Cu-Sn 청동기의 미세조직 변화 양상이 색도 변화에 미치는 영향

이재성 | 박장식*

국립나주문화재연구소, *홍익대학교 금속공학과

Effect of Changes on Color Characteristics by Microstructural Transformations of Cu-Sn Bronzes

Jae-Sung Lee¹ | Jang-Sik Park^{*1}

Naju National Research Institute of Cultural Heritage, Naju, 520-230, Korea

*Department of Metallurgical Engineering, Hongik University, Sejong, 339-701, Korea

¹Corresponding Author: jskpark@hongik.ac.kr, +82-44-860-2562

초록 구리에 다양한 비율의 주석을 혼합하여 청동합금을 제작하고 합금 비율에 따른 색도 변화를 분석하였다. 색도를 미세조직의 변화와 함께 분석한 결과, Cu-Sn 청동은 주석함량이 높아질수록 적·황색도를 나타내는 a*와 b*값은 감소하며 전체적인 백색도가 크게 증가하였다. 하지만 백색도와 밀접한 L*값이 감소하는 특이한 현상을 보였다. Cu-Sn 청동의 미세조직 내에서 존재하는 α상의 비율이 증가될수록 적·황색도가 높아졌고, δ상의 비율이 증가할수록 a*와 b*값이 낮아졌다. 한편 동일한 성분 조성을 가진 Cu-22% Sn 청동을 다양한 열처리 조건으로 상변화를 일으킬 경우 주조 조직인 α+δ상과 담금질 조직인 α+γ상, α+β상에서 미세한 색도변화가 일어났다. 이는 동일한 조성의 합금도 다른 분율을 가진 미세조직을 생성시킴에 따라 색상 변화가 생길 수 있음을 보여준다. Cu-Sn 청동을 담금질할 경우, 합금 내에서의 미세조직 변화에 따른 적·황색도는 α상, β상, γ상, δ상의 순으로 감소하였다.

중심어: Cu-Sn 청동기, 색도, 미세조직, 열처리

ABSTRACT Color characteristics of the Cu-Sn alloys (bronze) in as-cast conditions were determined by reference to the L*, a*, b* color space. Results show that the values of a* and b* decrease with the increase in Sn levels, indicating that the colors of bronze alloys are increasingly away from red and yellow with the increase in the fraction of the δ phase while the opposite is true with the α phase. It has also been found in similar experiments with the Cu-22% Sn alloys that heat treatments in varying conditions produce subtle differences in their color characteristics as observed in the L*, a*, b* color space, due likely to the formation of various phases in different fractions.

Key Words: Cu-Sn bronze, Color characteristics, Microstructure, Heat treatment

1. 서론

청동 합금은 수천년 전부터 구리 소재의 기계적 성질을

개선하기 위해 다른 금속을 혼합해 사용해 왔다. 이와 같은 합금의 개발은 인류의 발전으로 이어졌으며, 고대에 만들어진 구리와 주석의 합금인 청동은 지금까지도 인류의 일

상생활에 중요한 금속 소재로 사용되고 있다.

청동은 주성분으로 구리와 주석을 혼합해 만들기 때문에 포함된 금속의 고유 색상에 따라 다양한 색도 변화가 생기며, 그 함량에 따라 금속학적 특성도 달라진다. 그러므로 각 금속이 가지는 고유의 특성과 색상을 이해한다면 합금의 색변화를 통해 그 합금이 가지는 금속학적 특성을 유추할 수 있다. 주석 함량에 따른 청동기의 특성과 색상을 고려한 용도에 적합한 청동 합금의 설계는 중국 옛 문헌인 『주례고공기』에 잘 기록되어 있다. 또한 출토되는 청동유물이 용도에 따라 구리와 주석의 합금비율이 다르다는 과학적인 분석결과는 청동기를 생산하던 초기부터 기계적 특성만큼 색상도 매우 중요했다는 것을 알 수 있다. 이처럼 합금 비율에 따른 청동기의 색상 변화는 청동거울, 동탁 등의 재현실험을 통해 주석함량에 따라 변화되는 색상과 기계적 특성을 연구하였다(Hirao, 2001; Chung *et al.*, 2008). 하지만 어떠한 미세조직이 색상 변화에 큰 영향을 미치는지는 심도 있게 연구되지 않았다.

