Seed를 사용한 Diopside 결정유약

변수민 · 이병하[†]

명지대학교 공과대학 신소재공학과

Diopside Crystal Glaze Using Seed

Soo Min Byeon and Byung-Ha Lee[†]

Department of Materials Science & Engineering, Myong-Ji University

(2014년 6월 9일 접수: 2014년 7월 14일 최종수정: 2014년 7월 18일 채택)

Abstract Currently, diopside ($\text{MgCaSi}_2\text{O}_6$) crystal glaze is used frequently for pottery works or in earthen wares, though the process is not straightforward. However, to create and control the positions and sizes of the crystals in desired amounts when making pottery is difficult. To solve this problem, a diopside crystal seed was created at a temperature of 1450 °C. After planting this seed in the glaze, a glaze combination and firing process which allows a user to create crystals with the desired position and at the desired size were established. In addition, in order to investigate the creation process of the crystals, the growth patterns of the crystals were observed and examined using Raman spectrography and XRD and SEM analyses. As a result, the optimum synthesis condition of the diopside seed was created by mixing 1 mole of CaCO_3 , 0.2 mole of $(\text{MgCO}_3)_4(\text{MgCoH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and 2 moles of SiO_2 and then applying a firing process to the mixture at 1,450 °C for 30 minutes. The optimum glaze content of the seed was 70 % feldspar, 20 % limestone and 10 % MgCO_3 . For the firing process, it was confirmed that the size of crystal is larger with a longer firing time at 1100 °C by completing a two-hour process at 1280 °C. In addition, the diopside crystal has columnar structure and is less than 1 μm in size.

Key words seed, diopside, crystal glaze, crystal, firing schedule.

1. 서 론

결정화 유리는 유리상(residual glassy phase)을 함유하고 있는 다결정체(polycrystalline solids)이며,¹⁾ 결정유는 유리화 범위 내에 있는 투명유가 냉각 중에 결정이 석출되어 유 중에 분상하는 유를 말한다. 일반적으로 결정유는 용제(ZnO , $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$)를 사용한 유와 첨가물(TiO_2 , $3\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$)이 도입되어 큰 결정이 석출되게 하는 유 조성이 있는 것으로 보고되고 있다.²⁾ 또, 유리 결정화를 조절한다는 것은 기초유리(parent glass)에서 미세 결정(tiny crystals) 형태로 결정화 상을 분리한다는 것을 의미한다.³⁾ Diopside($\text{MgCaSi}_2\text{O}_6$)결정유는 다른 결정유처럼 유조성과 함께 소성온도, 승온 속도, 냉각과정 중의 유지시간 등을 적절하게 컨트롤하는 것이 중요하며 이

온반경이 작은 Mg^{2+} (0.78 Å) 이온이 냉각 중에 있어서 유리화 범위에서 이탈하게 되기 때문에, diopside 결정유를 만들 때 Mg^{2+} 가 다량으로 존재하는 조성조건이 적합한 것으로 알려졌다.⁴⁾ 또한 비정질상태의 diopside와 결정상태의 diopside는 밀도에 있어 각각 2.75 g/cm³와 3.27 g/cm³으로 상당한 차이가 있다는 점을 들어 diopside의 결정화는 추가적인 공극을 형성시킬 수도 있다는 연구가 있으며,⁵⁾ diopside의 결정은 마모와 표면 스크래치에 대한 높은 저항성을 가지고 있다고 보고 되었다.⁶⁾ 현재 사용되고 있는 diopside 결정유는 소수의 결정이 현정질(phanero crystalline)이 되면 감상의 가치를 높이는 장식용 자기의 역할과 자연스럽고 화려하게 미적 기능을 높여주는 역할은 하지만 많은 연구에도 불구하고, 도자기를 제조할 때 결정의 위치와 크기를 원하는 만큼 생

[†]Corresponding author

E-Mail : creditqus@naver.com (B.-H. Lee, Myong-Ji 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.

성, 조절하는 것이 불가능하였다. 따라서 본 연구에서는 이와 같은 문제점을 해결하고자 1450 °C에서 diopside 결정 seed를 만들었다. 이 seed를 유약 내에 심어 결정의 위치와 크기를 필요에 의해 생성하는 유약조합과 소성 공정을 확립하고, 결정상을 규명하며, 재현성이 가능한 diopside 결정유약을 개발하고자 하는데 목적이 있다.

