

## 강진 고려청자의 철분 함량 분석 연구

한 상 목

강원대학교 공대 재료공학과

### A Study on Fe Content of Koryŏ Dynasty Celadon Potsherds from Kangjin

HAN Sang-Mok

Department of Materials Engineering

Kangwon National University

#### ABSTRACT

Grey blue celadon potsherds collected from Yongun-ri, Kangjin-gun, Chŏllanam-do, Korea have been analysed by wave dispersive X-ray apparatus with scanning electron microscope. The iron content of celadon glaze and body was about 0.53% and 0.79% respectively.

#### 1. 서 론

고려청자는 한국 역사상 가장 훌륭한 요업제품 중의 하나이다. 국보로 지정받고 있는 청자상감운학문 매병을 비롯하여 많은 청자 유물이 국민들에게 위대한 문화의 유산으로 사랑을 받고 있지만 실제로 청자의 제작방법이나 구성성분 등에 관하여는 아직까지 명확하게 밝혀진 바가 없다.

최근 외국에서도 고문화재에 대한 과학적인 연구가 활발히 진행되고 있는 실정이며 Vandiver<sup>1)</sup>는 송나라 청자에 대해 연구하였고, Kingery<sup>2)</sup>는 유약에 대해, Ogilvie<sup>3)</sup>는 전자현미경을 이용한 연구를, 三辻<sup>4)</sup>는 미량성분에 의한 산지추정법을 발표하는 등 여러 과학자들이 신비로운 고려의 도자기와 유약<sup>5)</sup>에 대하여 많은 연구<sup>6)</sup>를 하고 있다. 고려청자는 특히 상감제작법과 함께 유약의 색상이 독특하며 현재까지는 회록색, 녹색, 청록색, 청색, 회청색, 황갈색, 갈색 등 매우 다양한 색조를 나타내고 있으나 그 중에서도 청록색은 한때 중국 사람들이 高麗秘色이라 하여 천하제일로 간주하던

\* 1985년 10월 7일 접수; 1985년 11월 30일 게재 결정.

- 1) P. B. Vandiver, "Composition and Structure of Chinese Sung Dynasty Celadon Glaze from Longquan," *Am. Cer. Soc. Bull.*, 63(4), 1984, p. 612.
- 2) W. D. Kingery, "Sung Dynasty Jun Glazes," *Am. Cer. Soc. Bull.* 62(11), 1983, p. 1269.
- 3) E. Ogilvie, "Scanning and High Voltage Electron Microscopy of Ancient Egypt Glass," *Recent Advances in Science and Technology of Materials*, New York: Plenum Press, 1973, p. 71.
- 4) 三辻利一, "古代土器の産地推定法," 東京: ニュサイエンス社, 1983, p. 33.
- 5) 山崎一雄, "曜變天目と油滴天目," 「セラミックス」, 11(9), 1976, p. 794.
- 6) 金萬鐘, "青磁考," 「セラミックス」, 6(1), 1971, p. 93; 6(2) 1971, p. 116.

것이다.<sup>7)</sup> 유약의 색상이 푸른색으로 나타나는 것은 岡田<sup>8)</sup>나 素木<sup>9)</sup>, Wickham<sup>10)</sup>, Wood<sup>11)</sup> 등에 의하면 소성시 환원염에 의한 산화철의 작용으로 밝혀졌고, 유약의 철분 함량도 Wood<sup>12)</sup>는 0.73%, 岡田<sup>13)</sup>는 0.8%, Vandiver<sup>14)</sup>는 1%, 素木<sup>15)</sup>는 1.5%, 尹龍二<sup>16)</sup>는 2~3%까지 다양하게 발표되고 있다. 그러나 이들 산화철 분석은 거의 습식분석법에 의한 것이며 또한 청자 시편의 유약층 두께가 1mm 이하이므로 소지와 유약층을 명확하게 분리하는 작업이 어려워 이 방법은 적당하다고 볼 수 없다.

본 연구에서는 고려시대 제작된 것으로 보이는 강진 출토의 청자시편을 주사전자현미경(scanning electron microscope)과 이에 부착된 WDX(wave dispersive X-ray) 분석장치를 사용하여 시편의 단면층을 확대 관찰하고 필요한 소지와 유약층에 대해 각각 Fe 성분의 함량을 분석하였다. Fe 성분은 도자기 제조시에 소지와 유약층을 별도로 제작하는 까닭으로 함량이 같지 않을 것이다.

