Diopside 금색 결정 유약의 발색 기구

김금선 · 임성호 · 이병하[†]

명지대학교 신소재공학과

Optimum Condition and Color Mechanism for Gold Color Glaze in Diopside Crystallization

Gumsun Kim, Seong-Ho Lim and Byung-Ha Lee[†]

Department of Material Science & Engineering, Myongji University, Gyeonggi-Do 449-728, Korea

(2013년 4월 11일 접수: 2013년 5월 2일 최종수정: 2013년 5월 7일 채택)

Abstract Generally, the color gold has had a biased conception due to its traditional use. Thus, this bias has resulted in a lack of usage of golden glaze on ceramics and also a lack of extensive studies of such glazes. In this paper, optimum conditions and mechanism of formation of gold color crystallization glaze containing Fe_2O_3 (hematite), which is developed for gold colors of ceramic glazes, were studied. Experimental result showed that there are pyroxene based on diopside and TiO_2 phase in the base of a crystallization glaze with a value of TiO_2 of 6 wt% confirmed by XRD and Raman Spectroscopy. When Fe_2O_3 was used as a colorant for the gold color, the TiO_2 peak became extinct and the intensity of the diopside peak was sharper. Feldspar of 60 wt%, talc of 20 wt% and limestone of 20 wt% were used as the starting materials and these were tested using a three component system. The best result of test was selected and extended to its vicinity as an experiment to determine TiO_2 and Fe_2O_3 contents. The glaze with TiO_2 of 6 wt% and Fe_2O_3 of 12 wt% addition showed stable pyroxene based diopside crystals and the development of gold color. This gold color was obtained with CIE- $L^*a^*b^*$ values of 51.27, 4.46, 16.15 (a grayish yellow brown color), which was gained using the following firing conditions: temperature increasing speed $5^\circ\text{C}/\text{min}$, holding for 1 h at 1280°C , annealing speed $3^\circ\text{C}/\text{min}$ till 1100°C , holding for 2 h at 1100°C , and finally natural annealing.

Key words gold color, crystal glaze, diopside, TiO_2 , Fe_2O_3 .

1. 서 론

고온도자유약으로써 결정유 의 종류에는 부채꼴 모양의 Zinc Sillicate 결정과 $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ (Titanite)의 구조식을 가진 바늘형태의 Titanite 결정이 있고¹⁾ Diopside와 Augite 형으로 1~3 mm의 작은 결정이 형성되는 Pyroxene 결정이 있다. 낮은 Silica의 함량으로 쉽게 흠이 생기는 Zinc Sillicate 결정유는 실제로 쓰이는 도자의 기능성보다는 장식적인 도자에 쓰이는 반면 Pyroxene 결정유는 calcium 함량이 많아 기능적으로 더 단단하다.²⁾ 전통도자에는 물론 산업도자의 건축용 기와나 세면대등에도 다양하게 쓰일 수 있는 금색의 도자유약으로 $\text{XYZ}_2\text{O}_6(\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot$

$2\text{SiO}_2)$ 의 화학식을 가진 Pyroxene 결정 계열의 Diopside 결정은 규산염 사면체의 단일사슬구조로 되어있고 X는 Ca^{+2} , Fe^{+2} , Mg^{+2} , Y는 이온의 크기가 작은 Al^{+3} , Fe^{+3} , Mg^{+2} , Mn^{+2} , Ti^{+2} , V^{+2} 로 치환되기도 한다. 현대에 이르기까지 도자에 쓰일 수 있는 여러 색상의 유약이 사용되어왔으나 금 색상의 유약은 주로 전통도예에 쓰이는 진부한 색이라는 선입견에 사용이 활발치 않았다. 이러한 이유로 도자에 있어서 금색으로 발색되는 금결정유에 관한 연구가 많지 않으며 기존의 몇 개 안 되는 논문에서도 금결정 유약을 만드는 조합비만 있고 발색에 대한 규명은 없다. I.N. Dvornichenko 와 S.V. Matsenko는²⁾ 장식적인 저온도자유약으로 쓰일 수 있는 Aventurine 금

[†]Corresponding author

E-Mail : ibh@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.

