

제철 유적 출토 철재(鐵滓)의 재료학적 특성 연구

강윤희* | 조남철^{*1} | 송현정** | 고희순***

*공주대학교 문화재보존과학과, **충청남도역사문화연구원, ***강원문화재연구소

The Study on Material Characteristics of Slags Excavated from Iron Making Site

Yoonhee Kang* | Namchul Cho^{*1} | Hyeonjeong Song** | Hyeongsun Go***

*Department of Cultural Heritage Conservation Science, Kongju National University, Gongju, 314-701, Korea

**Chungnam Institute of History and Culture, Gongju, 314-140, Korea

***Gangwon Research Institute of Cultural Properties, Chuncheon, 200-020, Korea

¹Corresponding Author: nam1611@kongju.ac.kr, +82-41-850-8541

초록 공주 계실리, 청원 연제리, 원주 법천사지 유적에서 출토된 철재의 화학조성 및 미세조직을 X-선형광분석, 금속현미경 및 주사전자현미경-에너지분산형분광기 등을 이용하여 각 유적별 사용된 원료광석과 제철 기법에 대하여 알아보았다. 우선 각 유적별 주성분을 분석한 결과 공주 계실리 유적 출토 철재는 보통 고대에서 발견되는 철재의 전철량인 30~50% 범위에 속하는 39~44%로 나타났다. 조재량은 15~21%로 고대에 나타나는 보통의 양이다. 청원 연제리 유적은 제철로가 확인되었고, 수습된 철재의 전철량은 41~43%이며, 조재량도 18~30%로 일반적인 전철 및 조재량을 보였다. 그러나 원주 법천사지 유적의 경우 주거지내에서 철재만이 수습되었고, 제철 유적은 확인되지 않았다. 또한 주성분 분석결과 전철량은 52~57%, 조재량은 8~14%이다. 이 함유량은 공주 계실리와 청원 연제리보다 전철량이 높고, 조재량이 낮은 것으로서 철재와 철의 분리가 다른 지역에 비해 원활하게 이루어지지 못했음을 보여준다. 또한 미량성분 분석결과 공주 계실리 유적은 Ti과 V, Zr의 함량이 다른 유적들에 비하여 높게 나타나며, 미세조직에서는 magnetite와 ulvospinel이 나타나는 것으로 보아 원재료로서 사철을 사용했음을 확인할 수 있었으며 청원 연제리와 원주 법천사지는 철광석으로 제련된 철재로 확인되었다. 미세 조직 관찰 결과 청원 연제리 출토 철재는 회색장주상의 fayalite가 나타나고, 원주 법천사지는 거상의 wustite가 주상으로 확인되었다. 즉, 청원 연제리 출토 철재는 제련 작업 시 생성된 철재이고, 원주 법천사지는 출토 지점과 분포된 조직 양상을 보아 단야 작업 과정에서 생성된 철재임을 확인할 수 있었다.

중심어: 철재, 전철량, 조재량, 미량성분, 사철, 철광석, 제련, 단야

ABSTRACT The slag excavated from Gyesil-ri in Gongju, Yeonje-ri in Cheongwon and Beopcheonsaji (temple) site in Wonju are analyzed by X-ray Fluorescence Analyzer, metallurgical microscope, SEM-EDS etc., for chemical composition and microstructure to figure out the raw material and the iron manufacturing technique. First of all, as a result of principal component analysis, the total Fe-content of slag from Gyesil-ri is 39 to 44% and the modified rate is 15 to 21%, which is common in ancient iron slag. Yeonje-ri site is found the ancient iron-smelting furnace. The total Fe-content of slag from Yeonje-ri is 41 to 43% and modified rate is 18~30%, which is also the general value in the ancient slag. However only slag is excavated in the residential area at Beopcheonsaji site and there is no iron making relic. In addition, the result of principal component analysis contains that the total Fe-content of Beopcheonsaji site is 52 to 57%, and modified rate is 8 to 14%. It shows that the total Fe-content of Beopcheonsaji site is higher than relic from Gyesil-ri and Yeonje-ri

and the modified rate is lower than other sites. This results mean that recollecting rate of Fe in Beopcheonsaji site is lower than other sites. Also, as a result of minor elements analysis, the slag from Gyesil-ri has the higher level of Ti, V and Zr than other sites and the microstructure are observed as magnetite and ulvospinel, so that the raw material of slag is iron sand. But the slag from Yeonje-ri and Beopcheonsaji site are identified to use iron ore. As a result of microstructure observation, fayalite, gray-columnar crystal, is found in the slag from Yeonje-ri and big wustite as main phase is observed in the slag from Beopcheonsaji site. This study show that the slag from Yeonje-ri is made of smelt ash produced during smelting works and the slag from Beopcheonsaji site is made of forging ash produced during forging work concerning the excavated location and the microstructure.

Key Words: Slag, Total Fe-content, Modified rate, Minor elements, Iron sand, Iron ore, Smelt, Forging

1. 서 론

최근 국내에서는 고고금속의 과학적 분야에 많은 관심을 기울이고 있으며, 이러한 금속학적인 분석을 통해 고대의 제작기법과 기술수준에 관한 연구가 진행되고 있다. 금속 소재 제품은 현대에서도 큰 가치를 지니고 있으며, 나라의 기술 수준을 가늠할 수 있는 척도가 되고 있다. 금속 중에서 철은 고대사회의 형성에 매우 중요한 수단으로 작용하였고, 이는 문명의 시작으로 볼 수 있다.

철은 철광석을 제련하여 얻어지는 물질로서, 철을 제련하는 초기적 방법은 광산에서 캐낸 철광석 위에 장작을 태워서 얻는 단순한 방식이었다¹. 그 후로 점차 발전해 나가면서 목탄을 사용하게 되고, 온도를 높이기 위하여 송풍관을 이용하거나 간단한 노를 사용하게 되었다. 노의 발전 단계에 있어 가장 중요한 점은 얼마나 온도를 높이는냐에 달려 있었다. 그 이유는 제철과정 중에서 노내의 온도는 철의 생성에 매우 밀접한 관계를 맺고 있기 때문이다. 이것으로 보아 철의 역사는 노내의 온도를 어느 정도 올림으로써, 철을 녹이는 방법을 찾아내는 것과 같다고 볼 수 있다. 그리고 고고학적인 측면에서 금속의 기원은 철보다 낮은 가공온도를 갖고 있는 청동을 사용했을 때를 시작으로 보고 있으며 발굴유물을 통하여 결정지어진 철의 기원은 하늘에서 떨어진 운석으로 철을 만들어 사용한 것을 유력하게 보고 있다. 세계에서 가장 오래된 운철유물은 기원전 이집트의 나일 강 지역에서 출토된 것과 중국에서 기원전 14세기 유물에서 청동기의 날 부분에 운철을 붙여서 사용한 흔적이 있다².

