

Bone Body Production and Red Color Body Development Using the Bone Body

Soo-Nyong Choi, Yong-Seok Lee,* and Byung-Ha Lee[†]

Department of Ceramic Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea

*Material Research Institute for Sustainable Development, AIST Chubu, Japan

(Received July 31, 2006; Accepted October 9, 2006)

본소지 제조와 그것을 이용한 붉은 색소지 개발

최수녕 · 이용석* · 이병하[†]

명지대학교 신소재공학과

*일본 산업기술총합연구소 중부센터 Sustainable연구부문 세라믹응용부재연구그룹

(2006년 7월 31일 접수; 2006년 10월 9일 승인)

ABSTRACT

For the purpose of development of red color stain body, bone body which can be fired at 1180°C and has a higher degree of whiteness and transmission was developed and a property experiment depending on the content of Fe₂O₃ was performed. For manufacturing this body, 9% addition of bone ash to commercialized white body resulted in the best whiteness and proper physical characteristics. In an experiment of oxidized iron addition using this body as a basis, red color stain body fired up to 1150°C following the addition of 6% oxidized iron showed physical characteristics such as 5.4R color closer to theory color, 0.08% water absorption rate, 9.1% shrinkage, and 1861 kgf/cm² bending strength, which implies that this body is suitable for red color stain body.

Key words : Porcelain, Bone body, Red color stain body, Light transmitting capacity, Whiteness

1. 서 론

도자기는 우리의 일상생활과 밀접하게 관련되어 있으며 문화와 함께 발달되어 왔다. 이에 흙을 소제로 한 도자기는 흙 자체의 느낌으로 부족함이 없으나 현대에서는 제조 기법, 기술의 발달로 장식의 효과를 더욱 갈망하게 되었다.

다시 말해, 예로부터 사용해오던 청자소지, 백자소지만으로는 다양한 장식효과를 나타내기에는 한계가 있어 색소지의 발달은 장식기법의 발달과 함께 중요하게 생각된다. 색소지의 사용은 서양의 경우 이집트 유물에서 찾아볼 수 있었으며, 이후 Agaware, Marbleware라 부르며 13세기 유럽에서 성행하였고, 18세기 영국의 도자산업이 발달함에 따라 여러 가지 착색소지가 개발되어, 기법 또한 다양해졌다.¹⁾ 우리나라의 경우에도 이미 고려시대의 연리문 자기에서 3가지 다른 종류의 소지를 섞어서 제작한 것을 볼 수 있다.

색소지 제조에 있어서 갖추어야 할 조건으로는 1) 산화물이 소지에 잘 혼합되어야 하고, 2) 소성시 안정된 발색을 나타내어야 한다. 기본소지는 불순물이 없는 백색의

소지여야 하며 소지에 불순물이 혼합되어 있으면 산화물과 반응하여 다른 색상을 나타내기 때문이다.¹⁾ 이에 색소지 제조에 적합한 소지는 백색도와 투광성을 가지고 있는 본소지이며, 많은 색상을 나타낼 수 있기 때문에 다양한 장식 효과를 나타낼 수가 있다는 장점이 있다.

본 연구에서는 우리나라의 색상을 대표하는 오방색의 색소지를 제조하기 위한 연구의 일환으로서 우선 붉은색소지를 개발하고자 한다. 이를 위하여 우선 1180°C에서 소성이 가능하며 높은 백색도와 투광성을 가지고 있는 bone ash가 첨가된 소지를 개발하였다. 또한 이 소지를 이용하여 붉은색 색소지를 개발하여 다양한 도자 장식품을 제작하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1. 출발원료

색소지 제조에 있어서 기본소지의 색상은 백색도가 우수해야 한다. 이에 색 발현에 적합한 기본소지를 직접 제조하기 위해 시판 중인 소지 중 백색도가 우수한 백자소지(Silky white, Koryodoto Co., Korea)와 천연본(Samjo Co., Korea), 산화아연(Dunsan Chemical Co., Korea) 및 천연의 석회석, 와목점토를 사용하였다.

