

Color variation of copper glaze with the addition of tin oxide

Hyunggoo No, Soomin Kim, Ungsoo Kim[†] and Wooseok Cho

Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Icheon 17303, Korea

(Received August 14, 2017)

(Revised September 15, 2017)

(Accepted September 27, 2017)

Abstract In this study copper glaze samples were prepared with varying amount of tin oxide, and the chromatic characteristics of glazes were explained on the results of spectrophotometric, crystalline phase, and microstructural analyses. The red color of copper glaze was dissipated with the addition of tin oxide and turned into achromatic color due to the decrease of CIEab values. Tin oxide homogeneously distributed in the glaze layer interfered with the red color generation coming from the growth of Cu nuclei, and formed an alloy with metal copper around bubbles. This resulted in the decrease of metal copper peak intensity with minor Cu₂O peak. With the 3.79 % tin oxide addition the glaze was appeared as gray due to the black color CuO and Cassiterite SnO₂ phases.

Key words Raw material, Glaze, Copper oxide, Color, Tin oxide

산화주석 첨가에 따른 동화유약의 발색 변화

노형구, 김수민, 김응수[†], 조우석

한국세라믹기술원 이천분원, 이천, 17303

(2017년 8월 14일 접수)

(2017년 9월 15일 심사완료)

(2017년 9월 27일 게재확정)

요약 본 연구에서는 산화주석(IV) 첨가량을 달리하여 동화유약 시편을 제조하고 발색기구를 분석하기 위하여 분광 분석, 결정상 분석, 미세구조 분석을 실시하여 색상과의 상관성을 분석하였다. 산화주석(VI) 첨가량이 증가함에 따라 동화유약의 붉은색은 사라지고 CIEab 값이 감소하여 무채색으로 발색하였다. 산화주석은 유약층에 고르게 분포하여 Cu nuclei가 성장하여 붉은색으로 발색하는 것을 방해하고 기포 주변의 metal Cu와 반응하여 합금을 형성하였다. 이로 인해 산화주석 첨가량이 증가함에 따라 금속 Cu 피크는 사라지고 미세한 Cu₂O 피크만 남게 된다. 산화주석을 3.79 % 첨가하였을 때는 유약에 붉은색을 내는 Cu₂O보다 검정색을 나타내는 CuO와 Cassiterite SnO₂가 색상에 더 영향을 미치는 것으로 보여진다.

1. 서론

동화유약은 구리를 발색 성분으로 하여 붉은색을 내는 우리나라 고유의 도자기 소재로서 고려청자의 부분적인 채색이나 조선백자에 문양을 그리는데 사용되었으나 당시 발색의 어려움으로 인해 대량 생산되지 못하였다[1]. 이런 이유로 현재 남아있는 동화유약 자기나 도편들의 수량이 매우 적어 체계적인 분석을 통한 연구가 이루어지지 않았으며 현재에도 발굴 현장에서 도편이 출토되더라도 회소성으로 인해 시료의 훼손이 수반되는 분석은 이루어지지 않고 있다.

환원분위기에서 소결하는 동화유약은 산화구리 성분이 형성하는 Cu nuclei 응집체, 금속 Cu 구상입자, Cu₂O의 복합적인 영향으로 붉은색으로 발색하는 것으로 알려져 있다[2-4]. 즉, 동화유약 발색의 주원인은 산화구리이며 열처리 공정중 분위기에 따라 구리의 산화가 상태가 변화하여 다양한 색상으로 발색한다. 산화구리 이외에 동화유약 발색에 미치는 성분으로는 산화주석을 들 수 있다. 황현성의 논문에서 조선시대에 제작된 일부 도편에서 산화구리와 산화주석이 함께 발견되었다고 보고하였다[1]. 분석한 도편의 수가 너무 적어 일반적인 현상이라 보기는 힘들지만 동화유약 제조에 산화주석이 일부 사용되었다는 결과를 보여주는 것이다.

