



슬래그 내 산화물의 상관관계로 보는 고대 제철 발전사 연구

오광섭¹ · 정원섭^{2,*}

¹울산문화재연구원
²부산대학교 공과대학 재료공학부

A Study on the History of Advances in Ancient Iron Making Based on Correlation of Oxides in Slag

Gwang Seob Oh¹ and Won Seop Jung^{2,*}

¹Ulsan institute of Cultural properties, Ulsan 44936, Republic of Korea

²School of Materials science and engineering, Pusan National university, Pusan 46241, Republic of Korea

Abstract: A lot of slag was produced by ancient production processes such as smelting, melting, and refining. Iron slag has information that can be used to determine the characteristics of the site, the iron-making process and manufacturing date, but there is a limit to reading information through visual observation and non-destructive analysis. Various slag terms have been used depending on the location and characteristics, but it is necessary to use terms that have exact meaning and unity. Although many scientific analyses have been supplemented by archaeological theses, the iron-making trends of each period have not yet been systematically proven. This study reviewed the type of iron-making process used for 100 ancient slags. The slags were analyzed by XRF, revealing when it was formed and some of the detailed processes. XRD analysis was used to define and classify Tap slag, Bloom slag, and Ceramic-rich slag as relative concepts. From the Three Kingdoms Period to the Joseon Dynasty, the amount of temperature variation in the iron-making furnace decreased and the GAS reaction became uniform. It was observed that the amount of iron oxide remaining decreased and the proportion of ceramic-rich slag increased. The change in iron oxide content kept decreasing while the levels of refining, smelting, and melting were maintained, in that order. The results confirmed that advances in ancient iron-making technology can be interpreted based on a comparative review of the relative changes in iron oxide and silicon oxide content in slag.

(Received 23 August, 2022; Accepted 28 December, 2022)

Keywords: smelting, melting, refining, tap slag, bloom slag, ceramic-rich slag

1. 서 론

한반도의 철기 문화는 중국 북부 연(燕, yān)나라를 통해 기원전 300년경에 유입되었다고 알려져 있다. 실제 제철기술에 있어서, 중국의 주철(Cast iron) 중심 생산 체계와 달리 우리나라는 삼국시대에 들어서 괴련철(Bloomery iron) 중심 생산 체계가 확립되고 이후 지속된다 [1].

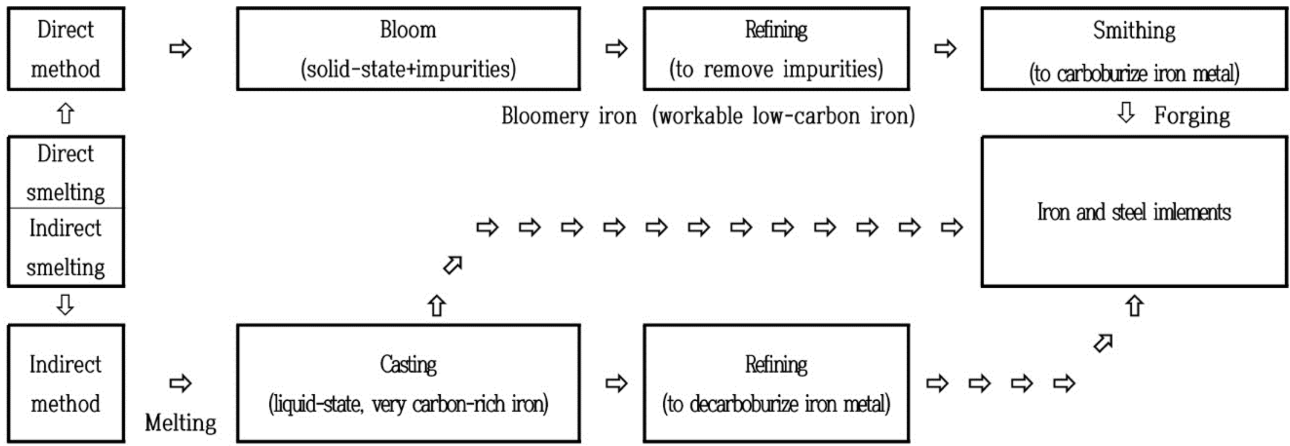
주철 중심 생산 체계는 간접제철법(Indirect method)을 거치게 되며, 괴련철 중심 생산 체계는 직접제철법(Direct

method)이 사용된다¹. 순철이 녹는 온도는 1,550°C의 고온이다(간접제철법). 기술적 제한과 효율 등으로 인해, 특정 목적 외의 고대 제철공정은 주로 직접제철법이 사용되었다. 직접제철법은 1,200°C에서 슬래그가 유일한 액상을 띄는 고체 상태로 부터 금속철을 추출한다. 산화철이 고체 금속입자(Bloom)를 형성하고, 철과 슬래그가 혼합된 그 고체 금속입자를 정련이 가능하도록 반복적으로 쳐서 철을 분리해 낸다 [2]. 간접제철법은 제련(Smelting), 용해(Melting), 주조(Casting) 과정을 통해 주조품을 완성하게 되고, 직접제철법은 제련, 정련단야/단련단야(Refining), 성형단야(Smithing, Forging) 과정을 거쳐 단조품(鋼, steel)을 생산

- 오광섭: 박사과정, 정원섭: 교수
*Corresponding Author: Won Seop Jung
[Tel: +82-10-8517-0855, E-mail: wschung1@pusan.ac.kr]
Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

¹<Table 1.> Direct and indirect ironmaking processes 참조.

Table 1. Direct and indirect ironmaking processes⁵



하게 된다².

유적과 유물을 통해서 고대 제철이 지속적으로 발전해 왔음을 우리는 이미 알고 있다. 철광석에서 철을 분리하는 과정에서 부산물이 발생하는데, 최대 부산물은 슬래그이며, 슬래그는 환원되지 않은 용융 산화물이다. 슬래그에 대한 자연과학적 분석 결과를 활용하여, 고대 제철 발전사를 논하고자 한다. 시간의 흐름에 따라, 기술의 발달과 함께 자원의 활용 효율이 높아지는 것을 확인하기 위함이다.

슬래그의 육안 관찰에서 국내 연구자들은 대개 노벽철재, 노하부철재, 노바닥철재, 일반철재, 저비중철재, 유출재 등 출토 위치, 색조, 중량 등의 다양한 기준으로 분류·명명하고 있다. 반면 서양의 연구자들은 대개 탭 슬래그(Tap slag), 블룸 슬래그(Bloom slag), 세라믹리치 슬래그(Ceramic-rich slag) 등과 같이 용융(melting) 여부 및 정도에 따른 포괄적 개념으로 분류·명명하고 있다 [3]. 육안 관찰의 한계로 인하여, 국내외의 연구 모두 통일된 명칭을 사용하지 못하고 있다.

