

## Oil Spot Generative Formation of Oil Spot Denmoku

Jong-Heuk Jung and Byung-Ha Lee<sup>†</sup>

Department of Advanced Materials Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea  
(Received August 10, 2006; Accepted October 23, 2006)

### 유적 천목의 유적 발생 구조

정종혁 · 이병하<sup>†</sup>

명지대학교 신소재공학과  
(2006년 8월 10일 접수; 2006년 10월 23일 승인)

#### ABSTRACT

The study was intended to investigate production tools and conditions of oil spot following calculating optimal composition of oil spot tenmoku glaze which can be produced at 1250~1260°C. Since oil spot is influenced by the viscosity of glaze, viscosity of various glazes fit for oil spot production was determined by an SciGlass 6.0-based calculating method. Applied amount and calcinating conditions of the resulting substance of oil spot, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, were analyzed. As a result, the viscosity of the glaze durable at 1260°C was found to range from 4.2 to 4.4, natural cooling was used after oxidizing calcinations at 1260°C for an hour, and the best oil spot tenmoku was produced by the natural cooling process after 1 h calcinations at 1150°C in the middle of natural cooling. Also, the study showed that thickness of glaze was found to have an effect on the production of oil spot and resulting oil spot was filled mostly with Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Key words :** Oil spot, Tenmoku, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### 1. 서 론

천목은 중국 남송시대 건요에서 생산되기 시작하고 한국에서는 고려시대 생산되어 고려 천목이라고 부르고 약 10~11세기의 유물이 보관되고 있다.<sup>1)</sup>

도자기 유약의 착색제로는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO, TiO<sub>2</sub> 등이 있으며 이 재료들 중 산화철(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)를 사용하여 만든 유약을 천목유라 한다.<sup>2)</sup>

천목유의 종류로는 요변천목, 화목천목, 유적천목, 대피천목, 회피천목 등으로 구분하며 천목유는 유약 조성에 따라 많은 차이가 있으며 이중 유적천목 유약은 검은 바탕에 둥근 반점이 기름위에 떠 있는 느낌을 주는 은빛의 아름다운 유약을 말하며 많은 사람들이 선호하고 있는 천목 중의 하나이다.

이와 같은 유적천목에 대한 연구는 일본의 연구가 마조광부는 유적생성을 위하여 소성은 1300°C 환원염을 약 25~30시간에 걸쳐 생산 한다고 보고하고 있다.

국내 연구가 Yoon<sup>3)</sup>은 소성시간을 24시간에 걸쳐 환원염으로 1280°C로 유적천목을 실험하여 보고하고 있다.

그런데 이와 같은 서적이거나 논문에서는 유적천목의 생성기구나 정확한 유약의 조성 및 소성 방법 등이 발표되지 않아 많은 사람들이 유적천목을 만들고 싶어도 제대로 만들 수 없는 실정이다.

본 연구는 유적천목 유약이 만들어지는 최저온도인 1250°C부근에서 유적천목의 최적조성을 구한다음 유적의 생성기구나 생성조건을 규명하고자 한다.

### 2. 실험 방법

#### 2.1. 출발원료

##### 2.1.1. 소지

유적천목연구를 위하여 사용한 소지는 고려도토의 백자소지와 이보다 철분함량이 많은 은성도토의 청자소지를 사용하였다.

소지의 성분분석은 Table 1으로 표시하였다.

##### 2.1.2. 유약재료

유약재료는 국내에서 생산되는 부여 규석, 부여 카리장석, 청주 석회석, 경기 활석, 하동 카올린, 한일 산화철을 사용 하였으며 이들 원료의 성분분석은 Table 2와 같다. 이들의 원료는 ball mill로 분쇄하여 120 mesh체를 통과시켜 유약 조합에 사용하였다.

