

동적유의 발색기구

김홍석 · 이태근 · 이기강 · 김기형 · 임응극
서울공과대학 무기재료공학과
(1986년 7월 31일 접수)

Coloring Mechanism on Copper - Red Glaze

Hong-Suk Kim, Tae-Keun Lee, Ki-Gang Lee, Ki-Hyung Kim and Eung-Keuk Lim

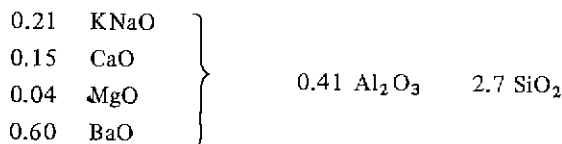
Dept. of Inorg. Mater. Eng. Seoul National Univ.

(Received July 31, 1986)

ABSTRACT

The influence of CaO, BaO, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and the ratio of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ on the color of copper red glaze has been studied under reducing atmosphere. Basic glaze formula was chosen by pre-experiment. Specimen was sintered in oxidizing atmosphere up to 900°C and later reducing atmosphere to 1280°C .

Main analytical instruments used are Esca and Scanning Electronic Microscope. The basic glaze formula of stable copper-red-glaze was found to be;



The range of suitable amount of $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ to get stable red color was 0.41-1 wt% of the glazes. The red color was observed mainly around the pores in the glazes. In the present study, the red formation appears mainly due to Cu colloid and partly due to Cu^{+1} ions in contrast to the pure copper metal colloid theory.

I. 서론

진사유는 우리나라에서 12세기초의 고려 시대 부터 세계최초로 개발되어 조선 시대를 걸쳐 수 세기 동안 사용되어 왔다. 이와 반면에 중국에서는 우리 나라 보다 약 200년 후인 14세기 초 경덕진에서 개발되어 사용되어 왔다고 알려져 왔다.

진사유는 동적유의 일종으로써 주로 산화 구리나 구

리의 탄산염을 포함한 유약을 1300°C 전후의 온도에서 환원 소성시켜 붉은색을 띄게 한 유약을 일컫는 말이다.¹⁾

진사유는 산화 제 I 구리를 고온에서 환원 소성에 의해 이루어 지기 때문에 구리의 휘발이 많이 일어나고 또 구리의 결정 성장에 의해 발색이 이루어 지기 때문에²⁾ 그 발색 조건이 매우 까다로와 널리 사용되지 못하고 극히 일부 도예가에 의해 조금씩 사용되고 있다.

진사유 발색 원리는 아직 정확하게 규명되지 않았지만 최근에 와서는 Cu Colloid에 의한 발색이라는 주장이 지배적이다.²⁾

또 진사유는 유약에서 구리의 결정이 성장하는 일종의 결정유이므로 냉각 속도가 발색에 큰 영향을 미치게 된다고 알려져 왔다.^{3), 4)}

진사유는 그 조합 방식에 따라 크게 생유와 프리트유로 구분할 수 있는데 생유의 기본유로는 석회유대신에 BaO를 사용한 유약이 발색에 유리하고 또는 회유처럼 비교적 용융하기 쉽고 용융 범위가 넓은 것이 좋다.¹⁾

구리가 유약에 함유되어 붉은 발색을 나타내기에는 적당한 양은 CuO를 0.3~0.5% 첨가하지만 소성시동의 휘발을 고려하여 보통 1~3%를 첨가한다.³⁾ 또 산화 주석은 환원 촉매 작용과 동의 휘발을 방지해 주는 역할을 하기 때문에 보통 산화 구리나 구리의 탄산염의 무게의 1~3배 정도 첨가한다.³⁾

본 실험에서는 진사유의 기본유 조성중 CaO, BaO SiO₂의 양의 변화가 발색에 미치는 영향 및 구리의 첨가량에 따른 발색 효과, 미세 구조 및 발색 기구에 대하여 알아 보고저 하였다.

II. 실험 방법

II - 1. 원 료

본 실험에서는 Table 1에 나타낸 원료를 177 μm 체를 통과시켜 조합비에 따라 정량한 후 ball mill에서 습식 분쇄하여 74 μm 체를 통과시켜 사용하였다.⁵⁾ 이외에 시약으로 첨가한 원료들은 SnO₂ (Junsei chemical 社, CP), CuCO₃·Cu(OH)₂·H₂O (Junsei chemical 社, E.P), 그리고 BaCO₃ (Kanto chemical 社 E.P)를 사용하였다.