동화유약에서 산화주석은 산화구리의 발색을 도와주는 역할을 하는 것으로 알려져 왔다. Brown과 Norton은 열

[†]Corresponding author
E-mail: ukim@kicet.re.kr

처리 과정에서 산화주석은 산화구리의 용해를 증진시키고 환원분위기 하에서 형성되는 구리 결정이 적정 크기 이상으로 성장하는 것을 방지하여 선명한 붉은색을 내는 것을 용이하게 한다고 하였다[3]. Wakamatsu는 승온과 냉각과정중 환원분위기가 유지될 경우 산화주석과 산화구리 모두 금속 상태로 존재하게 되어 합금인 청동을 형성하고 grayish blue로 발색한다고 하였다[4].

본 연구에서는 조선시대 동화자기의 조성을 기반으로 기본유약을 제조하고 여기에 산화주석(IV) 첨가량을 달리하여 동화유약 시편을 제조하였다. 동화 유약의 발색 기구를 분석하기 위하여 분광 분석, 결정상 분석, 미세구조 분석을 실시하여 색상과의 상관성을 분석하였다. 이로부터 산화주석(IV)의 첨가가 동화 안료의 발색에 영향을 미치는 요인들을 정의하고 안정적인 색상 구현을 위한 조성과 공정기술을 개발하여 도자기 및 무기안료 분야로의 활용 기술을 개발하고자 하였다.

2. 실험 방법

동화유약 발굴유물의 화학성분 분석 결과를 참조하여 기본유약 조성을 결정하였다. Unity molecular formula (UMF) 식으로 알칼리와 알칼리토 산화물의 비율을 0.2 : 0.8, 알루미늄과 실리카의 비율을 0.46 : 3.50으로 조합하였다. 알칼리토 산화물로는 조선 동화자기와 유사하게 CaO, MgO를 사용하였다. 조성에 맞게 칭량한 부여장석, 탄산나트륨, 석회석, 탄산마그네슘, 규석, 카올린, 알루미늄을 고형분 65 wt% 비율로 증류수와 혼합하고 여기에 산화구리(II) 1 wt%를 첨가하여 기본 동화유약을 제조하였다. 기본 동화유약 조성에 산화주석(VI)을 각각 0, 0.95, 1.89, 3.79 wt% 첨가하여 24시간 동안 불밀로 혼합하였다. 산화주석(VI) 첨가량은 산화구리(II)의 첨가량 대비 몰비로는 1 : 0, 1 : 0.5, 1 : 1, 1 : 2에 해당한다.

실험에 사용한 도자기 소지는 Fe_2O_3 와 TiO_2 같은 불순물로 인한 영향을 최소화할 수 있는 백자를 사용하였다. 50 × 50 mm 크기의 초벌 백자시편을 위에서 제조한

4가지 유약에 덩빙 시유하여 소결하였다. 열처리시 분위기는 공기와 LPG를 혼합한 가스를 이용하여 조절하였다. 공기 투입량을 5 l/min로 고정하고, LPG를 0.5 l/min로 투입하여 환원상태로 분위기를 조절하였다. 열처리는 3°C/min으로 승온시켜 900°C에서 LPG를 공급하여 환원 분위기를 조성하고 1250°C에서 1시간 유지한 후 자연 냉각하였다.

분광분석기(Spectrophotometer, CM-700D, Konica Minolta, 일본)를 이용하여 유약 표면을 5번 측색하고 SpectraMagic™ NX Cm-S100W 프로그램으로 CIELAB 평균값과 Munsell Color 값을 산출하였다. 유약 표면의 60°에서의 반사율을 측정하여 유약의 광택도(Glossmeter, micro-TRI-gloss, BYK Gardner, 독일)를 분석하고 표면 조도(Surface Roughness, Surfcomer ET3000, Kosaka Laboratory Ltd., 일본) 분석을 통해 유약 표면의 거칠기를 분석하였다 UV-Vis-NIR Spectroscopy를 이용하여 동화유약의 흡광 특성을 분석하였다(UV-Vis-NIR spectrophotometer, V-770, Jasco, 일본). X선 회절법(X-Ray diffraction, Dmax-2500, Rigaku, 일본)을 이용하여 유약 내 결정상 분석을 실시하였다. 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, JSM-6707M, Jeol, 일본)을 이용하여 시편의 단면 미세구조를 비교 관찰하였고, EDS Mapping 분석을 실시하였다.

