라만분광현미경을 이용한 흑유자 유약 내 철산화물의 변화 양상 연구 -신안선 출수 흑유자를 중심으로-

박진호 | 유혜선 | 정용재*¹

국립중앙박물관 보존과학부

*한국전통문화대학교 문화유산전문대학원 문화재수리기술학과

A Study on the Changing Properties of Iron Oxides in Black Glazes using Raman Microscope -Focused on Black Glazes Excavated in Shinan Shipwreck-

Jin Ho Park | Heisun Yu | Yong Jae Chung*¹

Conservation Science Division, National Museum of Korea, Seoul, 04383, Korea

*Department of Heritage Conservation and Restoration, Graduate School of Cultural Heritage,
Korea National University of Cultural Heritage, Buyeo, 33115, Korea

¹Corresponding Author: iamchung@nuch.ac.kr, +82-41-830-7365

초 록 신안선에서 발견된 흑유자 중 자주요계, 차양요, 홍당요 등 3곳으로 분류된 6점의 유약에 대해 과학적 분석을 실시하였다. 홍당요는 유약 두께가 얇고 자화가 거의 이루어지지 않았다는 점에서 큰 차이를 보였다. 차양요와 자주요계 흑유자의 경우 단면상으로는 서로 공통점이 확인되었으나 라만 매핑 이미지를 통해 자철석의 분포 범위에서 차이가 있는 것으로 확인되었다. 이러한 차이가 나타나는 원인과 흑유자의 유약 형성 조건을 알아보고자 실시한 소성 실험 결과, 발색제로 사용된 적철석(Fe_2O_3)은 1250°C 보다 높게 소성될 때 자철석(Fe_3O_4)으로 변하여 흑색을 띠는 것으로 나타났다. 따라서 홍당요 흑유자는 약 1200°C , 자주요계와 차양요 흑유자는 $1250\sim 1300^\circ\text{C}$ 에서 소성하였을 것으로 추정하였다. 다만 고대 가마의 소성 특성을 고려할 때 자철석의 영역이 유약 표면까지 확장될 수 있을 정도로 오래 소성되었을 가능성도 배제할 수 없다. 향후 흑유자 유약에 대한 라만 스펙트럼 및 매핑 이미지의 데이터베이스 구축과 더불어 추가적인 실험이 이루어진다면 흑유자의 제작 조건을 규명하는 데 도움이 될 것으로 기대된다.

중심어: 라만 분광 분석, 흑유자, 유약, 철산화물

ABSTRACT In this study, black-glazed porcelain excavated from the Shinan shipwreck is analyzed to distinguish its characteristics. Glazes of Hong-Tang kiln are thin and exhibit little vitrification, whereas the Ci-Zhou-type and Cha-Yang kilns are similar in terms of their cross section. However, Raman mapping images reveal difference in the distribution area of magnetite. In this study, firing experiments are conducted to determine how iron oxides change properties in black glazes. The results show that when hematite is fired to a temperature greater than 1250°C , it becomes magnetite. Therefore, it is estimated that a firing temperature of approximately 1200°C is suitable for the Hong-Tang kiln. In addition, glazes of the Ci-Zhou-type and Cha-Yang kilns are fired at approximately 1300°C . However, when the characteristics of firing in ancient kilns are considered, porcelain can be fired for a sufficiently long period to extend to glaze surfaces.

Key Words: Raman microscopy, Black glazed porcelain, Glaze, Iron oxide

1. 서론

도자기 표면에서 관찰되는 유약(釉藥, glaze)은 태토 위에 형성된 유리질의 피막으로 기물의 강도(剛度), 내수성(耐水性), 내약품성(耐藥品性) 등의 물리·화학적 성질을 향상시킨다고 알려져 있다. 기본적으로 유리 형성 요소, 용제, 내구 요소 등 3가지 물질로도 만들 수 있지만, 다양한 화합물을 사용하여 목적에 따라 조성을 복잡하고 정교하게 하여 제작된다(Kim, 2003). 유약은 이러한 구성 물질의 조성에 따라 다양한 특징을 나타낸다. 특히 유약의 색상은 기본 유약에 첨가되는 금속산화물에 따라 달라지는데, 이 금속산화물을 발색제로 부르기도 한다. 발색제는 소성 과정에서 다른 색상으로 발현되는 경우가 있는데 이는 금속산화물의 상 변화에 따른 것으로, 도자기 유약의 색상 결정에 영향을 주는 인자로 인식되어 왔다. 본 연구에서는 흑유자 유약의 발색제를 사용하였으며, 흑유자의 발색제는 적철석이 주요 성분인 석간주를 첨가한다(Seo, 2007). 적철석은 소성 과정에서 자철석 등으로 변하면서 흑색이 나타난다고 알려져 있으나, 이는 주로 육안 관찰을 통한 유약 표면의 색상 변화로 파악되어 왔다(Wood, 2007).

중국에서는 천목(天目)이라 불리는 건잔(建盞) 등을 비롯한 다양한 흑유자에 대하여 성분 분석이 실시되었고, 이러한 사례는 보고서 또는 서적을 통해 발표되었다(Li, 1998; Wood, 2007). 그러나 국내에서는 흑유자의 수가 적고 이에 따라 관심도 상대적으로 떨어져 성분 분석 사례가 많지 않았지만, 최근 들어 흑유자에 대한 분석이 시도되어 포천 길명리, 진안 봉곡도요지 등 여러 지역의 흑유자에 대한 자료가 축적되고 있고(Koh and Kim, 2008; Park, 2016), 더 나아가 흑유자 유약의 성분 조성을 분석하여 시기별·도요지별로 분류를 시도한 바 있다(Yu, 2007). 또한 소성 실험을 통한 유약 색상의 비교·분석이 시도되었으나, 주로 육안 관찰을 통해 유약의 색상을 확인하고 색도를 분석하는데 집중하였다(Min, 2008; Woo, 2009).