제조된 기본소지에 붉은 색을 발현시키하고자 산화물 Fe₂O₃

[†]Corresponding author : Byung-Ha Lee

E-mail : lbh@mju.ac.kr

Tel : +82-31-330-6461 Fax : +82-31-330-6457

Table 1. Composition of S-B-Z System Basic Bodies(wt%)

Sample	SBZ 1	SBZ 2	SBZ 3	SBZ 4
Sillyky white	92	90	87	84
Bone ash	3	5	8	11
ZnO	5	5	5	5

Table 2. Composition of S-B-L System Basic Bodies(wt%)

Sample	SBL 1	SBL 2	SBL 3	SBL 4
Sillyky white	95	91	88	85
Bone ash	3	6	9	12
Lime stone	0.9	0.9	0.9	0.9
Clay (Gairome)	0.9	0.9	0.9	0.9

(First Grade, Hanil Chem., Korea)를 사용하였다.

2.2. 기본소지 조합

색소지에 적합한 본소지를 제조하기 위해 현재 시판되고 있는 백자소지에 분을 3~12% 첨가하였다. 이 첨가에 의해 소지의 소성 온도를 낮출 수 있으며 소결 강도 증진도 기대된다. 먼저, Table 1에 보인 바와 같이 소지 조합에 있어 분의 첨가 시 발생할 수 있는 bloating 현상을 방지하기 위하여 아연화를 5% 혼합하여 실험하였다. 또한 Table 2의 조합과 같이 각 조성에 아연화 대신 석회석을 대체하여 첨가하였으며, 가소성 부여를 위해 와목점토를 석회석과 같은 양으로 첨가하여 조합실험을 하였다.

조합은 Tables 1과 2의 조합비로서 정확히 칭량하여 fast mill을 사용하여 20분동안 혼합한 뒤 dry oven에서 100°C, 24 h 건조하여 유발에서 분쇄하였다. 이 혼합 분말로서 건식 압축가압성형법에 의해 시편을 제작하였다. 물리적 특성 및 색상을 알아보기 위해 직경 35 mm의 disk형 시편을, 또한 굽힘강도 측정을 위한 40×6×5 mm의 bar형 시편과 하중연화를 측정하기 위한 150×25×6 mm의 bar형 시편을 제작하였다.

성형된 시편에 대해 siliconite muffle furnace로서 소성을 행하였다. 소성은 상온에서 900°C까지는 5°C/min로, 다시 1180°C까지 3°C/min로 승온시켰다. 이후 최고온도에서 1시간 유지시킨 후 자연냉각을 행하였다.

2.3. 색소지 제조

붉은 색소지를 만들기 위해 앞에서 개발한 bone 소지에 Fe₂O₃를 Table 3에 나타난 조합비로 칭량하여 에탄올을 첨가한 후 마노유발에서 20분간 혼합하고, dry oven에서 60°C, 30분 동안 건조하였다. 건조된 분말은 기본소지의 시편제조와 같은 방법으로 disk형과 bar 시편을 제작하였다. 소성에 있어 Fe₂O₃의 첨가로 인해 소결온도가 낮아짐을 감안하여, siliconite muffle furnace에서 상온에서 900°C까지는 5°C/min로, 이후 1150°C까지 3°C/min로 승온시키며 소성하

Table 3. Red Color Stains Composition

Sample	F0	F1	F2	F3	F4	F5
Bone body	100	100	100	100	100	100
Fe ₂ O ₃	0	2	4	6	8	10

였다. 1150°C에서 1시간 유지한 후 자연냉각을 행하였다.

2.4. 특성분석

2.4.1. 시차열 분석, XRD 분석

본이 첨가된 기본소지와 붉은 색소지의 강열감량과 열간 변화를 알아보기 위하여 DT-TG(DTG-60H, Shimadzu, Japan) 분석을 행하였으며, 소성한 시험편의 결정상을 확인하기 위하여 X선회절분석(XRD-7000, Shimadzu, Japan)을 행하였다.

2.4.2. 물리적 특성

시험편의 물리적 특성을 알아보기로 소성한 시험편의 흡수율은 KSL 3114, 수축율은 KS L4004에 의하여 측정하였다.

강도는 3점 압축강도 시험기(MKS Type-PP-650-D, Scientific Instrument, Japan)를 이용하여 0.5 mm/min의 하강속도로 KS 1591의 측정법을 기준으로 측정하였다.

