

韓國 細形銅劍의 微細構造 및 原料產地 推定

崔 炷[†] · 都正萬 · 金秀哲 · 金善太 · 嚴泰允* · 金貞培**

한국과학기술연구원

*한국원자력연구소

**고려대학교 문과대학 한국사학과

(1992. 3. 30 접수)

Provenance and Microstructures of an Ancient Korean Bronze Dagger

Ju Choi[†], Jung Man Do, Soo Chul Kim, Sun Tae Kim, Tae Yoon Eom*, Jung-bae Kim**

Korea Institute of Science and Technology (KIST)

*Korea Atomic Energy Research Institute

**Dept. of Korean History, College of Liberal Arts, Korea University

(Received Mar. 30, 1992)

요 약. 益山郡 龍提里에서出土된 紀元前의 細形銅劍을 濕式 및 原子吸收分光法으로 組成을 定量하였으며, 試片을 研磨, 腐蝕시켜 光學顯微鏡과 走査型 電子顯微鏡으로 微細構造를 觀察하였다. 또한 質量分析計를 써서 同位元素比를 測定하여 原料의 產地를 推定코자 하였다. 細形銅劍은 Cu-Sn-Pb系로서 Sn이 17%, Pb가 6.8%로서 Sn이 10% 이상이고 Pb가 添加된 것으로 보아 靑銅期 中期 以後임을 알 수 있었다. 試料内部는 α 와 $(\alpha+\delta)$ 共晶으로 되어 있으며 偏析이 일어나 있었다. 原料는 中國 北部産일 可能性이 크다.

ABSTRACT. An ancient Korean bronze dagger excavated from Yongjai-ri, Iksan-kun, presumed to be manufactured in the pre-historical age, was examined by means of chemical analysis, energy dispersive spectrometry, optical and scanning electron microscopy. Also the measurement of lead isotope ratios was carried out in order to predict the site where raw materials were produced. The composition was identified as 75.3% Cu, 17.1% Sn and 6.8% Pb which was a typical composition of Korean bronze dagger. The microstructure was consisted of α and $(\alpha+\delta)$ eutectoid. The $(\alpha+\delta)$ eutectoid can be easily corroded in comparison with α . The segregation was frequently observed in the interior of the sample. According to the lead isotopes ratios, raw materials have a possibility to be from North China.

Key Words : Korean ancient dagger, Lead isotope ratio, Archeological bronze artefacts.

1. 序 論

靑銅은 Cu와 Sn 또는 Cu-Sn-Pb 合金으로서 人類 歷史 上 처음으로 實用되고 社會制度에 커다란 變革을 가져왔

던 金屬이다.

韓國의 靑銅期 開始年代는 諸說이 區區하여 BC 1300年¹에서 BC 700年에 이르고 있으며², 北韓에서는 BC 2000年으로 잡고 있다.^{3, 4} 한편, 中國에서는 BC 3000년까지 거

슬러 올라가⁵ 지금까지 最初の 靑銅品으로 알려진 Mesopotamia의 Ur에서 出土된 도끼⁶ 와 同時代라고 주장하며 最近에 와서는 Indus江 流域의 Harappa나 泰國 北部의 Nor Nok Tah의 靑銅期보다 앞선다고 推定하기도 한다.⁵ 이러한 年代는 考古資料가 쌓임에 따라 보다 正確해질 것이다.

우리나라의 靑銅器 資料는 극히 微細한데다 科學的으로 다루어진 것은 現在도 極히 적다. 여기서 다루고자 하는 細形銅劍도 公開된 分析例가 5例에 불과하며 7, 8, 9, 그밖의 靑銅器類도 紀元前의 것은 10例를 넘지 못하는 形便이며¹⁰ 그것도 大部分 北韓學者나 日帝時代 日本人 學者에 의해서 이루어졌다. 南韓에서는 紀元後의 것으로는 著者が 14件을 한 것이 가장 많은 例이며^{11, 12}, 紀元前의 것으로는 著者가 本論文에서 發表하고자 하는 細形銅劍과 다른 分析例 3건이 처음이라고 생각된다.¹³

本 細形銅劍은 사진 1과 같이 길이 5.5cm인 銅劍의 끝 部分으로서 益山郡 龍提里 出土品이다. 이 試料를 써서 成分分析, 金屬의 微細構造, 同位元素比法에 의한 細形銅劍의 原料 產出地를 推定코자 하였다.