## 2. 실험방법

### 2-1. 시 편

본 연구에서 사용한 시편은 全南 康津郡 大口面 龍雲里 국민학교 운동장 남쪽 500m 지점에서 채취한 것으로서 색상은 회청색으로 유사한 색상의 파편 5개를 선정하여 단면 관찰이 가능하도록 다이아몬드 절단기로 자른 후 수지표 시편이 수직배열이 되게 마운팅하였다. 시편은 연마 후 진공증착장치에서 표면에 도전성을 부여하기 위하여 카본 코팅을 행하였다.

### 2-2. 분석장치

원소분석에 사용되는 기기는 여러 종류가 있지만 유약층의 단면과 같이 1mm 이하의 얇은 층을 관찰과 동시 필요부위를 분석하는 데는 Ogilvie<sup>20)</sup>가 행한 바 있는 SEM 방법이 적당하다. 다른 기기에서는 유약층만을 소지에서 제거, 분리하여야 분석이 가능하지만 SEM에 부착되어 있는 WDX 장치에서는 EPMA와 원리가 유사하므로 그럴 필요가 없으며 미소부위를 관찰하는 것과 동시에 그 부위를 점분석이나 선분석방법으로 함량을 조사할 수 있는 매우 편리한 장치이다.

본 연구에서 사용한 SEM은 AKASHI SS-130 기종과 WDX 125 장치였다.

### 2-3. 방 법

제작한 시편은 SEM에서 30KV 가속전압으로 관찰을 행하고 유약층 두께를 조사하였으며 WDX의 LIF, PET, 및 TAP 결정으로 정성분석을 행하였다. Fe 성분 분석에는 LIF 결정으로 분석부위마다 3회씩 정량분석하여 평균값을 구했다.

7) 高裕變, 「高麗青磁」, 三星文化財團, 1977, p. 18; 金元龍, 「韓國美術小史」, 三星文化財團, 1973, p. 179; 金宗植, 「청자와 백자」, 세종대왕기념사업회, 1974, p. 33.

8) 岡田宗毅, 「古陶」, 東京: 光藝出版, 1974, p. 47.

9) 素木洋一, 「工藝用陶磁器」, 東京: 技報堂, 1975, p. 82.

10) M. Wickham, *Pottery Science*, New York: Watson-Guptill, 1978, p. 23.

11) N. Wood, *Oriental Glazes*, London: Pitman, 1978, p. 20.

12) *Ibid.*, p. 21.

13) 岡田宗毅, *op. cit.*, p. 48.

14) P. B. Vandiver, *op. cit.*

15) 素木洋一, 「陶藝のための科學」, 東京: 建設綜合, 1973, p. 162.

16) 尹龍二, 「釉藥」, 「이야기 韓國科學史」, 서울신문사, 1984, p. 356.

17) E. Ogilvie, *op. cit.*, p. 72.