3. 결 과

Fig. 1에 산화구리 첨가량을 1 wt%로 고정하고 산화주석 첨가량을 0, 0.95, 1.89, 3.79 wt%로 변화시켜 제조한 동화유약 시편들을 정리하였다. 산화주석 첨가량이 증가하면서 동화유약 고유의 붉은색이 점차 사라지고 회색으로 변화하는 것을 볼 수 있다. Table 1에 정리한 유약의 물성을 보면 산화주석 첨가량이 증가하면 표면조도가 증가하고 광택도는 감소하는 것을 알 수 있다. 산화주석의 첨가는 색상뿐만 아니라 유약의 질감 및 광택 등의 물성에도 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

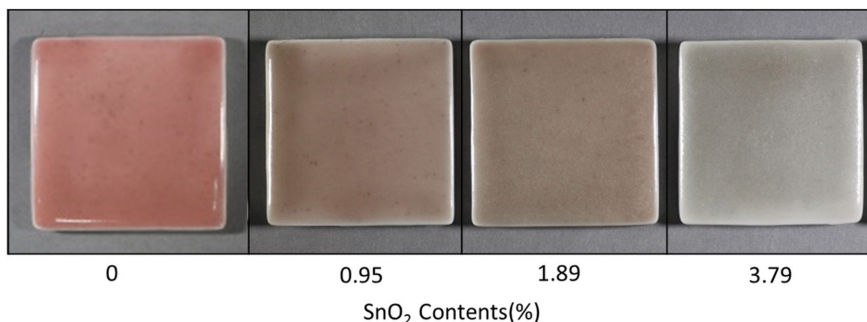


Fig. 1. Copper glaze samples prepared with varying SnO_2 addition.

Table 1
Physical properties of glazes

SnO ₂ Concentration (wt%)	0.00	0.95	1.89	3.79
Glossness	30.6	30.2	24.9	7.1
Roughness (μm)	5.44	5.54	8.40	39.97

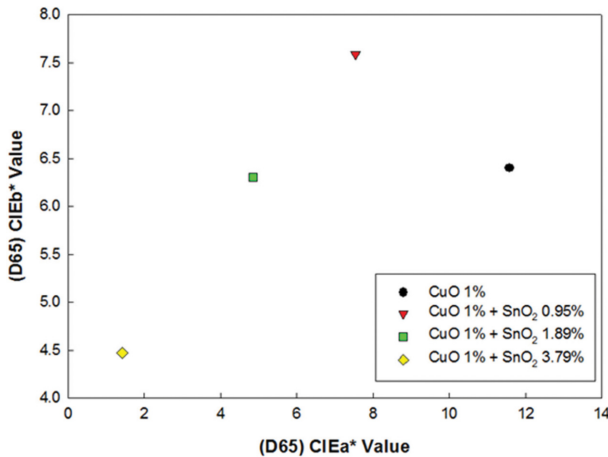


Fig. 2. CIELAB analysis on glaze samples.

산화구리만 첨가하였을 때 동화유약은 Red계열 발색을 나타냈다. 산화주석 첨가량 0.95~1.89 wt%에서 Yellow-Red 계열로 발색하였고, 산화주석 3.79 wt%에서 무채색의 Yellow-Red계열로 관찰되었다. 산화주석 첨가량에 따른 CIELAB 분포를 Fig. 2와 같이 확인하였다. 산화주석 0 wt% 시편에서 명도값은 5 N로 가장 낮게 나타났으며, 산화주석 3.79 wt%에서 5.7 N로 가장 높은 명도값을 나타냈다. CIEab 값은 산화주석 0 wt%에서 CIEa 11.58, CIEb 6.4로 가장 Red계열인 ‘+’ 값으로 진행하였고, 산화주석 첨가량이 0.95 wt%에서 CIEb 7.59로 가장 높은 값으로 Yellow-Red계열에 분포하는 것을 확인하였다. 산화주석이 증가함에 따라 CIEab 값이 감소하였고, 산화주석 3.79 wt%에서 CIE a 1.42, CIEb 4.47로 무채색 영역에 분포하는 것을 확인하였다.