2. 調査方法

試料는 表面에 黑褐色의 녹으로 덮여져 있었으며 右瑞部를 3mm 두께로 잘라 그 一部를 베이클라이트에 올려 研磨한 다음, H₂Cr₂O₇ 2g, H₂SO₄ 8ml, NaCl 4ml, H₂O 100ml의 水溶液과 NH₄OH 20ml, H₂O₂ 8~20ml, H₂O 0~20ml의 두 가지 溶液을 번갈아 쓰면서 부식시

켜 微細構造를 光學 및 電子顯微鏡으로 觀察하였으며 필요에 따라 EDS로 成分을 定量하였다.

나머지 試片을 써서 Cu, Sn 및 Pb는 濕式으로, Ag, Bi 및 Ni은 原子吸收分光法으로 定量하였다.

한편, 試料 一部를 가루로 만들어 HNO₃+HF에 녹여 電解用 비이커를 써서 白金線을 陽極으로 하여 납을 電着시켰다. 이것을 다시 HNO₃+H₂O₂로 녹여 실리카겔을 混合·濃縮시킨 후 Re 필라멘트에 발라 CAMECA TSN 206SA 質量分析計로 同位元素比를 算出하였다.

3. 結果 및 考察

3.1. 細形銅劍의 分析值

本稿에서 다루고자 하는 銅劍의 分析值는 표 1의 1번과 같다. 한편, 2~5번⁷ 과 6번⁸은 現在까지 公開된 分析值이다.

이 表를 보면 Cu가 70~78%, Sn이 14~20%, Pb가 4~15%인 Cu-Sn-Pb系로서 組成上으로 거의 비슷하여 當時에 이미 銅劍의 組成이 確立되었음을 뜻한다. 특히 Sn이 10% 이상, Pb가 10% 程度로 添加되었다는 것은 靑銅期의 中期(BC 3~4C) 以後에 大部分 製造되었음을 뜻한다.¹⁴ 中國에 있어서는 初期에는 Pb가 소량 添加된 것이 特徵이며, 後代로 내려올수록 Sn이 高價이기 때문에 Sn의 代替物로 Pb를 添加하게 되었으며, 그 量 또한 增加되는 傾向이 있다.

日本의 彌生時代(BC 300~AD 300)에 韓國에서 流入된 것으로 생각되는 銅利器, 卽 銅劍, 銅矛, 銅戈 等

Table 1. Chemical composition of ancient Korean bronze daggers.

wt. %

No.	Cu	Sn	Pb	Ag	Bi	Ni	Fe	Si	Mg	Mn	Sb	Zn	Remarks
1	75.3	17.1	6.80	0.12	<0.01	0.074	<0.001	<0.01	tr.	tr.	<0.001	-	Iksan-kun, Yongjai-ri
2	73.14	19.77	6.39										Sooncheon-kun, Bukchang-myon ⁷
3	70.30	14.84	14.22										Sooncheon-kun, Bukchang-myon ⁷
4	78.09	14.30	8.39										Pyongyang ⁷
5	75.94	15.08	9.45										Pyongyang ⁷
6	78.20	17.12	4.32	tr.			0.05						Unknwon ⁸

22件的 分析例¹⁵를 보면 앞서의 組成 區域에 드는 것이 8件이나 되어 이를 뒷받침해주기도 한다.

中國의 初期 青銅期인 殷代(BC 1401~BC 1122)의 中國銅劍을 보면 Cu-4.01Sn-2.59Pb¹⁶이며 이 당시는 Pb가 少量이거나, Pb가 전혀 添加되지 않은 Cu-Sn이 主宗을 이룬다. 또한 青銅期 後期인 西周(BC 1027~BC 770)에 이르면 銅劍의 組成이 82.21Cu-9.34Sn-7.50Pb¹⁷로서 Sn이 10% 이상, Pb가 20%나 되는 銅利器가 나타난다.

한편, 古朝鮮의 領域이었던 中國 東北地方을 보면 瀋陽 鄭家子子 出土의 銅劍은 72.43 Cu-13.52 Sn-6.84 Pb¹⁸이며, 吉林 西荒山屯의 것은 74.36Cu-13.68Sn-8.60Pb¹⁹로서 韓國의 細形銅劍의 組成과 같다는 것은 같은 文化圈임을 示唆해 준다고 할 수 있다.