자연과학적 분석에서 미세조직 관찰은 금속현미경과 주사전자현미경(SEM, Scanning Electron Microscope)이 많이 이용되고, 성분분석에는 X선분광기(EDS, Energy Dispersive X-ray Spectrometer)와 X선형광분석기(XRF, X-Ray Fluorescence spectrometer) 등이 사용된다. 그리고 결정구조 분석은 X선회절분석기(XRD, X-Ray Diffractometer)를 통해 주로 이루어진다.

지금까지 관련 연구는 금속조직을 통해 그 분포와 변

화 여부를 관찰하고, 성분분석으로 특정 원소의 함량비에 따른 산지 추정과 사철(沙鐵) 및 조재제(造滓劑) 등의 사용 여부 확인에 집중되었다. 또한 결정구조 분석으로 고온상광물동정³을 통한 노 내 환경을 추적해 왔다⁴. 일부 국의 논문에서 제철로 내 일산화탄소의 반응성 증가와 제철 조업의 효율성과의 상관관계를 과학적으로 추론하는 연구도 있었다 [4]. 하지만 시대별 슬래그 내 산화물 함량을 비교하고, 그 변화 추세를 통해 제철의 발전 과정을 설명한 연구에 이르지 못했다. 또한 그것과 연동하여, 산화물 함량 분포 변화로 노 내 환경 편차 감소를 해석하지 않았다.

슬래그를 주로 구성하는 철산화물(Fe_2O_3)과 규소산화물(SiO_2)의 함량 변화는 서로 반비례 관계에 있어, 시간의 흐름에 따라 철산화물의 함량은 적어지고 규소산화물의 함량은 커질 것으로 예상된다. 전체 및 공정별 산화물의 함량 변화를 관찰하였고, 산화물의 함량 분포 범위가 어떻게 변하는지 산화물 함량에 따른 슬래그 분류가 시대별로 어떤 구성을 띄는지 살펴보았다.

슬래그 내 산화물 함량과 그 분포 그리고 슬래그의 종류별 구성 변화를 통해, 고대 제철 발전사를 검토하고자 한다.

1.1. 고대 제철공정

직접제철법은 직접제련으로 생산된 괴련철 혹은 반환원

²본고의 분석 대상 중 단야 공정으로 분류된 슬래그는 세부 공정상 정련단야 및 단련단야에서 발생한 것으로 보고되었다. 하지만 생성 화학반응을 추정하면, 정련(Refining) 과정의 슬래그로 정의될 수 있다. 이하 슬래그 분류와 분석 모두 제련, 용해, 단야로 삼분하여 해석하되, 실제 단야는 정련에 해당됨을 밝혀둔다.

³주로 대상물질의 결정구조 분석을 통해, 1,000°C 이상의 온도에서 생성되는 광물을 찾는 과정이다. 석영(실리카) 화합물로 Mullite(몰라이트, $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), Christobalite(크리스토파라이트, SiO_2)가 대표적이다.

⁴<Table 2> 분석 대상 슬래그 일람 내 발굴 및 분석 보고서, 기타 논문 참조.

⁵D. Larreina-Garciaa and Y. Lib and Y. Liuc and M. Martinon-Torresd (2018) 의 Fig. 1. 인용 후 개변.

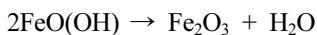
철괴에 정련·단련·성형의 단야공정 일련이 더해져 단조품을 생산하는 방법이다. 이에 비해 간접제철법은 간접제련에서 생산한 환원괴를 용선(쇳물)으로 뽑아내는 용해 후 주조품이 주조된다. 제철 방법에 따라 먼저 제련방식 즉 직접제련 혹은 간접제련이 정해지고, 각 공정의 최종 목표와 범위가 설정된다. 노 내 환경이 균일하지 않았던 과거일수록 직·간접 제련의 혼재 비율이 높았을 것으로 추정된다.

앞서 언급한 것처럼 제련은 1,200°C에서 금속철을 추출하거나 그 이상 1,550 °C에서 순철을 녹이기에 따라 직·간접 제련으로 나뉘며, 그에 따른 제련로의 구조 및 송풍 방식 등의 차이가 있었을 것이다. 실제 고대 기술의 한계로 인해, 노 내 환경 전체가 목표 온도에 이르는 쉽지 않았을 것이며, 실제 직·간접 제련이 동일 제련로에서 함께 이루어진 사례도 적지 않았을 것으로 추정된다.

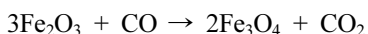
고대제철의 프로세스를 직접제철법과 간접제철법 나누고 세부적으로는 직·간접 제련으로 시작하는 일련의 과정에 대하여 <Table 1>과 같이 도식화 하였다.

아울러 고대 제철법을 대표하는 직접제철법에 의한 괴련철(금속철) 생산의 단계별 화학적 반응을 정리하였다. 단순히 가열에 의한 용융(멜팅) 정도 및 고온 유지뿐 아니라, 송풍에 의한 환원 분위기 지속 등에 대한 기체 반응 메커니즘을 이해, 검토하기 위해 온도 상승에 따른 단계별 화학 조성을 검토하였다.

배소(Roasting)는 철광석을 녹는점 이하에서 가열하여 조직에 균열을 만들어 환원 및 파쇄가 용이하도록 하는데, 이 때 광석 내 수분이 증발하면서 무게와 경도가 줄어든다. 선광된 철광석은 대개 침철광(Goethite)으로, 배소를 거치면서 적철광(Hematite)이 생성된다:

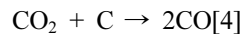


다음은 제철로(제련로) 내에 목탄과 광석(적철광)을 반복적으로 적층한 후, 약 500°C 이상의 지속적인 고온을 송풍과 함께 가한다. 기체-고체 반응(Gas-Soild Reaction)이 이루어지면서, 탄소(C)와 산소(O)가 반응한 일산화탄소 환원에 의해 적철광은 자철광(Magnetite)이 된다:

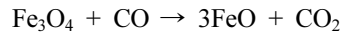


이후 약 800°C 이상의 지속적인 고온이 송풍과 함께 가해지게 되면, 직·간접 환원이 모두 일어나고, 높은 온도로 인해 불안정한 이산화탄소는 Boudouard-reaction⁶에 따라

탄소와 반응하게 되어 노 내 환원 환경이 지속되게 된다:



액체-액체 반응(Liquid-Liquid Reaction)을 통해, 자철광에서 금속철(Wüstite)이 생성되기 시작한다:



마지막으로 약 1200°C 이상의 지속적인 고온이 역시 송풍과 함께 가해지게 되면, 금속철은 가공할 수 있는 철조직(metallic iron grains)을 형성하기 시작한다:



2. 실험 방법

본고에서는 슬래그의 성분 즉 화학조성 분석에 초점을 맞추고, 그 결과치를 통계적으로 비교분석하였다. 제철의 발달사를 자연과학적 방법으로 접근함에 있어, 화학조성 변화 추세를 살피는 것은 매우 중요하다. 시간의 흐름에 따라 제철기술과 자원의 활용도 등 제철 효율성이 높아지는 것을 증명할 수 있기 때문이다.

