Analysis of the Coloration Characteristics of Copper Red Glaze Using Raman Microscope

Hye-Jin Eo and Byung-Ha Lee[†]

Department of Material Science & Engineering, Myongji University, Yong In 449-728, Korea

(Received August 26, 2013; Revised October 12, 2013; Accepted October 14, 2013)

Raman Microscope를 이용한 진사 유약 발색 특성 분석

어혜진 · 이병하[†]

명지대학교 신소재공학과

(2013년 8월 26일 접수 ; 2013년 10월 12일 수정 ; 2013년 10월 14일 채택)

ABSTRACT

This study investigates the coloration mechanism by identifying the factor that affects the coloration of copper red glazes in traditional Korean ceramics. The characteristics of the reduction-fired copper red glaze's sections are analyzed using an optical microscope, Raman spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive x-ray spectroscopy (EDX). The sections observed using an optical microscope are divided into domains of surface, red-bubble, and red band. According to the Raman micro spectroscopy analysis results, the major characteristic peak is identified as silicate in all three domains, and the intensity of Cu_2O increases toward the red band. In addition, it is confirmed that the most abundant CuO exists in the glaze bubbles. Moreover, CuO and Cu_2O exist as fine particles in a dispersed state in the surface domain. Thus, Cu combined with oxygen is distributed evenly throughout the copper red glaze, and Cu_2O is more concentrated toward the interface between body and glaze. It is also confirmed that CuO is concentrated around the bubbles. Therefore, it is concluded that the red coloration of the copper red glaze is revealed not only through metallic Cu but also through Cu_2O and CuO .

Key words: Copper - red, Glass, Cu_2O , Colloid, Raman

1. 서 론

도자기의 색상은 주로 동(Cu), 철(Fe), 코발트(Co)의 세 가지의 채색원료를 발색제로 사용하고 있다. 그 외에는 망간(Mn), 크롬(Cr), 바나듐(V) 등 금속을 사용하여 나타내고 있지만 많이 쓰이지 않는다. 특히 동(Cu)은 여러 가지 색상을 내기 위하여 유약의 조성, 소성할 때 화염의 성질에 의해 다양하게 변화한다. 동은 산화염에서 나오는 색보다 환원염에서 나오는 색이 각양각색의 적색 계열로 발색을 한다.¹⁾ 도자기에서는 동의 환원소성에 의한 붉은 색 유약을 가리켜 진사라고 명칭 한다. 본래 진사는 천연 산 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 붙여진 이름이다. 진사 유약은 동을 사용하여 적색으로 발색시키는 것으로

매우 어려운 제작 기법 중 하나이다. 도자기 가운데 가장 요변이 심하여 만들기도 어렵지만 원하는 색조가 일정하게 나오지 않는 유약으로 널리 알려져 있다.^{2,3)} 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^{4,5)} 발색조건이 매우 까다롭다. 그래서 진사 유약의 발색기구도 지금까지 명확히 밝혀지지 않았다.

본 연구에서는 진사 유약의 붉은 발색 생성에 영향을 주는 요인을 Raman Microscope를 사용하여 밝히고, 선행 연구에 대한 명확한 근거를 제시하여 진사유약의 붉은 발색 기구를 규명하였다.

2. 실험방법

2.1. 유약 조합

유약 재료는 국내에서 생산되는 부여 장석, 청주 석회

[†]Corresponding author : Byung-Ha Lee
E-mail : djenahr@naver.com
Tel : +82-31-330-6461 Fax : +82-31-330-6457

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

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%)					

석, BaCO₃, 하동 카올린, 부여규석을 사용하였으며 이들 원료의 성분 분석은 Table 1에 나타내었다. 이들 원료는 ball mill로 분쇄하여 325 mesh체를 전통시켜 사용하였다. 또한 BaCO₃(Duksan, chemical pure), 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 환원분위기 1240°C까지 승온 한 뒤 최고온도에서 60분 soaking시킨 후 로를 밀폐시키고 자연 냉각하였다.

2.2. 특성분석

소성된 시험편은 diamond cutter로 잘라낸 후 단면을 광학현미경을 이용하여 100배 확대 촬영하여 발색된 형태를 관찰하였다. 유약 내에 존재하는 구리의 화학적 상태를 확인하기 위하여 유약의 부분 시험편을 Raman microscope (Dimention D2, Lambda Solution, Inc, U.S.A) 분석을 하였다. 또한 미세조직을 관찰하기 위하여 SEM (Scanning Electron Micro Scopy, SS-550, Shimadzu)과 원소의 분포상태를 알아보기 위하여 EDX(Energy Dispersive X-ray spectroscopy) 분석을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유약 단면의 광학 현미경 관찰

진사유약의 발색된 형태를 관찰하고 유약 층에 대한 분석을 위하여 유약 단면을 현미경으로 관찰한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 광학 현미경을 이용하여 100배로 확대하

Fig. 1. Basic firing schedule. **Fig. 2.** Optical microscopy image of glazes.