우리나라의 전통 청동기인 방짜유기처럼 제작 단계별로 미세조직의 다양한 변화를 보이는 경우, 동일한 함량의 청동 합금일지라도 열처리 조건에 따라 상이한 미세조직이 생성되기 때문에 육안으로는 관찰되지 않는 색도에 변화가 생겼을 가능성이 매우 크다. 그러나 동일한 합금 비율에서의 미세한 색도 변화는 육안으로 관찰이 어렵고, 인간의 눈으로 관찰하는 색은 매우 주관적이어서 광원이나 배경의 차이에 의해서 같은 색이라도 다르게 보인다(Gyeonggi provincial museum, 2008). 또한 색상을 표현하는 것도 감각적으로 이루어지기 때문에 색변화에 따른 금속의 특성 변화를 이해하는데 한계가 있다. 이러한 한계를 극복하기 위해서는 국제규격을 가진 색도 측정용 광학기기를 이용한 객관적인 색도 변화의 자료 확보가 매우 중요하다.

본 연구에서는 구리에 다양한 비율의 주석을 혼합하여 청동 합금을 제작하고 합금 비율에 따른 색도 변화를 분석하였다. 또한 상변화 조성에 맞춰 담금질하고 여기서 나타나는 미세조직의 변화와 색도 변화를 비교 분석함으로써 합금의 조성을 결정함에 색도가 미친 영향을 추정해 보았다.

2. 실험 및 분석방법

동일한 함량의 청동합금에서 미세조직의 변화에 따른 색도 변화를 분석하기 위해 Cu-Sn 합금을 열처리하였다. 실험을 위해 순구리에 주석을 10, 15, 22, 25, 27, 30%의 무게비로 6종의 Cu-Sn 합금을 제작하였다. 시험편 제작방

법은 구리와 주석을 각각의 무게비로 합금한 용융액을 직경(내경) 15mm 크기의 원통형 세라믹튜브에서 응고시킨 뒤, 세라믹튜브에서 꺼내어 합금 종류별로 각각 3개씩 절단하였다. 동일한 함량의 Cu-Sn 합금의 미세조직 변화를 관찰하기 위해 3개의 시험편 중 미세조직 변화 전 상태를 보여주는 기준 시험편(as-cast) 1개를 제외한 나머지 2개를 각각 다른 온도 조건에서 담금질하였다. 담금질 방법은 각각의 시험편을 550℃와 700℃의 고온에서 1시간 동안 유지한 후 찬물에 급냉시켰다. 본 실험의 담금질 온도 조건인 550℃와 700℃는 주석함량 30% 이하의 Cu-Sn 합금 6종을 동일한 온도 조건에서 다양한 변화를 관찰할 수 있는 가장 적합한 온도 구간으로 판단되어 이 온도에서 담금질하였다. 또한 550℃와 700℃는 우리나라의 전통 청동기 제작기술로 만들어진 유기(鎗器)에서 많이 관찰되는 γ 상이나 β (M)상이 생성되는 온도조건이기도 하다.

청동합금의 색도를 측정하는데 사용된 광학기기는 분광측색기(Spectrophotometer, Minolta, CM-2600d, Japan)이다. 국제조명위원회의 규격에 규정되어 있는 특성과 등가인 광원을 내장하고 있어 동일한 조건(CIE standard illuminant D65)으로 측정할 수 있으며, 색의 수치화는 물론 색의 파장 성분을 그래프로 표시할 수 있다. 색의 특성은 L^* , a^* , b^* 표색계로 나타내며, 이 방법은 1976년 국제조명위원회에서 규격화되어 현재 물체의 색을 표현하는 모든 분야에서 가장 대중적으로 사용되고 있는 표색계 중 하나이다. 명도를 나타내는 L^* 은 측정범위가 0에서 100으로 표시되며 50을 기준으로 측정값이 높고 낮을수록 흰색(white)과 검정색(black)에 가까운 것을 의미한다. 채도를 나타내는 a^* , b^* 는 -60에서 +60의 수치로 표시되며, a^* 가 (+)일수록 적색(red), (-)일수록 녹색(green)에 가까운 색상이다. b^* 는 (+)일수록 황색(yellow), (-)일수록 청색(blue)에 가까운 색상으로 나타난다. 수치가 클수록 선명한 색이

Table 1. Color difference checklist of National Bureau of Standard Unit, USA.