Table 1에 사용 원료의 정량 분석치를 Table 2에 이에 따른 화학 당량식을 작기 나타내었다.

II - 2. 소지의 준비

진사유를 시험할 소지의 원료는 안양 장석 40%, 세창 카올린 30%, 함평 점토 20% 신흥 규석 10%로 조합하여 사용하였다. 이를 ball mill에서 습식 분쇄하여 74 μm 체를 전부 통과 시킨 후 이 혼합물을 filter press로 수분의 함량을 감소 시킨 후 진공 토련기에 넣어 기공을 제거한 후 5×5×0.7 cm 크기로 자르고 이를 자연 건조시켜 0.1 m³ 가스로서 900°C로 초벌 구이 하여 유약 실험용 소지로 사용하였다.

Table 1. Analysis of Raw Materials.

Oxides Kinds	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	Ig. loss
An Yang Feldspar	1.60	5.47	0.60	0.62	20.60	0.43	66.87	0.15	0.78
Sm Hung Flint	—	—	—	—	1.03	0.18	98.61	0.12	0.06
Cheong Ju Limestone	0.40	0.04	52.77	2.07	0.87	—	5.52	0.11	39.57
Se Chang Kaolin	0.41	—	3.00	0.41	31.70	1.01	50.07	0.19	10.21
Kyung Ju Pottery stone	2.05	0.51	0.21	0.61	14.23	0.25	78.34	0.19	1.37
Chung Ju Talc	0.25	0.24	1.16	26.96	3.40	1.47	59.58	0.18	6.65

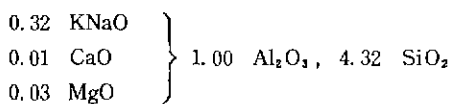
Table 2. Empirical Formulas of Raw Materials.

	KNaO	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂
An Yang Feldspar	0.801	0.081	0.117	1.538	0.021	8.475	0.014
Shin hung Quartzite	—	—	—	0.006	0.001	1.000	0.001
Cheong Ju Limestone	0.005	0.943	0.052	0.009	—	0.092	0.001
Se chang Kaohn	0.013	0.157	0.030	1.000	0.019	2.449	0.007
Kyung Ju Do Suk	0.215	0.027	0.108	1.000	0.011	9.343	0.017
Chung Ju Talc	0.009	0.030	0.961	0.048	0.013	1.424	0.003

Table 3. Composition of the Glazes for Preliminary Tests.

Kinds Code No.	Feldspar	Flint	Lime-stone	Kaolin	Talc	Pottery stone	BaCO ₃	SnO ₂	CuCO ₃ Cu(OH) ₂ H ₂ O
1	61	9	30					2	2
2	65	10	25					2	2
3	76	10	14					2	2
4	50	13	24	13				2	2
5	60	17	23					2	2
6	50	29	21					2	2
7	40	20	15	10			15	2	2
8	59	25	16					2	2
9	56	9	4				31	2	2
10	50	21	25				4	2	2
11	52	10	22		2	12	2	2	2
12	55	12	21			12		2	2
13	29	35	18	3	3		12	2	2
14	35	20	20	15			10	2	2
15	57	18	16		5		4	2	2
16	45	21	6				28	2	2
17	52	8	18		17		5	2	2
18	55	9		6	5		25	2	2

이 소지의 제겔식은 다음과 같다.



II - 3. 유약의 예비 실험

예비 실험으로 Table 3과 같이 진사유 조합표를 수집하고, 미리 성분을 분석한 원료를 사용하여 유약의 발색을 조사하기 위하여 조합 소성하였다.

Table 3의 조합중에서 등의 휘발이 심하여 전혀 발색이 되지 않았거나 옅은 붉은 반점을 나타낸 유약의 조성은 제외 하였고, 양호한 발색을 보인 9, 16, 18번 유약 조합중 에서도 가장 안정된 붉은 발색을 보인 9번 유약을 기준으로하여 조성을 변화시켜 실험을 행하였다.

II - 4. 유약의 실험

II - 3의 예비 실험을 통하여 안정된 붉은 발색을 보인 9번 유약을 기본 유약으로 하여 CaO와 BaO의 양, Al₂O₃ 와 SiO₂ 의 양, 그리고 CuCO₃·Cu(OH)₂·H₂O의 양을 각기 변화시켜 이에 따른 발색의 변화를 고찰하였다.