2. 실험 방법

2.1 Seed의 합성

Seed의 합성을 위해 CaCO_3 (Duksan, Korea 98.5 %), $(\text{MgCO}_3)_4(\text{MgOH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Duksan, Korea 98.5 %), SiO_2 (Duksan, Korea 99.5 %)를 출발원료로 사용하였다. CaCO_3 1 mol, $(\text{MgCO}_3)_4(\text{MgOH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.2 mol, SiO_2 2 mol을 mixing하여 전기가마를 이용해 5 °C/min 승온속도로 최고온도 1450 °C에서 30분 유지한 후, 로냉하여 325mesh 이하가 되도록 분쇄하였다. 시료의 결정상을 확인하기 위하여 X선 회절분석(XRD-7000, shimadzu, Japan), seed의 합성과정에서 열간 변화를 알아보기 위해 DT-TGA (DTG-60, shimadzu, Japan), diopside seed 및 결정상의 결합관계를 알아보기 위해 Raman Spectroscopy(Lambda solutions, Inc, USA)로 분석 하였으며, 합성된 diopside seed의 입형과 입경을 알아보기 위해 SEM(scanning electron microscopy, ss-550, shimadzu, Japan) 분석을 행하였다.

2.2 Diopside 결정유약

출발원료로 Albite(Pu Yeo), Limestone(Kum San), MgCO_3 을 사용하여 Fig. 1의 기본 조성으로 백자시편에 시유하였다. 기본 조성으로 시유한 시편은 전기가마를 사

Fig. 1. Pu yeo Albite, Kum san limestone, Magnesite type glaze test.

Fig. 2. How to locate diopside seed on glaze.

Fig. 3. Firing schedule crystal glaze 1280 °C for 2h, holding 1100 °C for 1~3h.

용하여 5 °C/min 승온속도로 최고온도 1280 °C에서 2시간 유지 후 1100 °C로 냉각하여 3시간 유지하고 로냉하였다. 두 번째로 Fig. 1의 기본 조성으로 유약을 시유한 다음 Fig. 2와 같은 방법으로 seed를 얹은 후, Fig. 3과 같이 1280 °C의 최고온도에서 2시간 유지 후 1100 °C에서 1, 2, 3시간으로 유지시간 변화를 주었다. 또한 기본 유약에 TiO_2 를 0.5 %, 1 %, 1.5 % 첨가하여 diopside seed의 생성에 어떠한 영향을 주는지 관찰하였고 XRD, Raman등으로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Diopside seed의 합성

CaCO_3 1 mol, $(\text{MgCO}_3)_4(\text{MgOH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.2 mol, SiO_2 2 mol을 사용하여 합성한 시료의 열적 거동을 알아보기 위하여 DT-TGA 분석하여 Fig. 4에 나타내었다. 230 °C 부근에서의 작은 흡열 peak는 원료 탈수반응, 430 °C 부근의 흡열 peak는 MgCO_3 열분해와 TG의 중량 감소와도 일치하며 마찬가지로 700 °C 부근의 흡열 peak는 CaCO_3 열분해에 기인한 것이며 이는 TG의 중량 감소와도 일치한다.

그 이상의 온도에서는 다른 반응에 의한 peak가 나타나지 않았다. 1400 °C, 1450 °C에서 각각 diopside seed를 소성한 후 XRD 분석결과를 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 4. TG-DTA thermal analysis of raw material.

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of samples sintered at 1400 °C, 1450 °C for 0.5 h.

Fig. 6. Raman spectroscopy analysis of sample sintered at 1450 °C for 0.5h.

1400 °C에서 소성한 seed의 주 결정상은 diopside이고 그 외에 cristobalite와 bredigite($\text{Ca}_{14}\text{Mg}_2(\text{SiO}_4)_8$) 결정이 혼상으로⁷⁾ 존재하였다. 1450 °C에서 소성한 seed의 경우 bredigite 결정의 생성없이 diopside와 소량의 cristobalite가 존재하였으며 1400 °C에 비하여 diopside의 결정화도가 높아짐을 확인되었고 seed의 최적 합성온도는 1450 °C가 적합하다는 판단을 하였다.

Fig. 7. SEM micrographs of prepared seed at 1450 °C for 0.5h.

Fig. 8. Glaze appearances characterized by ternary system firing at 1280 °C for 2h, holding 1100 °C for 3h. A: Glazing B: Using Seed.

1450 °C에서 합성한 seed내에 비정질형의 미반응물질이 존재하는지를 확인하기 위하여 Raman분석하여 Fig. 6에 나타내었다. 그 결과 diopside의 특성 peak인 231 cm^{-1} , 325 cm^{-1} , 357 cm^{-1} , 392 cm^{-1} , 465 cm^{-1} , 667 cm^{-1} , 855 cm^{-1} , 1013 cm^{-1} , 1048 cm^{-1} 을 확인하여 미반응물질이 존재하지 않음을 알 수 있었다. 1450 °C에서 합성한 seed의 입형과 입경을 알아보기 위하여 SEM 관찰하여 Fig. 7에서와 같이 입경이 $1\text{ }\mu\text{m}$ 미만인 주상형의 결정들로 이루어져 있음을 확인하였다.