<sup>†</sup>Corresponding author : Byung-Ha Lee

E-mail : lbh@mju.ac.kr

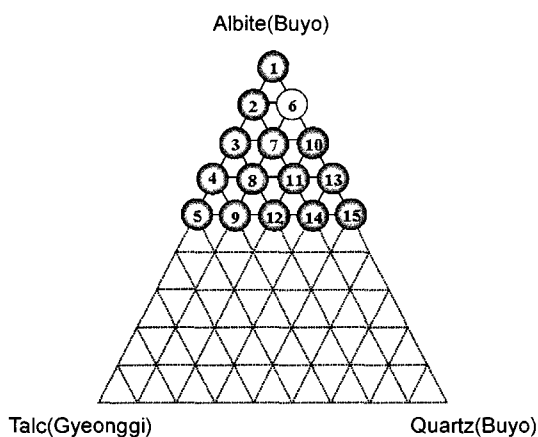
Tel : +82-31-330-6461 Fax : +82-31-330-6457

**Table 1.** Chemical Compositions of Body

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
Eunsung Co.	53.43	26.30	3.09	0.97	1.18	0.56	1.31
Korea Co. (131-1s)	67.72	22.52	0.28	0.61		1.01	1.97

**Table 2.** Chemical Compositions of Raw Materials

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
Quartz (Buyo)	99.36	0.06	0.03	0.01	0.02	0.03	0.01
Albite (Buyo)	63.80	17.40	0.10	0.07	1.65	2.17	13.00
Limestone (Chungju)	2.23	0.72	0.15	0.79	53.30	0.01	0.12
Talc (Gyeonggi)	62.04	0.66	0.15	30.30	0.77	0.05	0
Kaolin (Hadong)	50.96	29.63	0.84	0.47	7.08	2.78	0.22

**Fig. 1.** Phase diagram of ternary system.

## 2.2. 시편제작

유적천목의 생성기구와 색상 등의 연구를 위하여 직경 5 cm 두께 1 cm의 둥근 시험편과 유약의 흐름성 및 기물에서 생성되는 유적의 크기와 형태를 연구하기 위하여 직경 5 cm, 높이 5.5 cm, 두께 0.5 cm의 컵을 만들어 750°C로 소성하여 시험편을 제작하였다.

## 2.3. 유약 조합

### 2.3.1. 기본유약 조합

유적천목 유약을 만들기 위한 기본유약 실험은 Fig. 1의 구성에 맞추어 하였다.

### 2.3.2. 산화철 첨가량 변화 실험

앞에서 선정된 기본유약에 산화철을 6, 8, 10, 12, 14, 16, 18, 20 g씩 각각 첨가하여 유적발생 실험을 하였다.

### 2.3.3. 유적천목 유약 조합

구성변화에 따른 유적의 생성 관계를 알아보기 위하여 Fig. 1의 6번 조합을 기본으로 Seger식을 이용하여 Table 3과 같이 염기성산화물, 중성산화물, 산성산화물을 각각 0.05 mole씩 변화실험을 하였다.

### 2.3.4. Viscosity 측정 실험

Table 3 유약의 Viscosity 측정은 SciGlass 6.0을 적용하여 측정하였으며 Viscosity 4.0 이상은 그래프로써 유추하여 나타내었다.

## 2.4. 소성

### 2.4.1. 소성조건변화

소성은 0.1 m<sup>3</sup> 가스 가마를 사용 하여 산화 분위기로 소성 하였으며 최고 온도까지의 소요시간은 약 10시간이 소요되고 최고온도에서 유적을 생성하기 위하여 약 1시간 유지하였다.

유적은 냉각 시 생성하는 것으로 보고되어 있어<sup>4)</sup> Fig. 6에서와 같이 냉각 시 1200, 1100, 1000, 900°C에서 각각 1시간 동안 유지한 후 자연 냉각하였다.

그중 냉각 시 온도를 1200°C부터 1100°C에서 유지 실험한 조건이 양호하여 이온도구간을 1120, 1150, 1170°C로 세분화하여 실험하였다.

### 2.4.2. 소성 중 유적의 생성과정 관찰

Table 3의 11가지 유약 중 유적생성이 가장 양호한 11)번 유약을 초별구이 한 시편에 1 mm 두께로 시유하여 소성하였다.