분말화 된 슬래그 내 산화물 분석은 적정법⁷의 다양한 분석 체계를 통해, Fe₂O₃, FeO, Metal Fe, Total Fe 등이 측정될 수 있다. 하지만 일반적인 XRF 성분분석은 화합물의 비교분석에서 Fe₂O₃ 형태로 철산화물 함량을 측정하여 범용하고 있다. 따라서 한반도 남부지방⁸ 출토 고대 제철 슬래그 중 동일한 XRF 성분분석이 이루어진 시료를 연구의 대상으로 한정하였다.

과장분산형 WD(Wavelength Dispersive)-XRF 성분분석에 따른 산화물의 함량과 그 변화 추세를 검토하였다. 또한 시대/공정별 철산화물(Fe₂O₃)과 규산화물(SiO₂)의 상대적 정량비를 비교분석하였다. 본 연구를 위해, <Table 2>와 같이 각 보고서 및 논문에서 분석 데이터를 인용하거나, 추가 분석을 실시하였다. 표에서는 후술할 철산화물 및 규산화물의 정량비와 슬래그의 종류(속성)도 함께 기록하였다. 탭 슬래그(Tap slag), 블룸 슬래그(Bloom slag), 세라믹리치 슬래그(Ceramic-rich slag)의 용어를 T·B·C와 같이 약자로 표시하였다.

제철의 세부 공정을 제련, 용해, 단야 그리고 미상으로 분류하고, 삼국·통일신라 및 고려·조선으로 가급적 균형 있게 시료 대상을 비교분석하였다. 그럼에도 발굴 자료의 한

⁶특정 온도에서 일산화탄소와 이산화탄소 화학 평형 혼합물의 산화, 환원 반응이다. 일산화탄소를 이산화탄소와 탄소로 또는 그 역으로 불균형한 상태를 유지시킨다.

⁷액체 또는 고체 물질의 성분을 정확하게 정량화하는 방법의 총칭.
⁸충청도, 전라도, 경상도의 삼남지방.

Table 2. Analysis list of slags

연번	유적명 (발굴 및 분석 보고서명, 기타 논문명)	시대 / 공정	산화물명 (w%)		슬래그 종류	추정 연대 ⁹	비고
			Fe ₂ O ₃	SiO ₂			
1		삼국 / 용해	55.63	29.05	T		인용
2	경주 황성동 일원	삼국 / 용해	43.91	37.12	T		인용
3	(삼강문화재연구원, 2014, 밀양 임천리 금곡제철유적)	삼국 / 용해	49.74	29.61	T		인용
4		삼국 / 용해	53.00	32.10	T		인용
5	경주 황성동 강변로 유적	삼국 / 단야	19.06	44.34	B	275	인용
6	(국립중원문화재연구소, 2016, 경상지역 제철유적 출토시	삼국 / 용해	4.78	69.39	C		인용
7	료의 자연과학적 분석보고서)	삼국 / 용해	5.94	67.88	C		인용
8		삼국 / 용해	6.16	65.00	C		분석
9	(경상북도문화재연구원, 2015, 경주 황성동 590 번지 유적)	삼국 / 용해	9.96	63.00	C		분석
10	(울산문화재연구원, 2019, 울산 어음리 205-2 유적)	삼국 / 용해	7.40	65.12	C		분석
11	대구 봉무동 일원	삼국 / 용해	10.27	33.99	B		인용
12	(삼강문화재연구원, 2014, 밀양 임천리 금곡제철유적)	삼국 / 용해	56.52	29.39	T		인용
13		삼국 / 용해	59.40	28.38	T	325	인용
14	청원 연제리 일원	삼국 / 용해	41.03	44.18	B		인용
15	(삼강문화재연구원, 2014, 밀양 임천리 금곡제철유적)	삼국 / 용해	53.40	32.56	T		인용
16		삼국 / 용해	20.12	61.86	B		인용
17		삼국 / 제련	61.20	26.70	T		인용
18	광양 도월리 유적	삼국 / 용해	9.12	69.33	C	400	인용
19	(국립중원문화재연구소, 2018, 전라지역 제철유적 출토시	삼국 / 용해	9.12	69.33	C	400	인용
20	료의 자연과학적 분석보고서)	삼국 / 제련	61.27	30.80	T		인용
21	진천 구산리 제철유적	삼국 / 미상	60.18	10.50	T	450	인용
22	(국립중원문화재연구소, 2019, 중원지역 제철기술 복원연	삼국 / 미상	57.37	13.60	T		인용
23	구 종합보고서)	삼국 / 미상	51.75	17.00	T		인용
24	충주 탑평리유적	삼국 / 미상	84.49	7.39	T	525	분석
25	(울산문화재연구원, 2013, 울산 약사동북동유적)	삼국 / 제련	62.07	26.50	T		인용
26		삼국 / 제련	61.62	28.28	T		인용
27		삼국 / 제련	54.77	30.75	T		인용
28		삼국 / 단야	64.72	24.22	T		인용
29	밀양 임천리금곡제철 유적	삼국 / 제련	21.06	60.42	B		인용
30	(국립중원문화재연구소, 2016, 경상지역 제철유적 출토시	삼국 / 제련	49.62	30.89	T		인용
31	료의 자연과학적 분석보고서)	삼국 / 제련	55.80	30.60	T		인용
32		삼국 / 제련	55.52	30.79	T		인용
33		삼국 / 제련	8.20	53.00	B	575	인용
34		삼국 / 제련	24.33	47.05	B		인용
35		삼국 / 제련	63.42	28.34	T		인용
36		삼국 / 제련	82.31	13.40	T		인용
37		삼국 / 제련	10.48	67.30	C		인용
38	(두류문화재연구원 외, 2014, 밀양 임천리금곡제철 유적 -	삼국 / 제련	66.85	23.60	T		인용
39	자연과학분석 -)	삼국 / 제련	13.89	61.10	C		인용
40		삼국 / 제련	10.45	68.90	C		인용
41		삼국 / 제련	11.50	68.30	C		인용
41		삼국 / 제련	71.53	17.10	T		인용