그러나 유약은 구성 산화물의 조성, 발색제로 사용되는 석간주의 함유량 등에 따라 색상이나 성상의 변화가 많다(Kim, 1999). 또한 유약 내의 구성 산화물은 결정이 완전히 녹아들지 않고 불균질한 콜로이드로 유약 내에 분산되어 있거나 유약 표면에 솟아올라 석출된 상태로 존재한다(Min, 2008; Jung, 2010). 즉 구성 산화물은 유약 내에서 불균질하게 혼합되어 있기 때문에 X선 형광 분석, 에너지 분산형 분광분석 등이 특정 지점의 성분 원소를 파악하는 데 효과적이지만, 어느 부분을 분석하였는가에 따라 유약 내

성분 조성에 대한 분석 결과가 달라질 수 있다(Koh, 1992).

이러한 상황에서 산화물을 분석하기 위한 여러 가지 방법이 시도되고 있으며(Ropret *et al.*, 2010), 라만 분광 분석은 도자기 분석 분야에서 광물 동정을 비파괴적으로 수행하는데 활용되고 있다(Casadio, 2016). 특히 흑유와 관련된 분석으로는 유약 표면에서 관찰되는 토호(兔毫), 유적(油滴) 등과 같은 결정(結晶)에 대해 규명한 사례가 있다(Jung, 2010; Dejoie *et al.*, 2014). 그리고 유약 단면 구조에 대한 매핑 분석은 구리산화물을 대상으로 수행된 바 있으나(Eo, 2014) 후속 연구로 이어지지는 않았으며, 유약 내 철산화물에 대한 연구 또한 미비한 실정이다.

본 연구는 신안선에서 발견된 흑유자를 중심으로 유약 내 철산화물의 분포 특성을 알아보았다. 또한 소성 실험을 실시하여 흑유자 유약 내 철산화물 함량과 소성 온도에 따라 나타나는 변화 양상을 통해 도요지별 흑유자 제작 조건을 추정해보고자 하였다.

2. 연구대상

2.1. 신안선 발견 흑유자

신안선은 1975년에 발견된 이후, 1984년까지 9년간 총 11차례 발굴을 실시하였다. 이를 통해 다양한 재질의 송원대 유물이 발굴되었고 이 중 도자기류는 파편을 포함하여 2만 여 점으로 확인되었다(Cultural Heritage Administration, 2006). 신안선에서 발견된 도자기류는 청자, 백자, 흑유자, 청유도기, 갈유도기, 토기 등으로 분류되는데 청자·청백자·백자가 가장 많고 본 연구의 대상인 흑유자의 비중은 그 다음으로 크지 않은 편이다.

본 연구에서는 신안선에서 발견된 도자기 중 흑유자 6점을 선정하였고 유약 분석을 통해 철산화물의 분포 특성을 알아보고자 하였다. 6점 중 2점은 홍당요에서 제작된 것으로 표면이 거친 적갈색 유약이 관찰되었다. 나머지 4점은 각각 화남 지방의 차양요, 화북 지방의 자주요계 흑유자로 소성이 충분히 진행되어 매끄러운 표면의 흑색 유약을 가진 편을 2점씩 선정하였다(Figure 1).

2.2. 소성 시험편

2.2.1. 사용 원료

본 연구에서는 흑유자 발색제의 주요 성분인 적철석의 상 변화와 발색 양상에 대해 알아보고자 하였다. 따라서 태

토는 미량 성분 및 불순물이 적은 백자토(D1 백자토, 대원도재, Korea)를 선정하였다. 유약은 철산화물을 제외한 미량 성분을 최소화하기 위하여 부여장석, 부여규석, 석회석, 합천카올린, 활석 등을 기본 유약 원료로 사용하였고, 석간주를 발색제로 사용하였다.

2.2.2. 시험편 제작

백자토를 가로 20 mm, 세로 30 mm, 높이 50 mm의 크기로 성형 및 음건하여 시험편을 제작하였다. 전기 가마(KK80, Linn High Therm GmbH, Germany)에서 승온 속도를 2°C/min로 하여 900°C까지 1차 소성한 후 자연 냉각하였다.

준비한 기본 유약 원료는 전자저울(SI-8001, Denver Instrument, Germany)을 사용하여 소분하였다. 이를 200 ml 비커에 적당량의 물과 함께 넣고 유리 막대로 교반한 후, 1차 소성이 완료된 시편을 담갔다 빼는 방법으로 시유하였다. 시유 횟수는 각각 1, 2, 3회로 구분하였고 회당 1초간 실시하였다. 2회 이상 시유하는 경우에는 이전 회차의

유약이 완전히 건조된 후에 시유하였다. 발색제는 지금까지 흑유자 유약 표면에 대한 X선 형광 분석 결과를 토대로 하여 5 wt.%, 10 wt.%, 15 wt.% 조건으로 구분하였다. 소성 온도는 천목유를 비롯한 흑유자의 소성 온도로 알려진 1250°C~1300°C 범위를 기본으로 하고 $\pm 50^\circ\text{C}$ 범위에 해당하는 1200°C, 1350°C로 설정하여 산화 소성하였다. 위의 내용은 Table 1에 정리하였다.

