열처리 조건에 따른 재현 도금층의 표면현상 연구

양석우 | 김수기*¹

(재)겨레문화유산연구원, *용인대학교 문화재학과

A Study on the Surface Phenomena of Re-creational Gilt Layer by Conditions of Heat Treatment

Seok-woo Yang | Soo-ki Kim*¹

Gyeong Institute of Cultural Heritage, Goyang, 412-820, Korea

*Department of Cultural Properties, Yongin University, Yongin, 449-714, Korea

¹Corresponding Author: skkim@yongin.ac.kr, +82-31-8020-2680

초 록 이 연구는 매장상태에서 출토되는 금동유물의 표면색이 고유한 금색 이외에 붉은 계열의 색들과 교반되어 나타나는 원인을 규명하고자 수은아말감도금법을 재현해 보고 완성품에 대하여 열처리 조건을 변화시켜 도금층의 표면색과 표면 및 단면의 상태변화를 알아보고자 하였다. 그 결과 높은 열처리 실험조건 일수록 도금층에 검은 산화물층이 넓게 생성되었으며, 산화물층을 제거한 부분에서는 붉은색의 도금 표면색이 표출되었다. 또한 표면이 노란색과 붉은색으로 교반된 시료의 미세 표면관찰에서는 색상에서 표면상태의 변화양상이 다르게 나타났으며 단면에서는 도금층 공극의 밀도와 크기가 점차 커지는 것으로 밝혀졌다. 열처리 실험 후 표면성분분석 결과 온도가 올라갈수록 Hg와 Au의 비율은 감소하였으나 Cu의 성분비는 증가하였다. 또한 단면분석 결과에서도 실험조건에 따른 층위별 Au와 Cu의 성분변화가 반비례하는 경향을 보였다. 이러한 실험결과들을 볼 때 아말감을 이용한 금동유물은 생산과정이나 생산 이후에 열이 도금층의 표면색에 영향을 미치는 것을 의미하며 도금층 상태에도 관계된다는 것을 확인할 수 있었다.

중심어: 도금유물, 수은아말감도금법, 재현실험, 열처리, 표면색

ABSTRACT This study discusses a mercury amalgam gilding technique and examines how the color, surface and section of the gilt layer changes as the condition of heat treatment with mercury amalgam gilt object is changed. Some previous studies have mentioned reasons for various colors on gilt bronze artifacts depending on gilding manufacture and environment. However, reason for reddish color with gold on the artifacts' surface brought on high temperature corrosion has yet to be discussed and analyzed. A methodology was found in representing the mercury amalgam gilding technique and heat treatment test. According to the result of the heat treatment test, in the conditions of higher temperature and longer time, the oxidized layer on the gilt layer was distributed more widely and in the part when the oxide layer was eliminated, the gilt layer with a reddish color was observed. Moreover, in the surface observation of the specimen on which yellow and reddish colors were agitated, the changing aspects of its surface condition differed by colors. When investigated the section, it was observed that the void density and size became larger. After a test, the surface components changed; the temperature of heat treatment increased, component ratio of Hg and Au decreased gradually but component ratio of Cu increased. In regard to the gilt layer, as the time was longer and the temperature became higher for the heat treatment, the component ratio of Au and Cu by layers tended to change in inverse proportion. It is concluded that gilding techniques and the burial environment can make a difference in the surface color of the gilt layer on the gilt bronze artifacts, the high temperature corrosion that occurs by heat after they are manufactured is also one of the factors that affects their surface color.

Key Words: Gilded artifacts, Amalgam process, Reappearance experiments, Heat treatment, Surface color

1. 서 론

금은 내식성이 우수하여 산화하는 일이 없어 오랜 세월에도 고유의 광택을 빛낸다. 이와 같은 성질을 이용하여 고대부터 장식물을 만들거나 다른 금속에 씌워 장식하는 도금에 사용되기도 하였다. 우리나라에서 지금까지 조사된 고대 도금법은 아말감도금법, 금박도금법, 칠박도금법, 박도금법, 금·은장 등으로 이 중 수은(Hg)을 이용한 아말감도금이 큰 부분을 차지하고 있다. 아말감도금법은 고대인의 생활과 관련이 깊은 광물인 수은을 이용한 도금방법으로 고대부터 많이 사용되어 왔다. 이 도금법은 금을 수은에 용해시키면 은회색의 액상으로 되는데, 이를 청동표면에 도포한 후 수은의 비등점 358℃ 가까이서 가열하면 수은이 증발하여 청동에 금도금이 입혀지는 것을 이용한 방법이다. 이렇게 만들어진 피막은 한번만으로는 완전하지 않으므로 평균 2~3회 추가적으로 칠해야 하며, 표면을 광쇠와 황동솔 등으로 마무리 작업을 하는 것으로써 크고 복잡한 제품에도 사용하기가 용이하므로 고대의 주요한 도금방법으로 이용되어 왔다^{1,2,3}.