고대의 제철기법은 괴련철을 기본으로 하는 유럽식과 주철을 기본으로 하는 중국식으로 구별 할 수 있다. 유럽은 기원전 10세기에 들어서 철이 보급되기 시작하였고, 13세기 전·후 주철이 생산 될 때까지 3000여 년 동안 괴련철은

제철 산업의 중심소재로 사용되었다. 중국의 철기문화는 중동보다 늦게 시작되었으나, 유럽에 비하여 2000여년이나 빠른 기원전 5세기경에 이미 괴련철과 더불어 탄소함량이 높은 주철을 생산하였다. 유럽과 중국은 주철을 생산하는 방법이나 시기적인 차이를 보이고 있다³.

우리나라의 철기시대는 기원전 3세기에서 기원 전·후 300년간을 철기시대로 정의하고 있다. 세계적으로 가장 선진적인 기술, 즉 단조철기와 함께 주조철기를 대량으로 제조하기 시작한 고대 중국에서 직접적인 영향을 받으며 형성되고 발전하여 왔으며, 한편 부분적으로 일본에 전파시킨 교량적 역할을 한 점이 특징이다⁴.

또한 우리나라의 야철기술이 언제 어디서부터 시작되었고, 어떠한 과정을 겪으면서 발달하였는가는 고대사회의 발달과정을 밝히는데 중요하게 작용된다. 그래서 현재까지 철제유물에 대하여 많은 연구를 진행하고 있으나 주로 고고학자에 의한 형식 분류와 형태학적인 연구를 통하여 철제유물의 편년과 쓰임새를 추측하였다. 하지만 이러한 형태학적인 연구만으론 심도 있는 철제 연구를 하기에는 어려움이 있으며, 근본적인 문제에 접근하기 위해서는 금속학자들을 중심으로 하는 제작기술연구도 함께 진행되어야 한다. 그러므로 금속분석을 통하여 철의 생산 및 제작 기술을 함께 연구한다면 지역별, 시대에 따른 폭 넓은 철제 연구를 할 수 있을 것으로 본다. 하지만 철은 쉽게 부식되는 성질을 지니고 있기 때문에 시대가 오래된 유물은 거의 남아있지 않다. 따라서 철기 문화가 언제부터 시작되었는지를 추정하기엔 어려움이 따른다. 하지만 철기 자체에서 알기 어려운 부분을 철 제련 과정 중 생성되는 철재(鐵滓)의 분석을 통하여 가능하다. 철재는 광석을 통하여 철을 제련하거나 철을 가공한 경우 발생한 찌꺼기를 의미한다⁵. 철재에는 그 당시의 작업과정 중 나타나는 흔적이 세세하게 남

기 마련이다. 그리고 제철시 어떠한 원료를 사용했고 철을 환원하기 위해서 어떤 연료를 사용했으며 제철로의 온도는 어느 정도 인지 등을 철재 분석을 통하여 알아 낼 수 있다.

국내에서 철재에 대한 연구는 꾸준히 진행되어 왔다. 지금까지 진행되어온 철재 연구를 살펴보면, 최주는 1989년도 경북 월성 내남면 덕천리 출토 철재에 대하여 조사하였다. 덕천리 철재는 외형적으로 유리인 것으로 판단되었으나 과학적으로 면밀한 조사를 통하여 철재임을 밝혔다⁶. 또한 1994년 여수 봉산동 출토 철재 분석을 통하여 원료광석으로 사철을 사용하였다는 것을 확인하였다. 그리고 주 성분 분석을 이용하여 제련온도를 확인 할 수 있었다⁷. 1998년에는 대구 옥수동의 6세기 쇠부리 가마터에서 발견한 철재 분석을 통해 철광석을 이용하여 제철한 것으로 확인하였고, 주변에 분포하는 광산을 조사하여 철광석의 산지를 추정하였다⁸.

박성택은 2004년 지사동에서 출토된 철재의 금속학적 분석을 통하여 지사동 유적지에서 발견된 다양한 철재들은 철광석을 이용하여 제련한 철과 사철을 이용하여 제련한 철로 구분되는 것을 확인하였다. 그리고 각각 철재들의 시기적인 차이를 규명하였다¹.

최근에는 박장식에 의해서 철재 연구가 이루어진 예가 있다. 포천 반월산성 출토 철재의 제철기술체제와 당대의 제련방법으로 저온환원법을 사용하였음을 규명하였고⁹. 2006년 아산 권곡공 유적에서 출토된 철재의 분석을 통해 저온환원법으로 제련하였으며, 자철광산에서 채굴된 자철광석을 원료로 사용한 것을 확인하였다¹⁰. 2007년에는 충주 쇠꼬지 출토 철재의 미세조직을 분석하여 철광석으로 주철을 생산하는 제련법을 사용하였다는 것을 밝힌바 있다¹¹.

본 연구에서는 최근 제철 관련 철재들이 발굴된 공주 계실리, 청원 연제리, 원주 법천사지 유적에서 출토된 철재들을 대상으로 화학조성 및 미세조직 등을 관찰하여 제철시 사용된 원료의 종류와 각 유적지별 제철 방법의 차이점을 알아보고자 하였다. 이러한 연구는 고대 한반도 야금기술의 발달과정을 파악하고 고대 사회를 이해하는데 도움이 될 것으로 본다.

2. 유적개요

2.1. 공주 계실리 유적

공주 계실리 유적은 충청남도의 중앙부에 위치하며 전체적인 지형은 차령산맥에 의해 북서와 남동으로 구분되는

곳이다. 공주 지역은 금강이 통과하여 선사시대 이래로 고고학적인 유적이 곳곳에 다양하게 분포하고 있고, 이 지역 주변에는 선사시대 유적과 제철유적이 분포하고 있다.

공주 계실리는 조선시대 유적으로서 토기 가마와 건물지, 소성유구, 미상유구, 철재 퇴적층 등이 확인되었다. 철재가 발견된 퇴적층은 조사지역에서 능선 하단부인 남서쪽에 위치하고 있다. 발굴 전 지표조사에서 철재가 다량으로 확인되었으나, 제철관련 시설은 확인되지 않았다. 전체적으로 철재 무지가 발견되었고, 제련유적의 성격을 지니고 있으나 제철로의 형태는 잔존상태가 불량하였다. 그리고 지표 조사에서 발견된 철재 무지에서는 제토 과정 중 다량의 철재와 벽체편이 발견되었다¹².

2.2. 청원 연제리 유적

청원 연제리 유적은 오송생명 과학단지 중앙에서 서쪽으로 약간 치우쳐 있는 야트막한 구릉에 위치한다. 지형은 북서쪽에 위치한 구릉정상에서 동남쪽으로 완만한 경사를 이루며, 부채꼴 모양으로 구릉 하단의 평탄지와 연결된다.