3. 연구방법

3.1. 발색 양상 분석

시험편의 유약 표면에서 확인되는 발색 양상을 확인하기 위하여 색도 분석을 실시하였다. 분광측색계(NF555, Nippon Denshoku, Japan)를 이용하여 표준 광원 D65, 시야 각 2°의 조건에서 각 3회씩 측정하고 평균값을 산출한 후, 객관적으로 발색 양상을 비교하였다. 측정값은 현재 1976년

Table 1. Condition of firing experiment

Firing environment	Contents of color former	The number of times for glazing	Firing temperature
Oxidation firing	5 wt.%	1	1200°C
	10 wt.%	2	1250°C
	15 wt.%	3	1300°C
			1350°C

Figure 1. Black glazed porcelains excavated in Shinan shipwreck. (A), (B): Ci-Zhou Type, (C), (D): Cha-Yang, (E), (F): Hong-Tang.

Table 2. Valuation standard according to color difference

ΔE value	Valuation standard
0.0 ~ 0.5	Trace
0.5 ~ 1.5	Slight
1.5 ~ 3.0	Noticeable
3.0 ~ 6.0	Appreciable
6.0 ~ 12.0	Much
12.0 ~	Very much

국제조명위원회에서 규격화된 이후 가장 대중적으로 사용되고 있는 $L^*a^*b^*$ 표색계로 나타내었다. 각 지점에 대하여 측정된 색도는 아래의 계산식을 이용하여 색차(ΔE)를 구할 수 있으며, 이 값은 미국 국가 표준국(NBS, National Bureau of Standard Unit)의 평가 기준으로 색도간의 차이를 객관적으로 파악할 수 있다(Table 2).

$$\Delta L^* = L_1^* - L_2^* \quad \dots \text{식(1)}$$

$$\Delta a^* = a_1^* - a_2^* \quad \dots \text{식(2)}$$

$$\Delta b^* = b_1^* - b_2^* \quad \dots \text{식(3)}$$

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad \dots \text{식(4)}$$

(L_1^*, a_1^*, b_1^* : 소성 전 시험편의 색도 값)

(L_2^*, a_2^*, b_2^* : 소성 후 시험편의 색도 값)

3.2. 미세구조 관찰

도자기 미세구조에 대한 단면 관찰은 태토 및 유약에 존재하는 기공, 광물 등의 특징을 파악하여 소성 조건을 추정할 수 있는 방법이다. 본 연구에서는 특히 유약 내 철산화물의 분포 양상을 확인하기 위하여 편광현미경(DM2500, Leica, Germany)으로 유약 단면의 미세구조를 관찰하였다. 유약 단면을 취하는 과정에서 발생된 이물질을 제거하고자 초음파 세척기(WUC-A03H, Daihan Scientific, Korea)에서 3회 세척(25℃, 3 min/cycle)하였고, 열풍건조기(SMD-0.5, Hansung, Korea)에서 항량 건조(80℃)하였다. 건조된 편을 에폭시 수지로 마운팅하고 경화(24 hr)시킨 후, 시편연마기(Labopol-5, Struers, Denmark)로 연마하여 시험편 제작을 완료하였다.

3.3. 유약 내 철산화물 분석

흑유자 유약 구성 산화물의 특성 피크 및 분포 양상을

확인하기 위해 라만분광현미경(DXR 2xi, ThermoFisher Scientific, USA)으로 분석하였다. 이에 앞서 신안선 발견 흑유자의 유약 내 구성 산화물과의 비교 분석을 위하여 선행 연구 결과를 조사하였고, 소성 시험편의 경우에는 유약 원료를 분석하여 유약 구성 물질의 특성 피크를 추가로 파악하였다.

흑유자 및 소성 시험편의 유약을 대상으로 라만분광현미경을 사용하여 2000~200 cm^{-1} 의 범위에서 분석을 실시하였다. 또한 소성 시험편에서 확인되는 미용용 결정 분석에는 SEM-EDS(INCA, Olympus, Japan)를 통해 비교 분석하였다.

4. 연구결과

4.1. 신안선 발견 흑유자

4.1.1. 미세구조 관찰

자주요계와 차양요 흑유자 유약은 모두 덜 녹은 광물 없이 깨끗한 흑색이었다. 태토는 황색, 회색이고 그 위로 화장토로 보이는 백색층이 확인되었다. 유약과 태토 사이에는 적갈색, 고동색의 침상형 또는 장방형 결정이 밀집되어 있는 중간층이 관찰되었다.

이와 달리 홍당요 흑유자의 유약은 단일층으로 관찰되었고, 유약층은 소성 과정에서 완전히 녹지 못한 결정이 전체적으로 분포하고 있었다. 태토에서도 자주요계, 차양요 흑유자와 달리 부정형의 미세 기공이 굉장히 많이 있는 것으로 관찰되었다. 이를 통해 홍당요 흑유자는 번조가 덜 되었고 자주요계 및 차양요와 달리 소성 온도 및 시간이 충분치 않아 유리질화가 완전히 이루어지지 못한 것으로 보인다(Figure 2).

4.1.2. 유약 내 철산화물 분포 분석

분석에 앞서 대표적인 유약 구성 물질의 라만 스펙트럼을 조사하여 특징적인 피크를 파악하고자 하였다. 규석은 Si-O-Si에 의한 대칭적인 굽힘 진동이 464 cm^{-1} 에서 강하게 나타나며, 1130 cm^{-1} 에서는 Si-O의 비대칭 신축 진동에 의한 피크가 확인된다. 장석은 960 cm^{-1} 과 510 cm^{-1} 영역에서 특징적으로 확인되는데 특히 960 cm^{-1} 에서 강한 피크가 나타난다(Carter *et al.*, 2017).