이 경우 소성 중 유적의 발포 현상을 관찰하고자 승온 시 1150, 1200, 1250 및 1260°C 최고온도에서 또한 냉각 후 900°C에서 시편을 빼내어 물속에 급냉한 후 온도별 유적생성의 변화를 관찰하였다.

소성 후 유약표면에 나타난 유적의 크기와 선명도는 육안으로 관찰하였다.

## 2.5. 유약분석

### 2.5.1. 현미경으로 유적 결정관찰

유적의 형성과 유적 내에 성분을 알기 위해 광학현미경(올림포스U-MSSP4)을 이용하여 유적 결정을 50배, 200배, 1000배로 확대 촬영하여 관찰하였다.

2.5.2. 유적 표면을 연마 후 관찰

유적의 철 결정이 유약 내 어느 위치에서 형성되는지를 관찰하기 위해 유약의 표면을 연마기로 일정두께로 연마 후 광학현미경으로 관찰하였다.

2.6. 유약의 시유두께 실험

제작된 초벌시편에 유약을 시유 시 물 45% 유약재료 55%의 비율로 담금법을 활용하여 시간차를 두고 실험하였으며 시유두께는 약 0.5 mm, 1 mm, 1.5 mm, 2.0 mm로 시유하여 실험하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유약 실험

3.1.1. 기본유약

유적의 생성은 고온에서 유약 내에 존재하는  $Fe_2O_3$ 가 고온에서  $Fe_2O_3 \rightarrow 2FeO + 1/2 O_2$ 로 분해하면서 발생하는 산소에 의해 발포되고 그 발포되어 생긴 hole에 점성이 낮은  $Fe_2O_3$ 가 많이 함유된 유약이 녹아 들어가서 생성되는 것으로 되어있다.

즉, 기포가 발생하면서 만들어진 유적 내 점성이 낮은  $Fe_2O_3$ 가 녹아들어가 그 부분에 은색광택의 반분이 생기는 것으로 되어있다.<sup>5)</sup>

이와같이 유적의 생성은 유약의 점성과 밀접한 관계가 있으므로 본 연구에서도 본 유약의 조성을 점성이 높은 유약으로 선정하기 위하여 카리장석, 활석 및 규석을 사용하여 연구하였다.

이들 원료를 선정한 이유는 유약의 점성을 높이기 위해서는 소다장석 보다는 카리장석이 좋다고 보고되었으며<sup>8)</sup> 또한 유약 내에 CaO가 많은 다량의 철을 용해시키지만 유약의 점도를 낮추어서 유적 생성이 어렵다고 보고되어 있다.

Fig. 1의 조성에 맞추어 기본 유약 실험을 한 결과 Fig. 2에서와 같이 1번 2번 6번 조성의 유약만이 맑고 투명한 유약으로 만들어 졌으며 그 이외의 유약은 mat이거나 일부 불용으로 나타났다.

이들 유약 중 본 연구의 기본유약으로는 투명하며 유약 내에  $SiO_2$  함량이 비교적 높은 6번 유약을 선정하였다.

3.1.2. 산화철 첨가량에 따른 유적생성

Fig. 2에 의해 선정한 기본유약에 산화철을 6~20%까지 첨가하여 소성조건을 산화철 첨가량의 변화에 따른 유적 생성 관계를 Fig. 3에 나타내었다.

그 결과 Fig. 3에서와 같이 산화철이 6%는 물엿유와 비슷하였고 12%까지 첨가된 유약은 유적의 생성은 없이 pinhole 및 blister현상이 나타났다 14% 이상 첨가된 유약에서는 산화철의 과포화 현상으로 유약의 색상은 광택이 줄어들며 금속성결정이 돌출하기도 하고 유적의 포가 작

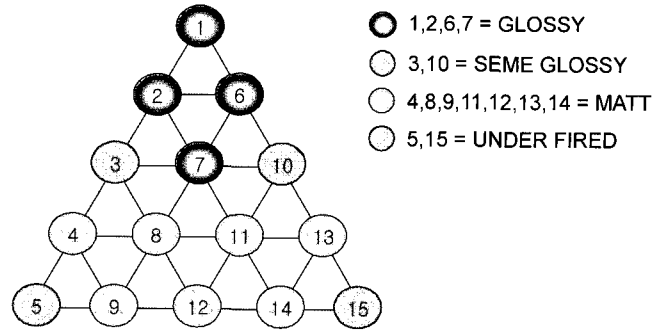


Fig. 2. Glaze appearance characterized of ternary system sintered at 1260°C.