결정에 관한 연구를 수행하였다. 한편, Gogjowhangchun³⁾은 티탄을 이용한 금결정유약의 조성 제결식에 대해서 언급하였다. 국내에서의 연구로써 Hwang⁴⁾은 CaO-MgO-SrO의 기본유약에 ZnO와 Fe₂O₃를 이용하여 금결정유약의 조성식에 대한 연구를 하였다. 본 연구에서는 장석, 석회석, 활석의 기본유약에 금색의 발색과 결정의 광화제 역할을 위해^{5,6)} Iron oxide(Fe₂O₃)와 Titania(TiO₂)를 첨가하여 1280 °C에서 안정한 금색결정이 석출되는 조건을 연구함과 동시에 그에 따른 발색 특성을 알아보았다.

2. 실험 방법

2.1 유약 조합

Diopside 금색 결정 유약의 제조를 위하여 Table 1과

Fig. 1. Three component system for basic glaze.

같은 조성(일본, Gogjowhangchun 자료 근거)³⁾의 원료를 사용하여 Fig. 1과 같이 삼성분계 실험을 하였다. 출발 원료로 기본유약의 조성은 부여장석, 경기활석, 청주석회석을 사용하였고, 발색제로 Fe₂O₃(공업용)와 결정생성을 증진시키기 위해 TiO₂(Titanium(IV)oxide, Junsei, Duksan, 98.5 %)를 사용하였다. 최적의 결정 생성 온도를 구하고자 유약 최고온도 1280 °C에서 냉각시 1250 °C부터 900 °C까지 50 °C 간격으로 변화를 주었으며, 최적결정생성 및 성장온도 1100 °C에서 유지시간 1, 2, 4, 8시간 유지 변화를 주었다.

2.2 TiO₂와 Fe₂O₃ 첨가 실험

TiO₂와 Fe₂O₃의 적정 첨가량을 알아보기 위해 삼성분계 실험 결과(Fig. 2)에서 diopside 결정의 생성이 양호한

Fig. 2. Variation of crystal creation temperature.

Table 1. Chemical Composition of Raw Materials for Basic Glaze.

(wt.%)

Raw Materials	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	lg.loss
Albite(Buyeo)	63.80	17.40	0.10	0.07	1.65	2.17	13.00	1.81
Talc(Gyeong gi)	62.04	0.66	0.15	30.30	0.77	0.05	0	6.03
Limestone(Chung Ju)	2.23	0.72	0.15	0.79	53.30	0.01	0.12	42.68

Table 2. TiO₂ and Fe₂O₃ Contents with Basic Glaze for Gold Color Crystallization (F: Fe₂O₃, T:TiO₂).

(wt.%)

T	F0	F6	F8	F10	F12	F14	F18
T0	0-0	0-6	0-8	0-10	0-12	0-14	0-18
T2	2-0	2-6	2-8	2-10	2-12	2-14	2-18
T4	4-0	4-6	4-8	4-10	4-12	4-14	4-18
T6	6-0(DTF6)	6-6(DTF6)	6-8(DTF8)	6-10(DTF10)	6-12(DTF12)	6-14(DTF14)	6-18(DTF18)
T8	8-0	8-6	8-8	8-10	8-12	8-14	8-18
T10	10-0	10-6	10-8	10-10	10-12	10-14	10-18

Fig. 3. Variation of holding time at crystal growing temperature.

8번 조성의 기본유를 선택하여 TiO_2 를 0, 2, 4, 6, 8, 10 wt%와 Fe_2O_3 의 양을 6, 8, 10, 12, 14, 18 wt% 첨가하여 Table 2와 같은 조성으로 실험을 하였다.

2.3 시유 및 소성

금결정 유약의 삼성분계 실험은 Fig. 1의 조성에 맞추어 혼합한 후 백자 시험편에 2mm의 두께가 되도록 시험편 전면을 담금법으로 시유한 후 전기가마에서 산화 분위기로 소성하였다. 최적의 결정 생성 온도를 구하고자 Fig. 2와 같이 최고온도 1280°C에서 냉각시 1250°C부터 900°C까지 50°C간격으로 시험편을 하나씩 가마에서 꺼내어 결정생성 온도를 구하였다. 또한, 1100°C에서 결정성장의 유지 시간을 구하고자 1, 2, 4, 8시간으로 변화를 주어 자연 냉각하였다. 이를 Fig. 3에 나타내었다. 이때 소성시 승온 조건은 900°C까지 5°C/min, 최고온도까지는 3°C/min로 승온 하였으며, 최고온도 1280°C에서 소성 후 1100°C까지 1.5°C/min으로 냉각시키고 1100°C부터는 자연냉각 하였다.

