by melting matte imported from outside.

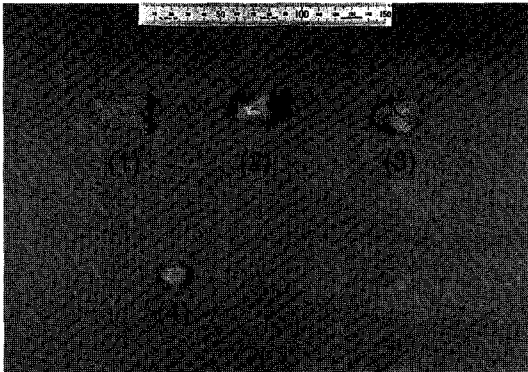


Fig. 1. Bronze-lumps samples from the Baekje Neungsan-ri temple site.

1. 서론

국립부여박물관이 조사를 의뢰한 (2000.10) 청동덩어리 4점에 대한 금속학적 분석을 수행하였다. 이들 시료는 백제금동대향로가 발견된 (1993.10) 부여 능산리절터 제3건물지(공방) 중앙방의 북측 공방터 바닥에서 발견되었다.¹ 이번 조사한 시료들은 7세기 후반에 청동제품을 제작 또는 수리했을 장소로 추정되는 공방터에서 수습되었기 때문에 백제후기 청동제품의 제작과정을 추정할 수 있는 단서를 제공하고 있다.

그동안 고대의 청동제품이나 구리 제련도가니에 대한 금속학적 분석연구는 부분적으로 이루어졌으나, 청동제품의 제작과 관련된 공방터에서 발견된 청동덩어리에 대한 분석적 연구는 잘 이루어지지 않았다.⁴⁻¹⁰

2. 조사 시료와 방법

2.1 조사 시료

조사한 시료(Fig. 1)는 부여 능산리절터 제3건

물지(공방)의 북측공방터에서 수습되었는데, 청동제품의 제작과정에서 생긴 청동덩어리로 추정되며, 정량분석한 결과와 성분원소 SEM-EDS 분석결과를 각각 Table 1과 Fig. 2에 나타냈다.

시료 모두는 불규칙한 형상과 덩어리 형태의 타원형을 취하고 있으며, 표면에는 산화가 이루어져 동 자체의 색을 띠지 않고 있었다. 시료를 절단한 후에도 재료 내부에 기공이 관찰되지 않고, 산소의 산화물과 같은 성분들이 나타나지 않는 점을 고려해 볼 때, 조사한 시료는 동이나 청동 재료의 용융과정에서 형성된 동슬래그 또는 청동슬래그로는 판단되지 않는다. 이렇게 판단되는 이유는 일본 북구주의 동생산유적에서 채취한 동슬래그의 분석시료에서 구리의 성분이 0.006-0.80%에 속하였음이 확인되었기 때문이다.¹¹

시료 1은 나머지 시료와는 달리 직사각형의 형상을 보이고 있으며, 마치 주조를 행한 후에 만들어진 반제품(ingot)과 같은 형태를 이루고 있었다. 시료 4는 4개의 시료 중에서 가장 작으며, 다른 시료들과 달리 표면이 매끈한 형태를 유지하고 있었다. 시료의 크기는 1에서 4까지 각각 최장축길이는 3 cm, 2.5 cm, 2.3 cm, 그리고 1.4 cm 였다.

2.2 조사 방법

시료는 외형이나 표면의 형태를 검사한 후, 절단하여 시료단면의 미세조직과 정성 및 정량분석 등을 행하였다. 시료의 단면조직은 주사전자현미경(Jeol 5410)을 이용하여 관찰하였으며, 주사전자현미경에 부착된 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy)를 이용하여 3회 이상의 분석으로 정성 및 정량분석을 실시하였다. 절단한 각각의 시료는 에폭시수지에 마운팅한 후 그라인더에서 연마지 200번에서 1,200번까지 연마를 한 후 정마를 하였다. 거울면처럼 정마한 시료는 부식액