조사된 유구는 백제시대 주거지와 조선시대 토광묘, 백탄요, 철 생산시설 등이다. 조사지역 남동쪽 말단부에서 철 생산 시설이 확인되었고, 북쪽에서 제련로 1기와 남쪽에서 제철 폐기물이 퇴적된 구릉 및 퇴적층이 확인되었다. 그리고 성격 불명의 노 2기가 확인된다. 제철유적 상부에는 다량의 토광묘가 발굴되었으며 소결된 바닥위에는 제련로 축조 당시 제습작업을 위해 깔아놓은 모래가 6cm 두께로 잔존하고 있다. 회색으로 소결된 노 바닥 아래에는 생토 층인 점성이 매우 강한 황갈색 사질점토가 적색으로 간접 소결되었다.

제련로의 지름은 대략 120cm정도이고, 삭평과 후대의 주철에 의한 파괴로 잔존 상태가 매우 불량한 상태이다. 제련로와 퇴적층에서는 다량의 철재와 송풍관 파편이 확인되었으며, 유출재와 노바닥재, 노내재, 노벽재 등이 출토되었다¹³.

2.3. 원주 법천사지 유적

법천사는 지방 중심 사찰로서 고려초기부터 중요성을 갖는 사찰이다. 출토된 유물은 기와류, 자기류, 도기류, 철제류가 확인되었으나 출토량은 소량이다. 조사 중 주거지 내에서 철재가 출토되었으나, 제철 관련 유적은 발견되지 않았다. 제철관련 유구 중에 단야로는 주거내 위치하는 것

(a) Gongju Gyesil-ri



(b) Cheongwon Yeonje-ri



(c) Wonju Beopcheonsaji



Figure 1. Appearance characteristics of slags excavated from each site.

이 특징으로 나타나고 있다. 하지만 철재가 출토된 주거지에는 단야유구의 흔적이 발견되지 않았다. 이는 많은 삭평과 후대의 교란으로 흔적이 남아있지 않은 것으로 보인다. 그러나 출토된 철재로 보아 단야작업이 이루어졌음을 추측할 수 있다¹⁴.

3. 분석시료 및 분석방법

3.1. 분석시료

각각의 유적에서 출토된 철재를 육안 관찰로 구분되어지는 외형에 따라 유적지 별로 5점씩 선정하였다. 공주 계열리는 조선시대 유적으로서 폐기장으로 보이는 곳에서 다량의 철재가 출토되었다. 표면은 매끄럽고, 바닥 면은 대체로 평탄하였으나 윗면에는 점성이 높은 액체가 차례로 흘러든 자국이 나타나는 것이 대부분을 차지하였다. 노 제련 작업을 실시하는 동안 노 내부에 축적 되어진 액상의 철재가 외부로 유출되면서 생긴 것으로 추정할 수 있다¹⁰. 청원 연제리는 백제시대 유적으로 추정되며 출토된 철재의 경우 표면에는 흙 등의 이물질이 함께 섞여 있으며, 원주 범천사지는 고려시대 유적으로서 출토된 철재는 소량이며 제철관련 유적은 확인되지 않았다. Figure 1은 이번 분석에 쓰인

철재의 외형을 보여주고 있으며, 각 유적별 5점씩 선별하여 분석에 이용하였다.

3.2. 분석방법

3.2.1. 주성분 분석

분석을 실시하기 전 철재 표면에 불순물이 많으므로, 글라인더를 이용하여 철재의 원표면이 나올 때까지 갈아낸다. 그리고 표면에 이물질을 닦아낸 후, 이를 미세한 분말 상태로 만들었다. 주성분 분석은 파장분산형 X-선 형광 분석기(WD-XRF: Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry, S4 Explorer, Bruker, Germany)를 이용하였으며, 분석 전 전처리를 통해 시편을 유리질로 제작하였다. 분석된 결과는 준정량 분석결과이다.

3.2.2. 화합물 분석

철재의 화합물 상태를 알아보기 위해서 X-선 회절분석(XRD: X-ray Diffraction, X'Pert PRO MPD, Philips, Netherlands)을 실시하였다. 2theta는 3~70deg, scan speed는 1sec/step, step size는 0.03deg 그리고 전압은 40kv, 전류는 30mA이다. 분석 Target은 Copper를 사용하였다.

3.2.3. 미세조직 관찰

철재에서 시편을 채취하고 에폭시 수지를 사용하여 마운팅하였다. 마운팅 된 시료는 #200에서 #4000까지 연마한 다음 3 μ m과 1 μ m에서 미세연마를 실시하였다. 미세 연마된 시료를 사용하여 금속현미경(Leica DM 2500 M)으로 조직을 관찰하였다. 금속현미경으로 관찰하기 어려운 미세 조직은 전계 방사형 주사전자현미경(FE-SEM: Field Emission Scanning Electron Microscope, JSM-7401F, JEOL, Japan)을 사용하여 관찰하였고, 전압은 15kv, 배율은 1000배로 촬영하였다. 조직 내의 화학성분 및 미소 부위의 화학조성은 에너지 분산형 X선분광기(EDS- Energy Dispersive Spectroscopy, INCA, Oxford)를 이용하여 알아보았다.

3.2.4. 미량 및 희토류원소 분석

각 유적지별 철재의 미량 및 희토류 원소는 한국기초과학지원연구원의 유도결합플라즈마 질량분석기(ICP-AES: Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometer, OPTIMA 4300DV, PerkinElmer, USA/ ICP-MS: Inductively Coupled Plasma-Mass Spectroscopy, X series, Thermochemical, UK)를 이용하여 분석하였으며, 측정 조건은 각각 R.F. Frequency 40.68 MHz, 27.12 MHz, R.F. Power 1300W로 측정하였다.

4. 분석결과

4.1. 철재의 화학조성

공주 계실리, 청원 연제리, 원주 법천사지 유적 출토 철재의 화학조성을 알아보기 위해 XRF 분석을 실시하였으며, 분석결과는 Table 1과 같다.

각 유적의 전철량을 살펴보면 공주 계실리 유적은 36~44%이며, 청원 연제리는 철재 9번을 제외한 모든 철재는 41~45% 범위로 나타난다. 철재 9번은 금속현미경 관찰시 부분적으로 조직이 관찰되며, SiO₂가 다른 철재보다 많이 나타나는 것을 보아 유리질화 된 철재인 것으로 보인다. 원주 법천사지 유적 출토 철재의 전철량은 46~61%로 다른 유적에 비해 높은 수치를 나타낸다. 이는 철 제련 시 철재에 남아 있는 철 성분의 함량으로써 전철량이 높을수록 제련 시 생성된 철의 회수율은 낮아지게 된다. 그러므로 공주 계실리, 청원 연제리, 원주 법천사지 유적 출토 철재 중 원주 법천사지에서 출토된 철재의 전철량이 제일 높으므로

다른 지역에 비해 회수율이 낮았음을 알 수 있다.