여 유약 층 내의 기공의 분포도와 형태, 유약층의 두께 등에 대한 정보를 확인하였다. 그 결과 전체 유약 층은 47.31 μm의 두께를 가지며 붉은 색상은 유약의 표면보다 중간층에 넓게 나타났다. 적색 층의 폭은 대략 29.68 μm 정도로 고르게 분포하였다. 또한 유약 내부에는 기포가 형성이 되어있다는 것이 흥미로웠다. 이때 기포는 소성 중에 이미 유약의 표면이 먼저 유리화되어 소지와와의 경계층에 있던 기포가 빠져나오지 못한 것으로 보이며 기포 주변에 붉은 색상이 집중되어 나타났다. 주로 크기가

Fig. 3. Raman microscopy spectra of copper-red glaze.

큰 기포는 유약 층의 중심부에 형성되며, 작은 크기의 기포는 소지와 유약의 경계에 주로 형성되고 있다. 하지만 유약의 표면에는 기포가 존재하지 않았으며, 유약의 색상도 붉은 색상이 아닌 무색으로 확인할 수 있다. 기포가 없는 유약의 표면에 색상이 나타나지 않는 이유는 소성시 일어나는 구리의 휘발로 인하여 구리가 없거나 극히 미량이기 때문에 무색으로 나타나는 것이다.³⁻⁵⁾

3.2. 유약 발색 특성 분석

진사유약의 정확한 발색기구를 알아보기 위하여 Raman 분석을 시행하여 산소와 결합된 다른 구리 화합물의 존재 여부를 확인하여 보았다. Fig. 3은 광학현미경에서 얻은 정보를 바탕으로 유약 단면을 surface, red-bubble, red-band layer로 구분하여 각각 micro Raman spectroscopy 분석을 시행한 결과를 나타내었다. Raman spectrum에서 CuO의 특성 band는 288 cm^{-1} , 330 cm^{-1} 이며, Cu_2O 의 특성 band는 633 cm^{-1} 에서 나타난다. Fig. 3의 결과 surface layer spectrum은 주로 비정질의 silicate 특성 band로 430 cm^{-1} , 480 cm^{-1} , 600 cm^{-1} , 795 cm^{-1} , 960 cm^{-1} , 1070 cm^{-1} 의 경향성을 띠는 glass로 존재하고 있었다. 그리고 293 cm^{-1} 에서 CuO의 특성 band와 634 cm^{-1} 에서는 Cu_2O 의 특성 band가 약한 band로 나타났다. Red-bubble spectrum에서는 281,

319 cm^{-1} 에서 CuO의 특성 bands^{1,6,7)}가 강하게 나타나 기포 주변에는 CuO가 집중되어 분포하고 있는 것을 보여주고 있다. 그리고 630 cm^{-1} 에서는 Cu_2O 의 특성 band가 약하게 존재하고 있었다. Red-band spectrum은 silicate 특성 band가 주로 나타나지만 618 cm^{-1} 에서 Cu_2O 의 특성 band와 285 , 315 cm^{-1} 에서 CuO의 특성 band도 약하지만 함께 존재하고 있었다. Raman 분석을 통하여 진사유약의 표면은 주로 유리질로 덮여있고 유약 내의 기포 부근에는 CuO의 입자가 집중되어 있으며 유약과 소지의 경계면으로 갈수록 유리질과 Cu_2O 의 colloid 입자가 집중적으로 분산되어 존재하고 있다는 것을 알 수 있었다.

Surface layer는 현미경 관찰로는 색상이 나타나지 않았지만 Raman 분석에서는 CuO와 Cu_2O peak가 미세하게 존재하는 것을 볼 수 있었다. Surface layer에서의 구리의 분포를 자세히 확인하기 위하여 Raman microscopy image mapping을 통하여 분석한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Surface layer에는 수많은 입자들이 비정질로 존재하고 있어 그 위치마다 다른 Raman band의 경향을 띠고 있었다. Fig. 4와 같이 3부분의 Point를 분석한 결과 Point A와 B 영역은 silicate의 Raman band였다. 그러나 Point C 영역에서는 CuO의 특성 band가 나타나 surface layer에 CuO가 존재하고 있다는 것을 확실하게 보여주었다. 또한 BaO,

Fig. 4. Image mapping of Raman microscopy analysis of copper-red glaze.