Table 2. Analysis list of slags

연번	유적명 (발굴 및 분석 보고서명, 기타 논문명)	시대 / 공정	산화물명 (w%)		슬래그 종류	추정 연대 ⁹	비고
			Fe ₂ O ₃	SiO ₂			
42		삼국 / 제련	6.73	68.90	C		인용
43	(송지선, 2013, 밀양 금곡 제철유적 칠재(鐵滓)의 재료학적 특성, 공주대학교 석사학위 논문)	삼국 / 제련	75.13	14.50	T	575	인용
44		삼국 / 제련	15.39	51.30	B		인용
45		삼국 / 제련	71.72	17.90	T		인용
46	(서라벌문화재연구원, 2019, 상주 용곡지구 배수개선사업 부지 내 유적 시굴조사 보고서)	삼국 / 용해	9.15	66.79	T	675	분석
47		통신 / 단야	82.15	16.06	T		분석
48		통신 / 단야	90.97	9.71	T		분석
49	(울산문화재연구원, 2022, 울주가천리사지)	통신 / 단야	95.89	9.06	T	850	분석
50		통신 / 단야	86.13	11.26	T		분석
51		통신 / 단야	72.69	17.14	T		분석
52		통신 / 단야	19.93	48.62	B		분석
53	(울산문화재연구원, 2010, 울산입암리유적)	통신 / 단야	52.05	33.56	T		분석
54		고려 / 단야	67.01	30.80	T		인용
55	(국립중원문화재연구소, 2016, 충주 노계마을 제철유적 발굴조사보고서)	고려 / 단야	69.50	29.79	T	1150	인용
56		고려 / 단야	57.59	37.68	T		인용
57		고려 / 단야	60.70	38.31	T		인용
58		고려 / 단야	92.48	10.06	T		인용
59	충주 하구암리 큰골유적	고려 / 제련	78.50	16.10	T		인용
60	(국립중원문화재연구소, 2014, 중원지역 제철유적 출토유물의 자연과학적 분석보고서)	고려 / 제련	60.98	32.00	T	1155	인용
61		고려 / 제련	67.68	26.10	T		인용
62	(울산문화재연구원, 2009, 울산상연암유적)	고려 / 미상	72.20	16.26	T	1200	분석
63		고려 · 조선 / 제련	15.30	64.79	T		분석
64		고려 · 조선 / 제련	23.78	60.06	T		분석
65	(강산문화재연구원, 2018, 함안 가연리 유적)	고려 · 조선 / 제련	46.00	35.05	B		분석
66		고려 · 조선 / 제련	9.95	63.33	C		분석
67		고려 · 조선 / 제련	37.72	39.44	C		분석
68		고려 · 조선 / 미상	52.87	33.00	T		인용
69	충주 수릉리 원모롱이 야철지 (국립중원문화재연구소, 2014, 중원지역 제철유적 출토유물의 자연과학적 분석보고서)	고려 · 조선 / 미상	63.58	29.00	T	1375	인용
70		고려 · 조선 / 미상	60.95	28.70	T		인용
71		고려 · 조선 / 미상	60.82	26.00	T		인용
72	충주 분리 음달말 야철지	고려 · 조선 / 미상	42.14	43.87	B		인용
73	(국립중원문화재연구소, 2014, 중원지역 제철유적 출토유물의 자연과학적 분석보고서)	고려 · 조선 / 미상	67.89	28.80	T		인용
74		고려 · 조선 / 미상	58.91	35.60	T		인용
75	충주 완오리유적 야철지	고려 · 조선 / 미상	68.38	25.60	T		인용
76	(국립중원문화재연구소, 2014, 중원지역 제철유적 출토유물의 자연과학적 분석보고서)	고려 · 조선 / 미상	77.46	18.10	T		인용
77	충주 사문리 석문 새절골 야철지 I	고려 · 조선 / 미상	54.18	35.40	T		인용
78	(국립중원문화재연구소, 2014, 중원지역 제철유적 출토유물의 자연과학적 분석보고서)	고려 · 조선 / 미상	56.00	35.40	T		인용
79		고려 · 조선 / 미상	54.04	34.00	T		인용
80	(울산문화재연구원, 2009,蔚山屯基里遺蹟)	조선 / 용해	6.98	51.76	T	1450	인용
81		조선 / 제련	47.50	35.30	T		인용
82	합천 야로 유적	조선 / 제련	48.26	34.99	C		인용
83	(국립중원문화재연구소, 2016, 경상지역 제철유적 출토시료의 자연과학적 분석보고서)	조선 / 제련	47.89	34.49	T	1650	인용
84		조선 / 제련	57.40	28.76	C		인용

Table 2. Analysis list of slags

연번	유적명 (발굴 및 분석 보고서명, 기타 논문명)	시대 / 공정	산화물명 (w%)		슬래그 종류	추정 연대 ⁹	비고
			Fe ₂ O ₃	SiO ₂			
85		조선 / 용해	5.48	63.77	T		인용
86	고성 소을비포성지	조선 / 단야	13.39	64.62	B		인용
87	(국립중원문화재연구소, 2016, 경상지역 제철유적 출토시	조선 / 단야	5.52	67.93	B	1700	인용
88	료의 자연과학적 분석보고서)	조선 / 단야	6.52	71.07	T		인용
89		조선 / 단야	86.18	14.31	T		인용
90	김제 장흥리 은곡 제철유적	조선 / 제련	3.32	72.73	C		인용
91	(국립중원문화재연구소, 2018, 전라지역 제철유적 출토시	조선 / 제련	15.16	61.60	B	1750	인용
92	료의 자연과학적 분석보고서)	조선 / 제련	68.89	20.88	T		인용
93	화순 쌍산 항일의병 유적	조선 / 제련	7.16	69.61	C		인용
94	(국립중원문화재연구소, 2018, 전라지역 제철유적 출토시	조선 / 제련	7.44	70.00	C		인용
95	료의 자연과학적 분석보고서)	조선 / 제련	7.10	69.04	C		인용
96		조선 / 제련	3.80	73.50	C		인용
97	보은 상판 제철유적	조선 / 제련	6.92	68.20	C	1800	인용
98	(국립중원문화재연구소, 2019, 중원지역 제철기술 복원연	조선 / 제련	7.22	67.20	C		인용
99	구 종합보고서)	조선 / 제련	6.39	70.10	C		인용
100		조선 / 제련	40.12	42.10	B		인용

게로 인하여, 시대별 시료량 편차가 일부 발생하였다. 자료의 제한과 비균질¹⁰ 시료의 분석 오차를 감안해, 통계적 전체 경향성을 검토하였다. 특히 제철로 내의 고온 소성과 송풍 환원 분위기 등으로 반비례 관계에 있는 슬래그 내 철산화물과 규산화물의 함량 상대비교에 집중하였다.