철재의 조제제(SiO₂+Al₂O₃+CaO+MgO)를 조사한 결과 공주 계실리 33~44%, 청원 연제리는 9번 시료를 제외한 나머지 철재의 조제량은 32~39%이다. 그리고 원주 법천사지는 11~30%로 확인된다. 조제제는 철재의 유동성을 좋게 하고, 철재와 금속철의 분리를 원활하게 하기위해 필요한 성분들을 말하며⁷, 대체로 옛 제철에서 흔히 볼 수 있는 조제량의 범위는 17~40%이다. 공주 계실리와 청원 연제리 유적에서 출토된 철재들은 고대 제철에서 보이는 조제량과 큰 차이가 없으나, 원주 법천사지 유적에서 출토된 철재는 일반적인 조제량에 비해 양이 작음을 볼 수 있다. 이는 철재와 철의 분리가 다른 유적에 비하여 원활하지 않음을 의미한다. 그리고 제련 과정 중 석회질 물질을 첨가하여 가열하면 CaO로 변화하며, 용점을 낮게하고 점성을 적게하여 탈황, 탈인 작용에 효과적이다⁵. 각각 유적의 CaO를 확인해 보면 공주 계실리 1~2%, 청원 연제리 2~6%, 원주 법천사지 출토 철재는 1~4%로 대부분 함량이 낮게 나타난다. 이는 석회질 물질로 인해 CaO가 검출된 것이 아니고, 노의 제작당시 사용하였던 점토에 의해서 유입된 것으로 추정할 수 있다.

제철 과정에서 사철을 원료로 제련된 철재는 Ti, V, Zr의 함량이 높게 나타나고, 이를 근거로 제철 원료를 파악할 수 있다¹. 공주 계실리 유적 출토 철재의 TiO₂, V₂O₃가 각각 평균 0.8%, 0.2%로 나타나고 있다. 이를 보아 제련 원료로서 사철을 사용하지 않는 것으로 보여지나, ZrO₂의 함량이 평균 1.08%로 다른 지역 철재에 비하여 높게 나타나고 있어 사철 원료로 제련 했을 것으로 추정된다. 그러나 이에 대한 결과는 미세조직 및 미량성분 분석결과를 토대로 종합적으로 검토하여야 정확한 원료 물질을 판단할 수 있을 것으로 본다. 그리고 청원 연제리 출토 철재에서는 Ti와 Zr이 검출되어지나 극히 소량이고, 원주 법천사지 유적 출토 철재의 경우도 Ti만이 미량으로 검출되는 것으로 보아 두 지역의 제철 원료는 철광석을 사용하였을 것으로 보인다.

마지막으로 공주 계실리, 청원 연제리, 원주 법천사지 유적 출토 철재의 염기도를 확인해 본 결과 모두 산성조업을 한 것으로 보인다. 염기도 ($\frac{CaO+MgO}{SiO_2+Al_2O_3}$)는 철을 제련할 때 사용한 내화재의 특성을 파악하는 지수로서 염기도가 1보다 크면 염기성 조업, 1보다 작으면 산성조업을 하였음을 의미한다. 공주 계실리의 경우 0.04~0.08%, 청원 연제리는 철재 4번을 제외한 나머지는 0.7~0.23%이다. 그리

Table 1. The major composition of slags excavated from each site.

No.	Sample No.	Excavation site	Major Composition(wt%)														
			T·Fe	FeO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	MgO	K ₂ O	CaO	TiO ₂	V ₂ O ₅	ZrO ₂	SrO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	Cr ₂ O ₃
1	Slag1	Gongju Gyesil-ri	38.7649	86.31	30.65	4.54	0.17	0.73	1.47	2.41	0.69	0.29	0.91	-	-	-	0.05
2	Slag2	"	43.8756	43.26	70.51	14.01	0.11	0.52	1.26	1.66	0.80	0.23	0.87	-	-	-	-
3	Slag3	"	36.1846	54.34	40.72	25.01	0.16	0.74	1.67	2.18	0.77	0.27	0.82	-	-	-	-
4	Slag4	"	38.0248	91.31	40.69	4.94	0.16	0.61	1.53	1.24	1.52	0.20	2.03	-	-	-	-
5	Slag5	"	44.1456	78.26	80.47	14.71	0.14	0.60	1.42	1.67	0.59	0.23	0.77	-	-	-	-
6	Slag6	Cheongwon Yeonje-ri	42.6354	84.30	30.37	2.72	0.09	0.58	1.65	2.68	-	-	-	-	-	-	-
7	Slag7	"	41.9353	94.29	90.28	8.88	0.22	0.73	1.20	4.95	-	-	-	0.16	-	-	-
8	Slag8	"	41.0752	83.29	40.25	6.56	0.23	1.15	1.24	6.41	-	-	-	0.05	0.22	-	-
9	Slag9	"	19.1924	68.55	70.76	1.61	0.33	0.61	2.80	4.22	0.24	-	-	0.05	0.18	0.87	-
10	Slag10	"	45.8658	99.24	50.26	5.65	0.17	0.67	0.98	4.47	0.16	-	0.05	0.03	0.16	0.45	-
11	Slag11	Wonju Beopcheonsaji	60.0877	72.29	6.71	1.50	0.07	0.75	0.68	4.05	-	-	-	0.05	0.13	-	-
12	Slag12	"	58.6875	49.10	70.23	30.03	0.28	0.68	1.86	0.06	-	-	-	0.02	0.07	-	-
13	Slag13	"	55.4371	31.13	80.25	3.37	0.40	0.82	2.01	0.09	-	-	-	0.02	0.05	0.43	-
14	Slag14	"	46.4259	71.22	10.47	9.07	0.71	2.00	2.86	0.18	-	-	-	0.04	0.12	0.57	-
15	Slag15	"	61.2078	73.87	8.15	0.34	0.33	0.27	1.05	0.06	-	-	-	-	-	-	-

고 원주 범천사지 유적 출토 철재는 0.13~0.58%로 나타난다.

4.2. 공주 계실리 철재의 화합물과 미세조직

4.2.1. 화합물

공주 계실리 출토 철재의 화합물 상태를 알아보고자 XRD 분석을 실시하였다. 철재 1~5번의 XRD 분석 결과 Fayalite가 주상으로 나타나고 있으며, 이는 금속 현미경 관찰에도 확인된 결과이다(Figure 2). 하지만 금속현미경에서 확인된 미세한 백색 다각형 조직인 Magnetite, Ulvospinel 등의 화합물은 확인 되지 않았다. 제련재일 경우 Fayalite가 주상으로 나타나는 경우가 많다. Fayalite는 철광석과 사철 제련 시 노벽에 발린 진흙의 주성분인 SiO₂와 반응하여 FeO를 60~80%를 함유하고 있는 결정이다.

4.2.2. 미세조직

Figure 3은 공주 계실리에서 출토된 철재 중 철재4의 금속현미경 및 주사전자현미경의 미세조직 사진이다. 금속현미경 관찰결과 주로 회색의 나무막대 모양의 조직이 넓게 분포하고 있는 것을 볼 수 있다(Figure 3(a)). 이를 더 자세하게 관찰하기 위해 SEM-EDS 분석을 실시하였다. SEM-EDS 분석결과 ①,②는 회색 장주상의 Fayalite이고, ⑤도 Fayalite 이다. ③,④조직은 Ti의 함량이 11.94%, 10.54%을

나타내며 백색 화상의 다각형이므로 Ulvospinel인 것으로 보인다. ⑥부분은 유리질 바탕이다(Figure 3(b), Table 2).