2.4.3. 색상분석

색소지의 색상 분석에 있어서 먼셀 색표시인 색상(H:Hue), 명도(V:Value), 채도(C:Choma)로 나타내었고, 또한 국제조명위원회(CIE: Commission Internationale de l' Eclairage)의 CIE 1976의 L* a* b* 표색계의 각 값을 사용하였다. CIE-L* a* b* 표색계의 체계에서는 L*은 명도, 백색(L*=100)에서 흑색(L*=0)을 측정한다. a*는 녹색(-a*)에서 적색(+a*)을 나타내는 축이며, b*는 청색(-b*)에서 황색(+b*)를 나타내는 축을 의미한다. 시편간의 색상을 비교하기 위하여 CIE-L* a* b* 표색계의 색차를 사용하였다. L*, a*, b* 값의 차이를 각각 ΔL*, Δa*, Δb*고 한다면 색차는 다음 식에 의해 계산된다.

$$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (1)$$

색차(ΔE)는 L*, a*, b*의 세 값의 영향을 모두 받으며, L*, a*, b* 표색계에서 그 색상을 나타내는 두 점 사이의 거리와 같다.

본 실험의 색소지 시험편의 색상은 UV-vis Spectrometer (UV-2401PC, Shimadzu, Japan)을 사용하여, L*, a*, b* 값으로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 본소지

3.1.1. 물리적 특성

Table 1의 백자소지-bone ash-산화아연계의 4가지 소지

조성의 경우, 가소성은 자동성형기로 성형하기에 적합하였으나 소성 후의 색상이 좋지 않아 이후의 물성실험은 행하지 않았다. 아연화를 석회석으로 대체한 Table 2의 조합의 경우, 가소성도 우수하였고, 소성 색상 결과에서도 Table 1 조성보다 높은 백색도를 나타내고 있었다. 이 중 1180°C로 소성한 후의 관찰에서 SBL 4 조성은 과소결로 판단되어 물성실험을 제외하였으며, 나머지 SBL 1, SBL 2, SBL 3의 조성으로서 물성실험을 행하였다. Fig. 1에 흡수율과 수축율의 결과를, Fig. 2에 굽힘강도 측정 결과를 나타내었다. 또한 열간하중 실험 결과를 Table 4에 나타내었다.

측정 결과에서 보듯이 1180°C로 소성한 SBL 1~3의 조성에서는 bone ash의 함량이 늘어날수록 흡수율은 작아지면서 수축율은 커졌다. 하지만 강도는 약간 감소하고 있으며, 열간하중 측정 결과에서도 그 값이 점점 커지는

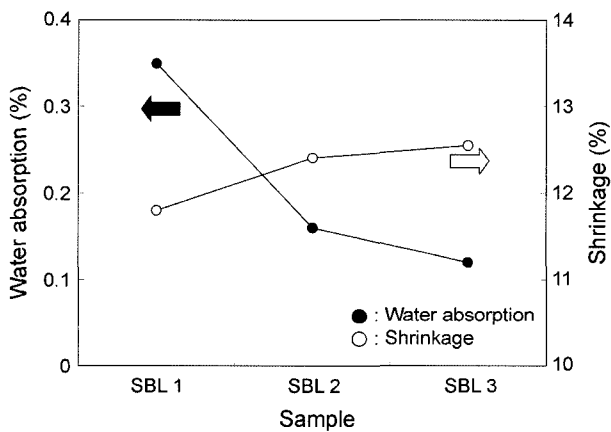


Fig. 1. Water absorption and shrinkage of SBL basic bodies fired at 1180°C.

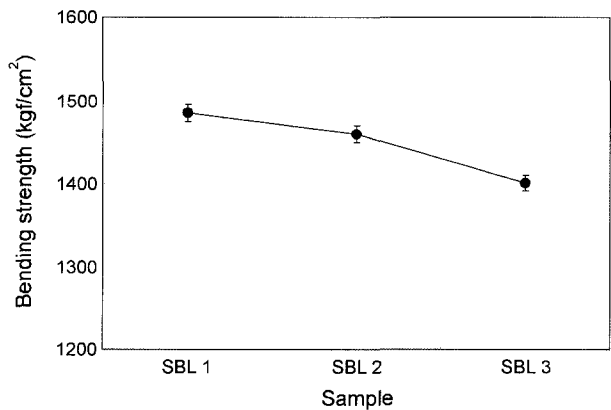


Fig. 2. Bending strength of SBL basic bodies fired at 1180°C.

