진사 유약의 발색 특성 연구

어혜진 · 이병하[†]

명지대학교 신소재공학과

Coloration Characteristics of Copper Red Glaze

Hye-Jin Eo and Byung-Ha Lee[†]

Department of Material Science & Engineering, Myongji University, San 38-2 Namdong,
Cheoin-gu, YongIn, Gyeonggido 449-728, Korea

(2013년 3월 26일 접수: 2013년 7월 15일 최종수정: 2013년 7월 23일 채택)

Abstract The purpose of this study is to investigate the coloration characteristics by identifying the factor affecting red coloration of copper red glaze in traditional Korean ceramics. This study analyzed the characteristics of the reduction-fired copper red glaze by using XRD, Raman spectroscopy, EDX and UV-vis spectroscopy. As a result of XRD analysis, the glaze completely melted and amorphous glass appeared overall, and the characteristic peak of metal Cu was shown together. In addition, as a result of Raman analysis, the characteristic bands of CuO and Cu₂O were shown together. The distribution of component elements was observed by EDX. As a result, copper(Cu) were distributed throughout the glaze. Thus, it was shown that copper red glaze appeared the best red coloration because metal Cu, CuO and Cu₂O evenly existed throughout glaze in particle colloidal state. The chroma value of the copper red glaze was CIE L* 30.07, a* 13.65, b* 3.72. Wine-Red Solution was shown by Dark Graish Red coloration.

Key words Copper-red, glass, Cu₂O, colloid, Raman.

1. 서 론

전통 도자기에서의 채색 원료는 동(Cu), 철(Fe), 코발트(Co) 세 가지를 주 발색제로 사용하고 있다. 산화물로 여러 가지 색상을 나타내기 위하여 유약의 조성, 소성 방법 즉 소성할 때 화염의 성질에 의해 다양하게 변화한다. 대표적인 것으로 동은 산화염에서 청색 또는 녹색 계열로 발색하지만, 환원염에서는 적색 계열로 발색을 한다. 도자기에서 동의 환원소성에 의해 나타난 붉은색 유약을 가리켜 진사라고 명칭 한다. 본래 진사는 천연산 광물인 황화수은(HgS)의 적색을 진사라고 한다.¹⁾ 하지만 진사유약의 성분과는 아무런 관계가 없으며, 일제강점기에 일본인이 진사처럼 색깔이 붉다는 뜻에서 사용된 언어로써 단지 그 색이 흡사하기 때문에 불리는 것

이다.

진사유약은 도자기 가운데 가장 요변이 심하여 만들기 어렵지만 원하는 색조가 일정하게 나오지 않는 유약으로 널리 알려져 있다. 그 동안 진사유약에 대한 많은 연구가 이루어졌으나 아직까지 모든 진사 발색의 정확한 사용재료나 성분의 정확한 조성비를 알 수 있는 연구결과는 부족한 편이다. 또한 진사유약은 유약안의 산화 제 1 구리(CuO)가 고온의 환원소성에 의해서 이루어지기 때문에 구리의 휘발이 많이 일어나고,¹⁾ 구리의 결정 성장에 의해 발색이 이루어져^{2,3)} 발색 조건이 매우 까다롭다. 그래서 진사 유약의 발색기구도 지금까지 명확히 밝혀지지 않았다.

본 연구에서는 진사 유약의 붉은 발색 기구에 대하여 규명하였다.

[†]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.

2. 실험 방법

2.1 유약 조합

유약 재료는 국내에서 생산되는 부여 장석, 청주 석회석, BaCO₃, 하동 카올린, 부여규석을 사용하였으며 이들 원료의 성분 분석은 Table 1에 나타내었다. 이들 원료는 ball mill로 분쇄하여 325 mesh체를 전통시켜 사용하였다. 또한 발색제로는 Copper(II) Oxide(Duksan, chemical pure)를 사용하였으며, 발색보조제로 Tin(IV) Oxide(Junsei, chemical pure)와 Bone Ash를 첨가하였다.

안정된 붉은 발색을 나타내는 진사유약의 조합은 Table 2에 Seger formula로 나타낸 식에 따라 유약의 원료를 정량한 후 적정량의 물을 첨가하여 magnetic stirrer로 균질 혼합하여 백자 시험편에 약 1.5 mm의 두께가 되도록 시유하였다.