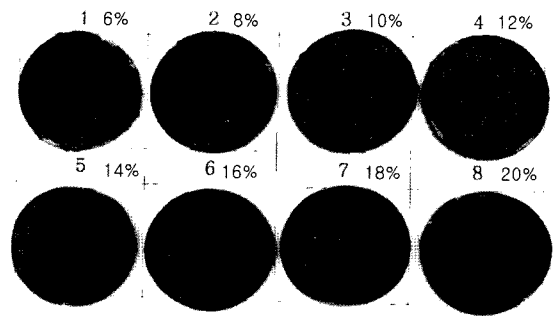


Fig. 3. Changes of  $Fe_2O_3$  contents.

게 형성되거나 미세결정으로 나타나기도 하였다.

이상의 산화철의 함량변화 실험 결과 유적의 생성이나 크기가 가장 양호한 것은 산화철을 10~12% 첨가하였을 경우로 나타나 기본유약에 산화철의 첨가량은 10%로 고정하였다.

3.2. 유약의 점성 변화

3.2.1. Viscosity 측정

유적의 생성은 유약의 점성에 많은 영향을 받으므로, 앞에서 선정한 기본유약의 조성을 Table 3과 같이 변화시켜 SciGlass 6.0에 의해 계산한 유약의 점성을 Table 4에 나타내었다. 이 경우 점성이 4.0 이상인 경우는 그래프로 유추법을 사용하여 나타냈다.

그 결과 기본유약인 Table 3의 2번 조성은 1260°C에서 점성이 5.3으로 유추되었다.

이 경우는 유약의 점성이 높아 유적은 발포되지 못하고 부풀어 오르는 상태로 남아있었다. 이것으로 유약의 점성은 5.3 이하가 되어야 함을 알 수 있었다.

따라서 유약의 조성을 변화하였을 경우의 점성 관계를 알아보기 위하여 Table 4에서와 같이 기본유약인 2번 조성을 10가지 조성으로 변화시켜 유약의 점성을 측정된 결과 유약내에 silica의 함량이 제일 높은 4번 조성의 유약

**Table 3.** Various Glaze Composition

Raw	1)	2)	3)	4)	5)	6)	7)	8)	9)	10)	11)
K <sub>2</sub> O	0.3007	0.4305	0.3809	0.3811	0.3314	0.3272	0.3344	0.3270	0.3399	0.3346	0.3424
Na <sub>2</sub> O	0.1521	0.1096	0.1027	0.1031	0.0951	0.0988	0.0959	0.0988	0.0923	0.0957	0.0927
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.4568	0.5361	0.5221	0.5225	0.5054	0.5437	0.5098	0.5442	0.4708	0.5100	0.4739
SiO <sub>2</sub>	4.6680	5.2455	5.1033	6.5022	4.9493	4.8624	5.0277	4.9091	5.0775	4.1369	4.1167
MgO	0.2176	0.3619	0.3543	0.4023	0.3991	0.3856	0.3940	0.3855	0.4070	0.3942	0.4033
CaO	0.3303	0.0980	0.1621	0.1135	0.1744	0.1884	0.1757	0.1887	0.1608	0.1754	0.1616
SUM	6.1249	6.7816	6.6254	8.0247	6.4547	6.4061	6.5375	6.4533	6.5483	5.6468	5.5906