Table 1. Elemental Compositions for Bronze-lumps from Neungsan-ri temple site

Bronze-lumps	Cu	S	As	Fe	Sn	Al	Pb	Si
bronze-Inmp(1)	93.43	1.88	1.48	1.46	0.89	0.86	-	-
bronze-Inmp(2)	83.94	0.61	11.37	1.64	0.51	-	1.93	-
bronze-Inmp(3)	70.15	-	-	0.19	28.36	0.83	-	0.47
bronze-Inmp(4)	83.83	-	1.01	0.30	10.13	0.34	4.38	-

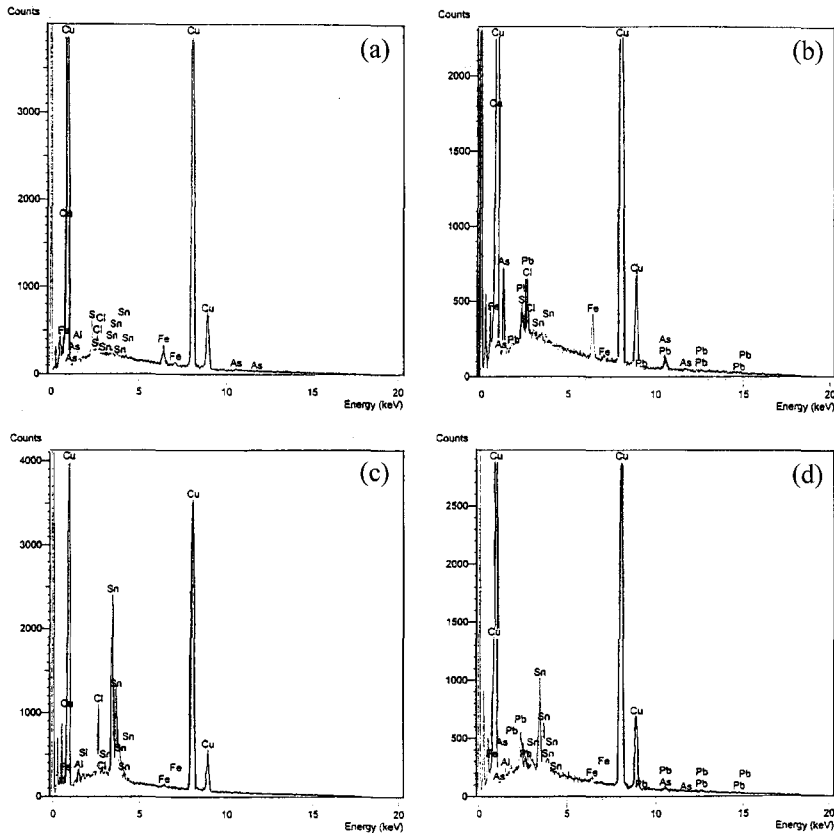


Fig. 2. SEM-EDS analysis of bronze-lumps from: (a) sample 1; (b) sample 2; (c) sample 3; (d) sample 4.

으로 부식시킨 후, 광학현미경과 주사전자현미경을 이용하여 미세조직을 관찰하였다.

3. 조사 결과 및 고찰

3.1 시료 1에 대한 조사

시료 1에서는 Cu(93.43%), S(1.88%), As(1.48%), 그리고 Fe(1.46%)가 주된 성분을 이루고 있다. 이러한 성분원소에서 S, As, Fe 등이 다른 재료에 비하여 많이 검출되는 점과 금속간화합물(CuS, CuFeAl 등)이 검출되어, 불순물이 완전히 제거된 Cu라기 보다는 다른 합금 원소(Pb 또는 Sn)가 첨가되지 않은 '저품질동(粗銅)'으로 판정된다.¹¹ 따라서, 시료 1은 동제련과정에서 형성된 '동피(Cu matte)'로 이해되거나, 동피에 다량으로 함유된 Fe, Si 불순물 함량이 적은 점으로 보아, 동피를 다시 제련하여 얻은 조동으로 사

