

각종 황동 Scrap를 사용한 ceramic 안료 개발

김준호* · 전옥현* · 서만철** · 이병하*

*명지대학교 신소재공학과 · **한국산업기술대학교 생명화학공학과

Development of Ceramic Pigment using Brass Scrap

Jun-Ho Kim* · Ok-Hyun Jeon* · Man-Chul Suh** · Byung-Ha Lee*

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

**Department of Chemical Engineering & Biotechnology, Korea Polytechnic university, Si-heung 429-792, Korea

Abstract

Ceramic pigments were developed by using 4 kinds of Brass scraps. Each Brass scraps were mixed with same weight-ratio of Husk ash, and fine-ground by Rotate ring mill(RRG-120, Armstech industrial. co. Ltd, Korea) after firing at 900°C, 1000°C and 1100°C. As a result, analysis of particle size of synthetic pigments by particle size analyser, they are 3 μ m as average. The resulting pigments were characterized by using XRD, FT-IR, SEM. Structure of the crystals are Zn₂SiO₄, and ZnO, Cu₂O, CuO, and cristobalite are existed and particles' shape are plate or needle. As a result of analysis of chemical composition by XRF, synthetic pigments have high SiO₂ and CuO content and have SnO₂, ZnO and NiO, too.

1wt%, 3wt% and 5wt% pigments were added in each lime glaze, lime-barium glaze and lime-magnesia glaze, and fired at oxidation and reducing atmosphere to figure hue in glazes out. As a result of analysis of color, chroma and brightness by UV, colors of glazes fired at oxidation atmosphere turned into green from sky blue, and colors of glazes fired at reducing atmosphere turned into pink and red.

Keywords : Brass, Pigment, Glaze CuO, ZnO.

1. 서론

전통 도자기 제조시 아름다운 색상을 나타내기 위해서는 산화철, 산화동, 산화코발트 등을 많이 사용한다. 산화철은 주로 흑색을 나타내는데 사용하며, 산화동은 붉은색, 산화코발트는 푸른색을 내는데 사용한다.

이들 중 붉은 색상을 나타내기 위하여 산화동을 사용할 경우 소성 중 동의 휘발로 인하여 원하는 색상의 유약을 만들기가 어렵다.1) 이로 인하여 산화철을 사용한 적철유약2)~4) 또는 산화크롬을 사용한 핑크색 유약이5), 6) 일부 사용되지만 산화동을 사용하여 만든 진사유약 만큼 붉은 색상의 유약이 만들어지지 않는다는

이때에 사용하는 산화동은 CuO, Cu₂O, 탄산동 등이

있으나 이들은 가격이 비싸고 분산성이 좋지 않다는 단점이 있다.7) 이와 같은 문제점을 보완하고자 본 연구에서는 황동 Scrap을 산화동의 원료로 사용하여 보고자 하였다.

황동은 구리와 아연의 합금으로 보통은 구리 70%, 아연 30%로 이루어진 것이 주로 사용되나 이보다 가격이 저렴하며 강도가 높은 구리 60%, 아연 40%로 이루어진 6:4 황동이 있다. 그 외 황동 내에 Pb가 일부 함유된 Pb-황동과 Al이 소량 함유된 Al-황동이 있다.

본 연구에서는 이들 4종류의 황동 Scrap을 사용하여 분산성이 좋으며 산화분위기에서는 초록색, 환원분위에서는 붉은 색상을 나타내는 안료를 개발하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 안료합성

본 연구에 사용한 황동 Scrap은 BC-황동, 6:4-황동,

Al-황동, Pb-황동을 사용하였다. 이 황동 Scrap 각각을 1cm 이하의 크기로 자른 후 왕겨재와 동일한 중량비로 혼합하여 Al₂O₃ 도가니에 넣어 소성하였다. <표 1>에 왕겨재의 성분분석 값을 나타내었다.