소성은 0.1 m³ 가스가마를 사용하여 Fig. 1에서 나타낸 schedule에 따라 900 °C까지 산화소성하고 그 후 환원분위기로 1240 °C까지 승온 한 뒤 최고온도에서 60분 soaking시킨 후 로를 밀폐시키고 자연 냉각 하였다.

Table 2. Seger formula of copper - red glaze.

0.2130	KNaO				
0.4506	CaO	0.2966	Al ₂ O ₃	2.7696	SiO ₂
0.0267	MgO				
0.3096	BaO	(addition : CuO 0.5 wt%, SnO ₂ 3 wt%, Bone 3 wt%)

Fig. 1. Basic firing schedule.

2.2 특성분석

진사유약의 상태를 알아보기 위하여 X선 회절분석(X-ray Diffractometer, XRD 7000, Shimadzu)을 시행하였으며, 유약 내에 존재하는 구리의 화학적 상태를 확인하기 위하여 유약의 시험편을 Raman spectroscopy(Dimention D2, Lambda Solution, Inc, U.S.A)분석을 하였다. 또한 원소의 분포상태를 알아보기 위하여 EDX(Energy Dispersive X-ray spectroscopy)를 측정하였다. 진사유약의 색도는 UV - Vis Spectroscopy(Shimadzu, UV-2410 PC)를 사용하여 측정하였으며, 측정된 색도값은 먼셀(Muncell) 색 표시인 색상(H:hue), 명도(V:value), 채도(C:chroma)로 나타내었으며, 국제조명위원회(CIE:Commission Internationale de l'Eclairage)에서 규정한 CIE L*a*b* 표색계의 값을 사용하여 좌표값으로 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 진사유약의 특성분석

3.1.1 XRD 분석

Table 2 조성에 맞추어 소성한 유약을 분말로 분쇄한 후 구리의 결정상을 알아보기 위하여 XRD분석을 행하여 Fig. 2에 나타내었다. 그 결과 진사유약은 유리질로 모두 녹아 Peak이 25° 부근에서 비정질로 나타난 것을 확인 할 수 있었다. 또한 43.239°에서 나타나는 Peak은 Metal Cu의 특성 Peak으로써 진사유약 안에는 Metal

Fig. 2. XRD patten of sample copper-red glaze.

Table 1. Chemical compositions of raw materials(wt.%).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	Ig.loss
Albite(Buyeo)	75.89	14.86	0.08	-	0.45	4.75	3.82	0.15
Limestone(Chungju)	4.00	1.12	0.20	2.20	91.97	-	0.18	0.33
Kaolin(Hadong)	53.90	38.22	0.59	0.22	5.11	1.14	0.61	1.79
Quartz(Buyeo)	99.69	0.15	0.02	-	0.04	-	0.01	0.09

Cu가 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 하지만 XRD 분석결과만으로 진사유약에 발색 요인이 Metal Cu라고 단정하기에는 어렵다고 생각하였다. 그 이유는 CuO나 Cu₂O는 XRD의 특성 Peak은 CuO는 35.551°, Cu₂O는 36.417°에서 나타난다. 본 실험의 XRD는 비정질의 Peak이 나타나고, 유약 내에 포함된 소량의 Cu Peak은 비정질의 유약 Peak과 겹쳐져 나타나므로 정확한 분석 결과를 도출할 수 없었다. 그러므로 검출된 Metal Cu가 붉은 발색을 나타낸다는 분석 결과로는 부족하다 판단하여 정밀 분석 하였다.

3.1.2 Raman 특성 분석

진사유약을 각각 산화 소성한 녹색 발색 유약과 환원 소성한 붉은 발색 유약의 시료를 Raman Spectrum 분석을 시행하여 비교 분석하여 환원 소성 된 유약 내에 Metal Cu외의 산소와 결합된 다른 구리 화합물의 존재 여부를 확인하여 보았다. Raman Spectrum에서 CuO의 특성 band는 288 cm⁻¹, 330 cm⁻¹에 나타나며, Cu₂O의 특성 band는 633 cm⁻¹에서 나타난다.⁴⁾ Fig. 3의 결과 산화 소성한 진사 유약과 환원 소성한 진사 유약 모두 Raman spectrum은 주로 비정질의 Silicate의 특성 band로 430 cm⁻¹, 480 cm⁻¹, 600 cm⁻¹, 795 cm⁻¹, 960 cm⁻¹, 1070 cm⁻¹

