계룡산 석간주를 사용한 흑색 안료 개발

임성호 · 김금선 · 박주석* · 이병하†

명지대학교 공과대학 신소재공학과, *한국세라믹기술원

Development of Black Pigment Using Seokganju of Mountain Gyeryong

Seong-Ho Lim, Gumsun Kim, Joo-Seok Park* and Byung-Ha Lee†

Department of Materials Science & Engineering, Myongji University, Nam-dong, Yong-in 449-728, Korea

*Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology

(2013년 2월 6일 접수 : 2013년 3월 21일 최종수정 : 2013년 3월 26일 채택)

Abstract We collected Seokganju minerals (regions in Gyeryong Mountain, Sangsin-ri, Banpo-myeon, Gongju Chungcheongnam-province), which were used as natural color pigments for grayish-blue during the 15th~16th centuries of the Joseon era, and investigated their crystallographic features to develop a black pigment having a spinel structure. By a Raman analysis, the color of Seokganju under transparent glaze as a pigment for painting was black because hematite (Fe_2O_3) in Seokganju was converted to magnetite (Fe_3O_4). However, Seokganju into the transparent glaze as a pigment was brown because of hematite (Fe_2O_3) and small amounts of maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) in Seokganju minerals. Only Seokganju mineral is used, it is not suitable for black pigment into the transparent glaze. This study tried to develop a spinel crystal black pigment stabilized by Seokganju with CoO , Cr_2O_3 , NiO , and MnO_2 at 1280°C . A Raman spectroscopy analysis was performed to verify the presence of Mn. The results showed that it existed as spinel, and two crystal phases CoFe_2O_4 and MnFe_2O_4 were mixed. CoFe_2O_4 spinel has a dark grayish black color and Mn_2O_4 spinel has a greenish black color, and these two appeared as black. The color of a specimen calcined by adding 6 wt% of pigment mixed with 5 wt% of MnO_2 added to lime glaze was analyzed with a UV spectrophotometer. When applying the color pigment, it appeared black stabilized with $L^*24.23$, $a^* 0.12$, $b^* -2.29$ at 1260°C oxidative calcination, With 1240°C reduction firing, it is appeared black stabilized with low brightness of $L^* 23.13$, $a^* -1.12$, $b^* 0.54$.

Key words Black pigment, Seokganju, Spinel.

1. 서 론

석간주(石間朱)는 산화철(Fe_2O_3)이 주성분인 천연의 무기 안료로 백토분장(engobe)위에 그려진 철화(鐵花) 안료이다. 예로부터 도자기 장식 채색 안료는 청화(靑花)안료인 산화코발트(CoO)와 철화(鐵花)안료인 산화철(Fe_2O_3), 진사(辰砂)안료인 산화동(CuO)이 대표적이다. 그 중 철화 분청사기(鐵花 粉靑沙器)의 철화기법은 조선시대 계룡산에서 많이 제작 되었고 자유분방하며 회화적인 그림이 그려져 독특한 기법의 특징이 잘 나타나 있다. 또한 그려진 부분이 두터운 농담이 보일 정도로 암갈색에서 검

정색으로 나타난 도자기이다.¹⁻²⁾ “계룡산도자기”라는 명칭을 가지고 있을 정도로 유명한 철화 분청사기는 지금까지도 전통도자기로써 많은 연구가 진행되고 있다. 석간주는 그 당시 백토분장 위에 하회 안료로 장식한 후 검정안료의 주요 원료로써 발색이 우수한 장점을 가지고 있지만, 색 유약에 첨가하는 안료로 적용하여 사용하였을 때에는 발색이 불안정하여 안정화된 Spinel계 검정색 안료의 연구가 필요하다. Spinel계 검정색 무기안료의 합성을 위해서는 각 종 산화물, 염화물 및 고령토와 규석을 적정량으로 혼합하여야 한다.³⁻⁴⁾ 지금까지의 검정색 안료 연구들을 살펴보면 Cr을 발색 원소로 하는