이렇게 제작된 금동유물은 출토되면서 본연의 화려한 금색을 나타내기도 하지만 기타의 다른 색과 혼재되어 보이기도 한다. 지금까지 국내에서 조사된 몇몇의 보고서에서는 이 다양한 색들이 나타나는 도금층을 분석한 결과, 도금 상태나 성분비들이 표면색에 따라 각각 다르게 나타나는 것으로 조사되었고 그 원인을 제작기법, 부식, 제품 제작 후 환경영향 등으로 추측하고 있다^{4,5,6}. 그렇지만 아직까지 아말감이 이용된 도금의 표면색에 대한 원인 규명은 미흡하다고 할 수 있다.

본 연구에서는 아말감도금법을 재현하여 제작된 금동 완성품으로 금동유물 표면색에 대한 연구를 하고자 하였으며, 특히 아말감도금 과정에서 진행되는 열처리를 요인으로 설정하여 시료의 열처리 조건을 변화해서 출토 금동유물에서 나타나는 도금층의 붉은 표면색에 대한 원인을 알아보고자 하였다.

2. 실험 및 분석방법

2.1. 아말감재현과 열처리실험

본 연구에서 재현한 아말감도금은 문헌 기록과 기존 연구자들이 진행한 도금 재현실험을 토대로 하여 진행하였다^{7,8,9}. 먼저, 아말감의 도포 시 작업의 용이함과 열처리 실험

에 사용될 시료가 같은 조건에서 제작되어 분리해야 하므로 순동(Cu 99.99wt%, Cr 0.01wt%)에 가까운 바탕금속판을 준비했다. 바탕금속판의 성분함량은 XRF(Art TAX portable XRF-Spectrometer, Germany)를 이용하여 분석하였다(Figure 1). 바탕금속의 표면 부식액은 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ (질산수은)를 사용하였으며, 아말감은 수은과 금을 5 : 1 정도로 혼합하여 제조하였다. 혼합물은 다시 비이커로 옮겨 담아 램프를 이용하여 가열하였으며, 입자가 고루 섞이도록 흔들어 주었다. 적당히 혼합된 아말감을 부식된 바탕금속 표면에 균일하게 도포한 후 아말감을 올린 시편을 가열하였다. 일정시간을 가열하면 은회색의 아말감이 서서히 노란색을 띠게 되는데 금색보다는 탁한 노란색을 나타냈다. 1차 도금층은 두께가 비교적 얇고 균일하지 않았으므로 추가적으로 도금을 실시하였으며 총 3회 반복하여 도금층을 균일하게 하였다. 마지막으로 광쇠와 황동솔로 표면을 마무리 하였다.

열처리 실험은 동일한 조건에서 제작된 시편이 실험 대상이 되어야만 하므로 3회 이상 도금하여 균일한 도금층이 된 재현 아말감도금 시편을 조건 별 실험군으로 구분 후 절단하여 진행하였다. 아말감도금 시편 완성품을 7개체로 나누어 6개 시료(Table 1)에 대해서 열처리 하였고 나머지 1개 시료는 미열처리 표준시료로 선정하여 비교·분석에 이용하였다. 열처리 실험은 Nabertherm사의 Chamber Furnace (LH 15/14, Germany)를 이용하였으며, 실험조건에서 온도는 수은이 기화하는 358.6℃를 기준으로 하여 200℃ 차이를 두었다. 시간은 30분, 60분 2조건으로 시료를 준비하였으며, 온도별 2개를 동시에 투입하여 시간이 경과한 뒤 꺼내어 자연냉각 하였다. 즉 400℃(temperature)-30분(time), 400℃-60분, 600℃-30분, 600℃-60분, 800℃-30분, 800℃-60분으로 구분하였고 전기로의 설정온도가 상승된 후 시료를 투입하였다.