사철 제련 시에 Ti이 많은 경우는 반드시 백색 화상 다각형의 Ulvospinel이 나타난다. 반대로 Ti의 함량이 적은 경우에는 Magnetite가 나타나며 냉각이 느린 경우에는 거상으로 존재한다. 그러므로 이 철재는 사철을 제련 재료로서 사용하여 생성된 것으로 추정 할 수 있다.

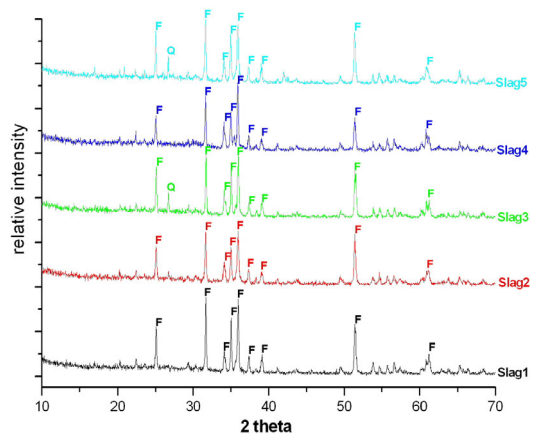
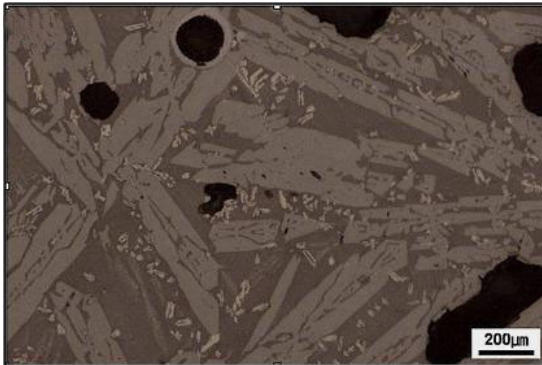


Figure 2. The XRD results of slags from Gongju Gyesil-ri (F: fayalite, W: wustite, Q: quartz).

(a) Gongju Gyesil-ri



(b) SEM Image

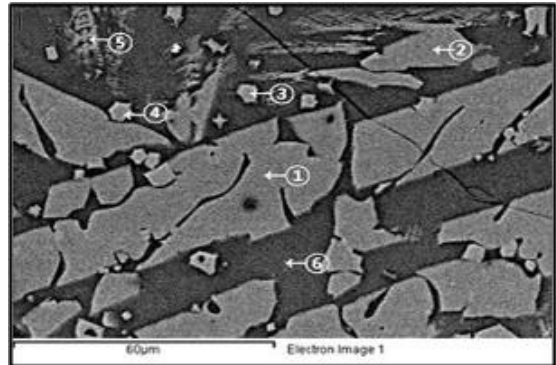


Figure 3. The microstructure of slag-4 from Gongju Gyesil-ri.

Table 2. The EDS results of slag-4 from Gongju Gyesil-ri.

Analysis Position	Element(wt%)											
	C	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	V	Fe	Zr
1	6.4	35.7	-	0.7	0.5	12.7	0.7	0.3	-	-	41.4	1.7
2	2.1	33.3	-	0.6	-	13.3	-	-	0.2	-	48.8	1.6
3	2.3	29.1	-	-	5.2	0.8	-	-	11.9	3.0	45.6	2.1
4	2.3	29.0	-	-	5.8	1.4	-	-	10.5	4.2	43.3	2.4
5	5.8	35.8	-	-	1.9	13.7	1.1	0.4	0.3	-	38.6	2.5
6	5.7	41.5	0.5	-	7.5	18.1	2.6	2.1	1.0	-	16.2	4.9

4.3. 청원 연제리 철재의 화합물과 미세조직

4.3.1. 화합물

청원 연제리 출토 철재의 XRD 분석 결과는 Figure 4와 같다. Fayalite가 주상으로 나타나며 금속현미경 관찰에서는 Wustite가 미세하게 분포하고 있으나 XRD분석 결과에서는 미량이므로 관찰되지 않은 것으로 보인다. 그리고 철재 9번의 경우 Fayalite가 적은 양으로 검출되며, 대부분 Quartz가 관찰된다. 철재 9번의 경우 금속현미경 관찰에서 조직의 분포가 부분적으로만 나타나고, 대부분의 조직이 관찰되지 않는다.

4.3.2. 미세조직

Figure 5는 청원 연제리에서 출토된 철재 6의 금속현미경 및 주사전자현미경의 미세조직 사진이다. 금속 현미경 관찰 결과 나무 막대 모양의 회색 장수상이 전체적으로 관찰되고, 중간에 작은 수지상 조직이 관찰된다(Figure 5a). 주요 부위는 SEM-EDS를 이용하여 관찰하였다. ①은 fayalite가 나타나고, ③, ④는 금속 냉각으로 인해 자라지 못한

wustite가 관찰된다. ②는 유리질 바탕이다. XRD 분석 결과도 금속 현미경 관찰에서 볼 수 있듯이 fayalite가 주상을 이루고 있다(Figure 5b, Table 3).

Figure 6은 철재 9의 금속현미경 및 주사전자현미경 사진이다. 금속 현미경과 SEM 관찰시 전체적으로 조직을 확

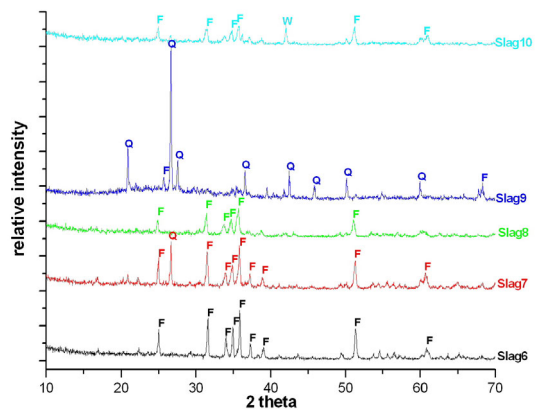
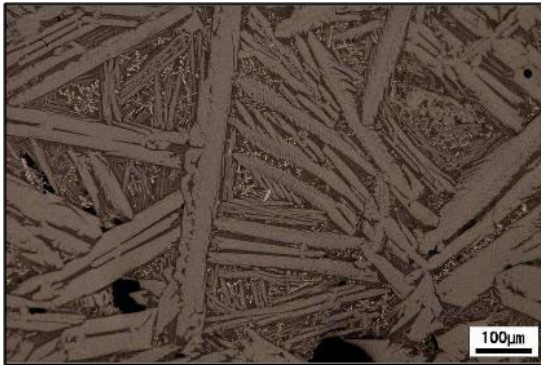


Figure 4. The XRD results of slags from Cheongwon Yeonje-ri (F: fayalite, W: wustite, Q: quartz).