적철석은 Fe-O 결합에 의한 특성 피크들이 많이 확인된다. Fe-O 신축 진동에서 기인하는 영역은 498~495 cm^{-1} 와 229~225 cm^{-1} 이다. 그리고 613~600 cm^{-1} , 412~400 cm^{-1} ,

299~290 cm^{-1} 에서는 Fe-O 굽힘 진동에 의한 피크가 나타난다. 이 외에 640 cm^{-1} , 245 cm^{-1} , 220 cm^{-1} 에서 특성 피크가 확인되고 ~1310 cm^{-1} 에 걸쳐 넓은 밴드가 형성된다 (Legodi and de Waal, 2007; Wei *et al.*, 2008; Berg, 2009; Olivares *et al.*, 2010; Colomban, 2011; Carter *et al.*, 2017).

자철석은 적철석과 마찬가지로 Fe-O 결합으로 인한 특성 피크가 나타나지만, 그 영역은 다소 차이가 있다. Fe-O 비대칭 굽힘 진동이 540~523 cm^{-1} 과 298~297 cm^{-1} 에서 나타나며 670~663 cm^{-1} 에 걸친 비대칭 신축 진동이 넓게 확인된다. 이 외에 310 cm^{-1} 에서도 특징적인 피크가 나타난다고 보고되었다 (Smith and Clark, 2004; Legodi and Waal, 2007; Wei *et al.*, 2008; Olivares *et al.*, 2010; Colomban, 2011).

라만 매핑 분석은 유약 내 철산화물의 변화 양상을 중심으로 살펴보았다 (Table 3). 그 결과, 자주요계와 차양요 흑유자는 모두 적철석이 확인되지 않았다. 반면에 자철석은 유약과 태토 사이의 침상형 또는 장방형 결정 영역을 중심으로 관찰되었다. 다만 자주요계 흑유자 유약은 유리질 층에서 자철석이 분포하였으나, 차양요의 경우에는 거의 나타나지 않는 차이를 보였다. 이를 통해 단면 구조가 유사하

더라도 유약 내 산화물의 분포가 다를 수 있음을 확인하였다.

반면에 홍당요 흑유자의 적색 유약에서는 자철석이 확인되지 않았고, 전 영역에 걸쳐 적철석이 높은 분포를 보였다. 유약 내에서 녹지 못한 방향의 각진 결정에서 적철석 특성 피크의 강도가 더 높게 확인되었다. 이는 유약 내의 적

Table 3. Mapping results of black glazes excavated in Shinan shipwreck

Sample name	Analysis spot	Mapping area	Mapping results	
			Hemaite	Magnetite
CZ-A
CZ-B
CY-A
CY-B
HT-A
HT-B

Figure 2. Cross section of glazes excavated in Shinan shipwreck.

Table 4. Results of firing experiment

Temp.	Conc. No.	5 wt.%			10 wt.%			15 wt.%		
		1	2	3	1	2	3	1	2	3
1200℃				-			-			-
1250℃										
1300℃										
1350℃										

철석이 자철석으로 변하기에 충분치 않았고, 홍당요 흑유자가 상대적으로 저온에서 소성이 이루어졌다는 것을 의미한다.

4.2. 소성 시험편

4.2.1. 발색 양상 분석

① 표면 관찰

소성 조건에 따른 철산화물의 발색 양상과 특성을 알아 보고자 석간주를 발색제로 사용한 소성 시험편을 제작하였다(Table 4). 소성 온도가 높아짐에 따라 유리질화가 진행되어 거친 표면에서 점차 광택이 관찰되었으며 시유 횟수에 따른 색상 변화는 모두 확인되지 않았다.

1200℃에서 소성된 시험편은 흑색의 발색에 모두 실패하였다. 1250℃에서 소성한 시험편에서부터 흑색이 발색되기 시작하였는데, 5 wt.% 시험편은 갈색을 중심으로 흑색 영역이 확인되었고 10 wt.%에서 흑색 유약이 확인되었다. 그러나 15 wt.% 시험편에서는 오히려 자색으로 발색되었다. 전반적으로 흑색이 고르게 발색되기 시작한 온도는 1300℃였다. 다만 15 wt.% 시험편의 경우에는 미세한 은백색 결정이 관찰되어 10 wt.% 시험편보다 더 밝은 색으로 관찰되었다.

1350℃에서 소성한 시험편은 5 wt.%에서 흑색으로 관찰되나 10 wt.%부터 적색 결정이 표면에 나타나기 시작하여 15 wt.% 시험편에서는 대부분의 영역을 뒤덮어 유약이 적색으로 확인되었다. 이는 유약 구성 광물 중에서 적철석의 비율이 높아졌기 때문으로 생각되나 충분히 소성되지 못하여 나타나는 현상일 가능성도 배제할 수는 없다.

② 색도 분석

표면 관찰을 통해 유약의 색상을 확인하였으나 객관적으로 표현하기에는 어려움이 있어 분광광도계로 색도를 측정하였다. 앞서 실시한 표면 관찰로는 시유 횟수에 따른 색상 변화가 없는 것으로 보였으나, 이를 정량적으로 평가하기에는 한계가 있다. 이에 소성 조건별로 1회, 3회 시유한 시험편의 색도를 측정 후 색차를 구하였다. 그 결과 거의 모든 경우에서 색차가 3.0 이하로 나타나 시유 횟수에 따른 색상 변화는 육안으로 구분하기 어려운 것으로 확인되었다(Figure 3). 유일하게 색차가 3.0 이상으로 나타난 조건은 15 wt.% 시험편을 1350℃에서 소성한 것으로 적색 입자가 표면으로 침출되면서 유약 표면의 색도에 영향을 준 것으로 보이나, 다른 조건보다 큰 폭으로 증가하지는 않았다.