열처리 후 도금층 상단에는 검붉은 색과 검은색의 산화층이 생성되었는데 이는 하단 도금층의 색상변화를 조사하기 위하여 Motortool과 Silicone Point 28HP(M2, M3)를 이용하여 제거하였다. 모든 실험시료의 산화층 제거 후 표면 색도측정을 하였으며 표면 및 단면상태도 조사하였다. 단

Figure 1. XRF spectra of copper specimen.

Table 1. Sample by the experiments conditions.

Condition \ Sample type	400℃ -30min	400℃ -60min	600℃ -30min	600℃ -60min	800℃ -30min	800℃ -60min
Before heat treatment
After heat treatment
Remove oxidized layer

면조사는 시료의 일부를 절단하여 에폭시 수지로 마운팅하고 이를 연마하여 광학현미경으로 관찰하였고 SEM-EDS를 이용하여 도금층 관찰과 성분분석을 실시하였다.

2.2. 분석방법

아말감도금 시료의 열처리 전·후 상태를 조사 및 분석하기 위한 방법으로는 우선, 도금층의 표면 색상 변화 정도를 알아보기 위하여 분광색측계(Minolta, CM-2600d)를 이용한 색차 값을 측정하였다. 도금층 표면 및 단면의 상태 변화 관찰은 광학현미경(Leica Microsystems Ltd. CH9435)과 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, JEOL, JSM-6460LV)을 이용하였고 성분 분석은 SEM에 부착된 EDS를 이용하였다.

또한 시편의 가열실험으로 인한 도금층 내부원소의 변화양상을 알아보기 위하여 열처리 후 시편의 단면에 line-scan 조사를 진행하였다.

3. 실험결과

3.1. 표면색 색상변화

재현시료에 대한 열처리 전·후의 도금층 표면색 변화를 알아보기 위하여 분광색측계로 색차 값 ΔE 를 측정하였다. 각 시료별 3회 측정 후 평균값을 계산하여 색차 값을 구했으며, 열처리로 생성된 산화층은 제거한 뒤 나타나는

Figure 2. A chromaticity graph by heat treatment conditions.

표면색을 조사하였다.

Table 1과 같이 대부분의 시료들은 열처리 후 표면 상단에 산화층이 생성되었고 산화층을 제거한 뒤 그 하단에서는 붉은색 도금 표면이 나타났다. 이와 같은 현상은 온도가 높아지고 시간이 길어질수록 그 범위가 넓어짐을 알 수 있었다.

Table 2는 열처리 실험 전·후의 색차 값을 나타낸 것으로 명도를 나타내는 L값은 열처리 후에 서서히 낮아지는 것을 확인할 수 있다. a 값은 대부분 +로 높아지며 적색도가 높아지는 것을 알 수 있으며, b값은 상대적으로 낮아지는데 이는 노란색 계열의 색상도가 낮아지는 것을 나타낸다. 열처리 조건별 색도 그래프 Figure 2를 보면 이는 더 뚜렷하게 나타나며, ΔE^*ab 값의 변화도 점차 커지는 것을 볼 수 있다.

3.2. 도금 표면 상태변화

표면 상태변화는 광학현미경과 SEM을 이용하여 관찰하였으며 열처리실험 결과 조건별 온도와 시간에 따라

Table 2. Heat treatment before and after color-difference value.

Condition	Heat treatment before & after	Color-difference value			
		L*	a*	b*	ΔE^*_{ab}
400 °C -30min	before	87.21	-1.12	35.20	
	after	81.29	6.49	35.35	9.64
400 °C -60min	before	85.82	-0.53	37.08	
	after	82.71	5.01	33.58	7.25
600 °C -30min	before	86.97	-1.30	33.75	
	after	76.91	9.25	29.91	15.07
600 °C -60min	before	85.87	-0.65	37.21	
	after	74.20	9.49	29.93	17.70
800 °C -30min	before	85.10	-0.65	34.11	
	after	73.52	9.41	16.96	22.59
800 °C -60min	before	87.04	-1.36	35.25	
	after	65.43	9.71	12.46	33.30

Table 3에서와 같이 차이점을 보였다. 온도 400 °C 조건의 경우 30분과 60분 열처리 시료 모두 열처리 전 아말감도금 완성품 시료에서 보이는 광쇠질이나 황동술에 의한 깊은 스크래치가 열처리 후에는 잘 보이지 않았다. 또한 표면색의 차이는 크게 나타나지 않았으며 SEM상에서는 표면에서 작은 스크래치들이 균일하게 관찰되었으나 60분 열처리 한 경우 화살표와 같이 30분 가열한 시료에서 나타나지 않은 작은 균열들이 확인되었다.