<표 1> Chemical Composition of Raw Materials

Raw Materials	Oxid	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
Rice Husk Ash		81.9	2.25	0.43	0.56	3.81	0.05	1.86
Orthoclase (Pu Yeo)		77.87	12.55	0.02	0.02	0.42	5.20	3.71
Limeston (Chung Ju)		2.23	0.72	0.15	0.79	53.30	0.01	0.12
White Kaolin (Ha Dong)		49.30	33.20	0.57	0.19	6.78	2.26	0.31
Quartz (Pu Yeo)		99.36	0.06	0.03	0.01	0.02	0.03	0.01

(wt%)

이 경우 소성은 전기로를 사용하여 900°C, 1000°C 및 1100°C로 소성하였다.

소성한 혼합물을 1차 마노 막자바리로 분쇄한 후 Rotating Ring Mill을 사용하여 미분쇄하였다. 이와 같이 합성한 안료의 입도는 Shimazu사 입도분석기(모델 : Sald-7101)를 사용하여 분석하였고, 성분은 XRF를 사용하여 분석하였다. 생성된 결정상은 XRD와 FT-IR을

사용하여 분석하였고 입자의 형태는 SEM으로 관찰하였다.

2.2 안료의 색상

합성된 안료의 색상을 알아보기 위하여 식(1)의 석회 투명유약, 식(2)의 석회바륨 투명유약 및 식(3)의 석회 아연 투명유약을 기본유약으로 사용하였다.

- 0.3227 KNaO 0.4678 Al₂O₃ 4.1743 SiO₂ ----- 식(1)
- 0.0154 MgO
- 0.6619 CaO

- 0.1506 KNaO 0.3888 Al₂O₃ 3.6529 SiO₂ ----- 식(2)
- 0.0119 MgO
- 0.4660 CaO
- 0.3715 BaO

- 0.1469 KNaO 0.2215 Al₂O₃ 1.6557 SiO₂ ----- 식(3)
- 0.0089 MgO
- 0.3902 CaO
- 0.4540 ZnO

이들 기본유약은 부여 장석, 청주 석회석, 하동 White Kaolin, 부여 규석을 사용하여 제조하였으며, 이들 원료의 성분분석 값은 <표 1>에 나타내었다.

합성된 안료의 유약 내에서의 색상을 알아보기 위하여 식(1), (2), (3)의 각각의 유약에 합성된 안료를

1wt%, 3wt%, 5wt% 씩 첨가하여 유약을 제조하였다.

이들 유약을 850°C로 초벌구이 한 백자시험편에 시유하였다. 유약이 시유된 시험편을 산화분위기로 소성하고자 전기로에 넣고 1260°C에서 1시간동안 소성하였다.