3.2 Diopside 결정유약

3.2.1 삼성분계 조성

유약에서의 diopside 생성 범위조성을 알아보기 위하여 부여장석, 금산석회석 및 마그네사이트를 사용하여 Fig. 1과 같이 조합한 15가지 유약을 1000 °C로 초벌한 백자시편에 시유하였다. 또한 어떤 유약조성에서 합성한 diopside seed 효과가 있는지를 알아보기 위하여, 시유한 유약에 seed 분말 0.003 g을 얹어 소성하였다. 이 시험편들을 1280 °C에서 2시간 유지하고 냉각 후 1100 °C에서 3시

간 유지 후 로냉하였다. 소성결과를 Fig. 8 에 나타내었는데 Fig. 8 에서 B는 시유한 유약위에 seed를 얹어 소성한 시험편이다.

그 결과 seed를 사용하지 않은 유약(Fig. 8A)의 경우 유약에 diopside 결정이 생성된 것은 장석이 60%이하, 석회석이 30~50%, 마그네사이트가 10~20%(Fig. 8A의 3, 4, 5, 8, 9번)이었다. 이는 투명유 조성에 비하여 SiO_2 , Al_2O_3 의 양을 적게, 이온반경이 작은, 알칼리토류의 양이 많은 유조성이 큰 결정을 얻는데 바람직하다는 기존의 연구⁸⁾와 일치하는 결과이다. 그러나 seed를 사용한 유약의 경우(Fig. 8B) seed의 효과가 발생한 2번조성, 즉, 장석 70%, 석회석 20%, 마그네사이트 10%였다. 이 조성은 seed를 사용하지 않았을 경우 diopside 결정이 생성되지 않았던 유약조성인데 seed를 기점으로 diopside 결정이 생성되기 시작하여 성장하는 것을 알 수 있었다. 유약에서 seed의 효과를 보기 위해서는 diopside가 생성되는 유약보다 viscosity가 낮아야 하며 MgCO_3 의 양도 적어야 했다는 결론을 얻었다.

3.2.2 Seed를 얹은 결정유약

Fig. 8에 나타난 조성 중 2번조성의 제겔식은 아래와 같다.

0.33 KNaO

0.60 CaO · 0.43 Al_2O_3 · 2.87 SiO_2

0.07 MgO

2번조성 유약에서의 seed의 효과를 다시 한 번 확인하고 유지시간 변화에 따른 결정성장관계를 알아보기 위하여 냉각 후 1100 °C에서 유지시간을 1, 2, 3 시간 변화시켜 소성하였다. 그 결과 Fig. 9 에서와 같이 seed를 사용하지 않은 유약의 경우 유지시간에 관계없이 diopside 결정은 생성되지 않았다. 그러나 seed를 사용한 경우 유지시간이 길어짐에 따라 결정이 크게 성장하는 결과가 보였다. 소성 조건이 유약의 상 조성에 강한 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다. 긴 소성주기가 diopside seed의 크기에 유리한 것으로 나타났다.⁹⁾ 또한 diopside seed를 합성하여 일정조성의 유약에 사용 할 경우 원하는 위치에 원하는 크기의 diopside 결정을 생성시킬 수 있다는 것이 확인되었다. diopside 결정은 결정유약에서 주상정 형태로 나타나며 여러 모양을 가진 방사형인 것이 보여졌다.¹⁰⁾ seed의 중심에 결정의 집중도가 높아지고 외곽으로는 결정의 크기가 커지는 것을 알 수 있었다.

3.2.3 TiO_2 첨가

결정유약에서 TiO_2 를 nucleating agent로써 많이 사용

Fig. 9. Test that changes the length of time for the second composition glaze with or without seed on the top.

하고 있어 seed를 사용한 유약의 경우로 TiO_2 가 nucleating agent로써¹¹⁾ 작용하는지 알아보기 위하여 seed를 얹은 2번 유약에 TiO_2 를 0.5%, 1%, 1.5% 첨가하여 동일한 조건으로 소성하였다.

그 결과 Fig. 10에서와 같이 TiO_2 를 0.5% 첨가한 경우 diopside 결정이 가장 크게 나타났다. 이것으로 TiO_2 가 diopside 결정유약에 nucleating agent로 작용함을 알 수 있었지만 TiO_2 의 첨가량이 증가 할 수록 diopside seed의 결정이 계속 커지지 않는 것 또한 Fig. 10에서 알 수 있었다. 그러나 seed를 얹지않은 다른위치에서 diopside 결정이 생성됨으로 이것을 방지하기 위해서는 조성을 변화시켜 주어야 한다는 결과도 확인하였다. TiO_2 를 0.5% 첨가한 2번유약 조성에 seed를 0.6%를 넣어 잘 혼합한 다음 도가니에 넣어 1280 °C로 소성하고 2시간 유지 후 1100 °C에서 3시간 유지한 것을 XRD 분석결과를 Fig. 11에 나타내었다. 그 결과 diopside 결정만이 존재하였다.