**Table 4.** The Viscosity of Glaze Calculated by SciGlass 6.0

wt%	1)	2)	3)	4)	5)	6)	7)	8)	9)	10)	11)
K <sub>2</sub> O	4.9	6.3	5.7	4.7	5.1	5.1	5.1	5.1	5.2	5.9	6.1
Na <sub>2</sub> O	2.5	1.6	1.6	1.3	1.5	1.5	1.5	1.5	1.4	1.7	1.7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.5	7.9	7.9	6.5	7.8	8.5	7.8	8.4	7.2	9.0	8.5
SiO <sub>2</sub>	76.2	77.3	77.0	81.0	76.7	75.9	76.9	76.1	77.5	73.3	73.6
MgO	3.5	5.3	5.3	5.0	6.2	6.0	6.0	6.0	6.2	7.0	7.2
CaO	5.4	1.4	2.4	1.4	2.7	2.9	2.7	2.9	2.5	3.1	2.9
SUM	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
T1	1523	1499	1518	1523	1534	1528	1534	1530	1521	1525	1510
T2	1430	1414	1432	1440	1448	1446	1449	1447	1436	1439	1424
T3	1393	1360	1372	1390	1381	1381	1381	1382	1369	1370	1354
T4	1271	1313	1314	1357	1321	1339	1324	1337	1313	1291	1275
T4.1	1260	1309.4	1310	1354.5	1315	1336	1319	1333.6	1309.4	1283	1268
T4.2		1305.8	1307	1352	1308	1333	1314	1329	1305.8	1275	1260
T4.4		1298.6	1298	1347	1296	1326	1305	1321	1296	1260	
T4.5		1295	1295	1344.5	1290	1323	1300	1318	1293		
T5		1270	1275	1332	1260	1305	1280	1298	1272		
T5.2		1263.5	1268	1327		1297	1272	1290	1264		
T5.3		1260	1264	1324.5		1293	1268	1286	1260		
T5.4			1260	1322		1289	1264	1282			
T5.5				1319.5		1285	1260	1279			
T6				1306		1268		1263			
T6.1				1303		1264		1260			
T6.2				1300.8		1260					
T6.5				1293							
T7				1282							
T8				1260							

\*T1 : 10 poise (log viscosity=1), SciGlass 6.0 using

T2 : 100 poise (log viscosity=2)

T3 : 1,000 poise (log viscosity=3)

T4 : 10,000 poise (log viscosity=4)

이 Viscosity값이 제일 높았으며, CaO 함량이 제일 많은 1번 조성의 유약이 Viscosity값이 제일 낮았다.

즉, 제 1번, 5번, 10번, 11번 유약만이 기본유약보다 점성이 낮았으며 그 이외의 유약은 기본유약보다 점성이 높

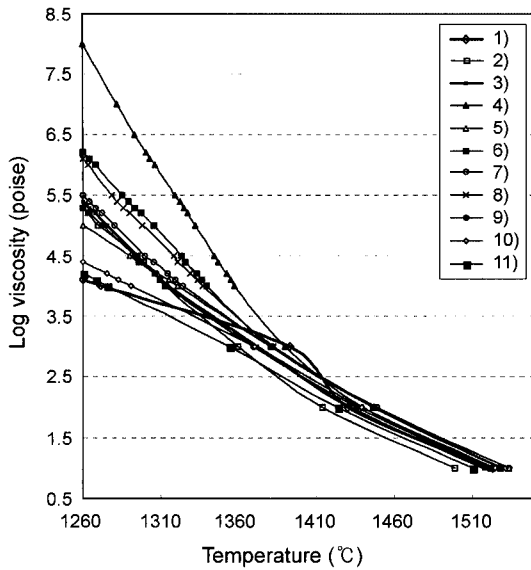


Fig. 4. The viscosity of glaze by analogical inference method.

게 나타났다.