색도 측정 결과는 대체로 표면 관찰 결과와 유사한 경향

으로 나타났다(Table 5). 흑색이 발색되기 시작한 1250℃에서는 발색제 함량이 10 wt.% 시험편의 명도(L^*)가 가장 낮았고 자색으로 관찰된 15 wt.% 시험편에서 적색도(a^*)가 높게 확인되었다. 은백색 결정이 관찰되었던 15 wt.% 시험편은 1300℃에서 명도가 가장 높았다. 이외에도 유약 표면을 뒤덮은 적색 결정에 의해 1350℃에서 소성된 15 wt.% 시험편은 모든 시험편 중에서 적색도가 가장 높게 확인되었다.

4.2.2. 미세구조 관찰

편광현미경을 통해 소성 시험편의 단면을 100배 확대

관찰한 결과 신안선 발견 흑유자 유약 단면과 같은 침상 결정이 관찰되지는 않았으나, 소성 조건에 따른 경향성이 어느 정도 확인되었다(Figure 4). 일반적으로 도자기가 소성될 때 점토광물 내의 구조수가 증발되고 석영, 장석 등의 광물이 용융되어 유리질화가 진행되는 과정에서 새로운 결정이 생성 또는 소멸된다고 알려져 있다. 본 연구의 소성 시험편 단면에서도 소성 온도의 상승에 따라 유리질화가 진행되고 결정의 크기가 감소하여 점차 덜 녹은 광물 없이 단면이 깨끗해지는 양상이 공통적으로 관찰되었다. 소성 온도가 같은 조건에서는 발색제 함량이 높은 경우에 유약 내의 광물이 더 많이 녹아 있었다.

Figure 3. Color difference for the fired specimens by the number of times overlaid glazes.

Table 5. Chromaticity mean of the fired specimens by concentrations of color former and firing temperature

Temp. (°C)	Conc. (wt.%)	Chromaticity		
		L^*	a^*	b^*
1200	5	41.57	3.73	16.67
	10	25.48	3.38	9.91
	15	20.38	2.90	6.29
1250	5	19.93	1.18	14.83
	10	8.25	0.93	5.98
	15	12.31	4.69	5.96
1300	5	7.96	2.28	10.01
	10	5.30	-0.17	1.80
	15	14.92	4.12	4.21
1350	5	5.57	2.72	4.68
	10	8.03	-0.68	3.95
	15	24.41	11.50	11.15

이러한 양상은 대개 용제 첨가량에 따라 나타난다. 용제 성분 중 산화칼슘은 9~16 wt.% 정도로 용제 함량의 절반 이상을 차지한다(Hwang *et al.*, 2011). 이 외에는 산화나트륨, 산화칼륨 등 염기성 산화물이 용제 역할을 하는데, 용제의 양이 많을수록 상대적으로 낮은 온도에서도 자화가 잘 일어난다(Lee and Koh, 1997). 그런데 본 연구의 소성 시험편은 기본유의 조성을 동일하게 하고 발색제를 조절하였기 때문에 철 산화물의 함량이 증가하면서 유약 내 광물이 더 많이 녹고 깨갸해졌다고 볼 수 있는데, 이는 유약에 함유된 철 산화물이 용제 역할을 할 수 있기 때문이다(Koh and Kim, 2008).

한편 15 wt.% 시험편의 경우에는 적철석 결정이 응집하

여 크기가 증가하는 양상이 확인되었는데, 이는 진안 봉곡도요지 출토 흑유자기에 대한 최근 연구에서 실험한 결과와 유사하였다(Park, 2016).

4.2.3. 유약 내 철산화물 분석

① 유약 원료 분석

분석에 앞서 유약 구성 물질의 소성 전·후 차이를 보고자 유약 원료를 분석하였다. 규석은 대칭적인 굽힘 진동으로 인한 463 cm^{-1} 피크가 가장 특징적으로 나타났다[Figure 5(A)] 적철석의 라만 스펙트럼에서는 1317 cm^{-1} 을 중심으로 넓은 영역에 걸쳐 밴드가 형성되어 있고 610 cm^{-1} , 410 cm^{-1} , 292 cm^{-1} 에서는 Fe-O 굽힘 진동, 496 cm^{-1} , 225 cm^{-1} 에서는 Fe-O 신

Figure 4. Cross section changes of glazes by firing conditions.

Figure 5. Raman spectrum of raw materials(A; Quartz, B; Hematite).

Figure 6. Raman spectrum of standard sample(A; Quartz, B; Hematite, C; Magnetite).

축 진동에 의한 특성 피크가 확인되었다[Figure 5(B)].

유약 원료와 같은 조성의 광물 표준 샘플을 분석하여 형상에 따른 특성 피크의 변화가 있는지 검증하고자 하였다. 그 결과 규석은 464 cm^{-1} 에서 피크가 확인되었고[Figure 6(A)], 적철석은 1316 cm^{-1} , 607 cm^{-1} , 492 cm^{-1} , 407 cm^{-1} , 290 cm^{-1} , 224 cm^{-1} 에서 특성 피크가 나타났으며[Figure 6(B)], 자철석은 664 cm^{-1} , 288 cm^{-1} 에서 확인되었다[Figure 6(C)].

② 미용용 결정 분석

단면 관찰 결과, 소성 시험편의 유약 내에서 용융되지 못한 결정이 확인되었다. 이 결정들에 대해 SEM-EDS로 성분 조성을 분석하였다. 시험편 단면을 이온코팅기(SPT-20, Coxem, Korea)로 회당 2분, 총 3회에 걸쳐 Gold Coating 하였고, 주사전자현미경(SEM-30AX, Coxem, Korea)에 결합된 에너지 분산형 X선 분광 분석기(INCA, Olympus, Japan)로 분석하였다. 이 결과를 라만분광현미경으로 분석한 결과와 비교하였다.