600 °C 조건 시료에서 부터는 열처리 전 · 후 변화가 뚜렷하게 나타나기 시작했다. 열처리 전에 보이는 깊은 스크래치가 400 °C 조건에서처럼 보이지 않았으나 도금층 표면에서는 부분적인 색상 차이가 보였다. 600 °C -30분 가열조건의 점선□와 같이 균열이 부분적으로 관찰되었다. 60분으로 열처리를 한 도금층은 점선□로 표시한 부분과 같이 검붉은색의 범위가 넓어진 것을 알 수 있으며 그 부분의 주 위로는 화살표와 같이 붉은 노란색이 나타난 것을 확인할 수 있었다. 같은 조건의 SEM 상은 60분 실험조건 시료에서 뚜렷한 상태변화를 보였는데 붉은 표면색의 범위가 실선□이고 노란색의 범위가 점선의 □로 균열의 크기와 밀도가 표면색의 범위에 따라 다르다는 것을 알 수 있다. 이와 같은 균열은 고온가열로 인한 내부 산화층의 증가와 팽창에 의한 것이거나 Hg 증발에 따른 것으로 판단된다¹⁰.

열처리 800 °C 후 도금층 색상 변화는 표면의 부분적인 변화가 아닌 전체적으로 색상차이를 보였다. 열처리 조건이 낮은 이전 실험의 시료를 보다 검붉은색 범위가 확연하게 넓어졌으며 30분 열처리 시료는 □에서 볼 수 있듯이 노란색 부분이 일부분에서만 관찰되고 표면 대부분에서 검붉

은색을 띠었다. 또한 60분 시료는 표면 전체에서 검붉은색 반점과 붉은 노란색이 나타났다. Table 3에서와 같이 800 °C -30분 열처리한 시료의 SEM 상은 노란색 부분과 붉은색 부분의 교반지역을 촬영한 것으로 오른쪽 부분이 노란색을 나타내며 왼쪽이 붉은색 경향을 보이고 있는 부분이다. □표시와 같이 검은색 반점의 크기와 분포가 다를 수 있었다. 60분의 경우에는 다른 실험 조건의 시료들에 비해 가장 뚜렷하게 검은색 반점상이 큰 것을 알 수 있다.

열처리 실험 전 비교 도금층의 표면 성분분석은 도금상태가 양호한 부분을 측정하였으며 실험 후 표면 성분분석은 그 상태변화가 뚜렷하게 나타난 부분에 대하여 측정하였다. 3회 이상 면 분석하여 그 평균값을 Table 4에 나타냈다.

열처리 전 시료의 표면 Au 함량은 평균적으로 83.73wt%이고 Hg의 함량은 평균 14.56wt%이며, Ag와 Cu의 함량은 1wt% 내외 인 것을 알 수 있다. Au는 실험 후 Hg의 증발로 인하여 그 함량이 90wt%대로 올라가지만 600 °C -60분 조건 시료에서 부터는 그 함량이 낮아지고 있다. 또한 이 조건 시료의 표면에서 교반되어 나타나는 노란색과 붉은색의 분석결과 색상에 따른 Au의 함량이 93.56wt%와 81.27wt%로 10wt%이상 차이가 났으며, 그 외에 Cu도 노란색 표면 1.35wt%, 붉은색 표면 11.04wt%로 오도 노란색 표면 1.71wt%, 붉은색 표면 3.82wt%로 차이가 나는 것을 Table 4에서와 같이 확인 할 수 있다. Cu의 함량은 표면 전체가 붉은색을 나타내는 800 °C -60분 시료에서는 20.26wt%로 급격히 높게 분석되었다. 동일 시료의 검은 산화층에서는 Cu와 O 두 원소만 검출되어 산화구리임을 알 수 있었으며 미세 표면 관찰 시 600 °C 열처리 시료에서부터 보이는 검은색 반점상

Table 3. Metallographic sections and SEM image by the experiment conditions.