†Corresponding author

E-Mail : lbh@mju.ac.kr (B. -H. Lee, Myongji Univ.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 계 spinel형, $\text{CoO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ⁵⁾ 고온용 검정색 spinel 안료와⁴⁾ CoO가 첨가되지 않은 spinel계 검정색 안료의 연구가 행해왔다.⁶⁾ $(\text{Co,Ni})\text{O-(Cr,Fe)}_2\text{O}_3$ 계의 spinel⁵⁾ 구조의 안료는 1200 °C이상의 고온에서 안정한⁶⁾ 검정색을 나타내므로 세라믹스에서 많이 사용 되고 있다. 하지만 현재 생산되고 있는 검정색 안료는 제조 단가가 높고 제조 공정상의 변수들이 많아 새로운 제품 개발에 어려움을 겪고 있는 실정이다.⁴⁾ 또한 시중에 판매되고 있는 검정색 안료는 환원 소성일 경우 녹색을 띄고 있기 때문에 사용하기 어려움이 많다. 본 논문은 Fe_2O_3 이외에도 SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , MnO 를 함유한 계룡산 석간주와 CoO, Cr_2O_3 , NiO, MnO_2 를 사용하여 소성 분위기에 관계없이 고온에서 안정한 발색을 하는 검정색 spinel계 안료를 개발하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1 안료의 합성

고온용 spinel계 검정색 안료를 합성하기 위하여 석간주(계룡산 일대, 공주시 반포면 상신리지역)를 주원료로 사용하였으며, 시약급의 NiO(Duksan, Korea, 99 %), MnO_2 (Duksan, Korea, 99 %), Cr_2O_3 (Duksan, Korea, 99 %), CoO(Duksan, Korea, 99 %)를 혼합하여 색 변화를 유도하였다. 이때 천연 석간주를 Fast mill로 분쇄하여 270 mesh 표준체에 전통시켜 powder로 제조한 후 이를 성분 분석하여 Table 1과 Fig. 1에 나타내었다.

석간주를 하회안료로 사용하였을 경우의 색상과 유약에서의 색상을 알아보기 위하여 석간주 powder를 도자기 초벌 시험편에 하회안료로 사용하였으며 석간주 powder 6 wt%를 유약에 넣어 적용하였다. 색 변화를 관찰하기 위하여 Table 2과 같이 조성비에 맞추어 마노유발에서 에틸알코올을 이용하여 균일하게 습식 혼합하여 건조하였다. 건조된 시료는 알루미늄 도가니에 넣어 뚜껑을 덮고 전기가마에서 산화 분위기로 1270 °C에서 5시간 소

Fig. 1. Raw material of Seokganju.

Table 1. Chemical composition of Seokganju (wt %).

Materials	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	MnO	Ig.loss
Seokganju	46.83	8.42	26.24	0.31	2.90	1.78	0.49	0.30	0.63	12.1

Table 2. Amount of Seokganju, NiO, Cr_2O_3 and CoO for experiment (wt %).

Material Sample	Seokganju	Cr_2O_3	CoO	NiO
Sp-1		6		
Sp-2		5		
Sp-3	100	4	5	4
Sp-4		3		
Sp-5		2		
Sp-6			6	
Sp-7	100	5	4	4
Sp-8			3	
Sp-9			2	
Sp-10				6
Sp-11	100	5	5	5
Sp-12				3
Sp-13				2

Table 3. Amount of MnO_2 added in Sp-2 specimen of Table 2 (wt %).

Material Sample	Seokganju	Composition Cr_2O_3	CoO	NiO	mineralizer MnO_2
Sp-2					0
msp-3					3
msp-4	100	5	5	4	4
msp-5					5
msp-6					6

성하였다.

최적의 합성 조건을 알아보기 위하여 Table 2에서 가장 검정색에 가까운 검은 회색으로 나타난 sp-2번 조성을 선택하여 안정한 검정색 발색을 얻기 위하여 Table 3에서와 같이 MnO_2 를 3, 4, 5, 6 wt% 첨가하여 색 변화를 유도하였다. 또한, spinel 단일상 생성을 얻기 위하여 MnO_2 를 첨가한 Table 3의 조성 중 가장 검정색을 나타낸 msp-5를 선택하여 1250, 1260, 1270, 1280, 1290 °C에서 소성분위기에 따른 실험을 하였다. 이때 산화분위기의 전기로를 사용하여 900 °C까지 5 °C/min, 최고온도까지는 3 °C/min로 승온하여 주었으며 최고온도에서 1시간 유지 후 자연 냉각 하였다. 또한, 환원분위기의 가스가마에서 950 °C까지 2.5 °C/min, 최고온도까지는 1.5 °C/min로 승온하여 주었으며 최고온도에서 1시간 유지 후 자연 냉각 하였다.