SEM-EDS 분석 결과 대부분 규석이 주성분이며, 일부 영역에서 상대적으로 철이 높게 나타났다. 라만분광현미경을 통해서 미용용 입자를 크게 적색, 황색, 은백색으로 구분할 수 있었고, 이를 분석한 결과 적색 결정은 적철석, 은백색 결정은 462 cm^{-1} 등에서 특성 피크가 나타나 규석으로 판단된다. 황색 결정은 적철석과 규석의 특성 피크가 함께

Figure 7. Raman spectrum of unmelted particles in fired specimens(A: Red, B: Cluster of red, C: Silvery, D: Yellow).

확인되었는데 이는 소성 중에 두 결정이 용융되면서 결합되었다가 냉각 과정에서 이와 같이 형성된 것으로 추정된다(Figure 7).

Table 6. Raman mapping images of fired specimens

Temp. (°C)	1200			1250			1300			1350		
Conc. (wt.%)	5	10	15	5	10	15	5	10	15	5	10	15
Mapping area												
Hemaite												
Magnetite												

③ 철산화물 분포 양상 분석

앞서 실시한 분석 결과 시유 횡수는 주목할 만한 인자가 아닌 것으로 판단되어 유약을 1회 시유한 소성 시험편의 단면을 대상으로 라만 매핑 분석을 진행하였다. 적철석은 모든 소성 조건에서 적색 결정이 위치한 영역을 중심으로 나타났다. 자철석은 1200°C에서 소성한 시험편에서는 확인되지 않았고, 1250°C에서 확인되기 시작하여 소성 온도가 1300°C와 1350°C인 시험편의 흑색 부분을 중심으로 모든 영역에 걸쳐 확인되었다(Table 6). 자철석으로 변화되기 시작하는 온도는 약 1250°C로 추정할 수 있었으며, 온도 간격을 좁혀 실험한다면 더 근접한 결과를 얻을 수 있을 것으로 생각된다.

5. 결 론

본 연구에서는 신안선에서 발견된 흑유자 중 자주요계, 차양요, 홍당요 등 3곳의 도요지로 구분한 6점의 유약에 대해 분석을 실시하고 특징을 구분하였다. 이와 동시에 흑유자의 발색 양상을 알아보고자 실시한 소성 실험을 통해 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

소성 온도가 높아질수록 유약의 색상은 어두워졌으며, 1250°C 이상에서 소성했을 때 흑색으로 발색되기 시작하였다. 이 결과는 흑유자 유약이 만들어지는 최저 온도가 1250°C 부근이라고 언급한 선행연구(Woo, 2009; Jung, 2010)와 같은 맥락으로 볼 수 있다.

발색제 함량이 증가함에 따라 유약의 색상 어두워졌으나 15 wt.%를 첨가한 경우에는 적색 결정이 분포하기 시작하면서 유약 표면이 다소 밝아지는 것을 확인하였다. 색도 분석을 통해서도 흑색이 발색되기 시작하는 1250°C 이상에서는 발색제 함량이 10 wt.%에서 15 wt.%로 높아지면서 L^* 값과 a^* 값이 함께 상승하여 표면 관찰 결과와 유사한 특징을 보였다. 이는 과거에 중국에서 수행된 흑유자 유약의 성분 분석 사례에서 확인된 철 함량이 15 wt.%를 넘지 않는 것을 고려해 볼 때(Li, 1998), 15 wt.% 첨가 조건은 철산화물이 과포화되어 유약 표면으로 침출되다가 냉각 과정에서 고착되었기 때문으로 추정된다.

시유 횡수에 따른 색상 변화는 크게 드러나지 않았으며, 특히 색차가 거의 모든 경우에서 3 이하로 확인되어 유약 발색에 큰 영향을 미치는 인자가 아닌 것으로 판단된다.

단면 관찰 결과, 시험편의 유약 내에서 녹지 않은 결정들이 확인되었는데 크게 적색, 황색, 은백색 등 3가지로 구분되었다. EDS 분석을 통해 적색 입자는 철 함량이 상대적으로 높고, 은백색 결정은 규소 함량이 높은 것으로 확인되었고, 라만 분광 분석을 통해서도 각각 적철석과 규석의 특성 피크가 나타났다. 황색 결정은 226 cm^{-1} , 470 cm^{-1} 등 앞서 확인된 결정들의 특성 피크가 동시에 확인되어 소성 과정에서 적철석과 규석이 용융되면서 결합된 결정일 것으로 추정된다. 특히 화천목 유약에 대해 라만 분광 분석을 수행한 연구에서 침상형 황색 결정으로부터 철이 고용된 투회석과 2차상으로 회장석이 확인되었는데(Jung, 2010), 이 결정의 라만 특성 피크는 230 cm^{-1} , 275 cm^{-1} , 452 cm^{-1} , 470 cm^{-1} 등으로 본 연구의 황색 입자와 상당 부분 유사한 것을 알 수 있었다.

라만 매핑 분석 결과, 적철석과 자철석의 분포 양상은 소성 조건에 따라 다소 다르게 나타났다. 발색제의 주요 성분인 적철석이 용융되지 못하여 결정이 존재하는 부위를 중심으로 분포도가 높게 나타났고, 소성 온도가 높아짐에 따라 영역이 점차 줄어드는 것을 확인하였다. 자철석은 1250°C 이상으로 소성한 시험편에서 확인되기 시작하였고, 소성 온도가 높아짐에 따라 분포 영역이 넓어졌다. 이는 앞서 소성 실험 결과에서 언급한 내용과 연관 지어 보면, 1250~1300°C 범위 내에서 온도 간격을 좁혀 실험한다면 더욱 유의미한 결과를 얻을 수 있을 것으로 생각된다.