(a) Optical Micrograph



(b) SEM Image

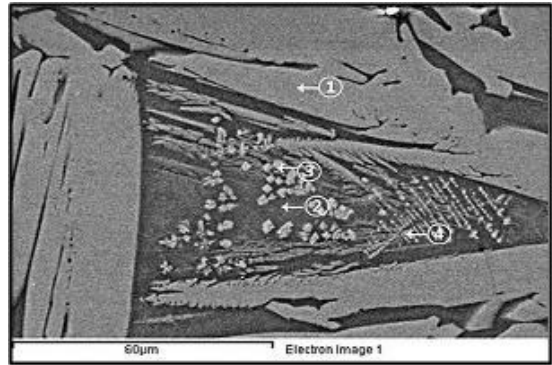
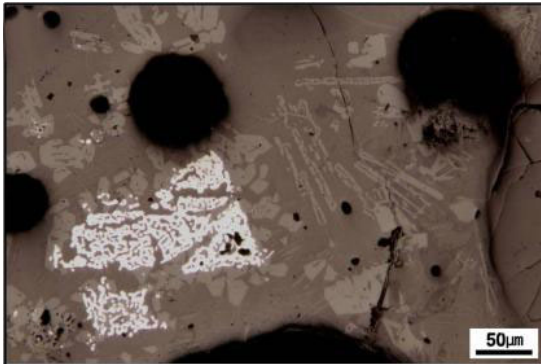


Figure 5. The microstructure of slag-6 from Cheongwon Yeonje-ri.

Table 3. The EDS results of slag-6 from Cheongwon Yeonje-ri.

Analysis Position	Element(wt%)										
	C	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe	Zr
1	1.7	29.8	-	0.7	-	14.2	-	0.5	-	53.1	-
2	4.5	37.6	1.0	-	6.3	18.4	5.5	4.4	0.3	19.2	2.7
3	-	29.0	0.4	-	3.0	5.9	0.9	1.5	0.8	59.2	-
4	-	31.7	-	-	3.1	8.1	1.9	1.7	0.6	49.8	2.8

(a) Optical Micrograph



(b) SEM Image

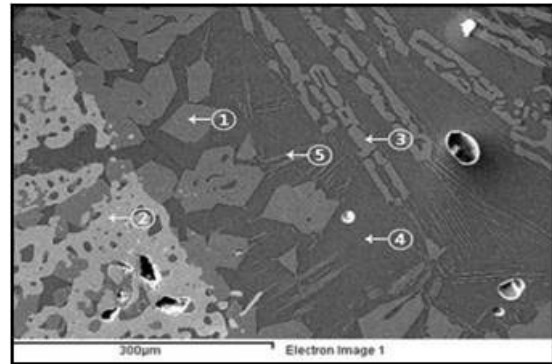


Figure 6. The microstructure of slag-9 from Cheongwon Yeonje-ri.

인하기 어렵고 부분적으로 fayalite들이 분포하며 XRD 분석 결과에서는 Fayalite가 일부분 검출되어진다. 특히 철재 내부에는 환원되어 남아 있는 철입자도 관찰된다. 또한 조직내에 중요 부위를 EDS로 성분분석하여 어떠한 조직들로 이루어져 있는지 확인하였다. 분석결과 ①,③은 Fayalite이고, ②는 환원되어 철재에 남아 있는 철입자들이다. ④는 유리질 바탕이며, ⑤는 다른 분석 위치보다 C의 함량이 높게 나타나는 것으로 보아 Cementite로 추정된다(Figure

6(b), Table 4).

4.4. 원주 법천사지 철재의 화합물과 미세조직

4.4.1. 화합물

원주 법천사지에서 출토된 철재의 XRD 분석결과는 Figure 7과 같으며, 전체적으로 Fayalite와 Wustite가 주상으로 나타난다. 금속현미경 관찰에서도 전체적으로 견상

Table 4. The EDS results of slag-9 from Cheongwon Yeonje-ri.

Analysis Position	Element(wt%)									
	C	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Fe	Zr
1	1.9	31.8	-	1.7	-	14.3	-	0.7	49.7	-
2	1.3	-	-	-	-	-	-	-	96.9	1.9
3	1.6	31.5	-	1.3	-	13.5	-	0.6	49.0	2.2
4	10.0	39.6	0.7	-	3.2	20.2	1.4	6.2	17.1	1.7
5	34.4	-	0.6	0.8	1.7	19.6	1.2	1.1	40.5	-

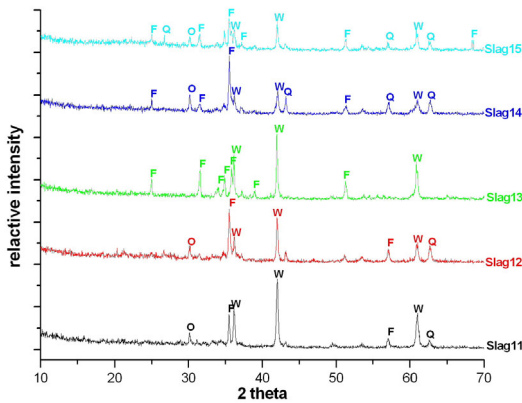


Figure 7. The XRD results of slags from Wonju Beopcheonsaji (F: fayalite, W: wustite, Q: quartz, O: olivine).

(繖狀)의 Wustite가 확인되며, Fayalite는 Wustite 아래에 길게 분포되어져 있다. 특히 철재 11, 12, 13은 Wustite가 높게 나타나고 있다. 이는 현미경 관찰시 확인 된 것처럼 Wustite 조직이 거상으로 넓게 분포하기 때문이다. Wustite가 거상으로 나타날 경우 제련된 철을 단련하였을 경우 나타나는 단련제일 경우가 많다. 그리고 원주 법천사지 유적 출토 철

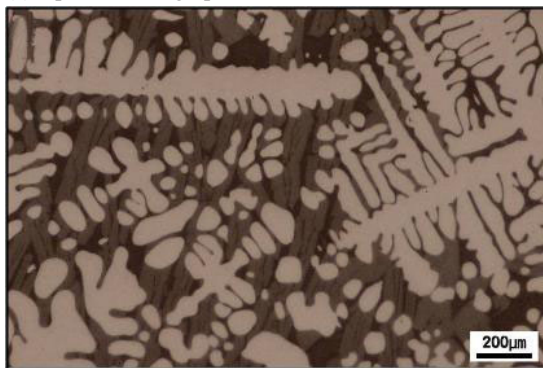
재의 경우 적은 양의 Olivine이 검출되는 것이 특징이다.