ΔE value	Evaluation
under 0 to 0.5	trace (색차가 미약)
under 0.5 to 1.5	slight (근소한 정도)
under 1.5 to 3.0	noticeable (눈에 펴 정도)
under 3.0 to 6.0	appreciable (감지할 정도)
under 6.0 to 12.0	much (많다)
over 12.0	very much (매우 많다)

Table 2. Color characteristics of Cu-10% Sn alloys versus microstructures.

Sn content	Chromaticity analysis	Chromaticities value(SCE)				Microstructure
		L*	a*	b*	ΔE^*_{ab}	
10wt.%	as-cast	88.10	6.97	18.49		$\alpha+\delta$
	color difference Cu-10% Sn alloys versus Cu	1.47	-7.06	2.25	7.55	
	quenching at 550℃	87.44	7.43	18.31		$\alpha+\delta$
	color difference versus as-cast	-0.66	0.46	-0.18	0.82	
	quenching at 700℃	88.28	7.14	18.62		$\alpha+\delta$
	color difference versus as-cast	0.18	0.17	0.18	0.28

Figure 1. Changes in microstructure of Cu-10% Sn alloys by quenching.

되며, 중심이 됨에 따라 모든 색이 섞인 회색톤의 무거운 느낌이 감도는 색으로 나타난다(Koh, 2006). 측정된 ΔL^*_{ab} 색차값은 Table 1의 ‘미국국가표준원의 색차값 평가표(National Bureau of Standard Unit)’에 의거하여 색도변화를 평가하였다. 분광측색기로 측정한 색도의 변화는 KS A0063의 규정에 의거하여 L^* a^* b^* 표색계의 색차(ΔE)로 표시하였으며, 색차(ΔE^*_{ab})의 계산방법은 다음과 같다(Lee *et al.*, 2000).

$$\Delta E^*_{ab} = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

색도측정에서 측정광원이 새어나오지 않게 하는 것이 중요하므로 Cu-Sn 합금의 표면을 시료연마기에서 편평하게 연마하였다. 연마한 시편에 남아있는 스크래치는 색도측정에 영향을 미칠 수 있기 때문에 최종적으로 1μm diamond suspension을 이용해 표면을 매끄럽게 연마하였다. 연마가 완료된 시편의 표면은 에칭시키지 않은 상태에서 3회 이상 색도측정하여 평균값을 구했으며, 이때 측정 조건은 표준광원 D65, 시야각 10°, UV 0%, 분석면적 3mm로 하였다. 또한 SAV 방식으로 측정하여 금속 표면의 반사도 값을 제

외하였다.

색도측정이 완료된 시편은 에틸알코올 120ml, 염산 30ml, 산화철(III) 10g을 혼합한 용액으로 표면을 에칭시켰다. 미세조직 관찰은 반사식 광학현미경(DMRBE, Leica, Germany)을 이용하였다.

3. 실험 결과

3.1. Cu-10% Sn 청동

Table 2는 주석이 10wt.% 포함된 Cu-Sn 청동을 550℃와 700℃에서 열처리한 뒤, 색도를 각각 비교한 결과이다. Cu의 색도와 비교한 L^* a^* b^* 에서 a^* 는 감소하고 b^* 는 증가하여 백색도 보다는 황색도가 증가하였음을 알 수 있다. Cu 대비 ΔE^*_{ab} 색차값은 7.55로 색차가 ‘많다’로 평가된다. 550℃와 700℃에서 열처리한 시편의 ΔE^*_{ab} 값이 0.82 이내로 ‘색차가 미약’하여 색도 변화가 거의 없다. Figure 1은 as-cast와 550℃와 700℃에서 열처리한 시편의 미세조직을 보여주는 광학현미경 사진으로 as-cast는 초정 α 상과 $\alpha+\delta$ 의 공석 조직으로 이루어져 있으며, 550℃

Table 3. Color characteristics of Cu-15% Sn alloys versus microstructures.