### 3. 결과 및 고찰

소지와 유약층을 연마한 후 저배율로 관찰하면 그림 1에서처럼 기공이 많은 청자소지층과 양면에 유리질로 되어 있는 유약층을 쉽게 식별할 수 있다. 청자 제작시 施釉과정은 담금법(dipping)에 의하여 양면의 유약은 같은 조합(batch)물을 동시에 도포한 것이므로 두께나 화학조성이 동일하다고 보아야 할 것이다. 파단(fractured) 유약층은 현미경사진(그림 2)에서 보는 것처럼 기포가 일부 남아 있는 치밀한 유리상으로 끝부분은 날카롭고 조개껍질 모양을 하고 있으며, 소지층은 기포가 많은 소결체로 구성된 것을 알 수 있다. 따라서 청자는 고온에서 소성한 전형적인 磁器質 소지의 요업체임을 사진으로 확인할 수 있었다. 그림 3은 연마한 단면의 유약층을 조사하기 위한 사진으로, 유약층의 두께를 측정한 결과 평균 0.2~0.3 mm 정도였다. 그림 4는 정성 및 정량분석을 위한 시편으로 먼저 유약층에 대한 WDX 정성분석을 한 결과 그림 5에서처럼 Si, Al, Ca, K, Mg, Fe, Mn 등이 검출되었다. 이 중에서 청자 발색의 주성분인 Fe 원소를 정량분석하기 위해 유약과 소지층에 대해 수직으로 선분석을 한 결과 그림 4의 波形을 얻어 대체로 유약층의 Fe 함량보다 소지층의 함량이 높은 것을 알았다. 다시 매 시편마다 가로로 3점, 세로로 3점을 임의로 선정하여 점분석을 행한 후 얻은 평균 강도 높이와 순수 표준시료의 높이를 비교하여 Fe 함량을 조사한 결과(그림 6) 강진 출토 고려청자 유약층의 Fe 함량은 약 0.53%이고 소지층의 함량은 약 0.79%임을 알 수 있었다. 청자색상의 발색기구는 金萬鐘<sup>18)</sup>이나 Wickam<sup>19)</sup>에 의하면 유약 중에 포함된  $Fe_2O_3$  성분이 환원염에 의하여 FeO로 환원되어 발색한다는 주장을 한 바 있고 제조실험을 통하여 규산철( $Fe_2O_3 \cdot 3SiO_2$ )을 첨가하는 것이 효과적이라는 素木<sup>20)</sup>의 보고도 있다. 여러 보고에서 산화철의 함량에 차이가 나는 것은 지금까지의 보고에는 첫째로 시편의 출토지에 관한 지명 언급이 없이 단지 고려청자로만 표시한 점과, 둘째는 유약의 분석방법에 문제가 있어 1 mm 미만의 유약층을 완전히 분리하여 습식분석을 하기가 어려웠기 때문이라고 본다. 따라서 앞으로는 작은 미소부위를 정확히 측정할 수 있는 분석기기를 이용하여 출토지에 따른 함량조사를 행하여야 할 것으로 믿는다.

### 4. 결 론

전남 강진군 대구면 용운리 출토의 고려청자 시편에 대한 Fe 함량을 WDX 분석장치로 정량분석한 결과 유약층에는 약 0.53%의, 소지에는 약 0.79%의 Fe 성분이 함유되어 있었다.

#### 감사의 말씀

본 연구 수행에 도움을 주신 한국 ISI의 이만희사장께 감사를 드리는 바이다.

18) 金萬鐘, *op. cit.*, 6(1), p. 93.

19) M. Wickham, *op. cit.*

20) 素木洋一, *op. cit.*

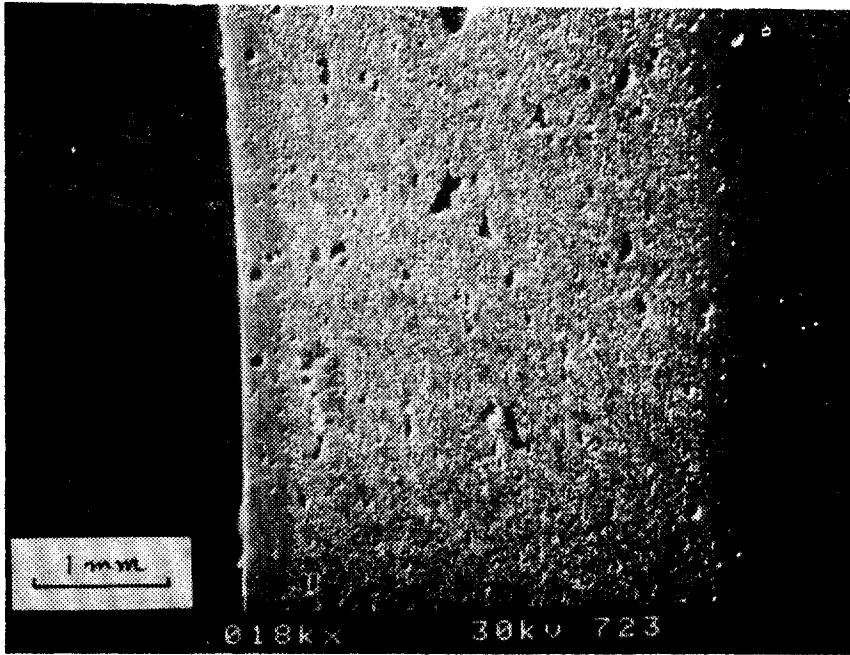


Fig. 1 Scanning electron micrograph of polished celadon's cross section (18X)