또 SnO₂는 素木⁹⁾에 의하면 환원촉매작용을 하며 등의 휘발을 방지해 주는 역할을 하기 때문에 보통 산화구리나 구리탄산염의 무게의 1~3배 정도 첨가한다고 하였다.

본실험에서는 Copper Carbonate basic과 SnO₂를 batch의 조합에 포함을 안시켰는데, 이는 Copper carbonate basic과 SnO₂는 주로 안료로 조합되기 때문이다.

II - 5. 시유 및 조성

II - 4에서 나타낸 조합비에 따라 유약 원료를 정량한 후 200 g 되게 조합하여 2시간 동안 습식 ball milling 한 다음 혼합하여 이때 얻은 슬러를 시유 두께가 약 0.7 mm가 되도록 담금법으로 시유하였다.

소성은 0.1 m³ 도염식 가마에서 Fig.1에서 나타낸 소성 schedule에 따라 900°C 까지 산화 소성하고 그후 1280°C 까지 환원 분위기로 온도를 올린 후 최고 온도에서 30분 soaking 시킨 후 로를 밀폐시키고 자연 냉각시켰다.

이 때 적외선 가스 분석 장치(Horiba社)로 배기 가스 분석을 행하여 Fig.1에서 나타낸 900°C에서 1280°C까지의 환원 분위기를 CO: 0.4%, CO₂: 13% O₂: 0%의 배기 가스 분석치로 조절하였다.

II - 6. 광학 현미경 및 SEM 관찰

소성된 시편은 Diamond Cutter로 잘라 낸 후 1200번 SiC 연마지를 사용하여 연마한 후 단면을 관찰하였다.

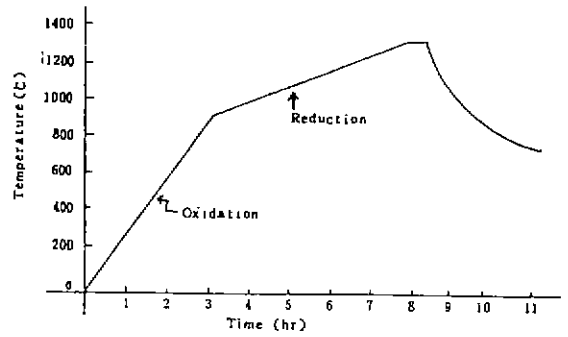


Fig. 1. Firing schedule of Cu-red glaze.

광학 현미경을 이용하여 400배 확대하여 발색된 형태를 관찰하고 이를 다시 SEM(ISI-SX-30)을 사용하여 가속전압 30 KV로 2,000배, 20,000배를 관찰하였다.

II - 7. ESCA - Auger 관찰

소성된 시편을 8×8×2 mm 되게 잘라 초음파 세척기에서 세척한 후 Aceton으로 유기물을 제거하였다 이렇게 준비된 시편을 ESCA - Auger (Perkin-Elmer社)을 사용하여 유약 내에 존재하는 Cu의 이온 상태에 따른 발색 상태를 관찰하였다. 이때 사용한 ESCA - Auger의 작업 조건을 Table 5에 나타내었다 원자들의 고유 결합 에너지와 원자의 이온화에 따른 이동에 따라 분석 원자의 이온 상태를 판별하는 ESCA - Auger로서는 Cu와 CuO의 경우 결합 에너지가 약 2 eV 정도의 차이를 갖게 됨으로 확인할 수 있고 Cu와 Cu₂O와 같이 같은 위치에서 접치는 경우는 확인하기가 힘들다. 그러므로 Auger kinetic energy를 이용하여 Cu와 Cu₂O의 경우 1 eV 정도 차이가 나게 됨으로 확인할 수 있다.

그러나 본 실험에서는 유약에 잔존하는 Cu의 양이 0.5% 이하의 적은 양임으로 Auger kinetic energy로서 확인하기 힘들어 ESCA 곡선에서 이 곡선을 Gaussian-Boltzman function을 이용하여 fitting을 하여 이 fitting곡선이 각각 intensity를 나타내게 되며 이 intensity의 비로서 Cu, Cu¹⁺, Cu²⁺의 비를 판독하였다.