Sn content	Chromaticity analysis	Chromaticities value(SCE)				Microstructure
		L*	a*	b*	ΔE^*_{ab}	
15wt. %	as-cast	87.91	5.15	17.53		$\alpha+\delta$
	color difference Cu-15% Sn alloys versus Cu	1.28	-8.88	1.29	9.06	
	quenching at 550 °C	88.02	5.02	17.74		$\alpha+\delta$
	color difference versus as-cast	0.11	-0.13	-0.21	0.27	
	quenching at 700 °C	87.97	5.08	18.56		$\alpha+\beta(M)$
	color difference versus as-cast	0.06	-0.07	1.03	1.03

Figure 2. Changes in microstructure of Cu-15% Sn alloys by quenching.

와 700 °C에서 열처리한 시편도 수지상의 α 상과 수지간 영역에 $\alpha+\delta$ 의 공석 조직이 형성되어 있다. as-cast 시편과 열처리 시편간의 ΔE^*_{ab} 값이 '색차가 미약'으로 평가되는 이유는 미세조직의 변화가 거의 없기 때문으로 판단된다.

3.2. Cu-15% Sn 청동

Table 3은 주석이 15wt.% 포함된 Cu-Sn 청동을 550 °C와 700 °C에서 열처리한 뒤, 색도를 각각 비교한 결과이다. Cu의 색도와 비교한 L* a* b*에서 a*는 감소하고 b*는 증가하여 백색도 보다는 황색도가 증가하였음을 알 수 있다. Cu 대비 ΔE^*_{ab} 색차값은 9.06으로 색차가 '많다'로 평가된다. 특히 as-cast와 550 °C 열처리 시편보다 높아진 b*값은 황색도가 다소 증가하였음을 보여준다. Figure 2는 as-cast와 550 °C, 700 °C 온도 구간에서 열처리한 시편의 미세조직을 보여주는 광학현미경 사진으로 Figure 2a의 as-cast는 초정 α 상과 $\alpha+\delta$ 공석 조직으로 이루어져 있으며, 550 °C에서 열처리한 Figure 2b는 수지상의 α 상과 수지간 영역에 δ 상이 생성되어 색차도 0.27로 변화가 거의 없다. 반면 700 °C에서 열처리한 Figure 2c는 α 상과 함께 약간의

$\beta(M)$ 상이 생성되었고, 이와 같은 미세조직 변화는 1.03의 ΔE^*_{ab} 값 차이를 보였다. 이와 같은 색도 차이는 '근소한 정도'에 해당한다.

3.3. Cu-22% Sn 청동

Table 4는 주석이 22wt.% 포함된 Cu-Sn 청동을 550 °C와 700 °C에서 열처리한 뒤, 색도를 각각 비교한 결과이다. Cu의 색도와 비교한 L* a* b*에서 a*와 b* 모두 감소하여 백색도가 증가하였으며, ΔE^*_{ab} 색차값은 10.09로 색차가 '많다'로 평가된다. Figure 3은 as-cast와 550 °C, 700 °C의 온도구간에서 열처리한 시편의 미세조직을 보여주는 광학현미경 사진으로 Figure 3a의 as-cast는 초정 α 상과 $\alpha+\delta$ 공석 조직으로 이루어져 있으며, 550 °C에서 열처리한 Figure 3b는 $\alpha+\gamma$ 상으로 형성되어 있고, 700 °C에서 열처리한 Figure 3c는 $\alpha+\beta(M)$ 상의 미세조직으로 이루어져 있다. 열처리 조건에 따라 다양한 미세조직이 생성되는 Cu-22% Sn 합금은 α 상과 δ 상이 공존할 경우보다 γ 상이나 $\beta(M)$ 상이 α 상과 공존할 때 b*값이 증가해 황색도가 높아지는 것으로 분석되었다. 즉 Cu에 포함된 Sn의 함량과 비례해 합

Table 4. Color characteristics of Cu-22% Sn alloys versus microstructures.

Sn content	Chromaticity analysis	Chromaticities value(SCE)				Microstructure
		L*	a*	b*	ΔE^*_{ab}	
22wt. %	as-cast	87.04	4.21	13.93		$\alpha+\delta$
	color difference Cu-22% Sn alloys versus Cu	0.41	-9.82	-2.31	10.09	
	quenching at 550°C	86.69	5.29	15.94		$\alpha+\gamma$
	color difference versus as-cast	-0.35	1.08	2.01	2.31	
	quenching at 700°C	86.96	4.24	17.02		$\alpha+\beta(M)$
	color difference versus as-cast	-0.08	0.03	3.09	3.09

Figure 3. Changes in microstructure of Cu-22% Sn alloys by quenching.