차양요와 자주요계 흑유자 유약은 단면 관찰을 통해 황색 또는 회색의 태토 위에 백색의 화장토가 있고, 그 위로 흑색 유약층이 확인되었다. 화장토와 유약 사이에는 침상

형 또는 장방형 결정이 밀집되어 층을 형성한 중간층이 확인되었다. 이는 유약과 태토 사이의 계면에서 Ca^{+} 의 변화로 인하여 중간층이 새로 형성된 것과 유사하였다(Jung, 1998). 선행 연구에 따르면, 태토와 유약 경계면에는 침상형 결정인 회장석(anorthite)이 관찰되는 경우가 있는데(Lee and Koh, 1997), 유약은 Ca^{+} 가 많이 함유되어 있고 태토에는 Al^{3+} 의 함량이 높아 고온에서 오래 소성되었을 때 생성되는 것으로 알려져 있다(Kim, 2006; Lee *et al.*, 2014). 이외에 실리카와 알루미늄에 과포화되어 있는 유약이 소성, 냉각되면서 멀라이트(mullite)가 생성된 것이 관찰되기도 하였다(Woo *et al.*, 2014). 그러나 차양요와 자주요계 흑유자의 중간층에서 회장석과 멀라이트의 라만 특성 피크가 특징적으로 나타난다고 보기에 어려움이 있었고, 본 연구에서는 철 산화물의 변화 양상에 초점을 두었기 때문에 이 부분에 대해서는 추가적인 분석이 필요할 것으로 생각된다.

자주요계와 차양요 흑유자는 소성 시험편과 비교하여 볼 때, 발색제를 5~10 wt.% 첨가하여 1300°C 내외의 온도에서 소성되었을 가능성이 있다. 다만 자주요계 흑유자 유약은 침상 결정 영역을 중심으로 유리질 층까지 모두 자철석이 나타났으나 차양요 흑유자는 유리질 층에서 자철석의 분포도가 떨어지는 차이를 보였다. 이러한 차이는 자주요와 차양요의 지리적 특징에서 찾을 수 있다. 자주요계는 화북 지방에서 발달하였는데, 이 지역은 화남 지방과 다르게 알루미늄이 많고 내화도가 높아 충분히 자화되려면 소성 온도가 1250~1300°C의 고온이 요구되는 원료를 사용하였다(Koh, 1992). 또 다른 연구에서는 같은 흑유라도 소성 온도는 북쪽이 높으며, 태토도 화남 지방에서는 철분과 실리카가 많이 함유되어 있다고 언급하였다(Robert, 1997). 철분은 유약 내에서 용제로도 작용할 수 있으며(Koh and Kim, 2008), 실리카는 대표적인 산성 산화물이므로 유리질화에 유리하게 작용된다(Kim *et al.*, 2010). 이로 보아 화북 지방의 흑유자를 제작할 때 요구되는 소성 온도는 화남 지방보다 더 높은 것으로 볼 수 있으며, 자주요계 흑유자가 차양요보다 더 높은 온도에서 제작되었을 것으로 생각된다. 이를 본 연구의 라만 매핑 이미지와 연관 지어 보면 적철석은 중간층에서부터 자철석으로 변하기 시작하여 소성 온도가 높아짐에 따라 점차 유약 표면 쪽으로 확장된다고 추정해 볼 수 있다. 다만 고대 가마의 소성 특성을 고려할 때, 자철석이 충분히 확장될 수 있을 정도로 오랜 시간 소성되었을 가능성을 배제할 수 없기 때문에 추가 연구가 필요하다.

반면에 홍당요 흑유자에서 유약 표면이 적갈색으로 발색되는 동시에 미용용 결정이 관찰되는 것은 유리질화가 완전히 진행되지 못했기 때문이며, 이는 소성 실험 결과를 놓고 볼 때 약 1200℃에서 저온 소성하였을 것으로 추정된다.

본 연구에서는 신안선에서 발견된 흑유자 유약의 특성과 소성 실험 결과를 비교, 분석하였다. 특히 라만 매핑 이미지를 통해 소성 온도, 발색제 함량 등의 소성 조건과 유약 단면에서 관찰되는 발색제의 분포 양상을 연관지어볼 수 있었다. 향후 흑유자 유약에 대한 라만 스펙트럼 및 매핑 이미지의 데이터베이스 구축과 더불어 추가적인 실험이 이루어진다면 흑유자의 제작 조건을 규명하는 데 일조할 수 있을 것으로 기대된다.