2.2 유약에서의 발색 분석

합성한 안료의 유약에서의 발색을 알아보기 위해 안료

Fig. 2. Photo of msp-5.

6 wt%를 식(1)의 석회유약에 첨가하여 산화분위기에서 1260 °C, 환원분위기에서 1240 °C로 1시간유지 소성 하였다. 시험편 유면의 두께는 0.5 mm로 하였으며 시험편의 색상을 자외선-가시광선 분광광도계(UV-2401PC, Shimadzu, Japan)를 사용하여 측정하였고, 먼셀(Muncell)색 표시인 색상(H:hue), 명도(V:value), 채도(C:chroma)와 CIE-L*a*b* 값으로 나타내었다.

Lime Glaze

0.3264 KNaO
0.6588 CaO 0.4040 Al₂O₃ 1.6579 SiO₂ .....(1)
0.0148 MgO Pigment 6 wt%

2.3 안료 특성 분석

합성된 안료의 결정상 알아보기 위하여 X-선 회절분석(XRD 7000, Shimadzu, Japan) 을 이용하여 분석하였다. 2θ범위 10~70°에서 scanning rate 10/min로 측정하였고,⁷⁾ 이때 step size는 0.02°로 하였다.⁷⁾ 합성된 spinel계 안료의 Mn의 고용 관계와 결정상 관계를 알아보기 위해 Raman spectroscopy(RP 532-US, Dimention D2, Lambda Solution, Inc, U.S.A) 를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 석간주의 특성분석

Table 1에서와 같이 석간주는SiO₂ 46.83 wt%, Al₂O₃ 8.42 wt%와 Fe₂O₃ 26.24 wt%로 철분이 많은 광물이다. 발색에 주원인이 되는 석간주 단미안료의 XRD분석결과 Quartz(SiO₂)가 주 결정상으로 나타났으며, (Fe,Al,Mg,Mn)₆(Si,Al)₄O₁₀(OH)₈와 Hematite(Fe₂O₃) 등이 혼합된 광물임을 알 수 있다(Fig. 3).

석간주를 하회안료로 사용한 경우 검정색으로 나타났으며 석간주를 유약에 사용하였을 경우는 Dark brown color로 나타났다. 하회안료와 유약과 같이 사용환경에 따

Fig. 3. XRD analysis of Seokganju.

Fig. 4. Raman spectroscopy analysis of specimen calcined at 1260 °C in electric furnace ((a) cross section of specimen which Seokganju is applied with color pigment, (b) cross section of specimen which underglaze pigment is applied).

른 발색의 차이를 관찰하기 위하여 석간주를 색 유약으로 적용한 시험편을 절단하여 유약내부의 단면을 Raman spectroscopy 분석하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4(a)의 245 cm⁻¹와 817 cm⁻¹에서⁸⁾ Hematite가 나타났으며, 350 cm⁻¹, 1095 cm⁻¹, 1170 cm⁻¹, 2020 cm⁻¹에서는⁹⁾ 소량의 Maghemite가 나타났다. 그러나, Fig. 4(b)에서와 같이 하회안료로 적용한 시험편의 경우는 대부분의 산화철이 Hematite에서 Magnetite로 전이되어 검정색으로 나타났다.

3.2 Spinel계 검정색 안료 합성

3.2.1 Spinel계 검정색 안료의 XRD 분석

Table 2 조성의 시료를 1270 °C로 소성하여 XRD를 분석한 결과(Fig. 5.) 모든 조성에서 quartz와 spinel 결정상이 나타났으며 Table 2의 sp-1~sp-13시료중 sp-2은 UV 측정결과 검은 회색으로 나타났으며 명도 값이 25.54로 Table 4에 나타났다. 그 이외는 Dark Gray color와

Fig. 5. XRD 1270 °C calcined XRD analysis which MnO_2 is added from Table 3.