량비율이 높은 δ 상의 백색도는 높은 반면 δ 상보다 함량비율이 낮은 γ , β 상의 백색도는 낮아지고 황색도는 높아졌다. 550°C에서 열처리한 시편의 as-cast 대비 ΔE^*_{ab} 값은 2.31로 ‘눈에 뵈 정도’로 평가되며, 700°C에서 열처리한 시편의 ΔE^*_{ab} 값도 3.09로 ‘감지할 정도’로 평가된다.

3.4. Cu-25% Sn 청동

Table 5는 주석이 25wt.% 포함된 Cu-Sn 청동을 550°C와 700°C에서 열처리한 뒤, 색도를 각각 비교한 표이다. Cu의 색도와 비교한 L* a* b*에서 a*와 b* 모두 감소하여 백색도가 증가하였으며, ΔE^*_{ab} 색차값은 13.82로 색차가 ‘매우 많다’로 평가된다. Figure 4는 as-cast와 550°C, 700°C의 온도구간에서 열처리한 시편의 미세조직을 보여주는 광학현미경 사진으로 Figure 4a의 as-cast는 초정 α 상과 $\alpha+\delta$ 공석 조직으로 이루어져 있으며, 550°C에서 열처리한 Figure 4b는 $\alpha+\gamma$ 상으로 형성되어 있고, 700°C에서 열처리한 Figure 4c는 $\beta(M)$ 상의 미세조직으로 이루어져 있다. 열처리 조건에 따라 다양한 미세조직이 생성되는 Cu-25% Sn 합금은 $\alpha+\delta$ 상으로 된 as-cast 보다 $\alpha+\gamma$ 상의 550°C 열

처리 시편에서 적색도와 황색도가 증가하였으며, $\beta(M)$ 상만 형성시킨 700°C 열처리 시편에서도 적·황색도가 증가하였다. 이와 같은 현상은 고온에서의 열처리 작업을 통해 as-cast에 있던 δ 상을 제거시킨 결과로 보인다. 한편 $\beta(M)$ 단일상으로 이루어진 700°C 열처리 시편보다 $\alpha+\gamma$ 상의 550°C 열처리 시편에서 적색도가 조금 높게 측정되었는데, 이는 구리 함량이 높은 α 상이 공존하며 a*값을 상승시켰고, 이 α 상이 적색도 증가에 영향을 미친 것으로 보인다. 550°C에서 열처리한 시편의 as-cast 대비 ΔE^*_{ab} 값은 4.54로 ‘감지할 정도’로 평가되며, 700°C에서 열처리한 시편의 ΔE^*_{ab} 값도 5.38로 ‘감지할 정도’로 평가된다.

3.5. Cu-27% Sn 청동

Table 6은 주석이 27wt.% 포함된 Cu-Sn 청동을 550°C와 700°C에서 열처리한 뒤, 색도를 각각 비교한 표이다. 구리의 색도와 비교한 L* a* b*에서 a*와 b* 모두 감소하여 백색도가 증가하였으며, ΔE^*_{ab} 색차값은 15.16으로 색차가 ‘매우 많다’로 평가된다. Figure 5는 as-cast와 550°C, 700°C의 온도구간에서 열처리한 시편의 미세조직을 보여

Table 5. Color characteristics of Cu-25% Sn alloys versus microstructures.

Sn content	Chromaticity analysis	Chromaticities value(SCE)				Microstructure
		L*	a*	b*	ΔE^*_{ab}	
25wt. %	as-cast	86.15	2.58	8.52		$\alpha+\delta$
	color difference Cu-25% Sn alloys versus Cu	-0.48	-11.45	-7.72	13.82	
	quenching at 550°C	84.85	5.02	12.12		$\alpha+\gamma$
	color difference versus as-cast	-1.30	2.44	3.60	4.54	
	quenching at 700°C	85.33	4.43	13.51		$\beta(M)$
	color difference versus as-cast	-0.82	1.85	4.99	5.38

Figure 4. Changes in microstructure of Cu-25% Sn alloys by quenching.