Condition	Optical micrograph	SEM Image
Standard
400℃ - 30min
400℃ - 60min
600℃ - 30min
600℃ - 60min
800℃ - 30min
800℃ - 60min

의 경우에도 산화구리로 확인되었다. O의 경우에는 600℃ -30분 실험 시료에서부터 검출되었고 그 보다 높은 온도의 실험에서 점차 높게 검출되었으며 낮은 온도 실험에서는 검출되지 않았다. Hg의 성분함량은 비등점보다 높은 40℃에서는 6wt%가량 검출되지만 600℃ 조건에서 2wt% 대로 급격하게 감소하는 것을 알 수 있으며, 고온·장시간

의 열처리 일수록 그 함량은 차츰 낮아졌다.

3.3. 도금 단면 상태변화

Standard 시료와 열처리 조건별 도금층 시료의 단면 상태변화는 Figure 3과 같다. 비교시료의 경우 도금층이 바탕 금속에 밀착이 잘 이루어진 상태로 도금층도 비교적 균일하여 내부 공극이 적고 바탕금속과의 색상 구분도 뚜렷한 것을 알 수 있다. 400℃ -30분 가열시료 B는 비교시료 A와 크게 다르지 않으나 도금층 내부 공극의 밀도가 높아졌고 그 크기 또한 커진 것을 관찰할 수 있다. 동일온도의 60분 가열시료 C는 B시료와 표면 상태나 단면의 도금층 상태가 큰 차이를 보이지 않았으나 도금층의 일부분에서는 화살표와 같이 도금층과 바탕금속 사이에 검은 회색층이 관찰되었고 이 층은 분석결과 Cu(88.17wt%)와 O(11.83wt%)가 측정되어 산화구리층으로 판단할 수 있었다. 또한 이와 같은 산화구리층 부근에서는 타원 표시와 같이 바탕금속과 비슷한 붉은색을 띠는 일부 도금층도 확인할 수 있었다.

열처리 온도 600℃로 실험한 시료의 단면에서는 색상과 도금상태가 Figure 3에서와 같이 비교적 뚜렷하게 차이를 보였다. 30분 가열시료 D는 바탕금속과 접한 도금층 하단부가 붉은색을 띠는 것을 볼 수 있으며 점선 □표시에서 볼 수 있듯이 도금층과 바탕금속 사이에 공극 line이 관찰되었는데 이러한 현상은 이후의 고온·장시간 열처리 실험 시료에서 지속적으로 관찰되었다. 600℃ -60분 열처리 시료는 도금 표면이 노란색과 붉은색으로 교반되어 나타났으므로 노란색과 붉은색 부분을 각각 절단하여 마운팅하여 관찰하였다. E는 표면색이 노란색으로 보이는 부분의 단면으로 도금층 하단부 일부가 붉은색으로 관찰되었으나 단면의 대부분이 노란색으로 보였다. 또한 도금층의 내부공극은 그 밀도와 크기가 증가하였으며 화살표와 같이 산화구리가 차있는 것을 확인할 수 있었다. F는 동일 시료의 붉은색 표면의 단면으로 도금층 전체가 붉게 보여 바탕금속과의 색상차이가 크게 나타나지 않았다.

Figure 3의 G는 800℃ -30분 조건의 시료로 산화층을 제거한 붉은색 부분의 단면을 나타낸 것이다. 도금층이 전체적으로 붉은색을 나타내고 있으며 대부분의 공극에는 검은 회색의 산화구리가 관찰되었다. 또한 도금층과 바탕금속 사이의 공극 line에도 많은 부분에서 산화구리가 생성된 것을 알 수 있다. H는 산화층의 단면 상태와 도금층과의 적층 구조 등을 알아보기 위하여 산화층을 제거하지 않은 시료

Table 4. The EDS results of heat treated surface.

Condition	Element(wt.%)				
	Au	Hg	Cu	Ag	O
Standard	83.73	14.56	0.94	0.75	-
400 °C -30min	92.02	6.27	0.92	1.39	-
400 °C -60min	91.53	6.26	1.17	1.34	-
600 °C -30min	93.52	2.93	1.41	0.76	1.58
600 °C -60min	yellow	93.56	2.72	1.35	1.71
	red	81.27	2.76	11.04	3.82
800 °C -30min	87.57	2.71	5.83	1.49	2.50
800 °C -60min	73.25	1.59	20.26	1.58	3.59

Figure 3. Metallographic sections of cross section. (A) Standard, (B) 400 °C -30min, (C) 400 °C -60min, (D) 600 °C -30min, (E) 600 °C -60min(yellow section), (F) 600 °C -60min(red section), (G) 800 °C -30min, (H) 800 °C -60min.