슬래그 내 철산화물 함량의 분포 편차가 줄어드는 것 또한 환원 분위기의 지속성과 안정성을 나타내는 지표로 가정하였다. 삼국에서 조선으로 갈수록 슬래그 내 철산화물 함량이 감소하는 것과 함께 그 분포 범위 역시 좁혀지는지 살펴보았다.

슬래그를 200mesh 미만으로 분말화 한 시편을 대상으로, X선형광분석기(Model; S8 Tiger)를 이용해, 구성원소분석을 진행하였다. 또한 보조 자료로 활용될 고온상광물동정을 위해 시편을 슬라이드 글라스에 고착한 후, X선회절분석기(Model: Rigaku high-power X-ray diffractometer)로 측정하였다. 측정각도는 5°-60°이고, 분당 1도로 계측 후 X'pert High-Score Plus 프로그램과 ICDD PDF-2 database를 이용하여, 결정분석을 진행하였다¹¹.

슬래그 광물동정을 통한 크리스토팔라이트¹²의 확인 여

부는 유리질의 육안관찰, 산화물의 함량 상대비교와 함께 탭/블룸 및 세라믹리치 슬래그를 분류하는 기준으로 활용되었다. 다만 XRD 분석은 슬래그의 속성 분류에 그 결과를 반영하고, 별도 분석값을 제시하지 않았다.

일반적으로 탭 슬래그는 노 내외에서 고온으로 액체반응이 일어나서 흘러내리다 급속히 굳어진 슬래그를 통칭한다. 또한 자연과학적 분석을 통하여 노상부에 형성된 슬래그나 유출재와 같이 고온이 지속되지 못하여 형성되는 경우가 많은 것을 확인하였다. 블룸 슬래그는 세계적으로 초기 제철방식인 블루머리(Bloomery)제철법으로 생산된 블룸(Bloom) 즉 금속입자와 혼합된 슬래그를 말한다. 광물명으로는 FeO(Wüstite)가 내부에 생성된 슬래그를 지칭한다. 그리고 마지막으로 세라믹리치 슬래그는 주로 노하부와 노바닥에서 지속적인 고온으로 인해, 철산화물의 함량이 거의 없는 실리카 화합물로서 표면이 유리질화 된 슬래그를 의미한다 [5]. 이 세가지 슬래그 용어가 상대적인 비교 정의에 합당함으로, 주로 산화물 함량 범주를 이용해 각각을 설정하였다. 또한 삼분된 슬래그 속성으로 시대별 구성변화를 살펴보았다.

3. 결과 및 고찰

시간의 흐름에 따라, 슬래그 내 철산화물의 함량 추세는

⁹그래프 및 추세선 표현을 위해, 고고학적 편년을 불가피하게 개량화 하였다. 예) 3세기 후엽 : 275년, 9세기 중엽 : 850년, 12세기 말 : 1200년 등.

¹⁰다양한 성분이나 다른 물질로 구성되어 있는 성질을 의미한다. 제철과정에서 품위가 다른 철광석 내부의 실리카(珪砂, Silica)는 소결과정을, 산화철은 환원과정을 거치면서 불규칙적인 조성의 슬래그를 발생시킨다.

¹¹울산과학기술원 연구지원본부(UCRF).

¹²1,200°C 이상에서 생성되는 고온상광물.

지속적으로 하향하고, 규소산화물의 것은 지속적으로 상향하는 것이 확인되었다. 철산화물의 함량 추세는 단야-제련-용해 순으로 간격을 유지하며 하향하고, 규소산화물의 것 또한 철산화물 역순(용해-제련-단야)으로 간격을 두고 상향하는 것이 관찰되었다. 하향 및 상향 모두 서로 간의 추세 간격이 점점 좁혀지는 양상을 보이며, 특히 단야의 함량 상향 추세가 제련의 것을 가파르게 따라잡는 것이 주목된다.

철산화물의 분포 변화는 제련에서 큰 폭의 편향적 축소를 보이고, 단야에서 거의 같은 범위로 약간 축소되는 것이 관찰된다. 규소산화물의 것은 제련과 단야 모두 이전 범위를 아울러 확대되는데, 단야에서 크게 확대되는 양상이다. 그리고 슬래그 속성과 관련한 시대별 구성 변화에서 텡 슬래그는 거의 변화가 없고, 블룸 슬래그가 감소한 만큼 세라믹리치 슬래그가 증가하는 양상을 보인다.

3.1. 슬래그 내 산화물 함량 추세

슬래그 내 산화물 함량을 전체적으로 시간의 흐름에 따라 그래프로 도식화하면 <Fig. 1>과 같다. 일반적으로 철산화물과 규소산화물의 상대적인 질량비는 서로 반비례 관계에 있다. 금속철과 슬래그의 분리 및 실리카¹³의 소결 정도가 비례 관계에 있기 때문이다. 실제 통계적 추세에서

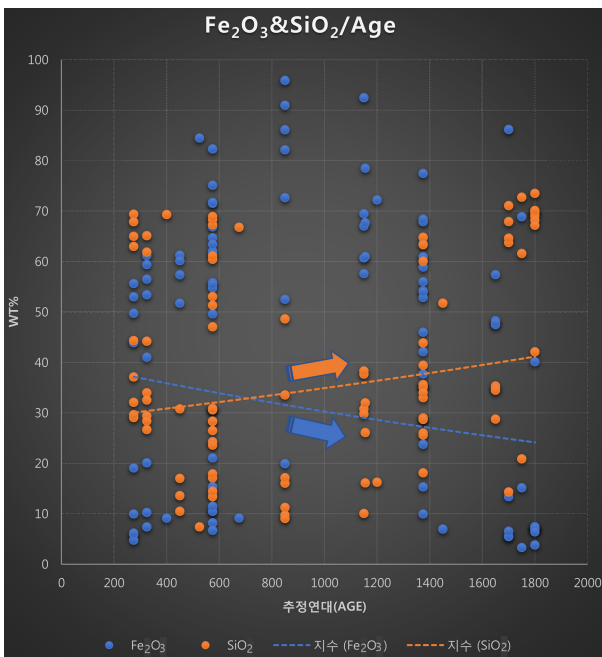


Fig. 1. Oxide content trend lines

¹³이산화규소(Silica, SiO₂).

철산화물 함량은 균일하게 줄어드는 반면 규소산화물 함량은 균일하게 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

특히 주목되는 것은 대략 통일신라시대(서기 676-935년)부터 철산화물 감소 추세와 규소산화물 상승 추세가 질량 비로 교차 역전되는 양상을 보이는 것이다. 이전 삼국시대의 철산화물 평균 함량이 보다 높게 나타나는 것은 자원 활용의 비효율성과 더불어 철을 생산하는 그 자체에 목적이 있는 낮은 기술 단계를 보여주는 지표로 이해된다.