또한 환원분위기에서의 색상을 알아보기 위하여 가스

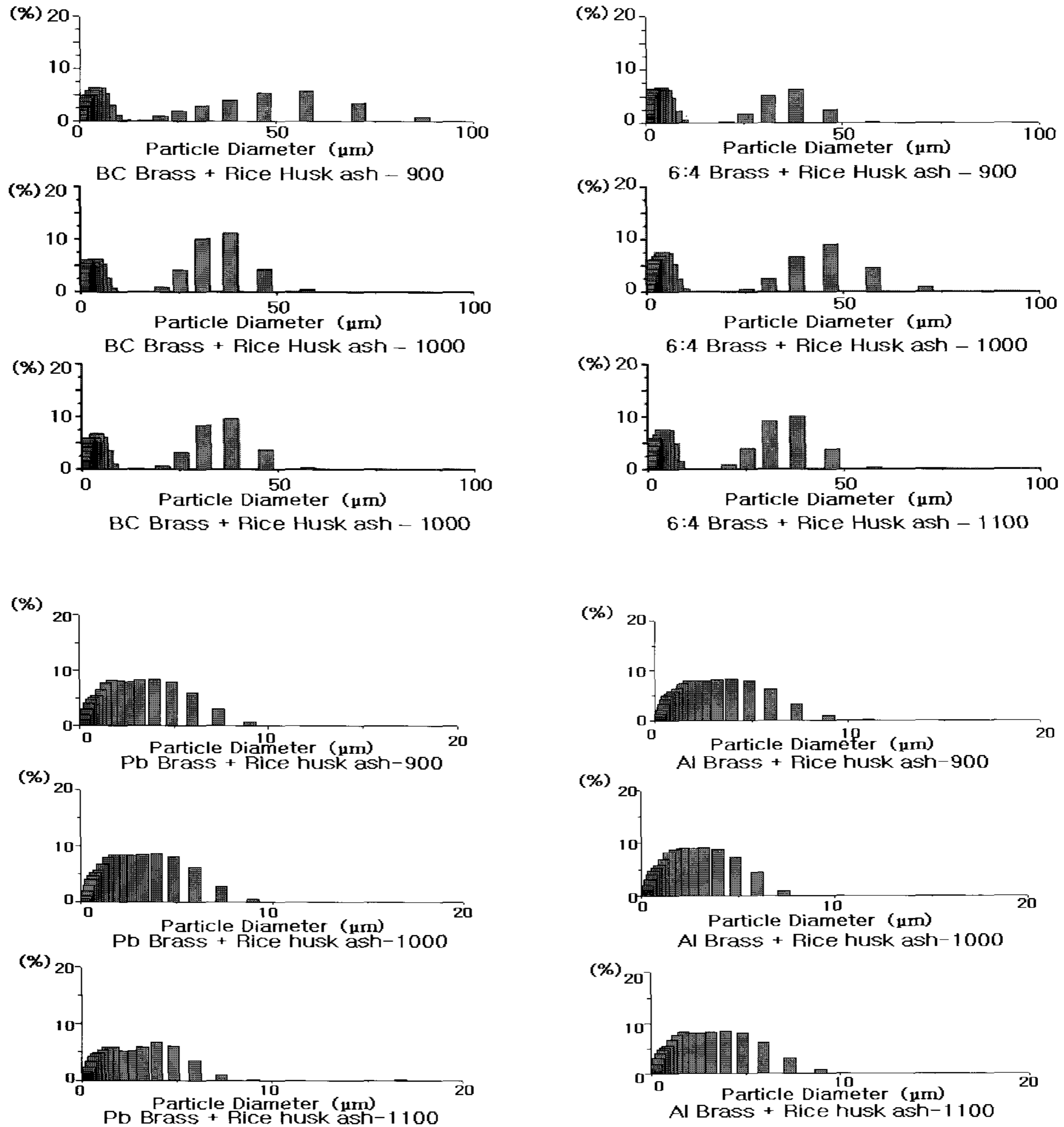
가마를 사용하였으며 소성 조건은 환원분위기로 1240°C에서 1시간동안 소성하였다.

소성된 시험편의 색상, 채도, 명도 값을 알아보기 위하여 UV를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 합성 안료의 입도 및 성분분석

900°C, 1000°C 및 1100°C에서 합성한 각각의 안료를 미분쇄한 다음 입도분석기를 사용하여 분석한 안료의 입도는 <그림 1>과 같다.



<그림 1> Average of Particle Size and Particle Size distribution of Synthesized Pigments

그 결과 합성된 안료의 평균입도는 황동의 강도와 관련이 있었으며, 비교적 강도가 높은 BC-황동과 6:4 황동의 경우 평균 입도는 5μm ~ 10μm이었다. 그러나 강도가 낮은 Al-황동과 Pb-황동의 경우 평균 입도는 2μm

~ 3μm로 비교적 fine하였다.

합성된 안료를 XRF를 사용하여 성분 분석한 결과 <표 2>와 같다.

<표 2> Chemical composition of Synthesized Pigments

[BC-Brass] (wt%)

Oxide FT	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	CuO	MnO	NiO	PbO	ZnO	SnO ₂	ZrO ₂	Y ₂ O ₃	P ₂ O ₅
900°C	59.50	2.42	0.76	0.95	3.09	0.40	11.41	0.13	-	1.38	18.36	-	1.34	0.07	0.60
1000°C	39.28	1.19	0.81	0.72	-	1.32	30.28	-	0.16	1.60	23.24	0.62	0.29	-	0.48
1100°C	39.98	1.73	0.84	0.63	-	-	29.19	-	0.19	2.07	24.47	-	0.45	-	0.45