료된다.¹¹

또한 Fe, As 등의 원소는 Cu에 고용도(固溶度)가 낮은 관계로 합금원소로는 첨가되지 않았을 것으로 추정되어, 황동광의 불순물로 사료된다.¹²

시료 1의 단면조직(Fig. 3)에서는 다른 시료와는 달리 조직의 형상으로만 구분하여 5개의 상(Cu, Pb, Bi, Cu-S, Cu-Fe-Al)으로 구별된다. 먼저 기지(基地) 원소인 Cu와 움푹 파인 곳의 검은 부분(Fig. 3a)에서는 Cu, Fe, 그리고 Al 등으로 분석되어, Cu와 이들(Fe, Al) 원소간의 화합물로 사료된다. 또한 움푹파인 곳의 하얀 부분(Fig. 3a)에서는 Pb가 많은 상이 형성되어 있으며, 타원형의 상(Fig. 3a)은 CuS 화합물임을 알 수 있었다. 또한 하얗고 불규칙한 형상의 상(Fig. 3b)은 비스무트로 확인되었다. 또한, 석출물의 형태나 입자크기를 고려할 때 서냉 응고가 이루어졌음을 알 수 있었다.

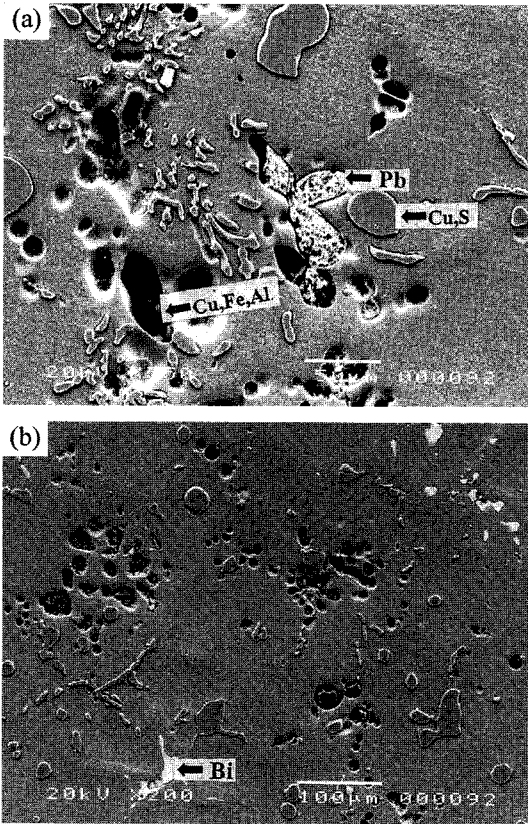


Fig. 3. Microstructure of bronze-lump (1) (X200)

3.2 시료 2에 대한 조사

시료 2는 Cu(83.94%), As(11.37%), Pb(1.93%), Fe(1.64%) 등이 주된 원소를 이루고 있다. 여기서, As와 Fe, 그리고 Pb 등은 제련하기 전의 동광석에 포함된 성분원소로 판단된다.

시료 2의 단면조직은 Fig. 4와 같았다. 단면조직에서 구분되는 상의 형태는 구형 100-120µm의 크기를 갖는 입자(grain)를 형성하고, 입자경계에 수 십 µm 크기의 화합물이 존재하고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 조직은 단면조직 전반에 걸쳐서 균일하게 분포하고 있다. 입계 내에서 본 시료를 구성하고 있는 Cu, Fe, As 등이 검출되는 것으로 보아 Cu 기지의 입자임을 알 수 있다.

그러나 입자경계에서는 Cu, As, Fe, Pb 등의 원소가 검출되었고, 특히 Cu의 함량이 많이 떨어지고 As, Fe와 같은 원소가 높게 나타나고 있음을 알 수 있었다. 입자경계의 움푹파인 곳(Fig.