주는 광학현미경 사진으로 Figure 6a의 as-cast는 $\alpha+\delta$ 상으로 이루어져 있으며, 550°C에서 열처리한 Figure 5b는 γ 상으로 형성되어 있고, 700°C에서 열처리한 Figure 5c도 γ 상의 미세조직으로 이루어져 있다. Cu-27% Sn 합금은 $\alpha+\delta$ 상으로 형성된 as-cast 보다 γ 상만 형성된 550°C와 700°C 열처리 시편에서 적색도와 황색도를 나타내는 a^* , b^* 값이 증가하였다. 550°C와 700°C에서 열처리한 시편과 as-cast의 색도를 상호 비교하면 4.65 이상의 ΔE^*_{ab} 값이 나타나며, 이와 같은 수치는 미국국가표준원의 색차값 평가표에서 ‘감지할 정도’로 평가된다. 한편 550°C와 700°C의 열처리 조건에 의해 γ 상만 형성된 시편의 색차에는 거의 차이가 없는 것으로 분석되었는데, 이는 열처리조건이 다르더라도 미세조직의 변화가 생기지 않으면 색차에도 변화가 없음을 의미한다.

3.6. Cu-30% Sn 청동

Table 7은 주석이 30wt.% 포함된 Cu-Sn 청동을 550°C와 700°C에서 열처리한 뒤, 색도를 각각 비교한 결과이다. 구리의 색도와 비교한 L^* , a^* , b^* 에서 a^* 와 b^* 모두 크게 감

소하여 백색도가 증가하였으며, ΔE^*_{ab} 색차값은 16.10으로 색차가 ‘매우 많다’로 평가된다. Figure 6은 as-cast와 550°C, 700°C의 온도구간에서 열처리한 시편의 미세조직을 보여주는 광학현미경 사진으로 Figure 6a의 as-cast는 δ 상을 바탕으로 적은 양의 $\alpha+\delta$ 공석상이 자리잡고 있다. 550°C에서 열처리한 Figure 6b는 $\gamma+\delta$ 상으로 이루어져 있고, 700°C에서 열처리한 Figure 6c는 γ 상의 미세조직으로 형성되었다. 열처리 조건에 따라 다양한 미세조직이 생성되는 Cu-30% Sn 합금은 $\alpha+\delta$ 상으로 된 as-cast 보다 $\gamma+\delta$ 상의 550°C 열처리 시편에서 적색도와 황색도가 조금 증가하였으며, γ 상만 형성시킨 700°C 열처리 시편에서도 적황색도가 조금 증가하였다. 하지만 as-cast와 열처리 시편의 a^* , b^* 색차값은 0.3~1.7 이내로 색도 변화가 매우 미미하다. 550°C에서 열처리한 시편의 as-cast 대비 ΔE^*_{ab} 값은 1.25로 ‘근소한 정도’로 평가되며, 700°C에서 열처리한 시편의 ΔE^*_{ab} 값도 1.81로 ‘눈에 띄는 정도’로 평가된다. Sn 함량이 높은 Cu-30% Sn 합금은 고온에서의 열처리 작업을 통해 미세조직에 변화를 주어도 색도에는 그 변화가 적게 나타났다.

Table 6. Color characteristics of Cu-27% Sn alloys versus microstructures.

Sn content	Chromaticity analysis	Chromaticities value(SCE)				Microstructure
		L*	a*	b*	ΔE^*_{ab}	
27wt. %	as-cast	85.56	2.29	6.71		$\alpha+\delta$
	color difference Cu-27% Sn alloys versus Cu	-1.07	-11.74	-9.53	15.16	
	quenching at 550°C	83.90	4.19	10.83		γ
	color difference versus as-cast	-1.66	1.90	4.12	4.83	
	quenching at 700°C	84.44	4.68	10.54		γ
	color difference versus as-cast	-1.12	2.39	3.83	4.65

Figure 5. Changes in microstructure of Cu-27% Sn alloys by quenching.