Fig. 6. Analysis of d value according to contents of MnO_2 in XRD.

Dark bluish gray color로 나타났다. Table 2의 sp-2조성에 spinel 생성에 따라 검정 발색에 mineralizer로 작용한다는⁴⁾ MnO_2 의 함량을 Table 3와 같이 3, 4, 5, 6 wt% 첨가하여 1270 °C 소성하였다. 합성된 안료의 결정상을 알아보기 위하여 XRD 분석을 하였으며 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 이 경우 각 조성 모두에서 quartz와 spinel 나타났으며 MnO_2 의 첨가에 따른 격자의 변화를 알아보기 위하여 CaF_2 를 표준시료로 5 % 첨가하여 spinel (440)면의 d 값을 측정하여 Fig. 6에 나타내었다. 그 결과 MnO_2 의 첨가량의 증가에 따라 (440)면의 d value값은 증가하였다. 이는 Fe^{3+} 의 이온반경은 0.081(Å)이고 Mn^{2+} 의 이온반경은 0.091(Å)으로 Fe^{3+} 가 Mn^{2+} 로 치환되어 d value가 증가됨을 알 수 있다. Table 3의 msp-5 시료를 소성하였을 경우 XRD 분석결과 spinel상만이 생성되는 온도를 알아보기 위하여 1250, 1260, 1270, 1280, 1290 °C로 소성하였다. 이를 Fig. 7에 나타내었다. MnO_2 를 5 % 첨가하였을 경우 1270 °C까지는 미 반응

Fig. 7. XRD Analysis which msp-5 specimen is calcined in electric furnace.

quartz가 나타났으며 1280, 1290 °C에서는 spinel 단일상을 얻을 수 있었다. 환원 소성의 경우도 검정색 안료가 합성되는지를 알기 위하여 msp-5조성으로 조합한 시료를 1280 °C에서 1시간 유지하여 전기로에서 산화 조건과 가스에서의 환원 조건으로 소성하여 XRD로 분석한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 그 결과 msp-5의 1280 °C 산화 소성에서와 같이 msp-5를 1240 °C 환원 소성에서도 같은 spinel로 나타났으며 UV 측정결과 검정색이 나타났다.

3.2.2 Spinel계 검정색 안료의 Raman 분석

Spinel은 A, B자리에 위치하는 원소에 따라 약간의 변화를 보이며, Raman 분석을 이용하여 정밀 분석하였다. Fig. 9(a)의 경우 1270 °C에서 소성한 sp-2의 sample의 경우 주 peak가 CoFe_2O_4 의 spinel상으로 존재하다가 msp-5조성과 같이 MnO_2 가 5 wt% 첨가되면서 (b), (c), (d), (e)의 경우에서처럼 CoFe_2O_4 (690 cm^{-1})¹⁰⁾와 MnFe_2O_4 (625

Fig. 8. XRD analysis of 1280 °C oxidative calcination of msp-5 specimen and 1240 °C reduction firing of msp-5 specimen.

cm^{-1})¹¹⁾ 두 개의 결정상이 혼재하는 것으로 나타났다. 이 경우 CoFe_2O_4 spinel은 Dark grayish black으로 MnFe_2O_4 Spinel은 greenish Black color이며 이것이 모여 Black을 나타냈다. Fig. 9(f)에서와 같이 sp-2 sample의 CoFe_2O_4 spinel상은 Table 4의 UV 분석 명도 값에 나타났듯이

Dark grayish blue로 나타났으나 MnO_2 가 3, 4, 5, 6 wt% 첨가되면서 검정색 색상으로 나타난 것을 볼 수 있다.