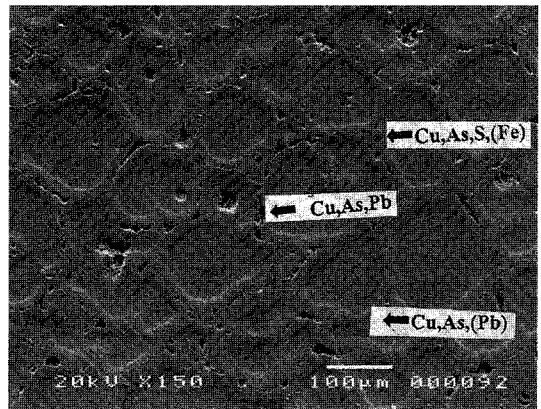


Fig. 4. Microstructure of bronze-lump (2) (X150)

4)은 이들 화합물이 부식과정에서 부식액에 녹아서 형성된 것으로 사료된다.

이러한 입자의 형성은 초기 응고과정에서 Cu가 응고되면서 밀려난 용점이 낮은 원소의 농도가 Cu 입계(grain boundary)에서 높아지면서, 마지막으로 이들 원소들이 응고하여 입자경계 부분에서 As, Pb 등을 포함한 상이 형성된 것으로 사료된다.

3.3 시료 3에 대한 조사

시료 3은 다른 시료들에 비하여 Sn의 함량(28.3%)이 많았고, Fe 성분(1.64%)이 적었으며, As와 Pb 성분은 검출되지 않았다. 이러한 성분 조성으로 보아 시료 3은 정련된 동에 Sn을 함유하여 청동제품을 제조하기 위한 과정에서 형성된 청동덩어리로 사료된다.

시료 3의 단면조직(Fig. 5)에서는 일반적으로 주조시에 나타나는 침상형의 Sn이 형성되어 있다. 또한, 전반적 조직에서 조대한 침상형의 Sn이 많은 상이 있는 곳과 부분적으로 미세한 크기의 Sn이 많은 상이 형성되어 있음으로 보아, 부분적으로 응고 속도가 다름을 알 수 있다.

3.4 시료 4에 대한 조사

시료 4는 시료 중에서 가장 작았다. 시료들의 절단면 색을 비교해 볼 때; 시료 1과 시료 2는 구리색의 붉은빛을 나타냈으나, 시료 3은 이들 보다 약간 연한 붉은빛을 나타냈고, 시료 4는 가

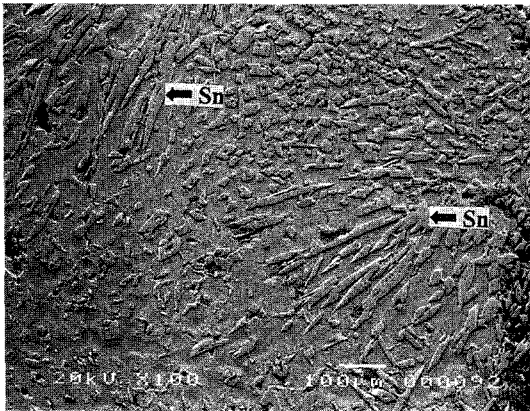


Fig. 5. Microstructure of bronze-lump (3) (X100)

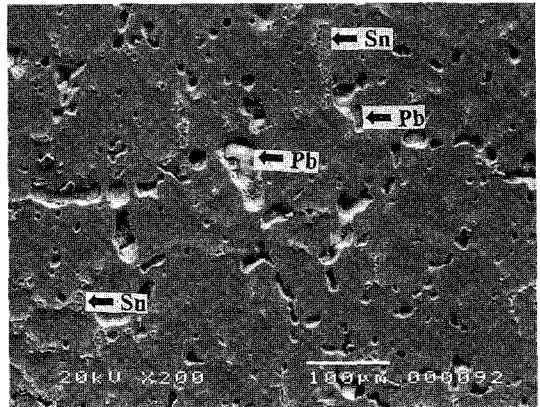


Fig. 6. Microstructure of bronze-lump (4) (X200)

장 연한 붉은빛을 띠고 있었다. 이러한 결과는 일반적으로 주석과 납은 순동의 색을 백색으로 만드는 특성이 있어서, 석청동에서 주석의 함량이 높으면 높을 수록 청동은 은백색의 광택을 나타내는 특징 때문이다.