[6:4-Brass] (wt%)

Oxide FT	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	CuO	MnO	NiO	PbO	ZnO	SnO ₂	ZrO ₂	Y ₂ O ₃	P ₂ O ₅
900°C	46.65	1.58	0.56	0.74	-	1.44	26.53	-	0.10	1.54	19.91	0.41	0.49	-	-
1000°C	46.75	2.79	0.33	0.89	-	0.96	26.96	-	-	1.54	17.34	-	2.27	0.16	-
1100°C	42.48	1.96	0.31	0.53	-	1.07	29.00	-	-	1.23	21.72	0.47	1.25	-	-

[Pb-Brass] (wt%)

Oxide FT	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	CuO	MnO	NiO	PbO	ZnO	SnO ₂	ZrO ₂	Y ₂ O ₃	P ₂ O ₅
900°C	50.15	1.12	0.42	1.09	-	1.40	38.89	-	0.25	-	-	4.74	1.23	-	0.70
1000°C	45.05	1.22	0.33	1.24	-	1.35	43.21	-	0.24	-	-	5.36	1.15	-	0.85
1100°C	46.11	1.52	0.95	1.10	-	-	39.12	-	0.34	2.21	4.21	2.33	1.33	-	0.77

[Al-Brass] (wt%)

Oxide FT	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	CuO	MnO	NiO	PbO	ZnO	SnO ₂	ZrO ₂	Y ₂ O ₃	P ₂ O ₅
900°C	42.25	1.25	0.34	0.94	-	1.31	46.69	-	0.20	-	0.25	5.02	1.05	-	0.70
1000°C	43.42	1.18	0.85	0.93	-	1.36	42.40	-	0.33	2.26	3.64	2.07	0.92	-	0.63
1100°C	43.04	1.22	1.20	1.09	-	1.38	40.67	-	0.34	2.07	4.20	2.39	1.86	-	0.65

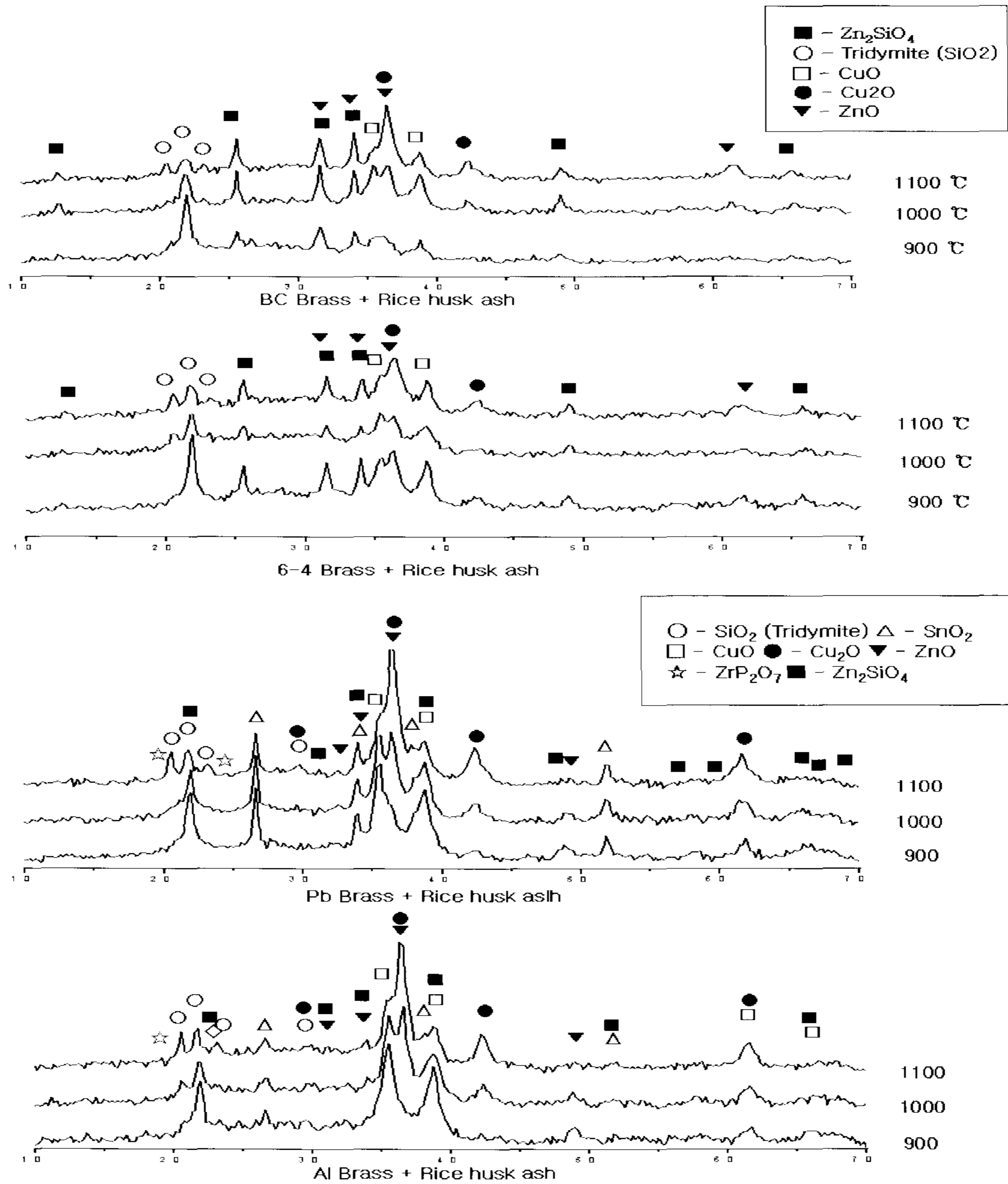
(FT : Firing Temperature)