로 도금층 상단에 구리산화층이 생성된 상태였다. 구리산화층은 부분적인 공극을 제외하면 비교적 치밀하였다. 구리산화층은 원 표시에서 볼 수 있듯이 바탕금속 표면에서 발생된 구리산화물이 도금층의 공극사이로 입자가 형성되어 이것이 도금층 상단에 적층되어 생성된 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 도금층이 가열되면서 금 입자들 사이의 Hg가 기화되어 날아가는데 이때 금은 반 용융상태로 되고 그 입자간의 사이가 넓어져 고온 산화된 산화구리가 그 사이로 올라가는 것으로 보인다. 즉, Cu가 열을 받으며 공기 중의 산소와 결합하여 붉은 산화층이 되고 더 높고 장시간 열을 받으면 검은 산화층으로 산화되며 이것이 도금층 위를 덮는 것으로 판단된다¹⁰.

단면색상의 경우에는 도금층과 바탕금속의 구분이 뚜렷하지만 고온의 장시간 가열일수록 도금층이 붉게 보이는데 이것은 Cu원소가 도금층 내부로 점차 올라가며 확산되어 붉게 보임으로써 바탕금속과 도금층의 색상차이가 나지 않

는 것으로 판단된다^{11,12}. 이와 같은 원소간의 확산현상은 도금층 단면의 성분분석과 line-scan을 통해서도 확인할 수 있다.

3.4. 도금 단면 성분변화

열처리 시료의 도금층 단면을 SEM상으로 관찰하고 과열로 인한 원소간의 확산을 알아보기 위하여 도금층 단면에 원소별 line-scan을 실시하였다. 도금층의 표면부 · 도금층 중앙부 · 바탕금속과 접하는 부분 · 도금층 사이의 공극 내부 등을 Spectrum 1~4로 구분하여 성분분석하였고 이를 Table 5에 표시하였다. 열처리 전 Standard시료는 도금층과 바탕금속의 구분이 뚜렷한 것을 볼 수 있고 성분 또한 Spectrum 4에서 Cu가 3.77wt%로 다른 분석위치에 비해 조금 높을 뿐 층위별 큰 성분 차이는 보이지 않았다.

열처리 400 °C -30분 시료는 적색 Copper-line이 도금층

Table 5. SEM images and EDS results of experiment samples.

Condition	SEM Image	Point	Element(wt.%)				
			Au	Hg	Cu	Ag	O
Standard		Spectrum1	82.51	15.30	0.82	1.36	-
		Spectrum2	84.39	13.24	1.02	1.35	-
		Spectrum3	84.40	13.38	0.81	1.42	-
		Spectrum4	80.87	14.26	3.77	1.10	-
400℃-30min		Spectrum1	93.27	3.88	0.57	0.95	1.33
		Spectrum2	89.08	8.83	1.07	1.02	-
		Spectrum3	89.84	6.33	1.30	1.09	1.45
		Spectrum4	83.91	6.39	8.56	1.13	-
400℃-60min		Spectrum1	94.54	5.01	0.45	-	-
		Spectrum2	88.27	10.18	1.54	-	-
		Spectrum3	86.35	7.30	4.99	1.36	-
		Spectrum4	77.42	3.80	18.78	-	-
600℃-30min		Spectrum1	93.81	2.65	0.78	1.19	1.56
		Spectrum2	81.82	1.59	15.66	0.93	-
		Spectrum3	64.71	-	35.29	-	-
		Spectrum4	19.32	-	79.50	-	1.18
600℃-60min (red section)		Spectrum1	84.97	4.66	7.40	1.49	1.48
		Spectrum2	76.73	2.42	19.70	-	1.16
		Spectrum3	45.96	-	53.10	-	0.94
		Spectrum4	14.51	-	84.58	-	0.91
800℃-30min		Spectrum1	78.23	1.59	17.94	0.97	1.27
		Spectrum2	-	-	73.58	-	16.70
		Spectrum3	72.02	-	26.93	-	1.05
		Spectrum4	7.93	-	91.22	-	0.85
800℃-60min		Spectrum1	86.36	-	10.08	2.22	1.34
		Spectrum2	81.97	-	17.21	0.82	-
		Spectrum3	72.75	-	25.97	-	1.28
		Spectrum4	47.64	-	49.99	-	2.37