3.3 Spinel계 검정색 안료의 UV 분석

합성된 안료의 색상, 채도, 명도 값을 알아보기 위하여 UV분석을 하였다. 색상 값인 CIE- $L^*a^*b^*$ 에서 L^* 값은 Lightness 로 100 일 경우 백색, 0 일 경우 흑색을 나타낸다. a^* 값은 +일 경우 적색을, -일 경우 녹색을 나타낸다. b^* 값은 +일 경우 황색을, -일 경우 청색을 나타낸다. Spinel계 검정색 안료의 색상분석에서는 검은 색상은 명도 값을 나타내는 L^* 값에 영향을 받으므로 L^* 의 수치를 비교분석 하였다. 앞의 Table 2의 석간주에 NiO, Cr_2O_3 , CoO의 각각 산화물 첨가량 변화 실험결과의 L^* 값의 범위를 비교하여 그 결과는 Fig. 10에 나타내었다. 그 결과 sp-2의 석간주 100 wt%에 각각 NiO 4 wt%, Cr_2O_3 5 wt%, CoO 5 wt%첨가한 조성에서 L^* 25.54로 낮은 명도 값을 보였고, a^* 0.12, b^* -2.38으로 색상은 검은 회색으로 나타났다. 이처럼 Table 2의 조성 중 sp-2 조성에 MnO_2 를 첨가한 Table 3 조성의 UV 측정 결

Fig. 9. Raman spectroscopy analysis of synthetic specimen calcined in electric furnace.

Fig. 10. Comparison of L*value of NiO, Cr₂O₃, CoO in Table 1 according to contents.

과를 Table 4에 나타내었다. 그 결과 L*값은 전반적으로 25.54에서 24.23까지 낮아진 것을 알 수 있었으며,

Table 5. UV Measurements and Comparisons of msp-5, domestic and oversea specimens.

	L*	a*	b*	Color
A(Domestic)	29.1	0.88	-0.58	Dark gray
B(Imported)	24.9	-0.03	-2.49	Dark grayish blue
msp-5	24.23	0.12	-2.29	Black

MnO₂ 6 wt%까지는 검정 색이 나타났다. 그러나 7 wt% 부터는 다시 Dark Gray color에서 Dark gray blue color로 변하는 것을 볼 수 있었다. 이로써 MnO₂의 검정 발색의 한계량은 6 wt%임을 확인 할 수 있었다.

합성한 안료 중 가장 검정색으로 나타난 msp-5 안료와 시중에서 판매하는 국내산 검정색 A안료와 수입산 검정색 B안료의 명도 값(L*)의 색상을 비교 분석한 결과 msp-5는 L* 24.23, 국내산 A는 L* 29.1, 수입산 B는 L* 24.99로 나타났다. 석간주를 사용하여 합성한 spinel형 검정색 안료(msp-5)일 경우 명도 값이 가장 낮은 수치를 보

Table 4. UV measurement calcined with Lime Glaze.

Sample	UV Analysis							Firing
	L*	a*	b*	Color	H	V	C	
sp-2	25.54	0.12	-2.38	Dark grayish blue	4.18PB	2.49	0.5	OF
msp-1	24.29	0.12	-2.31	Black	4.2PB	2.4	0.5	OF
msp-2	24.27	0.11	-2.28	Black	4.2PB	2.4	0.5	OF
msp-3	24.73	0.09	-2.28	Black	4.1PB	2.5	0.5	OF
msp-4	25.60	0.13	-2.21	Black	4.3PB	2.5	0.4	OF
msp-5	24.23	0.12	-2.29	Black	4.2PB	2.4	0.5	OF
msp-6	25.13	0.15	-2.23	Black	4.4PB	2.5	0.5	OF
msp-7	26.88	0.16	-2.15	Dark gray	4.6PB	2.7	0.4	OF
msp-8	25.52	0.14	-2.45	Dark gray blue	4.3PB	2.5	0.5	OF
msp-9	24.95	0.15	-2.45	Dark gray blue	4.3PB	2.5	0.4	OF
Seokganju	28.07	-0.07	0.30	Dark gray	4.9Y	2.3	0.2	RF
msp-5	23.13	-1.12	0.54	Black	2.8G	2.3	0.3	RF

Fig. 11. CIE-L*a*b* colourimetric parameters of samples(OF: oxidation fired at 1260 °C for 1 h and RF: reduction fired at 1240 °C for 1 h).