REFERENCES

- Berg, R.W., 2009, Raman spectroscopy characterization of colored pigments in archaeological materials. The polychromy of Greek and Roman sculpture in the Ny Carlsberg Glyptotek preliminary report 1.
- Carter, E.A., Wood, M.L., de Waal, D. and Edwards, H.G.M., 2017, Porcelain shards from Portuguese wreck: Raman spectroscopic analysis of marine archaeological ceramics. *Heritage Science*, 5.
- Casadio, F., Daher, C. and Bellot-Gurlet, L., 2016, Raman spectroscopy of cultural heritage materials: Overview of applications and new frontiers in instrumentation, sampling modalities, and data processing. *Topic in Current Chemistry (Z)*, 374, 62-112.
- Colomban, Ph., 2011, Potential and drawbacks of Raman spectrometry for the understanding of iron and steel corrosion. *New Trends and Developments in Automotive System Engineering*, INTECH, Rijeka, 567-584.
- Cultural Heritage Administration, 2006, The Shinan wreck. 150-176.
- Dejoie, C., Sciau, P., Li, W., Noe, L., Mehta, A., Chen, K., Luo, H., Kunz, M., Tamura, N. and Liu, Z., 2014, Rare e-Fe₂O₃ in the ancient black glazed Jian(Tenmoku) wares. *Scientific Reports*, 4, 1-9.
- Eo, H.J., 2014, A study on the coloration characteristics of copper - red glaze. Doctoral dissertation, Myongji University, Seoul, 27-42. (in Korean with English abstract)
- Hwang, H.S., Kwak, E.G. and Lee, D.H., 2011, Microstructural study and firing temperature presume from Mt. Gyeryong Hakbong-ri Kiln. *Journal of Conservation Science*, 27(1), 13-30. (in Korean with English abstract)
- Jung, J.H., 2010, A study of Temmoku teabowl bodies and glazes. Doctoral dissertation, Myongji University, Seoul, 1-67. (in Korean with English abstract)
- Jung, Y.G., 1998, Effect of firing temperature on mechanical property and contact damage in pottery. *Journal of the Korean Ceramic Society*, 35(12), 1343-1350. (in Korean with English abstract)
- Kim, H.S., 2003, Color effect by coloring oxide. Master's thesis, Myongji University, Seoul, 2-5. (in Korean with English abstract)
- Kim, J.A., 2006, A scientific analysis study on Koryo celadon in the 11~12. Master's thesis, Chungang University, Seoul, 55-80. (in Korean with English abstract)
- Kim, S.K., Han, M.S., Moon, E.J., Kim, Y.H., Hwang, J.J. and Lee, H.H., 2010, Mineralogical composition and physical variation of reproduced potteries based on chemical composition and firing temperature. *Journal of Conservation Science*, 26(3), 311-324. (in Korean with English abstract)
- Kim, Y.S., 1999, Studies on the preparation of Temmok glaze in oxidative firing. *Hongik University Research Institute of Industrial Technology*, 9, Seoul, 281-288. (in Korean with English abstract)
- Koh, K.S., 1992, A scientific and technological study of Korean traditional ceramics. *Journal of the Korean History of Science Society*, 14(1), 23-61. (in Korean with English abstract)
- Koh, M.J. and Kim, G.H., 2008, Characteristics analysis of on blackware and whiteware at excavated Kiln in Gilmyeong-ri Pocheon-si Gyeonggi-do, Korea. *Journal of Conservation Science*, 22, 43-60. (in Korean with English abstract)
- Lee, T.J., Koh, M.J., Lim, S.K., Yun, E.Y. and Hwang, H.S., 2014, A scientific study on the composition analysis and microstructure of the Yucheon-ri Goryeo whiteware. *Journal of Conservation Science*, 30(1), 67-80. (in Korean with English abstract)

- Lee, Y.E. and Koh, K.S., 1997, Compositional and microstructural study of Punchong from Hakbongni, Kongju. *Journal of the Korean Society of Conservation Science for Cultural Properties*, 6(1), 3-14. (in Korean with English abstract)
- Legodi, M.A. and de Waal, D. 2007, The preparation of magnetite, goethite, hematite and maghemite of pigment quality from mill scale iron waste. *Dyes and Pigments*, 74(1), 161-168.
- Li, J.Z., 1998, The history of China science and technology (ceramics). Science Press, Beijing, 182-257. (in Chinese)
- Min, S.H., 2008, Characterization of the high temperature frit glazes with coloring oxides. Master's thesis, Myongji University, Seoul, 4-7. (in Korean with English abstract)
- Olivares, M., Zuluaga, M.C., Ortega, L.A., Murelaga, X., Alonso-Olazabal, A., Urteaga, M., Amundaray, L., Alonso-Martina, I. and Etxebarria, N., 2010, Characterisation of fine wall and eggshell Roman pottery by Raman spectroscopy. *Raman Spectroscopy*, 41, 1543-1549.
- Park, M.S., 2016, Analysis of material characteristics for blackwares at excavated from the Bonggok Kiln site of Jinan-gun. *Journal of Conservation Science*, 32(4), 549-560. (in Korean with English abstract)
- Robert, M., Farrell, E. and Rousmaniere, N.C., 1997, Hare's fur, tortoiseshell, and partridge feathers: Chinese brown and black glazed ceramics, 400-1400. Harvard University Press, Massachusetts.
- Ropret, P., Miliani, C., Centeno, S.A., Tavzes, C. and Rosi, F., 2010, Advances in Raman mapping of works of art. *Raman Spectroscopy*, 41, 1462-1467.
- Seo, J.Y., 2007, A study on black-glazed ware in Joseon Dynasty. Master's thesis, Korea University, Seoul, 1-8. (in Korean with English abstract)
- Smith, G.D. and Clark, R.J.H., 2004, Raman microscopy in archaeological science. *Journal of Archaeological Science*, 31, 1137-1160.
- Wei, Q., Zhang, Z., Li, Z., Zhou, Q., Zhu, Y., 2008, Enhanced photocatalytic activity of porous α -Fe₂O₃ films prepared by rapid thermal oxidation. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41(20).
- Woo, H.D., Jang, Y.D. and Kim, O.S., 2014, Petrological and mineralogical characteristics and firing temperature of pottery in the 5-6th century from Changnyeong, Gyeongsangnamdo. *Journal of the Mineralogical Society of Korea*, 27(2), 63-72. (in Korean with English abstract)
- Woo, S.U., 2009, Expressing the color of "Chun Mok Yu": Especially in tea ware. Master's thesis, Keimyung University, Daegu, 3-41. (in Korean with English abstract)
- Wood, N., 2007, Chinese glazes. University of Pennsylvania Press, Pennsylvania.
- Yu, H.S., 2007, Analysis of pigment and glaze used in Korean and Chinese ceramics. National Museum of Korea, 424-449. (in Korean with English abstract)