2.4 특성분석

금색으로 발색되는 Fe_2O_3 의 첨가량 변화에 따른 결정상을 알아보기 위해 X-선 회절분석(X-ray diffractometer, XRD-7000, Shimadzu, Japan: 2 kw 장비, 1.2 kw추정, Target(Cu))을 이용하여 분석하였다. pyroxene계열의 diopside 결정유약에 Fe_2O_3 의 고용관계를 알아보기 위하여 Raman Spectroscopy(RP 532-US, Lambda solution, Inc., U.S.A)를 사용하여 분석하였다. 또한 백자 시험편에 시유 후 소성한 표면의 금색 결정 생성과 성장을 육안으로 관찰하고 유약의 표면을 광학 현미경(X200, Nikon, Eclipse, LV100)으로 금색의 결정 형성과 형태를 관찰하였다. 소성된 시험편의 유약에서의 색상 및 반사를 측정은 UV-

vis spectrometer(2401-pc, shimadzu, Japan)로 측정하였으며, 이것을 먼셀(muncell)색 표시인 색상(H: hue), 명도(V: value), 채도(C: chroma)와 CIE-L*a*b*값으로 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 기본유약의 삼성분계 실험 결과

Fig. 1의 기본유약 삼성분계 실험결과에서 장석 70 wt%, 활석 10 wt%, 석회석 20 wt%인 7번 시험편, 장석 60 wt%, 활석 20 wt%, 석회석 20 wt%인 8번 시험편과 장석 60 wt%, 활석 10 wt%, 석회석 30 wt%인 12번 시험편에서 결정이 생성된 것을 볼 수 있다. 7번 시험편의 경우 결정이 시험편 가장자리로 몰려서 생성이 된 것을 육안으로 관찰할 수 있다. 8번 시험편은 결정이 전체적으로 골고루 생성되었고 발색도 좋았다. 12번 시험편에서는 활석 양은 줄어들고 석회석 양이 많아지면서 미세한 결정이 유약표면 위에 석출되었다. 이를 Fig. 4에 나타내었다. 결정상태가 고르게 나타난 8번 시험편의 조성을 선택하여 이 후의 실험을 진행하였다. 이때 금색 결정유약의 Seger 식(1)은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} &0.053 \text{ K}_2\text{O} \\ &0.106 \text{ Na}_2\text{O} \quad 0.217 \text{ Al}_2\text{O}_3 \quad 1.869 \text{ SiO}_2 \cdots \cdots (1) \\ &0.195 \text{ MgO} \\ &0.646 \text{ CaO} \end{aligned}$$

Fig. 4. Photograph of glazed sample for three component system.

Fig. 5. Photograph of glazed sample for experiment in TiO_2 and Fe_2O_3 contents.

Fig. 6. Optical microscopic images of samples fired at 1280 °C/1h and 1100 °C/2h with addition of 6, 8, 10, 12, 14, 18 wt% Fe_2O_3 to basic crystallization glaze.

3.2 TiO_2 와 Fe_2O_3 첨가 실험 결과 및 광학 현미경 관찰

TiO_2 가 6 wt%(DT6) 이하일 때는 결정이 덜 생성되었고 6 wt% 이상 존재할 때는 유면에 광택이 없고 결정 성장도 이루어지지 않았다. 또한, Fig. 5의 결과와 같이 TiO_2 6 wt%와 Fe_2O_3 를 6 wt% 첨가하였을 경우 금색 결정이 생성되지 않았고, TiO_2 6 wt%와 Fe_2O_3 가 14, 18 wt%가 첨가되면 결정이 오히려 소멸되면서 광택이 없는 밤색으로 변화했다. TiO_2 6 wt%와 Fe_2O_3 가 12 wt%가 첨가된 유약의 조성(DTF12)에서는 결정이 가장 잘 생성 및 성장되었고 금색의 발색도 가장 잘 나타났다.

TiO_2 와 Fe_2O_3 첨가 실험 결과에 따른 결정의 형태를 알아보기 위하여 유약의 표면을 광학 현미경으로 관찰하였다. 그 결과 금색 결정의 형태는 긴 사각기둥 모양의 단사정계(monoclinic prismatic)를 나타내었다. 이를 Fig. 6에 나타내었다.

3.3 결정성장 온도와 유지 시간 변화에 의한 영향

유약은 열을 가하였을 때 용융되고 불안정하게 포화되었던 결정생성 물질이 냉각시 어느 온도까지 냉각하게 되었을 때 안정한 상으로 변화하려 한다.^{7,10)} 이때 냉각 속도를 빠르게 하면 결정은 충분히 성장하지 못하여 크

Fig. 7. Photograph of glazed samples fired at different temperature for crystallization growth(DTF12).