유약내에 diopside 결정 이외에 XRD 로서는 검출되지 않은 다른 결정이 있는지를 알아보기 위하여 Raman 분석을 하였다. 1450 °C에서 합성한 seed와 (1) Fig. 1 조성 중 2번유약에 seed를 얹어 소성한 시료 (2) 이것에 TiO_2 를 0.5% 첨가하여 소성한 시료 (3)의 Raman 분석결과를 Fig. 12에 나타내었다. 그 결과 Fig. 12에서와 같이 diopside 결정 이외에 다른 상은 존재하지 않았으며 231 cm^{-1} , 325 cm^{-1} , 357 cm^{-1} , 392 cm^{-1} , 465 cm^{-1} , 667 cm^{-1} , 855 cm^{-1} , 1013 cm^{-1} , 1048 cm^{-1} 위치의 특성 peak의 intensity변화를 통해 결정화도를 비교할 수 있었다.

Fig. 10. Test that changes the amount of TiO_2 added and the length of time for the second composition glaze.

Fig. 11. X-ray diffraction analysis of the second composition glaze after adding 0.5 % of TiO_2 and 0.6 % of seed.

Fig. 12. Raman analysis on basic seeds that are added 0.6 % of seed (2), 0.5 % of TiO_2 and 0.6 % (3) of seed to the second composition glaze and are treated by firing process at 1450°C (1).

Fig. 12(2)에 비하여 Fig. 12(3)의 조성에서 $390\sim400\text{ cm}^{-1}$, $1000\sim1050\text{ cm}^{-1}$ diopside 특성밴드의 intensity가 증가하는 것으로 보아 결정화도가 높아짐을 알 수 있었으며 이

는 Fig. 10을 통해 확인한 결과와 일치했고, 구과형 (spherulitic) 성장형태를 나타냈다.

4. 결 론

본 연구는 seed를 합성하여 diopside 결정성장형태를 관찰조사 한 것이며 다음과 같이 요약 할 수 있다.

- 1) Diopside seed의 최적합성 조건은 CaCO_3 1 mol, $(\text{MgCO}_3)_4\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.2 mol, SiO_2 2 mol을 mixing 하여 1450°C 에서 30분 유지하여 소성한 것이다.
- 2) 합성한 diopside seed의 효과가 가장 적합한, 최적의 유약조성은 장식 70 %, 석회석 20 %, MgCO_3 10 %의 조성이다.
- 3) 최적의 소성조건은 1280°C 에서 2시간 유지한 후 1100°C 까지 냉각하는 것이며, 유지시간을 길게 할수록 결정의 크기는 커짐이 확인되었다.

References

1. G. Kaya, B. Karasu, A. Cakir J. G. Heinrich and C. Aneziris, Proc. 10th Ecers Cont., 1714 (2007).
2. H. Takashima, Science of Pottery Glazes (in Japan), p. 302, Uchida rokakuho publishing co. LTD, Tokyo, (1994).
3. G. Kaya, B. Karasu, A. Cakir J. G. Heinrich and C. Aneziris, Proc. 10th Ecers Cont., 1714 (2007).
4. H. Takashima, Science of Pottery Glazs (in Japan), P. 303, Uchida rokakuho publishing co.. LTD, Tokyo, (1994).
5. A. Karamanov, A. Lorenzo, M. Ildiko, M. Pelino, Ceram. Int., **30**, 2129 (2004).

6. B. Karasu, G Kaya, M. Taykurt, The Abstract Book of the 9th Int. Ceram. Processing Sci. Symp., Coral Springs, Florida, America, **25**, (2006).
7. Weiming Huang, Mats Hillert, Xizhen Wang, Metall. Mater. Trans. A, Volue Göller Verlag, Baden- Baden, **26**, 2296 (1995).
8. C. Yositaka, Handbook of Ceramics (in Japan), p. 645 Gihodo Shu ppang, Tokyo (2002).
9. Linda Fröberg, Thomas Kronberg, Leena Hupa, Mikko Hupa, J. Eur. Ceram. Soc., **27**, 1673 (2007).
10. Liu pei - de, Yu ping - li, Wu Ji - huai, Chem. Res. Chinese U, **20**(2), 201 (2003).
11. B. Karasu, S.Turan, J. Eur. Ceram. Soc., **22**, 1450 (2002).