고려-조선을 거치면서, 철산화물 함량 추세는 점점 더 낮아지고, 규소산화물의 그것은 점점 더 높아진다. 이는 후대로 갈수록 높아지는 노 내 소성도(塑性度) 즉 고온 지속(유지) 기술과 관련이 있는 것으로 추정되며, 이제는 철 생산 자체가 아닌 원료에서 최대한 많은 철을 뽑아내는 자원 활용율의 상승이 이루어지고 있음을 알 수 있다.

결국 슬래그 내 산화물 함량 추세는 궁극적으로 시대별 기술 진보를 나타내는 근거가 될 수 있는데, 고온의 유지와 CO 환원제의 공급 지속이라는 노 내 분위기에 대한 시대별 발전을 간접적으로 증명하는 것이다.

3.2. 공정별 슬래그 내 산화물 함량 추세

공정 미상을 제외한 제련, 용해, 단야의 공정별 슬래그 내 산화물 함량 추세를 관찰하였다 <Figs. 2, 3>. 철산화물 함량 감소 추세는 단야, 제련, 용해 순으로 함량 비율이 높고, 서로 간의 간격을 좁히며 동반 하향하는 특징을 보였다. 반면, 규소산화물 함량 상승 추세는 거꾸로 용해, 제련, 단야 순으로 함량 비율이 높고, 일부 간격을 유지하며 함께 상향했다. 산화물 함량 추세간에 세부 공정별로 상대적인 반비례 관계를 보이는 것과 규소산화물 함량 상승 추세에서 단야가 제련의 그것을 가파르게 따라잡는 양상이 주목된다.

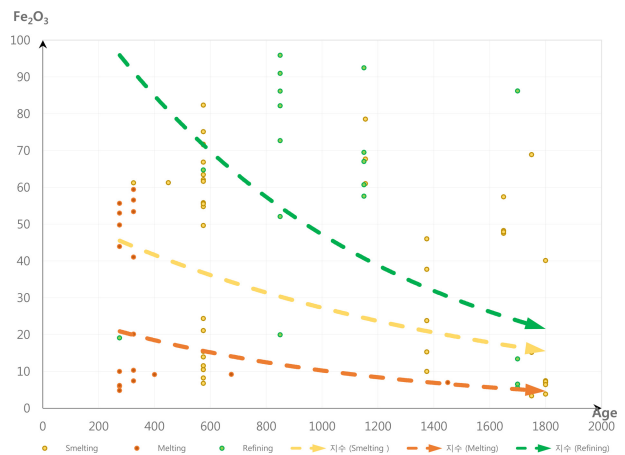


Fig. 2. Changes in the iron oxide

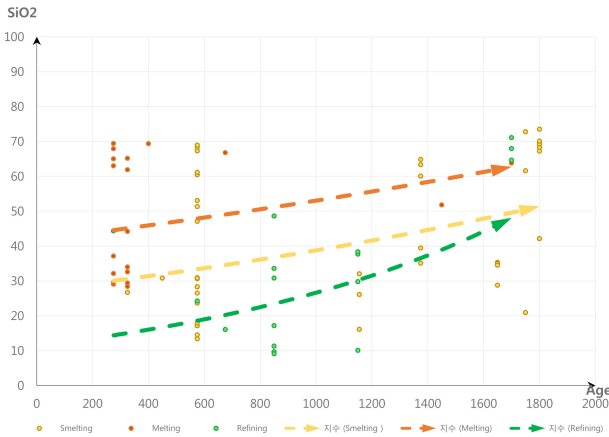


Fig. 3. Changes in the silicon oxide

철광석을 제련하여 생산한 환원괴를 용선으로 뽑아내는 용해공정에서 액체-액체 반응이 가장 원활하다 보니, 슬래그 내 철산화물 함량 비율과 그 시대별 감소 추세선이 가장 낮은 것으로 판단된다. 환원괴 생산을 목표로 가정한 제련공정에서 중간 정도의 함량 비율과 감소 추세를 보이는 것은 선행 조업 공정으로 가장 오랜 시간 고열에 노출된 영향이 슬래그 내 산화물 형성에 반영된 결과로 보인다. 마지막으로 철광석을 제련하여 생산한 괴련철 혹은 반 환원괴를 정련하고 단련하는 단야공정에서 가장 높은 철산화물 함량 비율과 감소 추세를 보이는데, 상대적으로 짧은 시간과 낮은 온도의 조업으로 인한 결과로 추정된다. 주로 괴련철을 제련공정의 슬래그와 물리적으로 분리하여 정련 함으로 인해, 제련의 함량 추세와 겹치지 않는 경향성을 보이는 것으로 판단된다. 대부분의 직접제련 슬래그는 괴련철을 물리적으로 분리하는 과정에서 파쇄되거나 다시 제련공정에 재활용되었을 것으로 추정된다.

규소산화물의 함량과 그 상승 추세는 철산화물의 것에 대한 상대적 반비례 관계로 거의 설명될 수 있다. 다만 조선시대(서기 1392-1897년) 단야공정에서 보이는 규소산화물의 가파른 상승 추세는 집약적 소성으로 실리카 형성이 단시간에 이루어졌음을 보여준다. 이는 또한 단야공정의 보편화를 자연과학적 분석에 의한 통계로 뒷받침하는 결과이거나, 일부 괴련철 생산을 목표로 한 제련공정의 슬래그가 단야과정의 슬래그와 혼용되었을 가능성을 나타낸다.

광물학상 고대 제철의 이상적 목표는 철광석이 1,200°C 이상의 지속적 고온에서 금속철로 생성되어 가공할 수 있는 철조각으로 만들어지며, 부산물인 슬래그가 철 함량이 거의 없는 크리스토팔라이트 화합물로 형성되게 하는 것이다. 실제 철산화물 함량 측정치는 800°C 이상 부터 형성되

는 금속철(FeO)이 아닌 500°C 이하로 형성되는 적철광(Fe₂O₃)으로 분석되어 집계된다. 철산화물의 정량분석 값을 상대적으로 범용하여 비교하기 때문이다. 반면, 규소산화물 함량 측정치는 573°C 이상과 1,200°C 이상에서 각각 형성되는 퀴츠(Quartz)와 크리스토팔라이트 등이 함께 정량값으로 합산된다. 노 내의 슬래그 생성이 불균일하게 이루어지기 때문이다. 제철공정은 여러 메커니즘이 복합적으로 진행되기 때문에 특정 화합물의 분석으로 전체 공정을 해석하기에 한계가 있다. 그럼에도 전체 경향성에서 규칙성이 확인되는 것은 분석의 신빙성이 있는 것으로 보인다. 일부 변칙적 결과에 대해서는 고대 제철의 특수성과 분석의 기술적 한계를 감안하여 해석하였다.