Table 4. Result of Load Testing of SBL System Fired at 1180°C

Sample	SBL 1	SBL 2	SBL 3
Load testing	1.2 cm	1.3 cm	1.4 cm

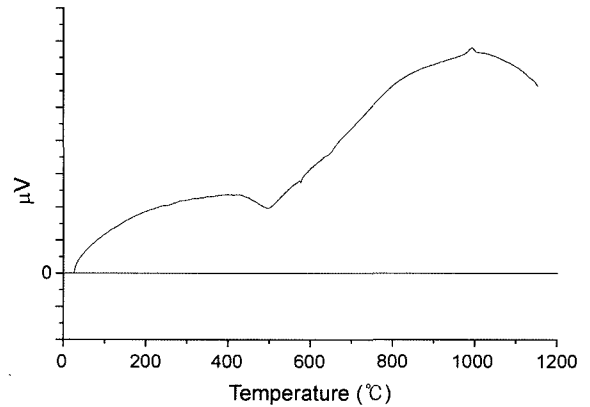


Fig. 3. TG-DTA analysis of basic body (comp. SBL 3).

것을 확인할 수 있었다. 이는 bone ash가 소지 내에서 강력한 소결제로 작용한 결과라고 판단되었다.

3.1.2. 열간반응 및 결정상분석

가소성이 가장 좋았던 SBL 3번 조성의 소지에 대해 DT-TG 분석을 행하고 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 그 결과, 500°C에서 카올린의 결정수 탈수 및 anorthite 생성에 기인한 흡열 peak가 나타났으며 990°C에서 spinel의 생성에 따른 발열 peak가 확인되었다.

이 SBL 3번 조성의 결정상 생성을 확인해 보기 위하여 1180°C로 소성한 시편에 대해 XRD 분석을 행하였다. Fig. 4의 결과에서 보여 지듯이 소지 내에는 anorthite와 quartz의 결정상만이 존재하고 있었으며, 이 외의 SBL 조성에서도 같은 결과를 보이고 있었다.

3.1.3. 색상분석

1180°C에서 소성한 본소지의 색상 분석의 결과를 Munsell-HV/C와 CIE-L*, a*, b* 값으로 정리하여 Table 5에 나타내었고 a*, b*의 함수는 Fig. 5에 나타내었다.

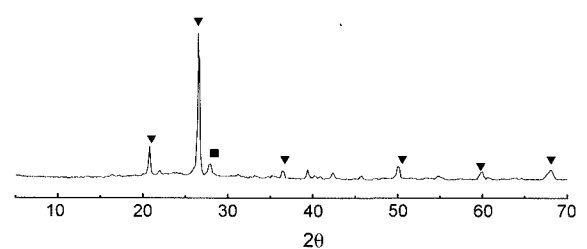


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of basic body (comp. SBL 3). (▽ : quartz, ■ : anorthite)

Table 5. UV Analysis of S-B-L System Basic Body is Fired at 1180°C

Sample	H	V/C	L*	a*	b*
SBL 1	8.8YR	8.7/0.7	88.12	0.63	4.83
SBL 2	0.5Y	8.6/0.7	87.02	0.27	5.28
SBL 3	1.9Y	8.5/0.7	86.51	-0.14	5.64

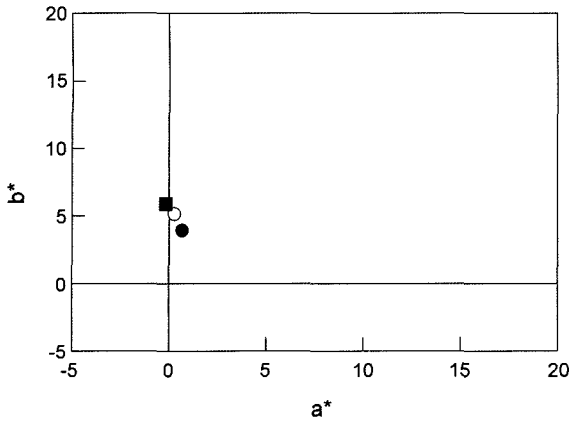


Fig. 5. UV analysis of SBL basic bodies fired at 1180°C.
(● : SBL 1, ○ : SBL 2, ■ : SBL 3)