Table 4. Empirical Formula of Promising Glazes No. 9.

Knds Code No.	KNaO	CaO	MgO	BaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	Color
9	0. 82	0. 159	0. 04	0. 576	0. 43	0. 01	2. 86	0. 01	red

Table 5. Working Conditions of Esca - Auger.

Number of cycles	240
Number of regions	1
MO 1	
ANODE	MG
Uper limit	975
Volts/ step	0.2 V
Range	50
Time / step	50
Entered dat.	60.0
X-ray voltage	12.0 KV
Reference source energy	1253.6
Source power	200 V
Pass energy	50

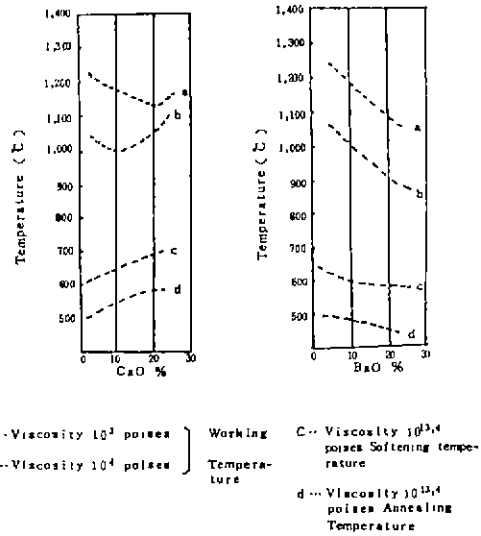


Fig. 2. Variation of viscosity due to substitution of SiO₂ with CaO and BaO in 18 Na₂O · 82 SiO₂ Glass.

III. 결과 및 고찰

III - 1. CaO, BaO 치환에 따른 영향

Table 4의 9번 유약을 기본유로 하여 CaO, BaO의 양만을 변화시켜 이에 따른 발색 효과를 알아본 결과를 Table 6에 나타내었고 이때의 화학 당량식을 Table 7에 나타내었다.

Table 7에서 보는 바와같이 CaO의 양이 0.15 ~ 0.30 mole, BaO의 양이 0.60 ~ 0.45 mole 일때 가장 안정된 붉은 발색을 나타내었고 CaO의 양이 0.40 ~ 0.48 mole로 증가하고 BaO의 양이 0.33 ~ 0.26 mole로 감소함에 따라 즉 BaO가 CaO로 치환됨에 따라 붉은 발색이 옅어짐을 알 수 있었다.

위와 같은 사실은 Gehlhoff⁶⁾ 등에 의하면 CaO, BaO 모두 고화도 용제로써 유약의 용점을 떨어 뜨리는 역할을 하지만 Fig. 3에서 나타낸 바와 같이 CaO와 BaO를 첨가할 때 첨가량에 따라 10¹³, 10¹⁴ poises 인 유리의 작업온도는 내려가나 10¹³, 10¹⁴ Poises의 연화온도와 10^{13.4} Poises의 서빙 온도는 CaO의 경우 CaO의 첨가량이 증가함에 따라 그 온도가 올라 간다. 즉 CaO의 양이 증가함에 따라 점도의 증가 현상이 나타날 것이다. 반면에 BaO의 경우, BaO의 양이 증가함에 따라 700°C 부근의 온도에서 점도는 감소하게 된다. 이에 따라 구리의 입자 성장 온도로 알려진 650°C 부근에서 CaO가 많이 포함된 유약에서는 유약의

Table 6. Composition of Glazes.

Kinds Code No.	Kinds							Color
	Feldspar	Flint	Limestone	BaCO ₃	CuCO ₃ Cu(OH) ₂ H ₂ O	SnO ₂		
9-1	56	9	4	31	2	2	red	
9-1-1	56	10	7	27	2	2	brilliant red	
9-1-2	57	9	9	25	2	2	red	
9-1-3	58	9	13	20	2	2	pale red	
9-1-4	60	10	15	15	2	2	pale red with spot	

유동성이 감소하므로 입자 성장을 방해하는 것으로 생각되고 반면에 BaO가 많이 첨가된 유약에서는 유동성이 증가되므로 입자 성장을 촉진하는 것으로 생각된다.

Table 7. Empirical Formula of Glazes for Chemical Composition of Table 6.