3.2. 銅劍의 微細構造

試片(사진 1)의 橫斷面의 칼날 部位를 擴大한 것이 사진 2이다. 이 사진에서 樹枝狀을 보아 鑄物임을 알 수 있다. 特히 周邊(A)는 樹枝間에 부식이 심하여 初晶인 α만 빛살처럼 남아 있으며 內部에서도 검은스레한 B 區域과 비교적 밝은 C 區域이 관찰되어 成分의 偏析을 짐작할 수 있다.

A 區域을 擴大해 보면 사진 3의 [a]와 같이 樹枝狀의 α만 남고 樹枝間의 (α+δ) 共晶이 심하게 부식되어 있음을 알 수 있다.

B와 C의 區域을 擴大한 것이 사진 3의 [b] 및 [c]이다. 두 사진을 비교해보면 안쪽인 B 區域보다 바깥쪽인 C 區域쪽이 α가 적으며 이에 따라 共析은 많다. 이는 C쪽이 冷却速度가 커서 凝固 完了時間이 B쪽보다 짧다는 것을 뜻한다.

사진에서 검은 둥근 粒子는 납 粒子이며 납의 融點(327°C)이 낮아 늦게 凝固하므로 樹枝間에 共析과 함께 分布되어 있다.

Sn이 17.1%인 本試片에 있어서는 凝固 開始溫度와 完了溫度 사이의 差異溫度가 약 170°C이므로 偏析이 일어나기가 대단히 쉽다. 代表的인 例가 사진 4이다. 이 部位는 거의 試片 斷面의 中央에 해당하는 곳으로 A 區域은 언뜻 固溶體로 보이기까지 한다. EDS로 A 및 B 區域의 組成을 定量한 바 A 區域에 있어서는 Cu 73.5%, Sn 24.6%이며, 한편 B 區域에서는 Cu 78.7%, Sn 17.3%로서 凝固完了時 Sn이 多量 含有된 溶液이 그대로 凝固되었다는 것을 나타낸다. 이런 偏析을 防

止하려면 鎔范의 벽 두께를 얇게 하여 冷却速度를 크게 해주어야 할 것이다. 또한 硬度를 測定해본 바 A 區域은 Hv 320, B 區域은 Hv 160~190이어서 劍으로서 實用할 수 있으며 儀禮用은 아니다.

한편, 青銅의 標準構造인 사진 5의 α(흰 部分)와 α+δ의 共析(검은 部分)의 組成을 EDS 로 測定하였더니 α는 Cu 84.9%, Sn 15.1%이며 共析은 Cu 70.1%, Sn 27.2%로서 共析의 Sn이 α보다 12%나 높았다.

3.3. 原料產地 推定

試片에서 抽出한 납의 同位元素比를 質量分析計로 測定한 結果는 표 2와 같다. 한편, 韓國과 中國의 方鉛礦으로 그 比를 測定하여 圖示²⁰한데다 試片의 값을 나타낸 것이 그림 1이다. 그림에서 中國 北部産일 가능성이 높다. 한편으로는 北韓의 測定例가 少數에 不過하여 더 많은 資料가 蓄積되면 北韓産일 가능성도 있다고 할 수 있다.

Table 2. Lead isotope ratios of an ancient Korean bronze dagger.

$\frac{206Pb}{204Pb}$	$\frac{207Pb}{204Pb}$	$\frac{208Pb}{204Pb}$	$\frac{207Pb}{206Pb}$	$\frac{208Pb}{206Pb}$
17.791	15.672	38.610	0.881	2.170