즉, 2번 유약과 같이 카리장석의 일부를 소다장석과 석회석으로 치환하거나 10번 유약과 같이 유약 내에 SiO<sub>2</sub> 함량을 줄이거나 또는 11번 유약과 같이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량을 줄이므로써 유약의 점성을 낮출 수 있었다. 이들 유약 중 기본유약보다 점성이 매우 낮은 1번 유약은 전혀 유적의 발포 현상이 없었으며 2번 유약보다 다소 점성이 낮은 5번 유약의 경우는 유약은 발포하였으나 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 녹아 들어가지 못하여 hole만 생성되었다.

그러나 1번 유약의 점성보다는 높고, 2번 유약의 점성보다는 낮은 즉 점성이 4.2~4.4범위에 있는 유약의 경우는 유적 생성이 잘 되었다.

이상의 결과 1260°C의 경우 좋은 유적유약을 만들기 위해서는 유약의 점성이 4.2~4.4가 적합함을 알 수 있다.

따라서 이후의 유적천목 유약의 조성으로는 11번 유약을 택하였다.

### 3.3. 소성조건 변화

유적의 생성은 조성뿐만 아니라 소성조건 특히 냉각 조건에도 많은 영향을 받으므로 앞에서 선정된 11번 조성의 유약을 Fig. 5와 같이 소성해 보았다.

그 결과 냉각 시 1100°C와 1200°C에서 1시간 유지시킨 유약이 가장 유적 생성이 양호한 것으로 나타나 이 온도에 hole로 흘러 들어간 산화철이 많이 함유된 점성이 낮은 유약내의 산화철이 결정화가 일어나는 것으로 판단된다. 보다 정확한 소성 조건을 확인하기 위하여 이 온도를 세분화하여 소성 조건을 변화시켜 보았다.

즉 냉각 시 1120, 1150, 1170°C에서 1시간 동안 유지하여 소성한 결과 1150°C에서 1시간 유지한 경우가 유적

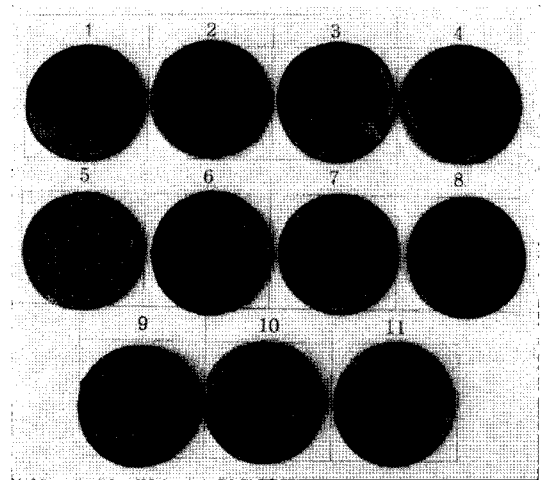


Fig. 5. Various glaze sintered in 1260°C.

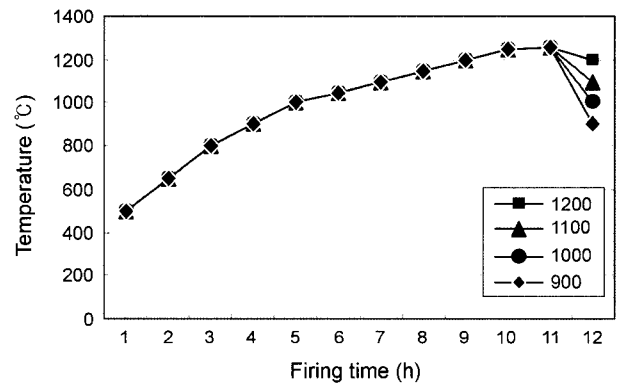


Fig. 6. Firing schedule changes of tenmoku glaze.

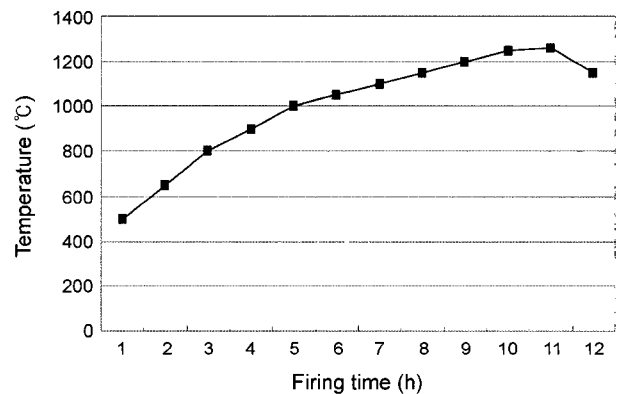


Fig. 7. The optimum firing schedule of tenmoku glaze.