4.4.2. 미세조직

Figure 8은 원주 법천사지에서 출토된 철재 13의 금속현미경 및 주사전자현미경 촬영 결과이다. 금속현미경 관찰 결과 전체적으로 백색의 건상이 넓게 관찰된다(Figure 8(a)). SEM-EDS를 이용하여 미세조직과 성분을 분석하였다. ①은 건상 조직으로 Fe의 성분이 70%를 넘는 Wustite이며, ②은 회색장주상의 Fayalite가 관찰된다. 또한 ③, ④ 조직은 유리질 바탕으로 관찰된다(Figure 8(b), Table 5). 그리고 금속 현미경 관찰 시에도 확인 할 수 있듯이 Wustite가 거상으로 높게 나타나고 있다.

또한 원주 법천사지에서 출토된 철재의 바탕 기지 부분의 Ca의 함량이 높음을 관찰할 수 있었다. 철 제련 과정 중에 석회질 물질을 첨가하여 가열하게 되면 CaO로 변하여 융점이 낮아지고, 점성을 적게 해서 탈황, 탈인 작용에 아주 효과적이다⁵. 철재 13의 경우 Ca의 함량이 6.4%, 7.5%로 다소 높으나 일부 철재(철재11)의 경우는 Ca의 함량이 최대 20.8wt%가 검출되는 것으로 보아 이는 제련 시 노의 점토에 의해서 유입된 것이 아닌 석회질 물질을 첨가한 것

(a) Optical Micrograph



(b) SEM Image

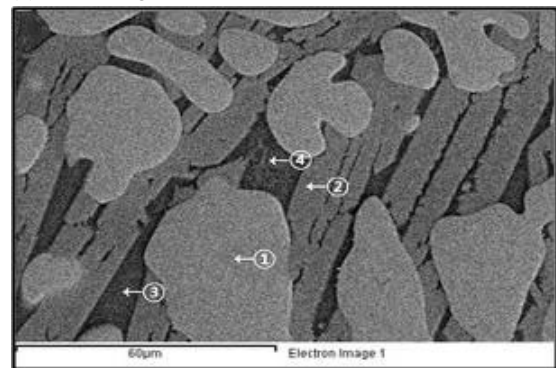


Figure 8. The microstructure of slag-13 from Wonju Beopcheonsaji.

Table 5. The EDS results of slag-13 from Wonju Beopcheonsaji.

Analysis Position	Element(wt%)											
	C	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Mn	Fe	Zr	
1	2.5	23.6	-	-	-	-	-	-	-	73.9	-	
2	2.8	32.0	-	0.7	-	14.1	-	1.4	0.4	48.8	-	
3	7.5	28.6	1.5	-	7.2	16.6	4.8	6.4	-	15.1	2.2	
4	6.2	38.0	1.0	-	5.9	16.1	4.2	7.5	-	19.0	2.3	

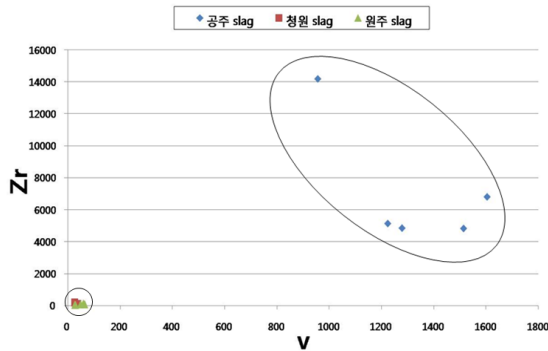


Figure 9. Bivariate plot of V-Zr(ppm).

으로 추정된다. 또한 이 철재는 Wustite가 거상으로 존재하는 것으로 보아 단야작업 중에 발생한 철재로 추정된다.

4.5. 미량성분에 의한 원료의 분류

철광석은 광물에 포함된 암석의 일종이다. 광물은 자연에서 산출되는 무기물의 고체로써 일정한 화학조성을 가지며, 이에 따라 규칙적인 원자 배열을 하고 있는 물질이다. 그리고 광물에 포함되는 암석은 1종 이상 광물이나 유기물이 섞인 집합체이고, 화학조성과 구성 원자 배열이 불규칙하게 나타나므로 각각 다른 종류의 암석이 생성된다. 이렇게 생성된 암석은 자연적으로 외부적 요소에 따라 화학조성이 변화하게 된다. 하지만 이런 화학조성의 변화에도 암석이 함유하는 미량원소는 변화하지 않고, 미량원소 중 특히 희토류원소의 화학조성은 거의 변화하지 않는다. 희토류 원소는 지화학적으로 매우 중요한 원소로 나타나고, 원소 내 결합력을 가지고 있어 잘 분리되지 않는다. 그리고 다른 암석과 비 친화성을 가지고 있으며, 퇴적작용 중 쉽게 분화하지 않는다¹⁴. 이러한 이유로 희토류 원소는 암석 자체가 처음부터 가지고 있는 상태를 알아 볼 수 있는 단서가 된다. 그렇기 때문에 희토류원소를 이용하여 각각의 동일한 양상을 띠고 있는 광석의 산지를 추정해 볼 수 있다. 그

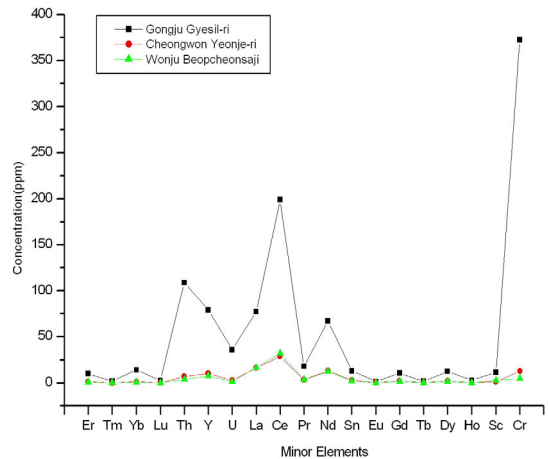


Figure 10. The distribution map of minor elements.

러나 철재의 경우 성분 내에 노벽 및 연소 원료 등이 함께 포함되어 있으므로 산지별로 구분하기는 어렵다. 그러므로 철재의 경우는 희토류 원소뿐만 아니라 미량 성분을 통하여 사용한 원료 광물의 종류를 확인하는데 주로 이용하게 된다.

공주 계실리, 청원 연제리, 원주 법천사지 유적지에서 출토된 철재의 미량원소를 이용하여 제련시 사용한 원료광물의 상관관계를 알아보았다.

미량 원소 중에 Ti, V, Zr은 사철광석을 사용하여 제련할 때 나타나는 중요 원소들이다⁸. Figure 9는 공주 계실리, 청원 연제리, 원주 법천사지에서 출토된 철재를 V, Zr를 이용하여 각 유적지별 상관관계를 나타낸 결과이다. 그림에서도 볼 수 있듯이 공주 계실리 유적의 철재는 V, Zr의 함량이 높은 것을 볼 수 있고, 청원 연제리와 원주 법천사지 유적 출토 철재에는 아주 적은 양이 함유되어 있는 것을 확인할 수 있다. 그러므로 이 결과를 통하여 공주 계실리 출토 철재는 사철을 원료로 제련 시 생성된 철재로 판단 할 수 있다. 그리고 청원 연제리와 원주 법천사지 유적 출토 철재는 철광석을 이용하여 제련한 철재로 확인된다.