Kinds Code No.	KNaO	CaO	MgO	BaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
9-1	0.22	0.16	0.04	0.58	0.43	2.9
9-1-1	0.22	0.24	0.04	0.50	0.43	2.9
9-1-2	0.22	0.30	0.04	0.44	0.43	2.9
9-1-3	0.22	0.40	0.04	0.34	0.43	2.9
9-1-4	0.22	0.48	0.04	0.26	0.43	2.9

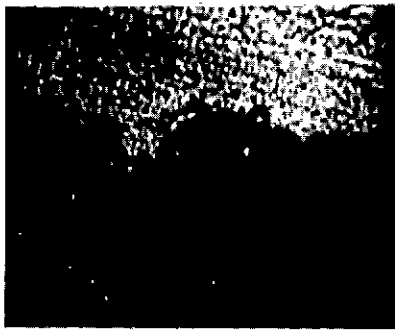
이상의 결과는 Brown의 실험 결과²⁾와 같이 Cu nuclei가 입자 성장을 일으켜 Cu colloid를 형성하여 붉은 발색으로 안정화됨을 알 수 있었다.

III - 2. Al₂O₃:SiO₂ 비의 변화에 따른 영향

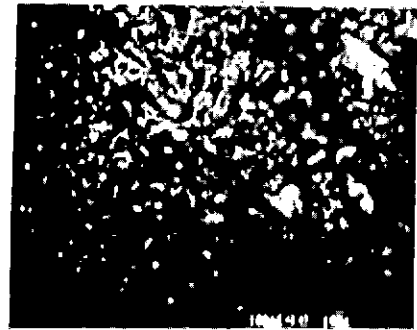
Table 7에서 가장 안정된 붉은 발색을 보인 유약시편(9-1-)을 기준으로 하여 SiO₂의 양을 변화시켜 Al₂O₃:SiO₂의 비를 1:5~1:10⁹⁾까지 변화시켜 발색의 변화를 관찰한 결과를 Table 8에 나타내었고 이때의 화학 당량식을 Table 9에 나타내었다.

Al₂O₃:SiO₂의 비가 1:5인 경우 mat 상태의 표면이 나타났고 발색은 양호하였다. 또한 Al₂O₃:SiO₂의 비가 1:8 이상인 경우 등의 휘발이 심하여 옅은 발색을 보였고 그리고 Al₂O₃:SiO₂의 비가 1:9 이상인 경우 거의 발색이 되지 않았다. 즉 Al₂O₃:SiO₂의 비가 1:6.6~1:7.8 일때 가장 안정된 붉은 발색을 나타냄을 알 수 있었다.

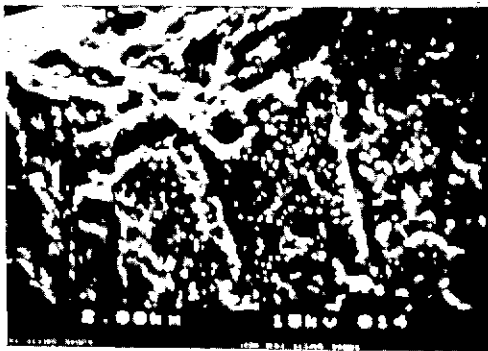
III - 3. SiO₂가 많이 포함된 유약에서의 CaO 및 BaO의 영향



(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 3. Microphotograph & scanning electron micrograph of glazes
 a) around the pore by micrograph b) glaze surface by micrograph
 c), d) around the pore by scanning electron micrograph

Table 8. Composition of Glazes with Changing Flint .

Kinds Code No.	Kinds						
	Feldspar	Flint	Limestone	BaCO ₃	CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂ ·H ₂ O	SnO ₂	Color
9-2-1	60	1	5	34	2	2	pale red
9-2-2	58	5	4	33	2	2	red
9-2	56	9	4	31	2	2	red
9-2-3	54	12	4	30	2	2	dark red
9-2-4	51	16	4	29	2	2	vivid red
9-2-5	50	18	4	28	2	2	pale red
9-2-6	48	21	4	27	2	2	brilliant red
9-2-7	46	25	3	26	2	2	pale red
9-2-8	45	27	3	25	2	2	light red

Table 9에서 구리의 붉은 발색이 다소 엷은 9-2-6의 유약을 기준으로 III-1의 실험과 같은 실험을 하여 그 때 발색의 변화를 관찰한 결과를 Table 10에 나타내었고 이 때의 화학 당량식을 Table 11에 나타내었다.