였으며 가장 검정색에 근접한 색상을 보였다. Table 5와 같이 msp-5을 1240 °C로 환원소성으로 합성한 안료를 유약에 적용하여 색상 분석한 결과 L^* 23.13, a^* -1.12, b^* 0.54로 낮은 명도 값을 보였으며 환원소성에서 안정한 검정색 안료를 합성할 수 있다.

4. 결 론

석간주 광물의 특성을 파악한 후 이를 산화철의 공급원으로 사용하여 고화도용 도자기 유약과 소성 조건에 안정적으로 사용할 수 있는 spinel계 검정색 안료를 개발하였으며, 실험결과는 다음과 같다.

1) 최적의 합성조성은 석간주 100 wt%, NiO 4 wt%, Cr₂O₃ 5 wt%, CoO 5 wt%, MnO₂ 5 wt% 이며 최적의 소성온도는 1280, 1290 °C에서 spinel단일상을 얻을 수 있었다. 유약 적용 시 1260 °C 산화소성에서 L^* 24.23, a^* 0.12, b^* -2.29으로 1240 °C 환원 소성에서 L^* 23.13, a^* -1.12, b^* 0.54과 합성에서도 안정한 spinel계 검정색으로 나타내었다.

2) Raman 분석결과 CoFe₂O₄ spinel과 MnFe₂O₄ spinel 두 개의 결정상이 혼재하는 것으로 나타났다. 이 경우 CoFe₂O₄ spinel은 Dark Grayish Black으로 MnFe₂O₄ spinel은 Greenish Black color이며 이것이 모여 검정색으로 나타났다.

3) 석간주를 사용한 고화도 도자기용 검정색 안료로 합성할 경우 CoO, Cr₂O₃ 와 같은 고가재료의 사용량을 기존 업체의 사용량 보다 25 % 줄 일 수 있었다. 이는 우수한 경비절감의 효과로서 천연원료를 사용하는 이점이 있다.

참 고 문 헌

1. S. H. Lim, M. A. Thesis(in Korean), p. 3-5, Myongji University, Yongin (2003).
2. S. H. Lim, Y. B. Kim and B. H. Lee, Image Cut Raman Microscope Study of the Geryong Mountain Chulwha Buncheon Ware, J. Kor. Ceram. Soc., **47**(4), 312 (2010).
3. Y. Shiraki, Glaze and Pigment, 684, Deakwang, Japan, (1980).
4. K. H. Lee, M. S. Myung and B. H. Lee, Development of Black Color Spinel Pigment for High Temperature, J. Kor. Ceram. Soc., **44**(5), 260 (2007).
5. S. N. Choi, Ph. D. Thesis(in Korean), p. 3-22, Myongji University, Yongin (2007).
6. K. R. Pyon, Ph. D. Thesis(in Korean), p. 28, Myongji University, Yongin (2010).
7. D. H. Hwang and B. H. Lee, Synthesis and Formation Mechanism of ZrTiO₄ Gray Pigment, J. Kor. Ceram. Soc., **49**(1), 84-89 (2012).
8. M. Handesch, Raman spectroscopy of Iron Oxides and (oxy)Hydroxides at Low Laser Power and Possible Applications in Environmental Magnetic Studies, J. Geo. Int. **177**(3), 941-948 (2009).
9. L. B. Gurlet, D. Neff, S. Reguer, J. Monnier, M. Saheb and P. Dillmann, Raman Studies of Corrosion Layers Formed on Archaeological Irons in Various Media, J. Nano. Res., **8**, 147-156 (2009).
10. G. V. M. Jacintho, A. G. Brolo, P. Corio, P. A. Z. Suarez and J. C. Rubim, Structural Investigation of MFe₂O₄(M = Fe, Co) Magnetic Fluids, J. Phys. Chem., **113**(18), 7684-7691 (2009).
11. O. N. Shebanova and P. Lazor, Raman Spectroscopic Study of Magnetite (FeFe₂O₄): a New Assignment for the Vibrational Spectrum, J. Solid. Stat. Chem., **174**(2), 424-430 (2003).