3.3. 공정별 슬래그 내 산화물 함량 분포 변화

분석 대상인 공정별 슬래그 양이 균등하지 않은 용해를 제외한 제련과 단야 공정의 시대별 산화물 함량 분포 변화를 검토하였다. 시간의 흐름에 따라 노 내 온도 편차가 줄어들어 등의 기술 진보로 인해, 슬래그 내 철산화물 함량간의 분포 범위가 줄어들고, 상호 반비례 관계인 규소산화물의 그것은 늘어나는 것을 확인할 수 있었다<Fig. 4>.

제련의 경우, 슬래그 내 철산화물 함량 분포 범위가 삼국에서 조선으로 가면서, 한쪽으로 축소 편만해지는 양상을 보였다. 하지만, 규소산화물의 그것은 전(前) 시기를 포

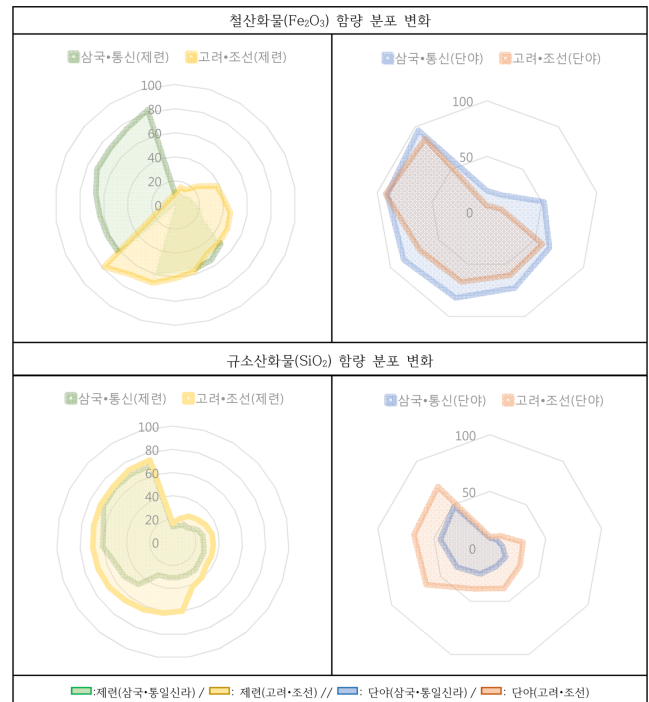


Fig. 4. Oxide content distribution trends

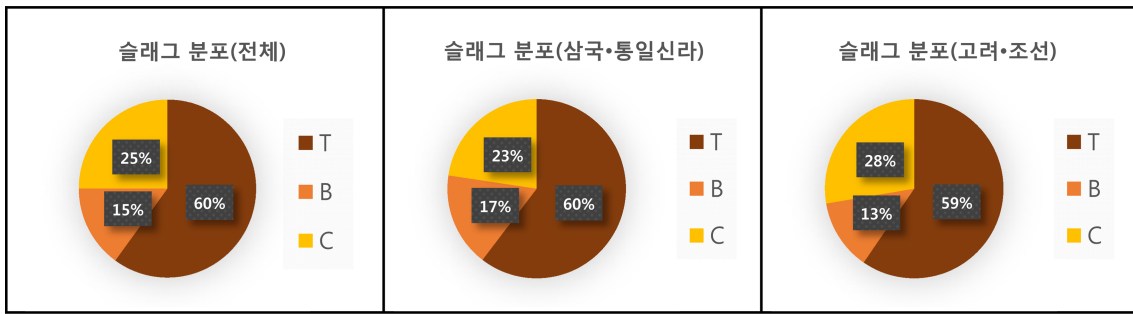


Fig. 5. Change of share among the three slags (T: Tap slag, B: Bloom slag, C: Ceramic-rich slag)

함하여 소폭 확대되는 것을 확인할 수 있었다. 단야의 경우, 철산화물 함량 분포 범위가 골고루 약간 축소되는 것이 관찰되며, 규소산화물의 범위는 전(前) 시기의 것을 포함하여 편향적으로 크게 확대되는 것을 확인하였다.

이러한 양상은 다른 공정에 비해 오랜 시간 조업이 이루어지는 제련 공정에서 환원 분위기 지속과 관련된 시대간 기술 진보가 크게 반영된 결과로 보인다. 아울러 제련의 철산화물 함량 분포 변화에서 직·간접 제련의 혼재 양상이 균일화되는 것을 관찰할 수 있었다. 조선 후기 고로(高爐) 기술의 발달과 연관된 지표로 이해된다. 반면, 상대적으로 짧은 조업이 이루어지는 단야에서는 그 보다 고온 유지에 대한 기술 발전이 분포 추이에 많은 영향을 끼친 것으로 보인다. 또한 고온 유지 기술의 발달과 연동하여 실리카 형성 시간이 줄어들고, 단야공정의 보편화 추세가 반영된 것으로 판단된다. 시간의 흐름에 따라, 온도 편차가 줄고 환원 분위기가 골고루 유지되는 등 노 내 환경의 균일화를 간접적으로 확인하였다.

특히 제련공정의 철산화물 함량 분포 변화와 관련해, 용해공정에 근접한 함량치를 보이는 슬래그가 간접제련을 목표로 하였거나 노 내 환경 중에서 고열 유지와 환원 분위기 지속이 원활한 위치에서 생성되었을 것으로 판단된다. 아울러 조선 후기에 접어들면서 제련 유적 출토 슬래그의 대부분의 철산화물 함량이 균일하게 하향하는 것이 석축형 제련로¹⁴와 같은 고로기술의 발전과 관련이 있을 것으로 추정된다. 다만 고고학적 정황 및 슬래그 내의 산화물 함량 등으로 직·간접 제련의 유무를 단정하기 어렵다.

3.4. 슬래그 종류에 따른 구성 변화

슬래그의 출토 위치와 육안 관찰 결과에 더해 XRF 성

분분석 결과를 참조하여, 슬래그의 생성을 상대적 용융 정도로 속성 분류하였다. 탭 슬래그, 블룸 슬래그, 세라믹리치 슬래그의 용어 개념을 확대하여, 고고학 정보와 결정구조 분석 결과를 더해 제철 슬래그의 종류를 삼분하였다.