의 생성이나 크기, 분포 등이 가장 양호하여 이 조건을 소성조건으로 결정하였다.

### 3.4. 소성 중 온도별 유적 생성관찰

앞에서 결정한 소성조건으로 유적천목 유약을 소성할 경우 소성과정 중에 일어나는 유약의 변화를 알아보기 위

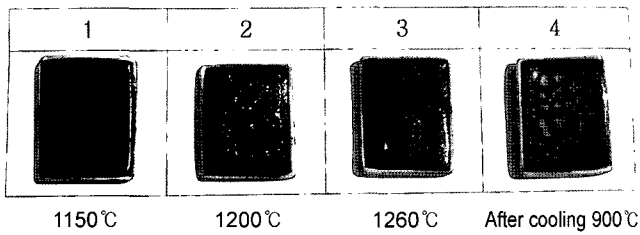


Fig. 8. Creation of oil spot in each temperature.

하여 1150, 1200, 1250, 1260°C 최고온도에서 1시간 유지 후 냉각 시 1150°C에서 다시 1시간 유지 후 유약시편을 꺼내서 관찰하였다.

그 결과 Fig. 8에서와 같이 1150°C 부근에서 유약이 용융하기 시작하였으며 1150~1200°C 사이에서 유약 속의 가스 내지 산소가 방출되면서 분화구를 형성하고 1200~1250°C에서는 만들어진 분화구에 산화철 결정이 녹아 들어가는 것을 확인할 수 있었다.

따라서 본 소성의 유약인 경우 1250°C 이상의 소성온도가 요구되어 본 연구에서는 1260°C를 최고온도로 결정하였다.

3.5. 유약의 두께 변화실험

유적의 생성은 시유두께에도 영향을 받으므로 시유 시 유약의 두께를 변화시켜 본 결과 Fig. 9에서와 같이 1~

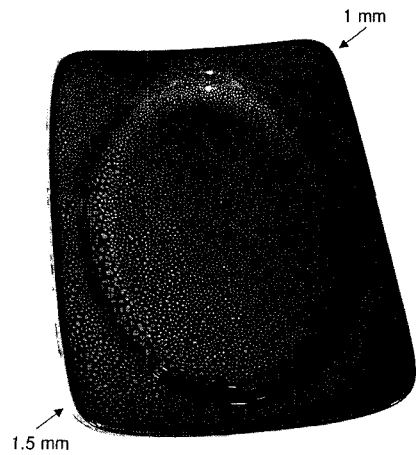


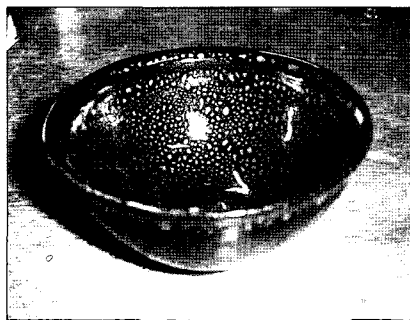
Fig. 9. Creation relation of oil spot by glaze thickness ceramic of created tenmoku.

1.5 mm로 시유한 경우가 가장 양호하였다.

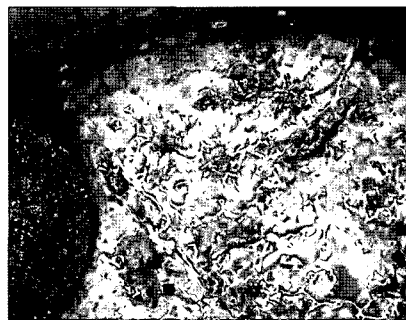
3.6. 현미경 관찰

유적의 조직을 관찰하기 위하여 광학현미경으로 유적을 관찰한 결과 Fig 10에서와 같이 유적내부에는 산화철에 의한 결정을 관찰할 수 있었으며 이 유적은 산화철의 함량이 많은 유약으로 이루어진 것을 알 수 있었다.