시료 4는 시료 3과 비교하여 Sn의 함량(10.13%)이 줄었으며, 대신 Pb의 함량(4.38%)이 증가하였다. 이러한 Pb의 첨가로 청동의 용점은 낮아지고, 녹은 합금(용탕)의 유동성은 높아져서 주조성이 좋아진다.

시료 4의 단면조직(Fig. 6)에서 기지조직에는 Cu, Sn 성분이 주를 이루고 있으며, 움푹파인 곳에 있는 작은 알갱이들(Fig. 6)은 EDS 분석결과 Pb로 확인되었다. 그리고 깊이 패인 곳은 이와 같은 Pb들이 부식과정에서 부식액 때문에 녹아 내린 것으로 사료된다. Pb는 용점이 낮아 가장 늦게 응고하므로 입계면을 따라 분포하였다.

3.5 시료 조사를 통한 종합적 고찰

조사된 시료 4개는 백제금동대향로가 발굴된 제3건물지(공방)에서 채취되었으므로 향로의 제작과 연관성이 있을 것으로 사료된다.

먼저 시료 1은, 동을 제련과정에서 동광석에 포함된 유황성분을 제거하는 제1 배소 단계를 거치고, Cu-Fe-S의 화합물인 '동피'를 만드는 제2 용련 단계도 끝낸 후에, 동피 속에 있는 Fe 성분을 슬랙스로 만들어 거의 유화동만의 동피로 만드는 제3 동피정련 단계를 마치고 난 다음에

생성된 '저품질동'으로 판단된다. 이렇게 판단된 이유는 일반적으로 완전히 정련되지 않은 동피에서는 철과 유황이 적게 나타나기 때문이다.^{2,11}

또한 시료 2에서도 S의 함량은 줄었으나, As와 Fe 같은 동광석에서 나타날 수 있는 불순물들이 다량 함유되어 있는 점으로 보아, Cu로의 정련이 완전히 이루어지지 않은 단계의 조동으로 사료된다.

시료 3은 시료 1, 2와 달리 Sn 함량(28.36%)이 증가하고, 다른 불순물들(Fe, Al, Si 등)이 매우 작았다. 이러한 성분조성을 통하여, 시료 3은 시료 1, 2와 같은 조동을 정련시켜 조동에 포함된 불순물 성분(As, Sb, Fe, S 등)을 제거하여 '정동(精銅)'을 만든 후에, 인위적으로 Sn을 첨가하여 청동제품을 만들기 위한 합금단계를 거친 'Cu-Sn계 청동'으로 판단된다.

한편, 시료 4는 Sn 함량(10.13%)이 줄고, 용탕의 유동성을 향상시켜 주조성이 좋고 가공성을 향상시키기 위하여 Pb(4.38%)를 첨가한 전형적인 청동제품을 제조하기 위한 합금단계를 거친 'Cu-Sn-Pb계 청동'으로 판단된다.

이들 4개의 시료를 조사분석한 결과와 고찰을 통하여, 능산리절터 제3건물지(공방) 북측공방터에서 수습된 4개의 청동덩어리는 다음과 같은 금속학적 특징을 가지고 있다고 정리할 수 있다.