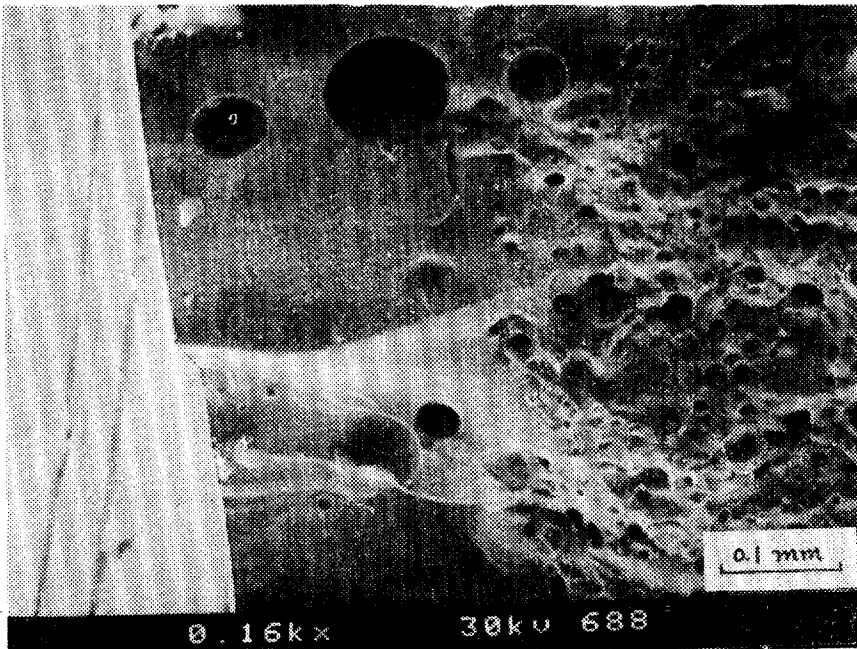


Fig. 2 Scanning electron micrograph of fractured celadon's cross section (160X)

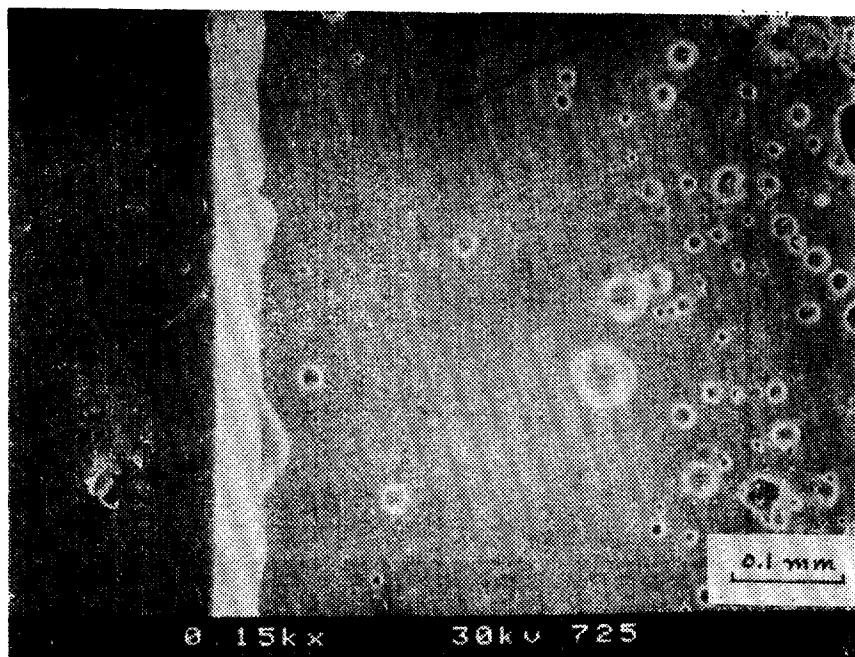


Fig. 3 Scanning electron micrograph of polished glaze layer and body (150X)