Fig. 5. SEM micrographs of copper-red glaze.

CaO의 화합물도 성분이 검출되어 있다. 유약 내에서 존재하는 BaO, CaO의 성분들은 여러 유약의 재료들이 유리질로 녹는 것을 도와주면서 구리의 반응성과 발색을 좀 더 좋게 해주는 보조적 역할을 하는 원료로 사용되었기 때문에 surface layer에서 일부 검출된 것으로 보인다. 이와 같은 결과로 미루어보아 진사유약의 발색은 선행연구에서 확인하였던 금속성 Cu와 유약내부의 영역에 존재하는 CuO, Cu₂O가 미립자인 colloid 상태로 유약의 모든 영역에 골고루 분산되어있다는 것을 확인하였다.

3.3. 유약의 미세 성분 분석

전자현미경(SEM)을 이용하여 높은 배율에서의 유약의 미세조직과 성분을 관찰하였다. SEM으로 관찰한 유약 층과 유약내의 기포를 확대한 사진을 Fig. 5에 나타내었다. 그 결과 전체적으로 매우 깨끗한 유약의 미세구조를 가

진 상태를 확인할 수 있었다. 유약면에 크고 작은 기포들이 유약면에 고르게 분포하고 있었으며, 기포 내부를 확대하여 관찰해본 결과 회색의 원형입자들이 전체적으로 분포하고 있었다.

유약에 사용된 많은 원소들이 어떠한 형태로 분산되어 있는지를 확인하기 위하여 EDX 분석을 통하여 원소의 분포 상태를 알아보았다(Fig. 6). 그 결과 진사유약 주요 성분인 SiO₂의 높은 농도로 인하여 유리질인 것을 확인하였고 Al₂O₃, Na₂O, CaO는 다소 낮지만 전체적으로 균일하게 분포하고 있었다. 그리고 Cu는 3영역 모두 미세한 입자의 높은 농도로 유약 내부에 분산되어있는 것을 관찰하였다. Raman 분석 유약의 layer를 구분할 수 있는 특성 원소는 확인되지 않았다. 그러나 기포내부의 구리원소의 분포도를 보면 유약의 표면보다 구리가 더 집중되어있는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 6. EDX analysis of copper-red glaze.

4. 결 론

1. 진사 유약의 단면을 광학현미경으로 관찰한 결과 유약 내에는 Surface, red bubble, red band 영역으로 구분되어 있었다.

2. 현미경으로 구분된 영역에 존재하는 구리의 화학적 결합 상태를 각각 Raman 분석한 결과 surface는 silicate가 밀집되어 있으며, red bubble 영역은 CuO, red band 영역은 Cu₂O가 집중되어 분포하고 있는 것을 확인 할 수 있었다.

3. 진사 유약의 주요한 발색 원소는 Cu이며, Cu는 metallic Cu, CuO, Cu₂O의 형태로 유약 층의 내부에 분산되어 존재한다.

4. 유약 내의 구리 입자는 전체적으로 분포하고 있으며 이때 구리 입자는 적색을 갖는 주요한 발색요인으로 작용하였다.

REFERENCES

1. H. J. Eo and B. H. Lee, "Coloration Characteristics of Copper Red Glaze," *Kor. J. Mater. Res.*, **23** [7] 399-403 (2013).
2. J. Zhang, J. Liu, Q. Peng, X. Wang, and T. Li, "Nearly Monodisperse Cu₂O and CuO Nanospheres: Preparation and Applications for Sensitive Gas Sensors," *Chem. Mater.*, **18** 867-71 (2006).
3. M. S. Yeh, Y. S. Yang, Y. P. Lee, H. F. Lee, Y. H. Yeh, and 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).
4. M. Wakamatsu and S. Ishida, "Effect of Heating and Cooling Atmospheres on Colors of Glaze and Glass Containing Copper," *J. Non-Cryst. Solids*, **80** 412-21 (1986).
5. M. Wakamatsu, N. Takeuchi, and H. Nagai, "Chemical States of Copper and Tin in Copper Glazes Fired under various Atmospheres," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72** [1] 16-19 (1989).
6. S. F. Brown and F. H. Norton, "Constitution of Copper-red Glazes," *J. Am. Ceram. Soc.*, **42** [11] 499-503 (1959).
7. H. Dai, C. K. Thai, M. Sarikaya, and D. T. Schwartz, "Through-Mask Anodic Patterning of Copper Surfaces and Film Stability in Biological Media," *Langmuir*, **20** 3483-86 (2004).