슬래그 표면의 유리질화를 육안 관찰하는 것과 함께 XRD 분석에서 크리스탈라이트가 확인되면, 1차로 세라믹리치 슬래그 범주로 인식하였다. 2차로 성분분석에 대한 통계적인 분류를 통해, 상대적 정량비로서 철산화물 Fe₂O₃ 15 w% 미만을 세라믹리치 슬래그로, 15 w% 이상 50 w% 미만을 블룸 슬래그로 그리고 50 w% 이상을 탭 슬래그로 설정하였다. 또한 규소산화물 SiO₂ 40 w% 미만을 탭 슬래그로, 40 w% 이상 60 w% 미만을 블룸 슬래그로 그리고 60 w% 이상을 세라믹리치 슬래그로 설정하였다. Fe₂O₃와 SiO₂의 상대적 질량비 간 범주 설정이 서로 불일치하는 경우, 평균 범주 혹은 보다 낮은 용융 정도의 슬래그 범주로 정리하였다.

시대간 즉 삼국·통일신라와 고려·조선으로 탭·블룸·세라믹리치 슬래그의 구성 변화를 살펴본 결과, 탭 슬래그 비율은 거의 차이가 없고, 블룸 슬래그 양이 줄어 세라믹리치 슬래그 양이 늘어났음을 알 수 있다. 세라믹리치 슬래그를 제철 효율성의 기준 부산물로 본다면, 고대 제철은 25%의 조업 효율을 보인다. 삼국·통일신라에서 고려·조선으로 갈수록 23%의 조업 효율성은 28%로 증가하는 것을 확인할 수 있었다 <Fig. 5>.

제철 발전사 측면에서 슬래그의 구성 변화를 살펴보면, 60%의 탭 슬래그가 59%로 거의 변화가 없고, 17%의 블룸 슬래그가 13%로 줄어 그 만큼 23%의 세라믹리치 슬래그가 28%로 증가하는 양상이 주목된다. 고대 제철의 구조적인 비효율성은 극복하지 못했지만, 금속철의 생성과 그 이상의 가공할 수 있는 철조직 형성에 집중하여 발전하는 방식으로 제철사가 전개되었음을 유추할 수 있다. 따라서 고대 한반도의 제철기술은 기본적으로 금속철을 슬래그와

¹⁴한반도 동남부지역을 중심으로 분포하는 조선 후기 제련로의 유형으로, 기존의 제련로와 구조가 다르며 고온 유지와 환원 분위기 유지 등에서 획기적 기술 진보를 보인다.

물리적으로 분리하는 직접제철법의 전통과 근간이 지속되었음을 알 수 있다.

4. 결 론

시간의 흐름에 따른 고대 제철 슬래그 내 철산화물 함량의 지속적 감소와 규소산화물 함량의 지속적 상승을 관찰할 수 있었다. 이를 통해, 기술 발달에 의한 자원의 활용율이 꾸준히 개선되는 것을 확인하였다. 제철로 내의 환원 분위기 지속과 고온 유지 기술이 연동하여 작용하는 것을 자연과학적으로 증명하였다. 철산화물과 규소산화물의 함량 추세가 역전되는 통일신라시대부터 자원의 활용율이 열손실을 앞섰던 것을 알 수 있었다. 제철 조업시 금속철의 분리에만 머무르지 않고, 최대한 금속철을 많이 생성시키는 단계로 접어들었음을 의미하는 것이다.

제련, 용해, 단야의 세부 공정간 규칙적 추세는 각 조업 온도와 시간 그리고 대상 광석 혹은 철괴의 속성에 따른 특성들이 반영된 결과이다. 아울러 통계학적인 경향성 검토가 틀리지 않았음을 담보해 주고 있다.

또한 공정별 슬래그 함유 산화물의 감소와 상승 추세가 거의 등간격을 이루다 조선 후기에는 급격히 좁혀지는 것을 알 수 있다. 이는 산화물 함량의 분포가 균일화되는 것을 의미하며, 시간의 흐름에 따른 제철 조업의 효율성 증대를 뒷받침하는 근거로 볼 수 있다. 특별히 단야에서의 규소산화물 상승세가 가파른 것은 상대적으로 낮은 온도와 짧은 시간에 조업이 이루어지는 공정에서 명확한 기술 진보와 집약이 이루어졌음을 알려준다.

아울러 시대간 공정별 슬래그 내 산화물 분포 변화는 철산화물이 제련에서, 규소산화물은 단야에서 확연히 관찰된다. 제련 공정에서는 철산화물 함량 분포가 큰 폭의 편향적 축소를 보인다. 타 공정에 비해 오랜 시간 조업이 이루어지는 제련 공정에서 환원 분위기 지속과 관련된 시대간 기술 진보가 크게 반영된 결과로 추정된다. 노 내 환경이

시간의 흐름에 따라 균일화되는 것을 또한 확인할 수 있다. 단야 공정에서 규소산화물 함량 분포의 큰 폭 확대는 그것의 가파른 함량 상승 추세와 연동된 결과로 판단된다.

마지막으로 슬래그의 종류에 따른 시대간 구성 변화를 살펴보았다. 고온이 지속되지 못해 형성된 탭 슬래그의 비율은 변화가 없었다. 금속철 생성이 이루어지는 블룸 슬래그 양이 준 만큼, 철조직의 형성이 이루어지는 단계의 세라믹리치 슬래그 양이 늘어나는 결과를 얻었다. 이는 결국 고대 제철이 조업 효율에 있어, 구조적 한계를 극복하지는 못하지만, 금속철의 생성과 그 이상으로 가공할 수 있는 철조직 형성에 집중하여 진보하였음을 보여주는 것이다.

이상 고대 제철 슬래그 내 산화물의 시대간 공정별 함량 및 그 분포 추세에 더해, 그로 인한 슬래그의 구성 변화를 살펴보았다. 무엇보다 직접제철법을 근간으로 하는 시대별, 공정별 기술 변화와 발전 양상을 자연과학적으로 증명하려는 시도에 의미를 부여하고자 한다.

REFERENCES

1. Jang-Sik Park and Thilo Rehren, *J. Archaeol. Sci.* **38**, 1180 (2011).
2. D. Larreina-Garciaa, Y. Lib, Y. Liuc, and M. Martinon-Torresd, *Archaeol. Res. Asia* **16**, 148 (2018).
3. E. Blakelock, M. Martinón-Torres, H. A. Veldhuijzen, and T. Young, *J. Archaeol. Sci.* **36**, 1745 (2009).
4. Á. Thiele, *Smelting experiments in the early medieval fajszi-type bloomery and the metallurgy of iron bloom*, pp.102-104, periodica polytechnica, Budapest University, Hungary (2010).
5. Tilde de Caro, *J. Cult. Heritage*. **28**, 70 (2017).
6. S. J. Kim, W. R. Han, D. H. Moon, N. R. Lee, and Y. D. Kim, *Korean J. Met. Mater.* **60**, 774 (2022).
7. J. H. Jang and K. Y. Chung, *Korean J. Met. Mater.* **60**, 400 (2022).