SBL 조성의 본소지에서 색상(H)은 bone ash의 함량이 증가함에 따라 옅은 아이보리색으로 변하는 것이 확인되었다. 또한 명도(V)와 채도(C)의 변화는 없었으며, 명도가 8 이상으로 아주 밝은 백색도를 가지고 있어 색소지 제조하기에 양호하였다.

3.2. 붉은 색소지의 제조

3.2.1. 색소지의 열간반응 및 결정상 분석

붉은색상의 색소지를 개발하기 위하여 기본 소지로서 SBL 3번 소지를 사용하여 Fe₂O₃를 Table 3의 조성과 같이 조합하였다. 이때 기본소지에 Fe₂O₃가 첨가됨에 의해 소지 내의 열간 변화에 대해 확인해 보고자 DT-TG 분석을 행하고, 그 결과 중 F5 조성의 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 6의 결과에서 알 수 있듯이 Fe₂O₃ 미첨가조성의 분석결과와 같은 경향으로서 500°C에서 카올린의 결정수 탈수에 의한 흡열 peak가 확인되었으나, Fe₂O₃ 첨가에 따른 새로운 상의 생성이나 전이에 의한 peak는 보이지 않았으며 Fe₂O₃의 첨가량에 관계없이 같은 결과를 보였다.

각 함량의 Fe₂O₃의 첨가에 의한 색소지의 결정상을 확

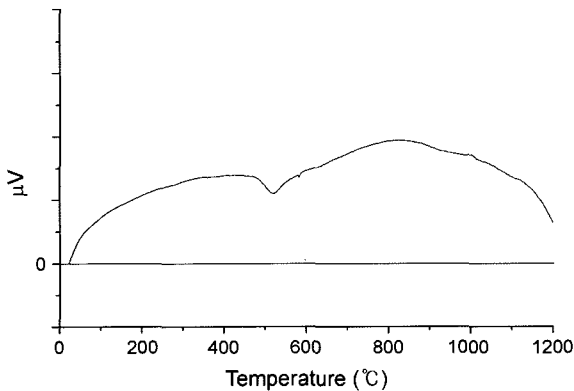


Fig. 6. DT-TG analysis of red color stain (comp. F5).

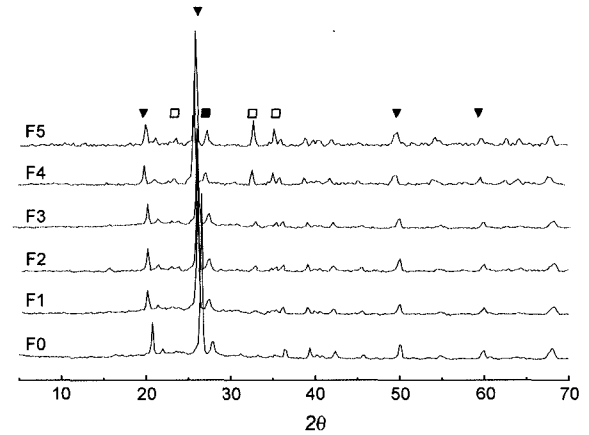


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of red color stain compositions fired at 1150°C.
(▼ : quartz, ■ : anorthite, □ : hematite)

인해 보기 위하여 1150°C로 소성한 소지의 XRD 분석을 행하고 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 모든 조성에서 quartz, anorthite, hematite 상만이 확인되었으며, 첨가된 Fe₂O₃로 인한 새로운 결정상은 관찰되지 않았다.

이상의 결과 색소지의 제조를 위해 첨가된 Fe₂O₃는 소지성분과는 반응하지 않고 free로 존재하므로, 색소지의 색상 변화는 첨가된 Fe₂O₃의 양에 따라 좌우되는 것으로 판단되었다.