첫째, 시료 1과 시료 2는 청동제품을 제조하기 이전 단계의 동원료인 저품질동 덩어리로 추정되며, 시료 3과 시료 4는 시료 1, 2와 같은 조

동을 정련시켜 '정동'을 만들고, 여기에 Sn이나 Pb 등의 합금원소를 함께 녹여 청동으로 만들 때 형성된 청동덩어리로 추정된다. 특히, 시료 3은 Sn이 다량(28.36%)으로 포함된 Cu-Sn계 청동덩어리이고, 시료 4는 Sn(10.13%)과 Pb(4.38%)이 함께 포함된 Cu-Sn-Pb계 청동덩어리로 판단된다. 또한 이들 시료의 단면조직에서 분석된 냉각속도를 고려할 때, 시료 4는 시료 3에 비하여 비교적 냉각속도가 빨랐던 점으로 보아 시료 3 보다는 상대적으로 냉각속도가 빨라야 하는 작은 청동제품의 제조와 관련되었거나, 형성과정에서 시료 3에 비하여 냉각속도가 빨라야 하는 조건을 갖게 되었을 것이다.

둘째, 동일한 공방터에서 서로 다른 성분조성의 청동덩어리가 채취되었음은, 이곳에서 단지 청동 원료 또는 반제품을 가져다가 단지 청동 제품만을 주조하였다기 보다는, 동광석을 제련하여 동피 또는 조동을 만들거나, 조동을 정련시켜 정동을 만든 후에, 합금시킬 원소(Sn과 Pb 등)와 성분조성을 변화시켜가면서 청동 제품을 만드는 합금 설계가 활발히 이루어졌을 것으로 추정된다.

마지막으로, 백제금동대향로와 조사된 4개의 시료가 어떠한 관련을 갖고 있는가를 고찰하기로 한다. 백제금동대향로의 본체는 구리와 주석의 청동합금 조성(Cu80-Sn15)으로서, 그밖의 미량성분으로는 Pb(0.07%), Sb(0.22%), Ag(0.04%), Ni(0.04%), Co(0.02%), Fe(0.07%) 등이 검출되었다. 이러한 성분조성은 시료 3의 조성보다 가장 비슷하였다. 시료 3은 구리와 주석의 청동합금 조성(Cu70-Sn28)으로서, 그밖의 미량성분으로는 Fe(0.19%), Al(0.83%), Si(0.47%) 등이 검출되었다.

따라서, 백제금동대향로 본체의 화학 성분이 이번에 조사한 시료 3과 비슷한 조성을 보이고 있음을 제한적 범위 안에서 확인하였다. 그러나, 이러한 추정은 시료를 채취한 공방터의 주변 환경과 공방터의 구조와 작업 공정, 그리고 공방터에서 만들었을 것으로 추정되는 청동제품에 대한 보다 면밀한 금속학적 분석이 이루어진 후에야 백제금동대향로와 시료들 사이의 관련성을 밝힐 수 있을 것이다.

이상과 같이, 부여 능산리절터의 제3건물지

(공방)에서 채취된 4개의 청동덩어리를 금속학적으로 조사분석한 결과, 이곳(북측공방터)에서는 시료 1이나 시료 2와 비슷한 조성을 갖는 조동을 만들어, 시료 3과 시료 4와 유사한 조성을 가지는 청동제품을 만들었을 것이다. 특히 백제금동대향로, 불상의 광배, 금동꾸미개 등과 같은 청동제품을 제조하기 위한 다양한 합금설계와 청동제조가 이루어졌을 것으로 추정된다.

4. 결론

국립부여박물관이 조사를 의뢰한 부여 능산리절터 제3건물지(공방)의 북측공방터에서 수습된 청동덩어리 시료 4개에 대한 금속학적 조사를 통하여 다음과 같은 몇 가지 사항들이 정리되었다.

첫째, 부여 능산리절터 제3건물지 내의 북측공방터에서 수습된 청동덩어리 시료 1과 시료 2는 동제련 과정에서 형성된 동피를 제련하여 만든 저품질동으로 추정된다.

둘째, 조사분석한 시료 3은 동제련 과정에서 만든 정동에 주석만을 첨가하여 합금했을 가능성이 있는 Cu-Sn계 청동덩어리이고, 시료 4는 정동에 주석과 납을 함께 첨가하여 합금했을 가능성이 있는 Cu-Sn-Pb계의 청동덩어리였음이 확인되었다.