의 경향성을 띄며 glass로 존재하고 있다는 것을 확인할 수 있었다. 그리고 산화 소성한 시료의 경우 288 cm⁻¹, 330 cm⁻¹에서 CuO의 특성 band가 존재하였다. 환원 소성한 시료의 경우에는 산화 소성과는 다르게 Cu₂O의 특성 band가 633 cm⁻¹에서 존재하는 것을 알 수 있었다. 또한 환원 소성한 진사 유약에서도 288 cm⁻¹, 330 cm⁻¹에서 CuO의 특성 Raman band가 Shoulder로 존재하고 있었다. 이는 환원소성한 진사유약에 CuO도 존재하고 있다는 것이다. CuO의 미립자는 그 크기에 따라 색의 변화가 나타난다. 환원소성시 CuO입자가 성장함에 따라 무색에서 적색으로 변화하고 입자가 더 성장하면서 검은색으로 변화한다.^{5,6)} 또한 환원소성에서 나타난 CuO의 peak은 진사유약의 소성과정 중 마지막단계에서 발생하는 산화과정에 의하여 생성되는 것으로 보여지는 점이 흥미로웠다. 그 결과 환원소성이 이루어지면서 진사 유약 내의 CuO는 Metal Cu로 변화되는 과정에서 나타나는 검은색으로 발색되는 CuO와 붉은색으로 발색되는 Cu₂O도 함께 존재하고 있다는 것이다. 또한 M. Wakamatsu에 의하면 Cu₂O는 Metal Cu와 동일 Volume대에 30배 이상의 착색 능력을 가지고 있어 소량이 존재하여도 강한 붉은 색상을 띤다.³⁾ 그러므로 진사유약의 발색 요인은 Metal Cu와 Cu₂O, CuO가 함께 Colloid로 분산되어 존재하며 진사의 붉은 발색을 나타내는 것에 영향이 있다는 것을 알았다.

3.1.3 유약의 미세 성분 분석

유약에 사용된 많은 원소들이 어떠한 형태로 분산되어 있는지를 확인하기 위하여 EDX(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)분석을 행하였다. 실험에 사용된 시험편을 절단하여 유약 단면의 원소 분포 상태를 Fig. 4를 통하여 알아보았다. Fig. 4의 원소의 함량 측정 결과는 산화물 형태로 표현하였다. 이것은 높은 온도로 소성된 후에 원소의 형태는 대체로 산화물 상태이기 때문에 성분 측정 결과는 산화물로 표현되었다. 그 결과를 살펴보면 모든 원소는 고르게 분포가 되어있는 것을 확인할 수 있었고, 이때 진사유약 내에 녹아있는 평균 원소 분포는 SiO₂ 39.50 %, Al₂O₃ 8.90 %, Na₂O 16.90 %, CaO 3.00 %, BaO 7.11 %, CuO 22.34 %, SnO₂ 2.30 %로 검출되었다. SiO₂의 높은 농도로 인하여 유리질인 것을 확인하였고 Al₂O₃, Na₂O, CaO은 다소 낮지만 전체적으로 균일하게 분포하고 있었다. 그리고 CuO는 Cu와 산소와 결합된 Cu 산화물을 나타내며, 미세한 Colloid size가 높은 농도로 유약 내부에 골고루 분산되어있는 것을 관찰하였다. 그리고 표시된 기포내부의 구리 원소의 분포도를 보면 유약의 다른 표면보다 기포내부에 Cu 산화물이 더 집중되어 있음을 확인 하였다.

Fig. 3. Raman spectra of Copper-red glaze.

Fig. 4. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy analysis of copper-red glaze.

3.2 유약의 색상 분석

진사유약의 발색을 알아보기 위하여 UV측정을 하여 CIE - $L^*a^*b^*$ 표색계와 Munsell 표색계에 의하여 수치화 하였다. 그 결과를 Table 3과 Fig. 5에 나타내었다. 또한 붉은 색상의 특성 Absorbance band를 관찰하기 위하여 UV - vis spectroscopy를 측정한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Creighton과 Eabon의 연구에 따르면 Absor-

bance spectra에서 Colloid Copper Metal이 광분해 반응을 하는 동안 측정된 spectrum은 570 nm에서 특성 band를 가진다.⁷⁾ 또한 Cu_2O nanostructures의 Absorbance spectra는 520 nm에서 특성 band를 가진다.^{8,9)} 이때 특성 band는 주로 크기가 크고 균일한 Cu_2O nano particle이 산란되는 빛을 흡수하기 때문에 넓은 absorbance band의 특성을 가지고 있다.¹⁰⁾ 진사 유약에서 관찰되는 특성 band를 살펴본 결과 500~570 nm 부근의 영역에서 absorbance band가 관찰되었다. 이것은 520 nm의 Cu_2O 특성 band와 570 nm의 Metal Cu Colloid의 특성 band가 함께 혼재하고 있기 때문에 570 nm아래의 영역에서 특성

Table 3. Optical property of Copper red glaze.