3.2.2. 색상 분석

Fe₂O₃의 첨가량 변화에 따른 소성색상을 확인하기 위하여 1150°C에서 소성한 각 조성의 붉은 색소지의 색상 분석의 결과에 대해 Munsell-HV/C와 CIE-L*, a*, b* 값으로 정리하여 Table 6에 나타내었고, a*, b* 함수관계는 Fig. 8에 나타내었다.

산화철의 첨가량이 2%인 F1의 조성에서는 노랑색을 띤 붉은색으로 나타났으며 이후 Fe₂O₃의 첨가량이 증가할수록 점점 짙은 붉은색으로 변하는 것을 확인할 수 있었다. 명도는 고명도(V)에서 저명도로 변하였으나, 채도(C)의 변화는 크게 보이지 않았다.

일반적으로 먼셀 색상환에서 붉은색이 가지는 순색의

Table 6. UV Analysis of the Red Color Stain Composition Fired at 1150°C

Sample	H	V/C	L*	a*	b*
F0	6.1YR	9/0.8	91.95	1.18	4.58
F1	0.8YR	5.0/2.0	51.86	7.31	7.30
F2	6.3R	3.7/2.4	38.12	11.30	6.08
F3	5.4R	3.6/2.8	36.96	13.41	6.59
F4	5.6R	3.6/2.9	30.76	10.48	4.55
F5	6.2R	3.6/3.3	31.13	11.65	5.32

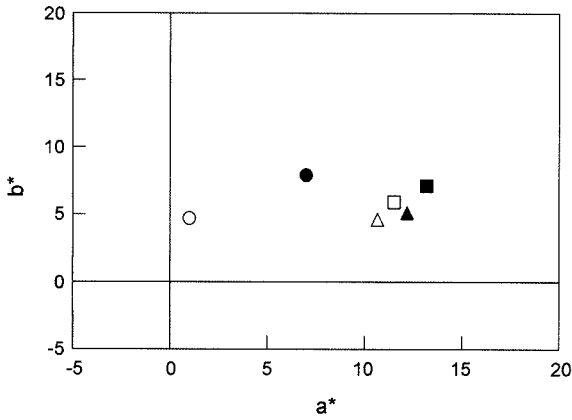


Fig. 8. UV analysis of the red color stain composition fired at 1150°C (○ : F0, ● : F1, □ : F2, ■ : F3, △ : F4, ▲ : F5).

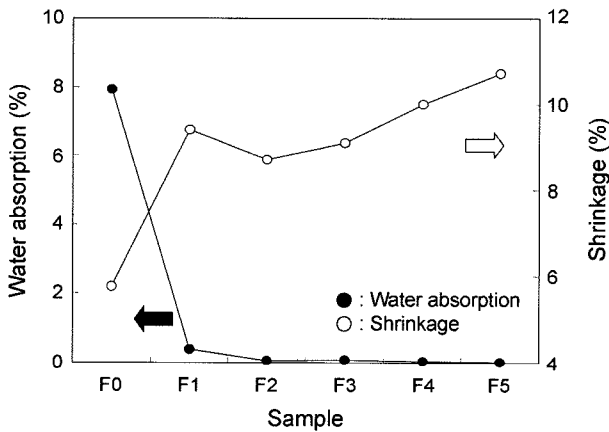


Fig. 9. Water absorption and shrinkage of the red color stain fired at 1150°C.

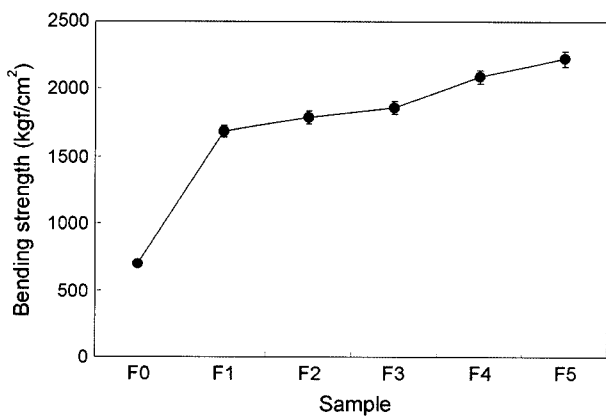


Fig. 10. Bending strength of the red color stain fired at 1150°C.