그 결과 <표 2>의 SiO₂와 P₂O₅, K₂O 등은 왕겨재에 기인한 것이다. BC-황동과 6:4-황동의 경우 CuO와 ZnO가 주성분으로, Pb-황동과 Al-황동의 경우 CuO와 SnO₂가 주성분으로 나타났으며, 그 외 Al₂O₃, NiO, MnO 등이 공존하였다. 특히 이들 성분 내에는 미량이라도 유약의 색상에 영향을 미치는 Fe₂O₃, NiO, MnO 등이 존재하였다.

3.2 결정상과 입형

900°C, 1000°C 및 1100°C에서 합성한 안료의 결정상을 알아보기 위하여 XRD 분석을 하였다.

그 결과 <표 2>에서와 같이 BC-황동과 6:4-황동의 경우는 황동 내에 ZnO와 왕겨재 내에 SiO₂가 반응하여 Zn₂SiO₄ 결정이 생성되었으며, 그 외에는 황동과 왕겨재 내에 함유되어있는 금속 또는 비정질 물질이 산화 또는 결정화되어 ZnO, CuO, Cu₂O 및 Cristobalite로 나타났다.



<그림 2> XRD Analysis of Synthesized Pigments

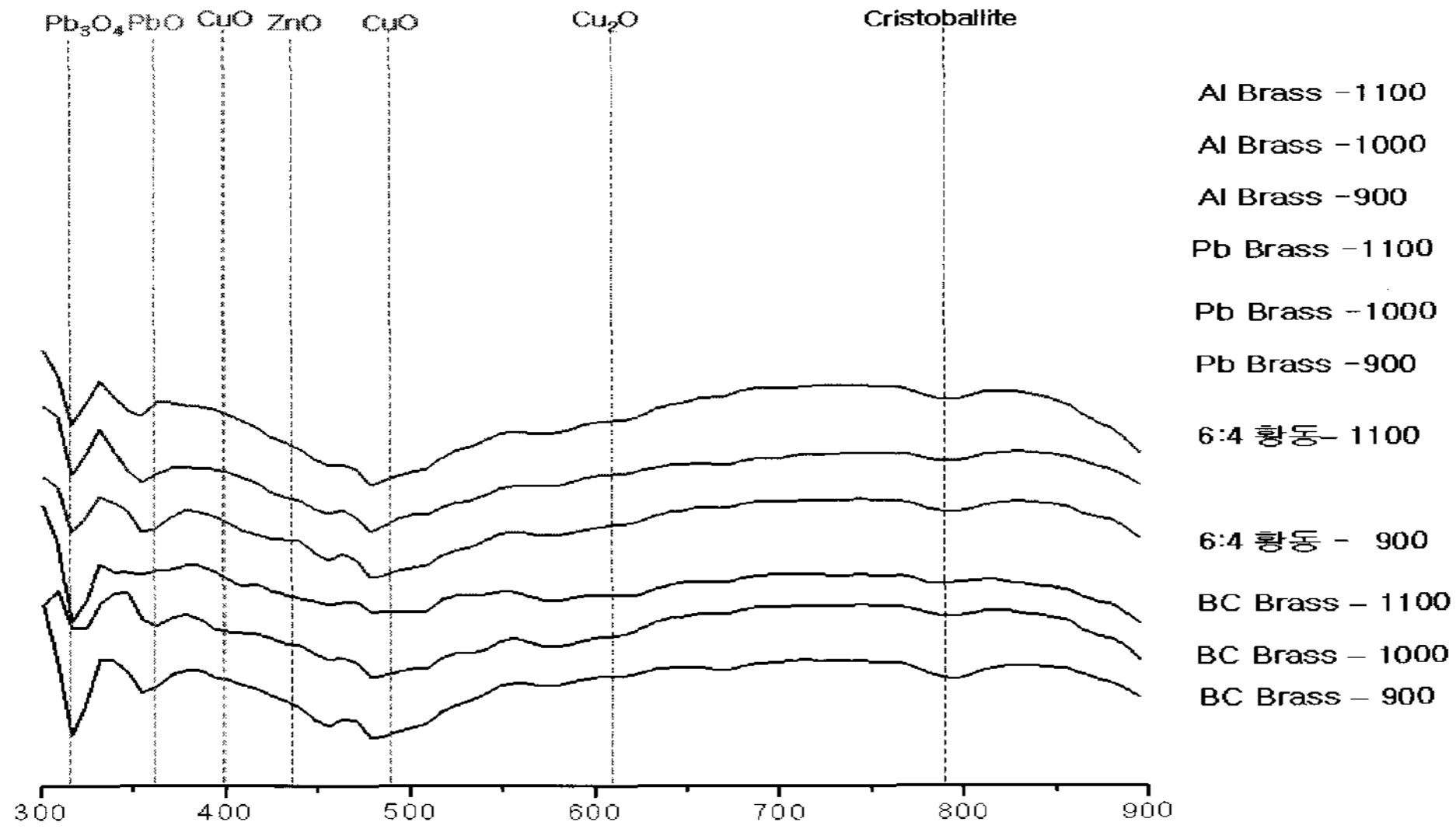
또한 합성안료 내에 고용여부와 새로운 비정질 물질이 함유되어 있는가를 알아보기 위하여 FT-IR 분석을 행하였다.

그 결과 <그림 3>에서와 같이 BC-황동의 경우 350cm⁻¹ 부근에서 나타나는 CuO 흡수 band가 고온으로 가면서 낮아지며, 430cm⁻¹와 630cm⁻¹ 대역에서 CuO의 고용에 기인한 broad한 band가 나타났다.