UV-Vis-NIR Spectroscopy를 이용하여 유약 시편들의 흡광 특성을 분석하였다(Fig. 3). 산화주석을 첨가하지 않고 환원분위기에서 열처리 한 시편은 560 nm까지 높은 흡광도를 나타내다 급격히 감소하는 것을 볼 수 있다. 기존 문헌에서 보고된 Cu의 metallic nanocluster를 나타내는 570 nm 부근의 좁은 피크는 관찰되지 않았다[5]. 또한 고립되어 있는 Cu 원자와 연관되어 있는 430 nm 부근에서 나타나는 넓은 피크도 나타나지 않았다. 산화주석 첨가량이 증가하면서 400~560 nm 파장범위에서 흡광도가 점차적으로 감소하는 것을 알 수 있다.

XRD를 이용하여 유약층의 결정상을 분석하였다. Fig. 4에서 산화주석을 첨가하지 않은 시편에서는 $2\theta = 20\sim 30^\circ$ 사이에서 비정질상을 나타내는 넓은 피크와 석영(quartz)

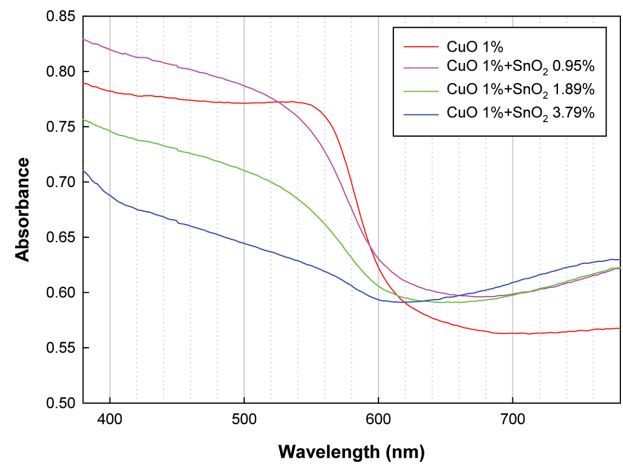


Fig. 3. UV-Vis-NIR spectroscopy analysis on the glaze samples.

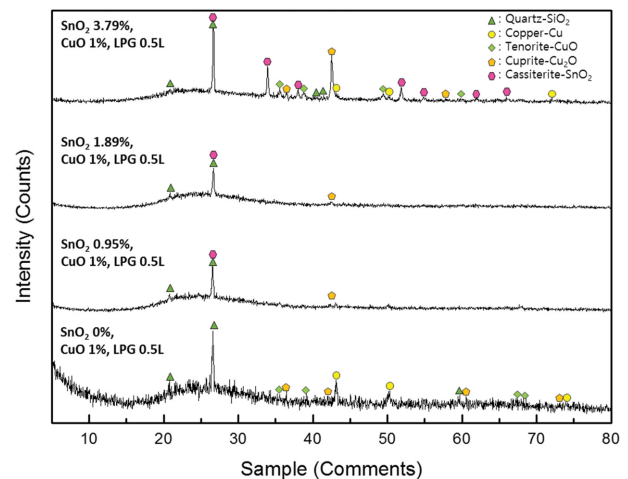


Fig. 4. XRD analysis on the glaze samples.

피크가 나타났으며 Cu, CuO, Cu₂O에 해당하는 피크들이 모두 나타나는 것을 볼 수 있다. 산화주석을 첨가한 시편들에서는 Cu, CuO에 해당하는 피크들이 사라지고 SnO₂ 피크가 나타나는 것을 볼 수 있다. 산화주석을 3.79 wt% 첨가한 시편은 Cu, CuO, Cu₂O에 해당하는 모든 피크들이 다시 나타났으며 특히 Cu₂O 피크 강도가 증가하는 것을 볼 수 있다. 산화주석 첨가량이 증가하면서 SnO₂ 피크 강도 또한 상대적으로 증가하는 것을 알 수 있다.