또한 유적이 유약의 표면, 내부 또는 전체에 걸쳐서 생



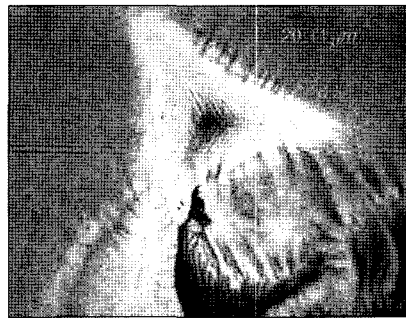
Ceramic of created tenmoku



(a) 50 times extension



(b) 200 times extension



(c) 1000 times extension

Fig. 10. Optical microscopic analysis of oil spot.

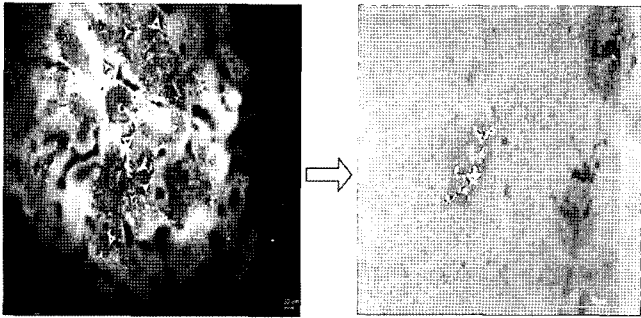


Fig. 11. Glaze surface before and after polishing.

성 되는지를 알아보기 위하여 유약의 파단면을 현미경으로 관찰하였다.

그 결과 Fig. 11에서와 같이 유적은 유약의 표면에 생성됨을 알 수가 있었다.

#### 4. 결 론

천목유약에서 유적의 생성은 첨가되는 산화철의 양, 유약의 점도 및 소성조건에 의하여 영향을 받음을 밝혔으며 1260°C에서 사용할 수 있는 유적천목 유약의 최적 조건은 다음과 같다.

1. 유약의 점도는 4.2~4.4 범위가 유적생성에 가장 적합함을 알 수 있다.
2. 산화철의 함량은 8~12% 정도에서 유적은 생성되나 그중 가장 양호한 유적의 생성은 10%를 투입하였을 때가 색상이나 유적의 선명도가 가장 양호하였다.

3. 소성조건은 산화소성으로 최고온도 1260°C에서 약 1시간 유지 후 냉각 시 1150°C에서 다시 1시간 유지한 조건이 본 유약조합에서는 유적생성에 가장 적합한 소성조건임을 알 수가 있다.

4. 유약의 시유두께는 1~1.5 mm의 두께가 본 유약의 조성과 소성조건에 가장 적합한 두께임을 알 수 있다.

#### Acknowledgment

본 논문은 2006년 14차 산학연 컨소시엄센터와 명지대학교 도자기연구센터의 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. S. W. Yoon, "A Study on Chunmok Glaze," pp. 4, Kyung-sung Univ., Korea (2002).
2. S. W. Yoon, "A Study on Chunmok Glaze," pp. 1, Kyung-sung Univ., Korea (2002).
3. S. W. Yoon, "A Study on Chunmok Glaze," pp. 16, Kyung-sung Univ., Korea (2002).
4. "The Basis of Glaze Mixture," pp. 161, Dealim Trading Co. (1994).
5. "The Basis of Glaze Mixture," pp. 162, Dealim Trading Co. (1994).
6. J. G. Lee, J. O. Kim, Y. H. Bae, J. S. Lee, B. H. Lee, and D. W. Shin, "Ceramics Raw Materials," pp. 159, Ban do Publishing Co. (1996).