전반적으로 동의 휘발이 많이 일어났으며 BaO 와 CaO의 치환에 의한 발색 효과는 III-1의 실험 결과와 같았다.

Table 9. Empirical Formula of Glazes with Chemical Composition of Table 8.

Kinds Code No.	Kinds					
	KNaO	CaO	MgO	BaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
9-2-1	0.22	0.16	0.04	0.58	0.43	2.4
9-2-2	0.22	0.16	0.04	0.58	0.43	2.6
9-2	0.22	0.16	0.14	0.58	0.43	2.9
9-2-3	0.22	0.16	0.04	0.58	0.43	3.1
9-2-4	0.22	0.16	0.04	0.58	0.43	3.4
9-2-5	0.22	0.16	0.04	0.58	0.43	3.6
9-2-6	0.22	0.16	0.04	0.58	0.43	3.8
9-2-7	0.22	0.16	0.04	0.58	0.43	4.1
9-2-8	0.22	0.16	0.04	0.58	0.43	4.3

이상의 결과는 SiO₂ 증가에 따른 점도의 증가와 용점의 증가가 CaO, BaO의 양의 증가에 따라 점도의 감소 및 용점의 강화와 서로 상쇄되어 SiO₂의 양이 증가됨에 따라 CaO와 BaO의 양도 또한 증가되어야 좋은 붉은 발색을 나타낼 수 있다고 생각된다.

III-4. CuCO₃·Cu(OH)₂·H₂O의 양 변화에 따른 영향

CuCO₃·Cu(OH)₂·H₂O의 양을 Table 9-2를 기준으로 하여 0.4~3%까지 변화시키고 환원 촉매작용과 동의 휘발을 막기위해 SnO₂의 양은 첨가한 CuCO₃·Cu(OH)₂·H₂O 양의 3배를 첨가하여 이에 따른 발색 효과를 관찰한 결과를 Table 12에 나타내었다.

첨가한 CuCO₃·Cu(OH)₂·H₂O 양이 1% 이하일때 가장 안정된 붉은 발색을 나타내었고 첨가한 양이 2, 3%로 증가함에 따라 즉 구리의 농도가 증가함에 따라 점은 반점과 산화 구리의 표면 석출 현상을 나타내었다.

III-5. 유약 단면의 광학 현미경 및 SEM 관찰

유약 단면을 광학 현미경으로 관찰한 결과 붉은 발색은 주로 기공 주위에서 진하게 나타났고 또 유약 내부에서 엷은 붉은 색으로 발색되었다. 이는 기공 주위에 Cu Colloid가 많이 분포되어 있음을 나타낸다.

구리가 많이 첨가되어 검은 색으로 발색된 Table 12의 9-3-3번 유약의 시편의 단면을 SEM으로 관찰한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3의 SEM 사진으로 부터 Cu Colloid가 너무 크게 성장하여 나타

Table 10. Composition of Glazes with Changing BaO with CaO.

Kinds Code No.	Feldspar	Flint	Limestone	BaCO ₃	CuCO ₃ Cu(OH) ₂ H ₂ O	SnO ₂	Color
9-2-6-	48	21	4	27	2	2	pale red
9-2-6-1	49	22	7	22	2	2	light red
9-2-6-2	50	22	10	18	2	2	pale red
9-2-6-3	51	23	13	13	2	2	red

Table 11. Empirical Formula of Glazes with Chemical Composition of Table 10.

Kinds Code No.	KNaO	CaO	MgO	BaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
9-2-6	0.22	0.16	0.04	0.58	0.43	3.8
9-2-6-1	0.22	0.26	0.04	0.48	0.43	3.8
9-2-6-2	0.22	0.36	0.04	0.48	0.43	3.8
9-2-6-3	0.22	0.45	0.04	0.29	0.43	3.8

난 것으로 보이는 0.1 μm ~ 1 μm 정도의 입자를 기공 주위에서 관찰하였다. 이와같은 현상은 붉은 발색을 보인 시편에서는 관찰할 수 없었는데 이는 Cu colloid의 크기가 너무 작아 SEM으로 관찰할 수 없는 크기이기 때문이라 생각 된다.