Fig. 8. Photograph for variation of holding time 1, 2, 4 and 8 h at 1100 °C(DTF12).

Fig. 9. Optical microscopy images for variation of holding time (DTF12).

기가 작아지고 적당한 유지시간이 주어지면 결정의 크기가 커지게 된다. 최적의 결정성장 온도를 구하고자 유약 용융온도 1280 °C에서 1시간 유지 후 냉각 시 1250 °C부터 900 °C까지 50 °C 간격으로 8개의 시편을 하나씩 가마에서 꺼내어 결정 생성을 확인하였다. 그 결과 용융 온도보다 180 °C 낮은 1100 °C에서 결정이 가장 많이 생성 되었고 온도가 1100 °C보다 내려감에 따라 결정이 소멸되었다. 이를 Fig. 7에 나타내었다.

최고온도 1280 °C에서 냉각 시 결정 생성 온도를 1100 °C로 고정하고 최적의 결정 성장에 필요한 유지 시간을

알아 보고자 유지시간을 1시간, 2시간, 4시간, 8시간으로 변화를 주었다. 1100 °C 2시간 유지하였을 경우 유면의 발색은 금색으로 30 × 30 mm의 시험편에 지름 2~6 mm의 크기의 결정이 고르게 생성되었다. 이를 Fig. 8에 나타내었다.

또한, Fig. 8의 시험편을 광학현미경(× 200)으로 관찰한 결과 1시간 유지시간에서는 결정이 생성되었으나 성장이 덜 되었고, 유지시간이 2시간보다 길어지면 오히려 결정이 작아지는 것을 볼 수 있다. 이를 Fig. 9에 나타내었다.

3.4 XRD 분석

금색으로 발색되는 Fe_2O_3 의 첨가량 변화에 따른 결정상을 알아보기 위해 결정의 생성과 성장이 양호한 DT6 sample에 Fe_2O_3 를 6, 12, 14, 18 wt%로 첨가한 것을 최고온도 1280 °C/1h에서 냉각 시 1100 °C/2h 유지한 후 자연 냉각하여 분쇄한 후 XRD로 분석 하였다. 주 peak는 Diopside 결정이었고, TiO_2 와 반응하여 생성되는 Fe_2TiO_5 peak이 나타났다. 그리고, Fe_2O_3 가 14 wt% 첨가된 DTF14 부터 미 반응된 잉여의 peak이 관찰되었다. Fe_2O_3 의 첨가량이 18 wt% 첨가된 DTF18에서는 Fe_2O_3 의 양이 늘면서 Fe_2O_3 peak의 intensity가 높아지는 것을 알 수 있다. 그 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 또한, 이는 Fig. 11의 Raman 분석 결과와도 일치한다.

3.5 Raman Spectroscopy 분석

금색 결정 유약 조성에서 Diopside 결정에 Fe_2O_3 의 고용관계를 알아보기 위하여 Fe_2O_3 의 양을 2 wt%씩 증가

Table 3. CIE-L*, a*, b* Munsell HVC Values and Color of Samples : Oxidation Firing.

Sample	L*	a*	b*	(H)	(V)	/	(C)	Color name
1280 °C/1h 1100 °C/1h	49.17	6.91	17.08	5.2YR	4.9	/	2.3	Light Brown
1280 °C/1h 1100 °C/2h	51.27	4.46	16.15	6.8YR	4.9	/	2.8	Grayish Yellow Brown
1280 °C/1h 1100 °C/4h	49.81	6.85	15.19	7.6YR	4.8	/	3.0	Light Grayish Brown
1280 °C/1h 1100 °C/8h	49.75	6.49	11.44	9.2YR	5.0	/	5.0	Light Grayish Brown

Fig. 10. XRD patterns of samples fired at 1280 °C/1h and 1100 °C/2h with addition of 0, 6, 12, 14, 18 wt% Fe_2O_3 to diopside crystallization glaze.

Fig. 11. Raman spectra of samples fired at 1280 °C/1h and 1100 °C/2h with addition of 0, 6, 12, 14, 18 wt% Fe_2O_3 to diopside crystallization glaze.