4. 고 찰

청동은 주석 함유량에 따라 기계적 성질과 색상이 변하게 된다. 구리의 색상은 붉고 주석의 색상은 희다. 주석의 비율이 높아지면 색상이 점차 황색에서 담황색, 백색으로 변화된다(Hirao, Y., 2001). 따라서 청동기는 사용목적에 따라 나타나는 색상도 중요했을 것이다. 청동거울의 경우 노란색보다는 은백색의 윤이 나는 거울을 선호했을 것이고 동탁은 노란 금색을 더 좋아했을 것이다. 이렇게 청동기의 색상은 청동기 연구의 중요한 요소가 된다. 즉 청동기의 성분조성을 정확히 이해하는 것은 청동기의 용해온도, 경도, 색상에 관한 당시의 기술수준을 이해하는데 중요한 조건이다(Cho, 2009). 청동기의 색도에 관한 연구는 주석의 함량에 따라 색상이 변하는 사실들을 바탕으로 W.T.Chase가 시료를 통한 직접적인 색상연구로 그 연관성을 더하였으며, Johnson-Feller n.d.의 그래프에 Cu-Sn 합금 비율에 따른 시료들을 Munsell hues의 값들로 대입시켜 청동 합금의 색상이 주석 함량과 직접적인 관련을 보인다는 것을 확인하였다(Huh, 2006).

적색의 금속인 구리는 색도 분석 결과에서 다른 금속보

다 매우 높은 적색도를 나타냈다. 여기에 주석을 10% 포함시킨 청동합금과 구리와의 색차값(ΔE^*_{ab})은 7.55로 나타나는데, 이는 미국국가표준원에서 제시하는 색차값 평가표의 기준을 적용시킬 경우 ‘많다’로 평가되며, 이와 같은 색차값은 Sn의 비율이 높아질수록 꾸준히 늘어 Sn 30%에서는 Sn 10%의 약 2배인 16.10의 ΔE^*_{ab} 값에 이른다. 이는 순구리에 주석비율이 높아질수록 a*와 b*값은 낮아지는 현상에 의한 것으로 합금 내에 주석이 추가됨에 따라 백색도는 높아지고, 적황색은 없어지는 것으로 해석된다. 하지만 백색도와 밀접한 L*값은 오히려 감소하는 매우 특이한 현상을 보여 이 부분에 대한 추가 연구가 필요하다.

Cu-Sn 청동기의 열처리 여부에 따른 색도변화를 나타낸 Figure 7을 보면 미세조직의 변화가 크지 않은 Sn의 함량 15% 이하에서는 색차값(ΔE^*_{ab})의 차이도 거의 없다. 하지만 미세조직의 변화가 크게 나타나기 시작하는 Sn 함량 22% 이상에서는 색차값의 차이가 큰 것을 볼 수 있다. 특히 550°C와 700°C에서 담금질한 시편보다 as-cast 시편에서 색차값이 크게 나타났다. 이는 고온에서 담금질한 시편에서는 색상이 유사한 β 상과 γ 상이 생성된 반면 as-cast 시편은 백색도가 높은 δ 상이 포함되어 있기 때문으로 판단

Table 7. Color characteristics of Cu-30% Sn alloys versus microstructures.

Sn content	Chromaticity analysis	Chromaticities value(SCE)				Microstructure
		L*	a*	b*	ΔE^*_{ab}	
30wt. %	as-cast	85.41	1.75	5.90		$\alpha+\delta$
	color difference Cu-30% Sn alloys versus Cu	-1.22	-12.28	-10.34	16.10	
	quenching at 550°C	85.18	2.08	7.09		$\gamma+\delta$
	color difference versus as-cast	-0.23	0.30	1.19	1.25	
	quenching at 700°C	85.14	2.31	7.60		γ
	color difference versus as-cast	-0.27	0.56	1.70	1.81

Figure 6. Changes in microstructure of Cu-30% Sn alloys by quenching.

된다. 또한 주석함량이 높아질수록 백색도를 나타내는 L* 값은 증가하고, 적·황색도를 나타내는 a*와 b*값은 감소하였다. Cu-Sn 청동기의 색도를 미세조직과 관계지어 살펴보면 α 상의 비율이 증가할수록 a*와 b*값이 높아졌고, 이는 적·황색도가 높아지는 결과로 이어졌다. 한편 δ 상의 비율이 증가할수록 a*와 b*값이 낮아졌고, 이는 적·황색도가 낮아지는 결과로 나타났다. 특히 동일한 성분 조성을 가진 Cu-22% Sn 합금을 다양한 열처리 조건으로 상변화를 일으킬 경우 주조 조직인 $\alpha+\delta$ 상과 담금질 조직인 $\alpha+\gamma$ 상, $\alpha+\beta(M)$ 상에서 미세한 색변화가 나타났다. 이는 동일한 조성의 합금도 다른 함량을 가진 미세조직을 생성시킴에 따라 색상 변화가 생길 수 있음을 보여준다. 다양한 청동기의 열처리를 통해 미세조직의 색상을 확인하였다. 따라서 청동기를 이루는 미세조직의 고유한 색상과 이에 따른 색상의 변화는 매우 중요한 것으로 판단된다.