으로 약간 휘어지는 것을 볼 수 있었고 금의 입자들이 선명하게 관찰되었다. 성분 변화에서도 spectrum 4의 Cu가 8.56wt%로 열처리 전 시료보다 증가한 것을 알 수 있었다. Hg의 함량비는 가열로 인한 증발로 13~15wt%에서 3~8wt% 감소한 것으로 나타났다. 열처리 60분 시료는 30분 시료에 비해 금 입자가 더욱 선명하게 관찰되었으며 적색 Copper-line은 도금층으로 더 올라가서 휘어지며 Gold-line 또한 도금층의 하단부에서부터 점차 함량비가 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. Spectrum 4의 Cu 함량비도 18.78wt%로 30분 시료에 비해 10wt%가량 높게 나타났다.

600℃-30분 시료는 적색 Copper-line과 녹색 Gold-line이 도금층과 바탕금속이 접하는 부분에서부터 도금층 방향으로 대략 8~12 μ m에서 교차범위가 형성되었다. 400℃ 열처리 시료에 비해 line의 교차범위가 도금층으로 더 상승한 것을 알 수 있었다. 또한 Cu가 Spectrum 2에서 15.66wt%로 급격히 높아지고 있으며 층위별로도 그 함량비가 높아진다는 것을 알 수 있었다. 60분 열처리 시료는 도금층 표면이 노란색과 붉은색으로 교반되어 나타나는데 함량비의 변화가 뚜렷한 붉은색 도금층 단면에 대한 분석결과를 보면 Copper-line과 Gold-line의 교차범위가 대략 7 μ m 내외로 교차범위가 도금층에서 두껍게 형성된 것을 알 수 있었다. 붉은색 시료의 경우 Spectrum 1과 같이 도금층의 바깥 부분에서 Cu가 7.40wt%로 그 함량비가 다른 시료에 비해 높게 나타났다.

열처리 800℃-30분 시료는 Copper-line과 Gold-line의 교차범위가 도금층과 바탕금속의 접합부에서 16 μ m 이상의 상단에서 형성되어 거의 표면부까지 그 범위가 이어지고 있는 것을 확인할 수 있었다. 800℃-60분 열처리 시료의 경우 Copper-line과 Gold-line이 도금층의 거의 모든 부분에서 교차되고 있는 것을 볼 수 있었으며 Spectrum 1에서 볼 수 있듯이 Cu가 10wt% 이상 검출되면서 다른 시료의 도금층 표면부의 함량비보다 높게 측정되었다.

Table 5에서와 같이 도금층의 단면 분석결과를 보면 실험 전 시료에서는 도금층과 바탕금속의 원소 함량의 구분이 뚜렷하게 나타났지만 고온·장시간의 실험 시료일수록 Copper-line이 도금층에 휘어져 들어가는 것을 볼 수 있었다. 또한 Copper-line과 Gold-line의 교차범위도 열처리 조건이 커질수록 넓어진 것을 볼 수 있는데 이러한 현상은 구리 산화물에 의한 결과라기보다는 Cu 원소의 직접적인 도금층으로의 확산에 의한 것으로 판단된다. O의 경우 산화구리층을 제외한 도금층에서는 0.85~2.37wt%로 그 변화

폭이 미비하기 때문이다.

4. 결론 및 고찰

출토되는 금동유물의 도금층에서 나타나는 붉은 표면색의 원인을 규명하고자 아말감도금법을 재현해 보고 재현시료를 열처리 실험 하였다. 이를 대상으로 표면색차 측정과 표면 및 단면의 상태와 성분변화를 비교·조사하여 다음과 같은 결론을 도출하였다.

첫째, 열처리를 진행한 시료 표면에서는 산화층이 생성되었고 그 하단에서는 붉은색 도금층이 확인되었다. 붉은색 도금층은 온도와 시간에 따라 전체적으로 붉은색을 나타내는 것이 아닌 실험 조건이 경과함에 따라 그 범위가 넓어졌으며 높은 조건일수록 색상변화는 뚜렷하게 나타났다.