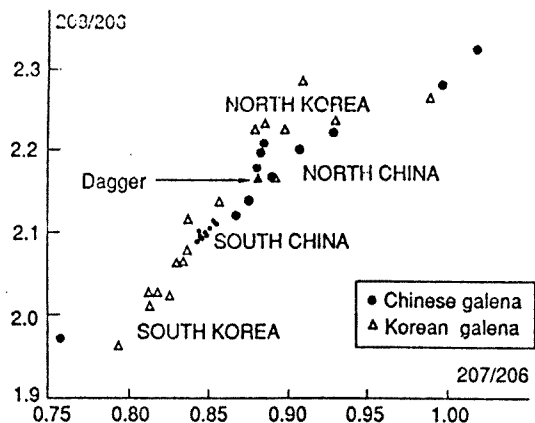


Figure 1. Distribution of lead isotope ratios

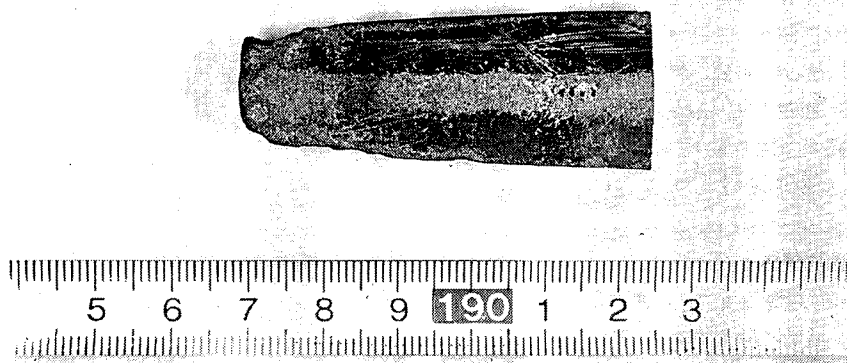


Photo 1. A fragment of an ancient Korean bronze dagger

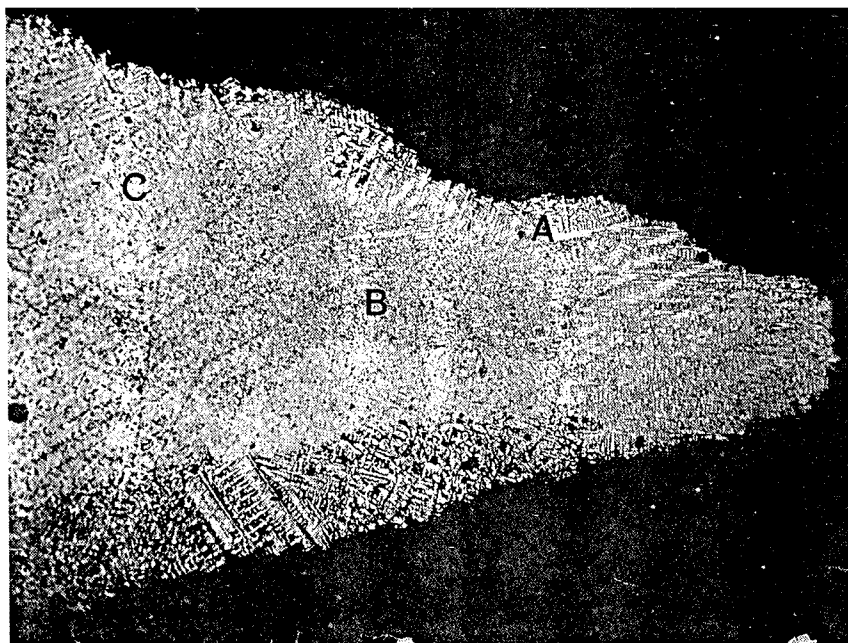


Photo 2. Optical micrograph of the cross section. Note the difference of brightness in the area A, B and C. 50 times.