SEM을 이용하여 유약층의 미세구조를 관찰한 결과를 Fig. 5에 정리하였다. 산화구리만 첨가한 시편들에서는 나노 크기의 Cu 결정들은 관찰되지 않았으며 10 μm 크기의 Cu 입자들이 유약층의 기포 주변에서 관찰되었다. 산화구리와 산화주석을 모두 첨가한 시편들에서도 10 μm 크기의 Cu 입자들이 유약층의 기포 주변에서 관찰되었다. EDS mapping 분석결과를 보면 Cu의 경우 10 μm 크기의 Cu 입자들이 존재하는 반면 Sn의 경우 유약층에 고르게 분포되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 또한 Sn

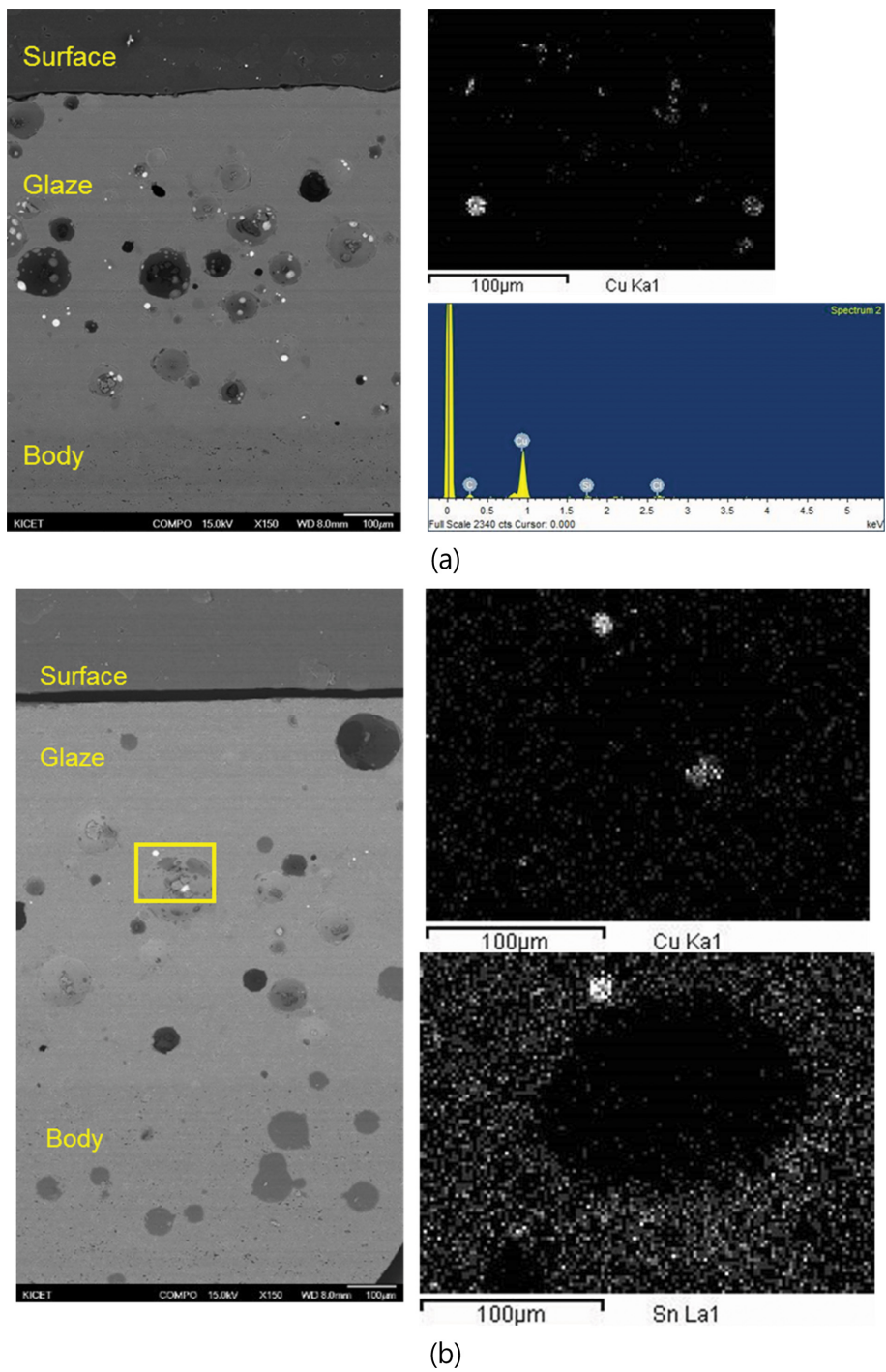


Fig. 5. (a) Microstructural analysis on the glaze sample prepared only with CuO, (b) Microstructural analysis on the glaze sample prepared with CuO and SnO₂.