Sample	CIE system			Munsell system		
	L^*	a^*	b^*	Hue	Value	Chroma
Copper glaze	30.07	13.65	3.72	2.3R	3.0	2.6

Fig. 5. CIE - $L^*a^*b^*$ colorimetric parameters of copper red glaze.

Fig. 6. UV - vis spectra of sample copper red glaze.

band로 나타난 것으로 알 수 있다. UV-vis spectra spectrum의 특성 band를 살펴본 결과 진사유약은 Wine-Red solution을 나타내고 있다.

4. 결 론

1) 진사 유약의 붉은 발색의 원인을 알아보기 위하여 구리의 화학적 결합 상태를 Raman으로 분석한 결과 Cu_2O 와 CuO 가 함께 관찰되며, XRD 분석 결과 Metal Cu도 존재하는 것을 알 수 있었다.

2) 분석 연구를 통하여 규명된 진사유약의 붉은 발색 기구는 Cu 산화물의 환원소성으로 인하여 일부 CuO 의 제거와 동시에 Metal Cu, Cu_2O 가 균질한 Colloid 입자로 생성되어 분포하고 있어 붉게 나타난다.

3) 진사유약 내에 녹아있는 평균 원소 분포는 SiO_2 39.50 %, Al_2O_3 8.90 %, Na_2O 16.90 %, CaO 3.00 %, BaO 7.11 %, CuO 22.34 %, SnO_2 2.30 % 로 SiO_2 다음으로 많은 Cu의 산화물이 Colloid상태로 유약 전체에 고루 분포하고 있었다.

4) 진사 유약의 색도 측정값은 CIE $L^*30.07$, $a^* 13.65$, $b^* 3.72$ 의 Dark Graish Red 발색을 나타내었다.

5) UV - vis spectroscopy로 분석된 진사유약의 발색은 500~570 nm의 특성 band를 나타내며 Wine - Red Solution임을 보여주었다.

References

1. Journal of the Research center for Ceramic Arts., Ewha women's university, **4**, 4 (1982).
2. M. Wakamatsu, S. Ishida, 'Effect of heating and cooling atmospheres on colors of glaze and glass containing copper'. Journal of non-crystalline solids **80**, 412 (1986).

3. M. Wakamatsu, N. Takeuchi, H. Nagai, 'Chemical States of Copper and Tin in Copper Glazes Fired under various Atmospheres', J. Am. Ceram. Soc., **72**(1), 16 (1989).
4. J. Zhang, J. Liu, Q. Peng, X. Wang, T. Li, "Nearly Monodisperse Cu_2O and CuO Nanospheres : Preparation and Applications for Sensitive Gas Sensors", Chem. Mater., **18**, 867 (2006).
5. M. S. Yeh, Y. S. Yang, Y. P. Lee, H. F. Lee, Y. H. Yeh, C. S. Yeh, "Formation and characteristics of Cu colloids from CuO powder by laser irradiation in 2-propanol", J. Phys. Chem. B., **103**, 6851 (1999).
6. S. F. Brown, F. H. Norton, 'constitution of copper-red Glazes', J. Am. Ceram. Soc., **42**(11), 499 (1959).
7. J. A. Creighton, D. G. Eadon, "Ultraviolet-visible absorption spectra of the colloidal metallic elements", J. Chem. Soc., Faraday Trans., **87**, 3881 (1991).
8. J. H. Lee, D. K. Kim, W. Y. Kang, "Preparation of Cu Nanoparticles from Cu Powder Dispersed in 2-Propanol by Laser Ablation", Bull. Korean Chem. Soc. **11**(27), 1869 (2006).
9. P. He, X. Shen, H. Gao, "Size-controlled prearation of Cu_2O octahedron nanocrystals and studies on their optical absorption", J. Collod Interface Sci. **284**, 510 (2005).
10. K. Borgohain, N. Murase, S. Mahamuni, "Synthesis and properties of Cu_2O quantum particles", J. Appl. Phys., **92**, 1292 (2002).