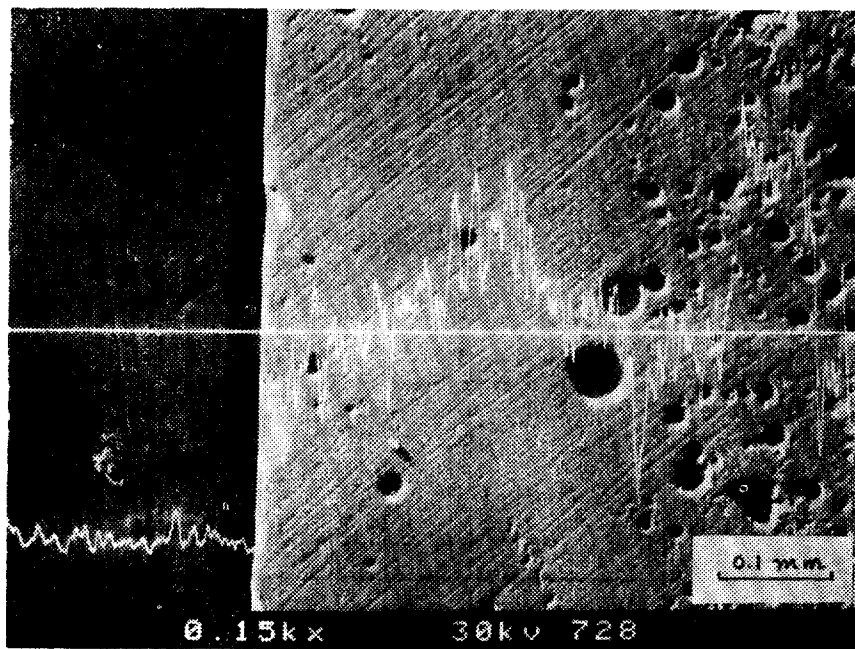


Fig. 4 Line analysis for iron content on celadon's cross section (150X)

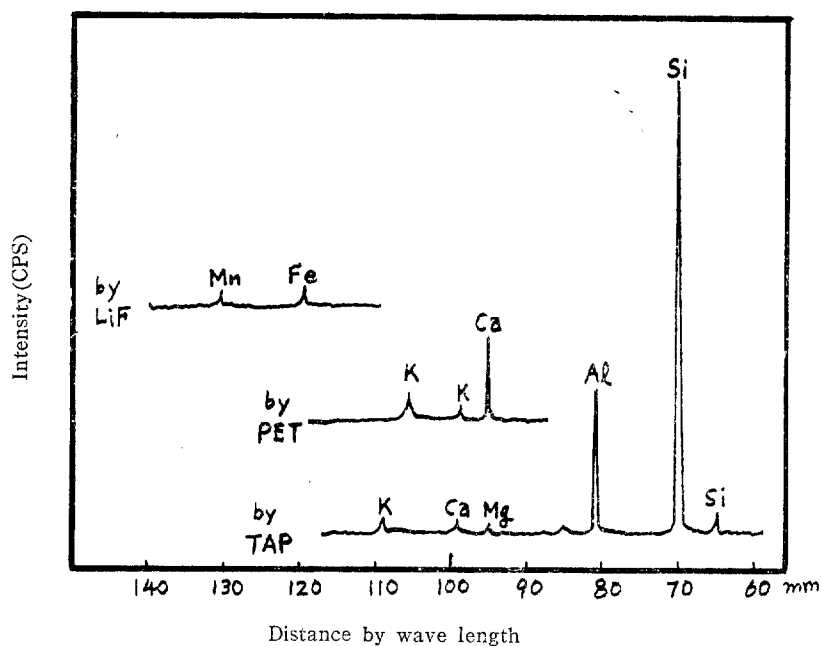


Fig. 5 Qualitative analysis for various elements on glaze layer

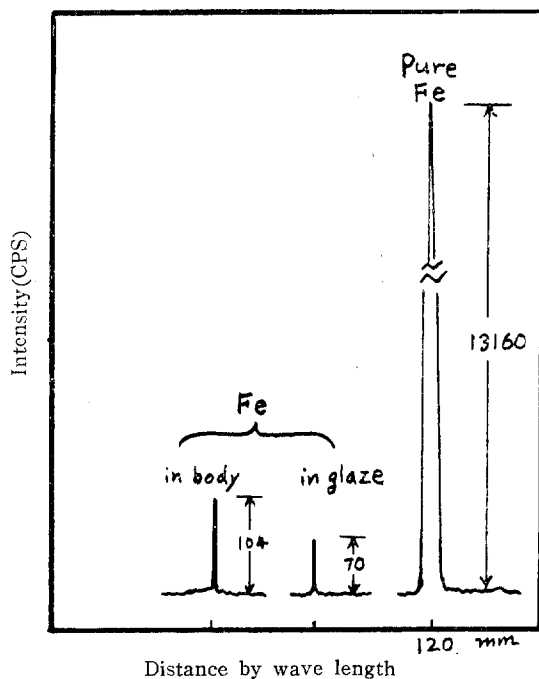


Fig. 6 Quantitative analysis for iron content on glaze layer and body