과 Cu가 같은 위치에서 존재하는 것을 볼 수 있는데 구 형태로 결정을 이루고 있는 것을 알 수 있다.

4. 고 찰

동화유약의 발색성분으로 사용되는 산화구리(II)는 환

원 분위기의 열처리 공정중 LPG 가스의 불완전 연소시 발생하는 CO 가스와 반응하여 Cu₂O 또는 Cu로 환원된다[6-8]. Cu₂O를 형성하거나 환원된 Cu nuclei가 성장하여 나노 크기의 응집체를 형성하면 동화유약은 붉은색으로 발색하는 것으로 알려져 있다. 여기서 Cu nuclei가 더 성장하여 metal Cu crystal을 형성하면 검정색을 띠게 된다.

산화구리만 첨가한 시편의 XRD 분석에서 금속 Cu 피크는 확인 되었으나 UV-Vis-NIR Spectroscopy 분석 결과에서 Cu nanocluster를 나타내는 피크는 나타나지 않았다. 또한, SEM과 TEM을 이용한 미세구조 관찰에서도 Cu nanocluster는 관찰되지 않았다. 반면에 SEM 분석결과 유약층내 기포 주변에 다수의 금속 Cu 구상 입자들이 존재하는 것을 확인하였다. 열처리 과정에서 metal Cu는 시스템 에너지를 낮추기 위하여 응집하고 성장하여 냉각과정중 기포 주변으로 석출이 일어난다. 응집과 석출이 이루어지면 상대적으로 유약층 내에 Cu 농도가 낮게 되어 Cu nuclei가 성장하여 형성하는 수십 nm 크기의 응집체는 관찰되지 않는 것으로 보인다. UV-Vis-NIR Spectroscopy 분석결과를 고려할 때 10 nm 이하의 metal Cu aggregation 이 형성되는 것으로 예상된다[9, 10].

환원분위기에서 소결한 시편들에서 CuO와 Cu₂O 결정상이 관찰되었다. 이것은 냉각과정에서의 산화 반응에 기인한 것으로 보여진다. 유약 표면 근처에 형성되는 metal Cu 입자들은 냉각과정중 분위기에 따라 chemical state가 영향을 받는 것으로 알려져 있는데 표면층에 형성되었던 metal Cu 입자들이 산화되어 Cu₂O, CuO를 형성하는 것으로 보여진다[11, 12].

산화주석을 첨가함에 따라 metal Cu 피크는 사라지고 미세한 Cu₂O 피크만 남아있는 것을 볼 수 있다. 이에 따라 붉은색을 나타내던 시편들은 soft톤 Yellow-Red 계열에서 dull톤 Yellow-Red계열로 색상이 바뀌고 UV-Vis-NIR Spectroscopy 분석에서도 600 nm 이하에서의 흡광율이 감소하는 것을 볼 수 있다. 산화주석의 첨가는 Cu nuclei가 성장하여 붉은색으로 발색하는 것을 방해하여 색상의 변화를 가져오는 것으로 보여진다. 미세구조 분석결과에서 산화주석은 유약층에 고르게 분포하고 기포 주변의 metal Cu와 반응하여 합금을 형성한다. 이것은 다시 한번 산화주석의 첨가가 Cu nuclei의 성장을 방해하고 Cu-Sn 합금을 형성하여 청동에 가까운 색상으로 발색 한다는 것을 보여주는 결과이다.

산화주석을 3.79 wt% 첨가하였을 때 다시 Cu, CuO, Cu₂O에 해당하는 모든 피크들이 나타났으며 Cu₂O 피크 강도가 상대적으로 높게 나타났다. 그럼에도 불구하고 시편의 색상은 무채색으로 나타났다. 이것은 유약에 붉은색을 내는 Cu₂O가 존재하더라도 검정색을 나타내는 CuO와 Cassiterite SnO₂가 색상에 더 영향을 미치는 것으로 판단된다.