III - 6. 발색 구조

진사유 발색은 Cu colloid에 의한 것이라는 것이 지배적이었다.^{21, 22} 그리고 일부 연구자에 의해 Cu⁺⁺이온에 의한 발색 가능성도 논의되어 왔다.²³

그러나 진사유 안의 구리의 함량이 너무 적게 첨가됨으로 측정하기가 매우 곤란하였다.

ESCA-Auger 로 Cu의 결합 상태를 측정한 결과는 Fig. 4와 5에 Cu의 ESCA survey로 자기 도시하였다.

Fig. 4는 Table 12-2의 조성으로 CO 0.2%, CO₂ 13% O₂ 0%의 환원 조건으로 소성한 붉은 (red) 발색을 나타낸 시편의 결과이다. (a)는 ESCA survey 중 Cu의 main peak를 확대 분석한 것이다. 이 곡선에서 937 eV, 935 eV, 933 eV 근처에서 각각 변곡점을 나타내고 있는데 이에 따라 이 곡선을 세개의 곡선으로 정리하여 (c)의 곡선으로 나타낼 수 있다. 곡선 (c)에서 보는 바와 같이 세개의 peak는 10 : 52 : 129의 강도 비를 갖는 Cu²⁺, Cu⁺, Cu의 순임을 알 수 있었다.

Fig. 5는 Table 12-2의 조성으로 CO 0.4% CO₂ 13% O₂ 0%의 환원 조건으로 소성한 밝은 적색 (vivid red)의 발색을 한 시편의 결과이다. Fig. 4의 경우와 같이 곡선을 정리하여 얻은 (c)의 곡선에서 보면 0 : 1 : 111의 강도 비를 갖는 Cu²⁺, Cu⁺, Cu의 순서임을 알 수 있었다.

이상의 결과로서 적색 (red)의 발색에는 Cu⁺가 Cu와 같이 존재하며 밝은 적색 (vivid red)의 발색에는 오직 Cu의 존재만으로 형성되어 있음을 알 수 있었다.

Table 12. Composition of Glazes with Changing CuCO₃Cu(OH)₂H₂O and SnO₂.

Kinds Code No.	Feldspar	Flint	Limestone	BaCO ₃	CuCO ₃ Cu(OH) ₂ H ₂ O	SnO ₂	Color
9-3-1	56	9	4	31	0.4	1.2	vivid red
9-3-2	56	9	4	31	1	3	red
9-3-3	56	9	4	31	2	6	dark red
9-3-4	56	9	4	31	3	9	reddish brown