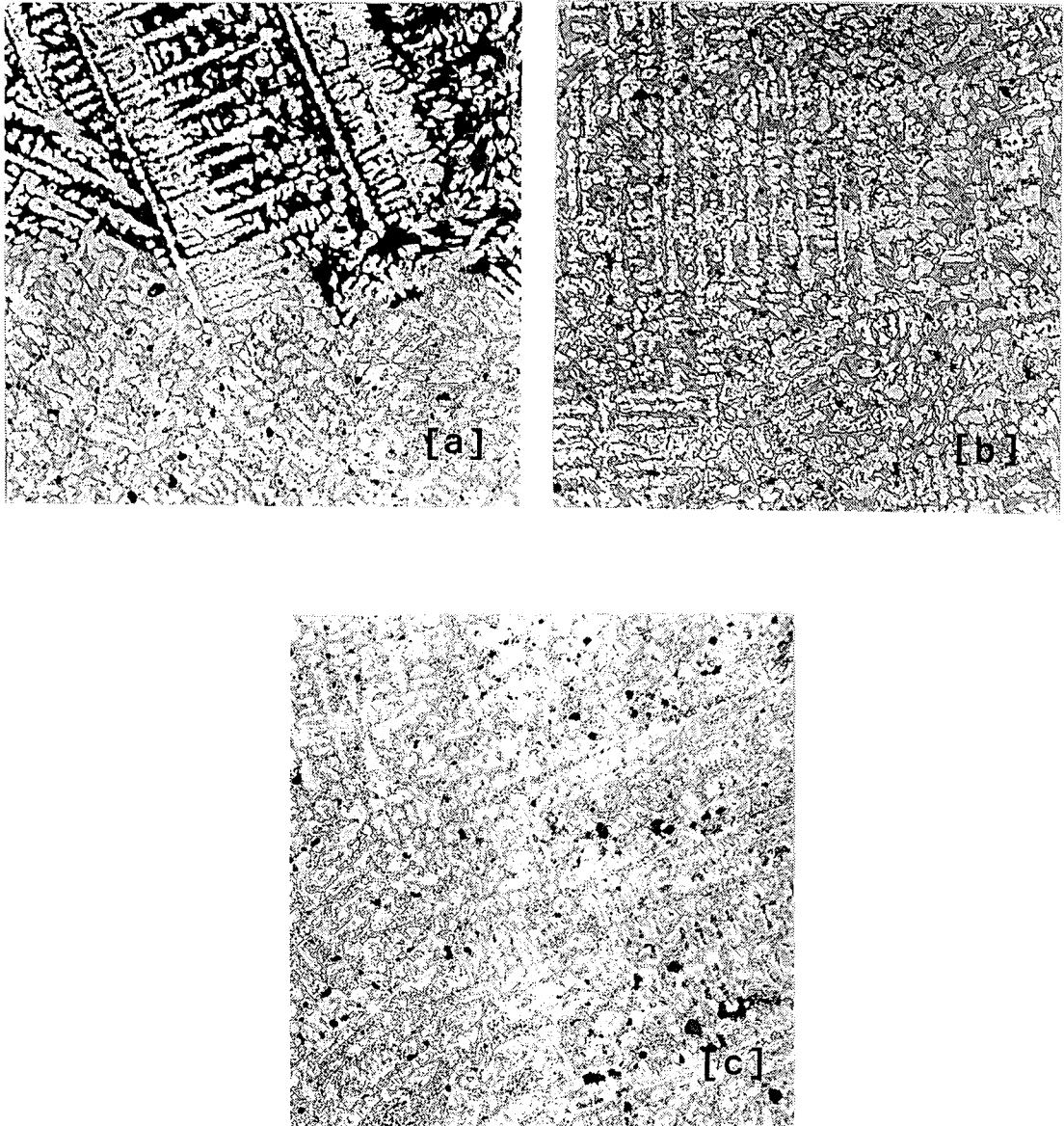


Photo 3. Microstructures of areas corresponding to the denoted areas in Photo 2, i.e., (a), (b) and (c) correspond to areas A, B and C, respectively. 200 times.

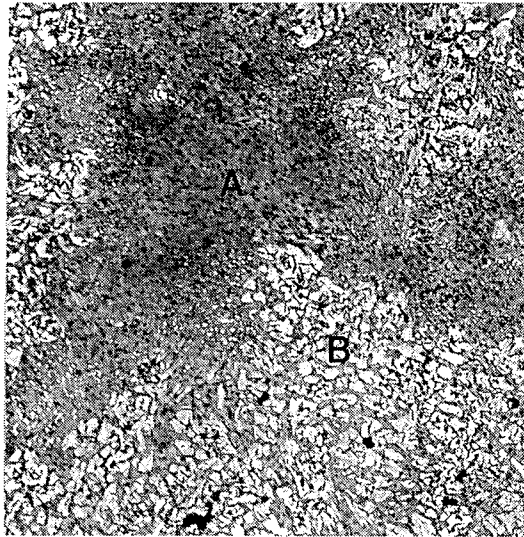


Photo 4. Optical micrograph of segregated area (A) and normal area (B). 200 times.