시켜 각각 6, 8, 10, 12, 14, 18 wt% 첨가한 sample을 Raman spectroscopy로 분석하였다. 분석결과 Pyroxene 계열의 Diopside 결정이 320, 390, 550, 662, 870, 1000 cm^{-1} 에서 Diopside 특성밴드가 나타났고 이는 문헌⁹⁾ 과도 일치한다. 또한, Diopside 결정에 TiO_2 6 wt% 첨가한 DT6에서 250, 360, 610 cm^{-1} 의 TiO_2 특성밴드가 나타났지만, Fe_2O_3 6 wt%를 첨가한 DTF6부터는 TiO_2 특성밴드가 소멸 되고 Diopside 특성밴드 662 cm^{-1} 에서 Raman band의 intensity가 높아지는 것을 알 수 있다. Fe_2O_3 14, 18 wt%(DTF14, DTF18) 첨가부터는 612 cm^{-1} 에서 Fe_2O_3 의 특성밴드¹⁰⁾가 나타난 것으로 보아 최적의 고용한계는 DTF12라 할 수 있다. 그 결과를 Fig. 11에 나타내었다. Fig. 12에서 시험편 단면의 결정 부분과 powder를 Raman spectra로 비교하여 분석한 결과 시험편의 449 cm^{-1} 에서 Diopside 특성 밴드⁹⁾가 나타났으며,

(b) Cross section of glazed tile

Fig. 12. (a) Raman spectra for ground glaze powder and glazed tile with Fe_2O_3 12 wt%. (b) Optical microscopy images for vertical section of glazed tile with Fe_2O_3 12 wt%.

intensity도 높게 나타난 것을 알 수 있다.

4. 결 론

TiO_2 와 Fe_2O_3 를 첨가하여 1280 °C에서 안정한 Pyroxene 계열의 Diopside 금색 결정 유약을 개발하였다. 발색이 까다로운 금색 결정 유약의 Fe_2O_3 의 첨가량, 결정성장 온도 및 유지시간과 생성 기구를 규명하였다.

1) Pyroxene 계열의 Diopside 결정의 금결정유약은 기본유인 장석 60 wt%, 활석 20 wt%, 석회석 20 wt%에 TiO_2 6 wt%와 Fe_2O_3 12 wt%를 첨가하여 얻을 수 있다.

2) XRD와 Raman 분석에서 Fe_2O_3 의 양이 14 wt% 첨가부터 잉여의 Fe_2O_3 peak이 관찰되어 최적의 고용량은 Fe_2O_3 의 양이 12 wt% 첨가된 DTF12이다.

3) 금색 결정 유약을 전기로에서 산화분위기로 최고온도 1280 °C에서 1시간 유지한 후, 냉각시 1100 °C에서 2시간 유지하여 소성하였을 경우 DTF12 sample 색상의 L^* , a^* , b^* 값은 각각 51.27, 4.46, 16.15으로 grayish yellow brown color를 나타내었다.

References

1. L. Currie, Stoneware Glazes - A Systematic Approach, 2nd., 128-131, Bootstra press, Australia (1986).
2. I. N. Dvornichenko and S. V. Matsenko, Production of Iron-containing Crystalline Glazes, *Glass and Ceram.*, **57**(2), 67-68 (2000).
3. H. C. Gogjow, Science of Ceramic Glaze, 1st ed., 311-312, Published by Uchida Rokakuo Publishing Co., Japan, (1994) (in Japan).
4. S. Y. Hwang, A Study of Crystal Glaze, *J. Hanyang Women's College*, **27**, 419-442 (2004) (in Korean).
5. F. J. Torres and J. Alarcon, Pyroxene-based Glass-ceramic as Glazes for Floor Tiles, *Glass and Ceram.*, **25**, 349-355 (2005).
6. F. J. Torres and J. Alarcon, Mechanism of Crystallization of Pyroxene-Based Glass-Ceramic as Glazes, *J. Non-Crystalline Solids*, **347**, 45-51 (2004).
7. P. D. LIU, P. L. YU and J. H. WU, A Study of Ca-Mg Silicate Crystalline Glazes an Analysis on form of Crystals, *J. Chem. Research in Chinese Univ.*, **20**, 200-204 (2004) (in Chinese)
8. R. Casasola, J. M. Rincon and M. Romero, Glass-Ceramic Glazes for Ceramic Tiles: A Review, *J. Mater. Sci.*, **47**, 553-582(2012).
9. G. J. Redhammer, Diopside($\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$), *Eur. J. of Mineral*, **10**, 439-452 (1998) From <http://rruff.info/diopside/R090046>
10. M. V. Reddy, Y. Ting, C. H. Sow, Z. X. Shen, C. T. Lim, G. V. SubbaRao and B. V. R. Chowdari, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Nanoflakes as an Anode Material for Li-Ion Batteries, *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 2792-2799 (2007).