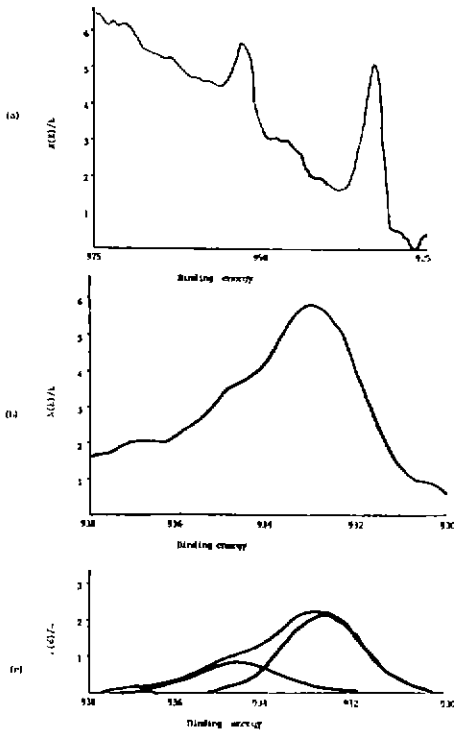


Fig. 4. Esca survey of Cu glaze

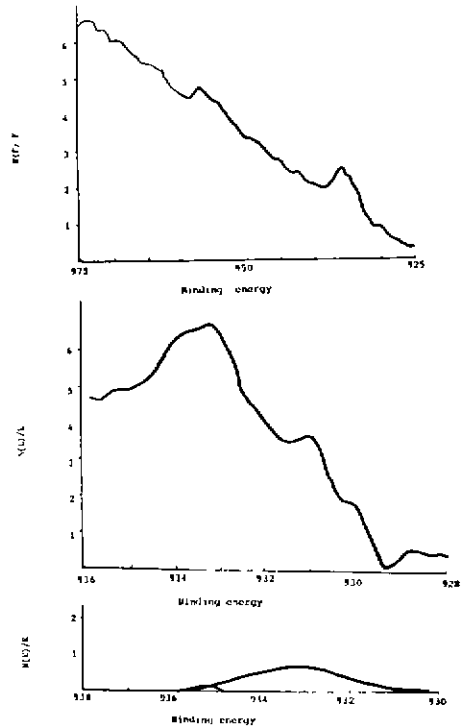


Fig. 5. Esca survey of Cu glaze

또한 소성시 환원의 정도가 즉 CO의 %가 증가함에 따라 Cu^{2+} 의 존재하는 양이 감소하게 되어 발색은 적색(red)에서 검은 발색으로 변화함을 알 수 있었다.

그러므로 진사유의 발색 구조는 Cu colloid가 주된 발색원이고 Cu^{2+} 가 부된 발색원이라고 할 수 있다. 또한 환원이 더 일어나게 되면 Cu^{2+} 는 점점 감소하여 존재하지 않게 되고 Cu colloid만 존재하게 되고 더욱 환원이 진행되면 Cu colloid의 입자 성장이 일어나게 되어 검은 색의 발색을 나타내게 되는 변화를 하게 된다.

이상에서 진사유의 붉은 발색을 얻기 위해서는 구리 첨가량의 조절, 냉각 속도의 조절, 유약의 점도, 그리고 환원 정도를 조절할 필요가 있다. 또 기본유의 조성 변화에 따른 유약의 용해도도 발색의 큰 영향을 미치리라 생각된다.

IV. 결론

진사유의 안정된 붉은 발색을 얻기 위하여 기본유 조성중 CaO, BaO의 영향, $Al_2O_3 : SiO_2$ 비의 영향, $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 \cdot H_2O$ 의 양에 따른 영향과 환원 정

도, 미세구조를 알아본 결과는 아래와 같다.

1. 가장 안정된 붉은 발색을 나타낸 진사유의 조성 범위는 아래와 같다.

0.21	KNaO	}	0.41 Al_2O_3 , 2.7 SiO_2
0.15	CaO		
0.04	MgO		
0.60	BaO		

CaO의 양은 RO Group의 0.15~0.30 mole, BaO의 양은 0.60~0.45 mole의 범위가 가장 적당하였고 $Al_2O_3 : SiO_2$ 의 비는 1 : 6.6~1 : 7.8이 가장 적당하였다.

2. $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 \cdot H_2O$ 의 양은 0.4~1%의 첨가 범위에서 SnO_2 의 양은 $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 \cdot H_2O$ 와의 무게비로 1 : 3일때가 가장 적당하였다.

3. 발색은 기공의 주위에서 많이 일어났고 또 유약 내부에 약간 얇은 적색으로 나타났다.

4. 발색 구조는 Cu colloid가 주된 발색원이었고 Cu^{2+} 가 부수된 발색원이었다.

REFERENCES

1. 素木洋一: “陶藝の科學” 東京印刷 center
2. S.F. Brown and F.H. Norton “Constitution of Copper red Glazes”, *J. Am. Ceram. Soc.* 42(11) 499-503 (1959).
3. P.W. Memillan “Glass Cermics”, p. 61-68 Academic Press 2nd ed. (1979).
4. 황 중 구: “진사의 기술적고찰” 황중구 논문집
5. 素木洋一: “유약과 안료” p 468-488 대광서림(1982)
6. 임 응 극: “요업과 기초실험” 한국요업학회(1979)
7. 宮川愛太郎: “도자기유약” p 144 공립출판(주) (1965) (Japan)
8. G. Gehlhoff und M. Thomas “Die physikalischen Eigenschaften der Gläser in Abhängigkeit von der Zusammensetzung. III. Die Viskosität der Gläser”, *Zeit. Techn. Physik*, 7, 260-278 (1926).
9. R.T. Stull & W.L. Howatt. “Deformation Temp. of Some Porcelain Glases”, *Trans. Amer. Ceram. Soc.*, XVI, 454-460 (1914).
10. P.W. Berg “A Carbon Monoxide Atmosphere for Reduction of a Copper-Containing Glaze”, *J. Am. Ceram. Soc. Bulletin*, 40(3) 301-3 (1961).
11. A.E. Baggs and E. Littlefield “The Production and Control of Copper-Reds in Oxidizing Kiln Atmosphere”.