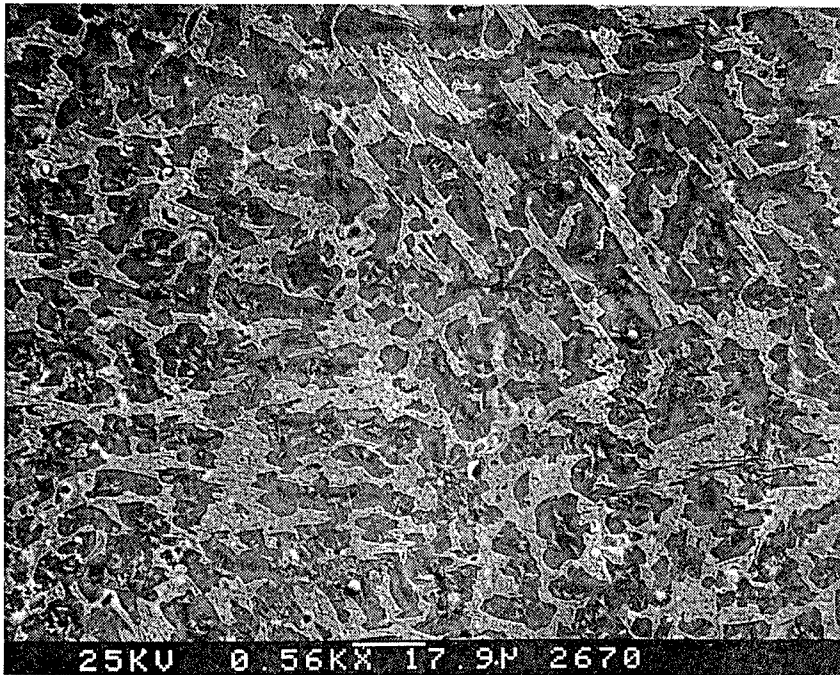


Photo 5. Scanning electron micrograph of normal structure which shows α (white) and $(\alpha + \delta)$ eutectoid (dark). White particles are lead particles.

日本에서 出土된 銅利器 53件을 鈉同位元素比를 測定해본 바 最古 및 古段階의 2件은 南韓產 原料를 썼고, 紀元前後나 以後인 나머지는 中國 北部產임이 밝혀졌다.²¹ 이로 미루어 보아 南韓原料를 쓴 細形銅劍이 나타나면 製造時期가 더 거슬러 올라간다고는 할 수 없을가?

4. 結 論

紀元前에 製造된 것으로 推定되며 南韓產인 細形銅劍鋒을 分析한 바 Cu 75.3%, Sn 17.1%, Pb 6.80%로서 지금까지의 細形銅劍 5件의 分析例에서 볼 수 있는 Cu 70~78%, Sn 14~20%, Pb 4~15%의 區域과 合致하였다. 이는 이미 紀元前에 韓半島에서 銅劍의 組成이 確立되었음을 나타낸다고 할 수 있다.

微細構造를 관찰한 바 α 와 $(\alpha + \delta)$ 共析의 樹枝狀의 鑄物이었으며 球形의 鈉 粒子가 골고루 分散되어 있었다. 周邊部에서는 共析部位가 심하게 부식되어 α 만 남았으며 內部에는 偏析이 자주 觀察되었다. 이는 冷却速度가 느린데 그 原因이 있으며 따라서 鎔范의 벽이 두꺼웠을 것으로 생각된다.

鈉 同位元素比를 測定하여 產地를 推定한 바 中國 北部의 原料를 썼을 可能性이 크며 北韓의 方鉛鑛을 쓴 測定例가 더 많으면 北韓產일 可能性도 排除할 수 없다.

參 考 文 獻

1. 金貞培, "The Tradition Culture & Society of Korea", Richard Pearson, Ed., p. 130, 1975
2. 尹武炳, 白山學報, 12, 59(1972).
3. 金勇간, 고고민속, 2, 18(1964).
4. 조선고고학개요, 63(1977).
5. 柯 俊, "中國冶金史論文集", 北京鋼鐵學院, p. 2, 1986
6. R. F. Tylecote, "A History of Metallurgy", The Metals Society, London, p. 10, 1976
7. 梅原末治, "日本考古學論攷", 1940
8. 최상준, 고고민속, 66, 43(1966).
9. 中口 裕, "銅の考古學", 雄山閣, p. 146, 1972
10. 李建茂, "學術院論文集"
11. 崔 炆, 金秀哲, 馬淵久夫, 平尾良光, 대한금속학회 지, 24, 540(1986).
12. 崔 炆, 金秀哲, 美術資料, No. 32, 37(1983).
13. 細形銅劍 2件, 銅鈴 1件에 對해서 分析을 마쳐 金貞培 教授와 共著로 곧 發表할 豫定이다.
14. 前掲書 6)의 p. 29
15. 山崎一雄, "考古學のための化學10章" 馬淵久夫, 富永建編, 東京大學出版會, p. 151, 1981
16. 前掲書 6)의 p. 26
17. 前掲書 6)의 p. 36
18. 考古學報, 1, 153(1975).
19. "東北考古與歷史", 第一輯, p. 150, 1982
20. 馬淵久夫, 平尾良光, アジア・中近東地域鑛床鉛의 鉛同位休比, 昭和 58, 59年度 文部省科學研究費補助金, 一般研究 C, 11(1984).
21. 馬淵久夫, 化學の領域, 37, 22(1983).