5. 결 론

산화주석(VI) 첨가량을 달리하여 동화유약 시편을 제

조하였다. 첨가량이 증가함에 따라 동화유약의 붉은색은 사라지고 CIEab 값이 감소하여 무채색으로 발색하였다.

환원분위기에서 소결한 시편들은 유약층에서 Cu nuclei aggregation과 ~10 μm의 금속 Cu 구상입자의 존재가 확인되었고 표면층에서는 냉각과정중 산화로 인해 Cu₂O, CuO가 형성되었다. 채도가 낮은 탁한 톤의 Red계열 발색을 보이는 환원 시편들은 Cu nuclei aggregation, 금속 Cu 구상입자, Cu₂O의 복합적인 영향을 받는 것으로 판단된다.

산화주석은 유약층에 고르게 분포하여 Cu nuclei가 성장하여 붉은색으로 발색하는 것을 방해하며 기포 주변의 metal Cu와 반응하여 합금을 형성하였다. 이로 인해 산화주석 첨가량이 증가함에 따라 금속 Cu 피크는 사라지고 미세한 Cu₂O 피크만 남게된다. 산화주석을 3.79% 첨가하였을 때는 다시 Cu, CuO, Cu₂O에 해당하는 모든 피크들이 나타났으나 시편의 색상은 무채색으로 나타났다. 이것은 유약에 붉은색을 내는 Cu₂O가 보다 검정색을 나타내는 CuO와 Cassiterite SnO₂가 색상에 더 영향을 미치기 때문으로 보여진다.

감사의 글

본 논문은 한국세라믹기술원이 지원하는 세라믹전략기술개발사업으로 수행된 연구결과입니다.

References

- [1] H.S. Hwang, "A scientific study of Korean copper-red ceramics", Ph.D. Thesis, Chung-Ang University, Seoul (2008), pp. 146-155.
- [2] H. No, S. Kim, U. Kim and W. Cho, "Chromatic characteristics of copper glaze as a function of copper oxide addition and sintering atmosphere", J. Korean Ceram Soc. 54 (2017) 61.
- [3] S.F. Brown and F.H. Norton, "Constitution of copper-red glazes", J. Am. Ceram. Soc. 42 (1959) 499.
- [4] M. Wakamatsu, N. Takeuchi, H. Nagai and S. Ishida, "Chemical states of copper and tin in copper glazes fired under various atmosphere", J. Am. Ceram. Soc. 72 (1989) 16.
- [5] P. Colomban and H.D. Schreiber, "Raman signature modification induced by copper nanoparticles in silicate glass", J. Raman Spectrosc. 36 (2005) 884.
- [6] F. Garcia-Labiano, L.F. de Diego, A. Abad and P. Gayán, "Reduction and oxidation kinetics of a copper-based oxygen carrier prepared by impregnation for chemical-looping combustion", Ind. Eng. Chem. Res. 43 (2004) 8168.
- [7] J. Plewa and J. Skrzypek, "Kinetics of the reduction of copper oxide with carbon monoxide", Chem. Eng. Sci.

- 44 (1989) 2817.
- [8] E.A. Goldstein and R.E. Mitchell, "Chemical kinetics of copper oxide reduction with carbon monoxide", *Proceedings of the Combustion Institute* 33 (2011) 2803.
- [9] A.A. Ahmed and G.M. Ashour, "Effect of heat treatment on the crystallization of cuprous oxide in glass", *Glass Technology* 22 (1981) 24.
- [10] P.A. Cuvelier, C. Andraud, D. Chaudanson, J. Lafait and S. Nitsche, "Copper red glazes: A coating with two families of particles", *Appl. Phys. A* 106 (2012) 915.
- [11] A. Edgar, "Strong red-light scattering from colloidal copper in ZBLAN fluoride glass", *J. Non-Cryst. Solids* 220 (1997) 78.
- [12] R.D. Schmidt-Whitley, M. Martinez-Clemente and A. Revcolevschi, "Growth and microstructural control of single crystal cuprous oxide Cu_2O ", *J. Cryst. Growth* 23 (1974) 113.