기본은 5R로서, Table 6의 UV 실험 결과에서의 산화철의 첨가량이 6%인 F3의 경우 5.4R로 나타나 본 연구를 통해 개발하고자 하는 붉은색상의 소지로 가장 적합하다고 판단되었다.

3.2.3. 물리적 특성

기본소지에 Fe₂O₃를 0~10% 각각 첨가한 F0~F5의 조성에 대해 1150°C로 소성한 다음, 시험편의 흡수율, 수축율, 굽힘강도 측정하고 그 결과를 Figs. 9, 10에 각각 나타내었다. Fig. 9의 흡수율 측정 결과에서 보여지듯이 Fe₂O₃가 첨가됨에 의해 Fe₂O₃가 소결조제로 작용함으로 인해 흡수율은 급격히 감소하는 것이 확인되었다. 하지만 이후 Fe₂O₃의 첨가량의 변화에는 큰 변화없이 일정한 값을 나타내었다. 또한 Fig. 10의 굽힘강도 측정 결과에서도 Fe₂O₃의 첨가에 따른 소결 증진으로 강도도 1700 kgf/cm² 이상의 높은 값을 나타내고 있었다.

이상의 결과에서 앞서 확인한 소성색상 결과에서 가장 양호한 발색을 한 F3 소지의 경우, 흡수율 0.08%, 굽힘강도는 1861 kgf/cm²로 나타나 붉은색상의 색소지로 활용하기에 적합하다고 판단되었다.

4. 결 론

붉은 색소지 개발에 대한 연구결과는 다음과 같다.

1. 1180°C에서 소결이 되는 백색도와 소결성이 우수한 bone 첨가 소지를 개발하기 위하여 현재 시판되고 있는 백자소지에 천연 bone ash를 첨가한 결과, 9% 첨가한 SBL 3의 조성에서 흡수율 0.12%, 굽힘강도 1401 kgf/cm², 수축율 12.6%으로 나타나 기본소지로 적합하였다.
2. Bone ash가 9% 첨가된 SBL 3의 소지를 사용하여 붉은 색소지를 개발하고자 할 경우, Fe₂O₃를 6% 첨가한 F3의 조성을 1150°C로 소성하였을 때, 색상(H) 5.4R, 명도(V) 3.6, 채도(C) 2.8로 나타나 개발하고자 하는 붉은색상의 소지로 가장 적합한 색상임을 확인할 수 있었다.
3. 이 F3 조성의 1150°C 소성에 의한 물리적 특성을 평가한 결과, 흡수율 0.08%, 굽힘강도 1861 kgf/cm² 수축율 9.1%로 나타나 색소지로의 활용에 적합하다고 판단되었다.
4. 붉은 색소지 내에서 산화철이 반응하지 않고 자유로이 존재하므로 색소지의 색상 변화는 첨가된 Fe₂O₃의 첨가량에 따라 좌우되는 것으로 판단된다.

REFERENCES

1. H. S. Lee, "A Study on the Characteristics of Colored Clay (in Korean)," pp. 46-9, A Master's Thesis, Dankook University, Seoul, 1997.
2. M. Hassanein, W. Abdel-Fattah, K. Nakhla, and F. A. Nour, "Some Color Aspects of Parian Bodies," *Ceram. International*, **10** [3] 93-8 (1984).
3. T. Tlaczala and A. Bartecki, "Electronic Spectroscopy and Trichromaticity Colorimetry of Some Inorganic Pigments and their Mixtures," *Dyes and Pigments*, **28** [4] 47-56 (1995).
4. J. G. Lee, J. O. Kim, Y. H. Bae, J. S. Lee, B. H. Lee, and D. W. Shin, "Ceramics Raw Materials," pp. 279-82, Ban-Do

- company, 1996.
5. H. J. Lim, "Synthesis of Spinel Stain on Porcelain and Construction of Computer Data Base for Colour Development of Glaze(*in Korean*)," pp. 4-6, Vol. 14, Ph. D. Thesis, Hanyang University, Seoul, 1999.
 6. E. S. Lee and S. H. Lee, "A Study on Effect of Physical Properties of Additives to Bone Chain Body(*in Korean*)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **26** [2] 289-95 (1989).