따라서, 부여 능산리절터 제3건물지(공방)에서는 동광석을 제련하여 동피를 만들었거나, 외부에서 반입된 동피를 녹여 조동을 만들고, 이를 다시 정련하여 정동을 만든 다음에, 주석과 납을 첨가시켜 조성을 달리하는 여러 가지 청동제품을 만들었을 것으로 추정된다.

5. 사의

본 연구를 위하여 청동덩어리(4점)를 제공한 국립부여박물관의 김정완 학예실장과 관계자 여러분 그리고 금속학적 분석을 도와준 충남대학교 공과대학 금속공학과 홍순익 교수와 충남대학교 금속응고신소재연구소의 홍순직 박사에게 감사드린다. 또한 이 논문은 1994년도 충남대학교 자체연구비의 지원에 의하여 연구되었다.

6. 참고문헌

1. 국립부여박물관. “백제금동대향로와 창왕명석조사리감”, 2000.
2. 노태천. “한국고대 야금기술사연구”, 학연문화사, 2000.
3. 문화재연구소 보존과학연구실. “부여 능산리 출토 금동용봉봉래산향로의 과학적 분석”, *보존과학회지*, **3**, 1994, 19-22.
4. 정광용, 김영철, 맹신재. “미륵사지 출토 청동유물의 금속학적 연구”, *보존과학회지*, **1**, 1992, 27-39.
5. 최주. “슴베에 흠이 있는 비파형동검 및 비파형동모의 국산에 대하여”, *선사와 고대*, **7**, 1996, 93-102.
6. 최주, 김수철. “통일신라시대 그릇에 대한 금속학적 고찰”, *미술자료*, **32**, 1983, 37-42.
7. 최주, 안재호, 김수철. “경주시 황남동 출토 구리 제련도가니에 대하여”, 국립중앙박물관 개관 5주년 기념 1995년 한국전통과학기술학회 추계 학술대회 발표용 초록, 1995, 1-2.
8. 최주, 김수철, 마부찌히사오(馬淵久夫), 히라오요시 미쓰(平尾良光). “옛 한국 청동기에 대한 소고”, *대한금속학회지*, **24**, 1986, 540-546.
9. 최주, 김수철, 김정배. “한국 세형동검의 미세구조 및 원료산지 추정”, *분석과학*, **5**, 1992, 191-197.
10. Choi, Ju. “Smelting of Copper during the Period of the Unified Silla Dynasty”, The Fourth International Conference on the Beginning of the Use of Metals and Alloys in Shimane(Extended Abstracts), BUMA-IV Organizing Committee & The Japan Institute of Metals, 1998, pp. 81-82.
11. 일반적으로 고대에는 동광석 중에서도 주로 황동광을 제련하였는데, 황동광을 완전히 정련시키지 않은 동피(Cu-Fe-S의 화합물)에서 유황성분을 산화시키면 조동이 된다. 시료 (1)에서는 Fe(1.46wt%), S (1.88wt%) 등이 적게 나타나는 점으로 보아 ‘저품질의 동’으로 판단하였다. 일본의 야금학자 사사기 토시(佐佐木稔)은 일본 키타큐슈(北九州)시의 오자끼(尾崎) 동생산유구에서 채취한 동슬래그를 분석한 글에서 저품질동이나 회수한 동정련슬래그의 화학 조성에서 구리(Cu) 성분이 0.006%-0.80%의 범위에 속함을 밝혔다. 또한, 같은 글에서 구리성분이 12.0%와 60.0%인 동슬래그의 존재를 완전히 부인하지 않고 있다. 따라서, 현재로서는 조동과 동슬래그를 확연히 구분짓는 기준이 확실하지는 않은 듯하다. 사사기토시(佐佐木稔) 1992. “고대의 동제련과 슬래그의 조성”, *고문학담총*, **28**, pp 226-238.
12. 조선총독부지질조사소(편), 1941, 조선광물지, 삼성당, pp 34-35.