그 외 철광석과 사철을 분류할 때 유효한 원소인 Ti, V, Zr 이외에도 다양한 미량원소들이 철광석과 사철을 분류하는데 이용할 수 있다. Figure 10은 이번 분석에 이용한 공주 계실리, 청원 연제리, 원주 법천사에서 출토된 철재 5점에 대한 미량성분의 평균값 중 서로 지역간의 차이가 큰 원소들을 나타낸 결과이다. 즉, Ti, V, Zr 이외에도 이러한 미량원소들을 이용하면 좀 더 정확하게 광석의 종류를 확인할 수 있을 것으로 본다.

5. 고찰 및 결론

공주 계실리, 청원 연제리, 원주 법천사지 유적에서 출토된 철재의 화학조성 및 미세조직 등을 관찰하여 각 유적별 사용된 원료광석과 제철 방법에 대하여 알아보았다.

공주 계실리 유적에서는 철재 무지가 발굴되었으나, 제철관련 유적은 확인되지 않은 곳이다. 이 유적에서 발굴된 철재의 화학성분을 분석한 결과 보통 고대에서 발견되는 철재의 전철량인 30~50% 범위에 속하는 39~44%로 나타났다. 그리고 조재량 또한 15~21%로 고대에 나타나는 보통의 양이다. 청원 연제리 유적은 제철로가 확인되었고, 수습된 철재의 전철량 또한 41~43%이며, 조재량도 18~30%로 일반적인 전철 및 조재량을 나타내었다. 원주 법천사지 유적에서는 주거지내 철재만이 수습되었고, 제철 유적은 확인되지 않았다. 철재를 분석한 결과 전철량은 52~57%, 조재량은 8~14%이다. 즉, 공주 계실리와 청원 연제리보다 원주 법천사지에서 출토된 철재의 경우 전철량이 높고, 조재량은 낮았다. 즉, 철재와 철의 분리가 다른 지역에 비해 원활하게 이루어지지 못했음을 알 수 있다. 그리고 전철량에서도 확인할 수 있듯이 원주 법천사지 철재들은 철 회수율도 다른 지역보다 낮았을 것으로 보인다.

또한 공주 계실리, 청원 연제리, 원주 법천사지 유적 출토 철재의 경우 CaO의 함량이 낮게 검출되었다. 제철시 원활한 제련작업을 위해 인위적으로 석회질 물질 등을 첨가하지 않은 것으로 보이나, 원주 법천사지 유적의 경우 EDS 분석 결과 Ca 함량이 다른 유적들에 비하여 높게 검출되어 소량의 석회질 물질을 첨가한 것으로 보인다. 그러나 공주 계실리, 청원 연제리 출토 철재에서는 Ca의 함량이 낮은 것으로 보아 두 지역에는 인위적 첨가가 아닌 제련조업 당시 사용했던 점토에서 일부 포함되었을 것으로 추정된다.

마지막으로 미량성분 분석결과 공주 계실리 유적은 Ti 과 V, Zr의 함량이 다른 유적들에 비하여 높게 나타나며, 미

세조직에서는 Magnetite와 Ulvospinel이 관찰되는 것으로 보아 원재료로서 사철을 사용했음을 확인할 수 있었다. 그러나 청원 연제리와 원주 법천사지는 철광석으로 제련된 철재로 확인되었고, 미세 조직 관찰 결과 청원 연제리 출토 철재는 회색장주상의 Fayalite가 나타나고, 원주 법천사지 유적 출토 철재는 거상의 Wustite가 확인되었다. 즉, 청원 연제리 출토 철재는 제련 작업 시 생성된 철재이고, 원주 법천사지 출토 철재는 출토 지점과 분포된 조직 양상을 보아 단야 작업 과정에서 생성된 철재로 확인되었다. 즉, 공주 계실리 유적 출토 철재는 사철을 이용하여 제련작업 시 생성된 제련재로 확인되고, 청원 연제리 유적 출토 철재는 철광석을 이용하여 제련한 제련재인 것을 알 수 있다. 그리고 원주 법천사지 유적 출토 철재는 원료로 철광석을 사용하였고, 출토 양상과 조직의 형태로 단야 작업 시 나타나는 단야재로 확인된다.

참고문헌

1. 朴成澤, "釜山 智士洞慶南 勿禁遺蹟 出土 製鐵슬래그의 金屬學的 調査研究". 동아대학교 박사학위논문 (2004).
2. 신경환, "기획시리즈① 고대한국의 철기문화-철기문화의 기원". *철강보*, **21**, (1995).
3. 盧泰天, 2000, "韓國古代 冶金技術史 研究". 學研文化社, (2000).
4. 이남규, "기획시리즈② 고대한국의 철기문화-한반도 철기 문화의 개시와 유래". *철강보*, **21**, (1995).
5. 尹東錫, "韓國의 古代鐵滓에 대하여". 學術院論文集, **25**, 大韓民國學術院, (1986).
6. 崔炆, "慶北 月城郡 內南面 德川里 出土의 鐵슬래그에 對한 研究-유리나 슬래그냐에 對한 論議中心으로". *文化財*, **22**, (1989).
7. 崔炆, "麗水 鳳山洞 出土의 沙鐵 쇳뎀에 대하여". *보존과학 회지*, **3**, (1994).
8. 崔炆, "大邱市 旭水洞 出土 6世紀 쇳뎀이 및 쇳뎀에 대한 研究". *한국전통과학기술학회지*, **4·5**, 1, (1998).
9. 朴長植, "포천 반월산성 출토 슬래그로부터 추정되는 한국 고대의 제련기술". *산업기술*, **14**, (2004).
10. 박장식, "아산 권곡동유적 출토 제련관련 유물의 특성과 관련 작업의 성격분석". 아산 권곡동 서해 그랑블아파트, 중앙문화재연구원, (2006).
11. 박장식, "충주 쇳꼬지 출토 슬래그의 미세조직과 그에 관한

- 된 공정에 관한 연구". 충주 용두-금가간 우회도로건설구
간 유적, 중앙문화재연구원, (2007)
12. 충청남도역사문화연구원, "공주 대통령 경호식 교육원 건
립부지 내 문화유적 발굴조사 현장설명회 자료집", (2007).
13. 조용호, 서병국, "청원 연제리 제철 유적". 한국역사학
대회 고고학부, (2007).
14. 강원문화재연구소, "원주 법천사 I (제1구역 발굴조사
보고서)". 강원문화재연구소 학술총서 101, 강원문화재
연구소 원주시, (2009).
15. 오민수, "지각 중 희토류 원소의 분류". Reseat 모니터
링 분석 보고서, 한국과학기술정보연구원, (2004).
-