5. 결 론

주석함량을 무게비 10에서 30%까지 포함한 Cu-Sn 청동기의 색도를 미세조직 변화와 함께 분석한 결과 다음과

Figure 7. Changes in chromaticities of Cu-Sn alloys by quenching.

같은 사실을 확인하였다.

1. Cu-Sn 청동기는 주석함량이 높아질수록 적·황색도를 나타내는 a*와 b*값은 감소하며, 전체적인 백색도가 크

게 증가하였다. 하지만 백색도와 밀접한 L*값이 감소하는 특이한 현상을 보였다.

2. Cu-Sn 청동기의 미세조직 내에서 존재하는 α 상의 비율이 증가될수록 a*와 b*값이 높아졌고, 이는 적·황색도가 높아지는 결과로 이어졌다. 한편 δ 상의 비율이 증가할수록 a*와 b*값이 낮아졌고, 이는 적·황색도가 낮아지는 결과로 나타났다. 즉 주석함량이 가장 낮은 α 상의 색상이 적·황색이며, 주석함량과 백색도가 높은 δ 상이 증가할수록 청동기의 색상이 백색으로 변화한다는 것을 알 수 있다.

3. 담금질 조건에 따라 미세조직의 다양한 변화를 보이는 Cu-22% Sn 청동기를 다양한 열처리 조건에서 상변화를 일으킬 경우 주조 조직인 $\alpha+\delta$ 상과 담금질 조직인 $\alpha+\gamma$ 상, $\alpha+\beta(M)$ 상에서 미세한 색변화가 나타났다. 이는 동일한 조성의 합금도 다른 함량을 가진 미세조직을 생성시킴에 따라 색상의 변화가 생길 수 있음을 보여준다.

4. Cu-Sn 청동기를 담금질할 경우, 합금 내에서의 미세조직 변화에 따른 적·황색도는 α , β , γ , δ 상 순으로 감소하였다.

사 사

이 논문은 2014년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행되었다(2013R1A1A2059128).

REFERENCES

- Cho, N.C and Kim, G.H, 2009, Material properties of high-tin bronzes in Korea, International Scientific Meeting in Korea "Production technology of high-tin bronzes in Korea", Foundation of East-Asia culture properties institute, 19-20. (in Korean with English abstract)
- Chung, K.Y., Yun, Y.H., and Lee, H.S., 2008, Restoration and Production technology of Cultural properties, Seogyong Publishing Co. 275. (in Korean)
- Gyeonggi provincial museum, 2008, Analytical report of the Gwangju royal kilns complex at Gwangju in Gyeonggi province.
- Huh, I.K., 2006, Metallurgical study of bronze mirror and bells excavated from the Miruksa temple site, thesis, Hanseo University, Seosan, 14-15. (in Korean with English abstract)
- Hirao, Y., 1999, BUNKAZAI WO SAGURU KAGAKU NO ME, Hakyounmunhwasa Publishing Co., 36-39. (in Japanese)
- Jo, J.S., Kim, J.H., Noh, H.S., Kim, S.M., Je, J.W., and Choi, J.H., 2014, The casting and using experiment of rectangular shaped bronze axe, J. of Korean Field Archaeology, No. 20. 5-38. (in Korean with English abstract)
- Kang, H.T., Cho, N.C., and Huh, I.K., 2006, Metallurgical Characteristics and conservation of Ancien bronze object Gilguem Institute of craft art. (in Korean)
- Koh, M.J., 2006, The Analysis of Physical Characteristics and Raw Materials on Hard and Soft Whiteware at Excavated Kilns in Gyeongsangnam-do, Korea, Kongju National University, Gongju. (in Korean)
- Lee, H.Y., Chung, Y.J., Lee, K.S., and Han, S.H., 2000, The investigation of conservation methods and destruction regions of papers under the various temperature and humidity changes, Consevation Studies, Vol. 34, National Research Institute of Cultural Heritage. 146-175. (in Korean with English abstract)
- W.T. Chase., 1991, Ancient and historic metal, The Getty Conservation Institute, 94-97.