둘째, 높은 조건의 실험 시료 일수록 도금층의 표면은 미세표면 관찰에서 검은 반점상의 산화구리 범위가 넓어졌다. 또한 노란색과 붉은색이 교반되는 도금층의 경우 색상에 따라 산화구리 반점의 크기와 밀도 차이가 났다.

셋째, 도금층 표면의 성분은 높은 열처리 조건의 시료일수록 Cu와 O는 높게, Hg는 낮게 측정되었으며 Au의 경우 높아지다가 다시 낮아졌다. Cu와 O의 경우 고온·장시간의 시료에서 나타나는 산화구리 반점이 증가하면서 높게 측정된 것이며 Au의 경우는 Hg가 증발하면서 상대 함량비가 높아졌으나 Cu가 높아지면서 다시 낮아진 것으로 판단된다.

넷째, 고온·장시간 조건의 시료일수록 도금층 단면에서는 공극이 다수 관찰되었고 그 내부에서는 산화구리가 검출되었다. 이것으로 보아 고온 가열일수록 금 입자사이의 Hg가 증발하면서 공극이 발생되고 점차 그 공간에 산화구리가 적층되며 도금층과 바탕금속의 경계면에서도 공극 line이 형성되는 것으로 보인다.

다섯째, 열처리 시료에 대한 단면 성분분석과 line-scan의 조사 결과, 조건이 진행되면서 Au와 Cu의 교차범위가 접합부에서 표면 방향으로 올라간다는 것을 알 수 있었다. 이것은 고온이 되면서 도금층 내부에 원소간의 확산이 이루어지는 것으로 판단된다.

이와 같이 아말감도금법을 재현하고 열처리 실험한 결과 열이라는 조건이 금동유물의 제작기법 또는 제품 생산 후 환경변화에서 붉은색 도금층의 원인이 될 수도 있다는 것을 알 수 있었다. 또한 도금층의 상태에도 관계된다는 것을 확인 할 수 있었다. 특히 붉은색 표면시료의 단면에서

관찰되는 내부 공극은 시간이 경과하거나 부식의 영향을 받는다면 도금층의 밀착력에 영향을 끼치므로 출토 금동유물에서 보이는 붉은 도금층의 보존처리 시 주의를 해야 할 것이다.

참고문헌

- 권향아, "韓國 古代의 金屬材料". *한국공예논총*, **2**, p79-81, (1999).
- 한만성, "우리나라 고대 아말감 도금법 연구-고대 금동제 유물을 중심으로". 국민대학교 석사학위논문, p3-4, (2000).
- Peter Northover and Kilian Anheuser, "Gilding in Britain: Celtic, Roman and Saxon". *Gilded Metal*, Terry Drayman-Weisser (ed.), Archetype Publications Ltd, p110-119, (2000).
- 유혜선, 박학수, 신용비, "안압지 금동판불의 과학적 분석". *박물관보존과학*, **8**, p49-59, (2007).
- 백승희, 한민수, 김수기, "선원사지 출토 금동축수의 표면색과 제작기법에 관한 연구". *보존과학회지*, **16**, p52-63, (2004).
- 문환석, "韓國 古代 金屬工藝의 科學技術의 研究". 중앙대학교 박사학위논문, (2004).
- 이난영, "한국고대금속공예연구". 일지사, p173-174, (1992).
- 한민수, 황진주, 문환석, "고대 도금 제작기술에 관한 연구-수은아말감 도금법을 중심으로". *보존과학연구*, **23**, p115-118, (2002).
- 김지선, "고대 금도금 기법에 관한 연구". 한서대학교 석사학위논문, (2008).
- Lyndsie Selwyn, "Corrosion Chemistry of Gilded Silver and Copper". *Gilded Metals*, Terry Drayman-Weisser(ed), Archetype Publication Ltd, p26-36, (2000).
- 이선명, 남궁승, 김연미, "부여 능산리사지 출토 금동광배의 도금층 분석". *제29 한국문화재보존과학회, 학술대회 발표논문집*, p134-136, (2009).
- 전익환, 이재성, 박장식, "도금 유물에서 확인되는 확산 현상에 관한 연구". *보존과학회지*, **26**, p109-120, (2010).