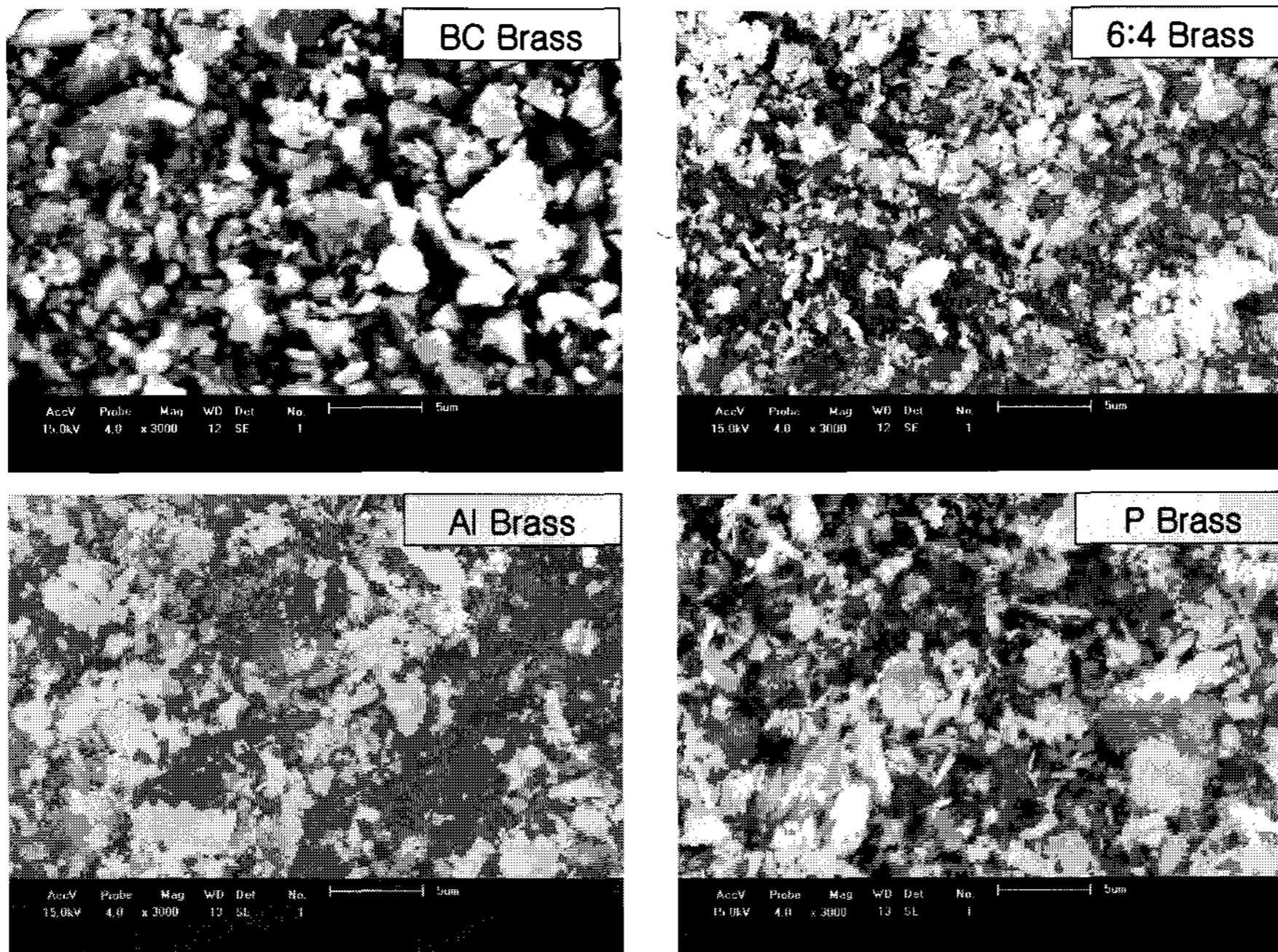
6:4-황동의 경우 BC-황동에 비해 ZnO의 흡수 band에 큰 변화가 없이 CuO와 ZnO 흡수 band가 명확하게

나타났다. Al-황동과 Pb-황동의 경우 430cm⁻¹와 630cm⁻¹ 대역에서 나타나는 흡수 band로 보아 Al-황동이 Pb-황동보다 안료 내 ZnO의 고용 반응이 더 크음을 알 수 있다. 특히 Pb-황동의 경우 377cm⁻¹에서 PbO에 의한 흡수 band가 나타났다.

합성된 안료의 입형과 입경을 알아보기 위하여 SEM 관찰을 하였으며 그 결과를 <그림 4>에 나타내었다. 그 결과 합성된 안료는 판상과 침상으로 구성되어 있었으며 입경은 대부분이 5µm 이하로 나타났다.



<그림 3> FT-IR Analysis of Synthesized Pigments



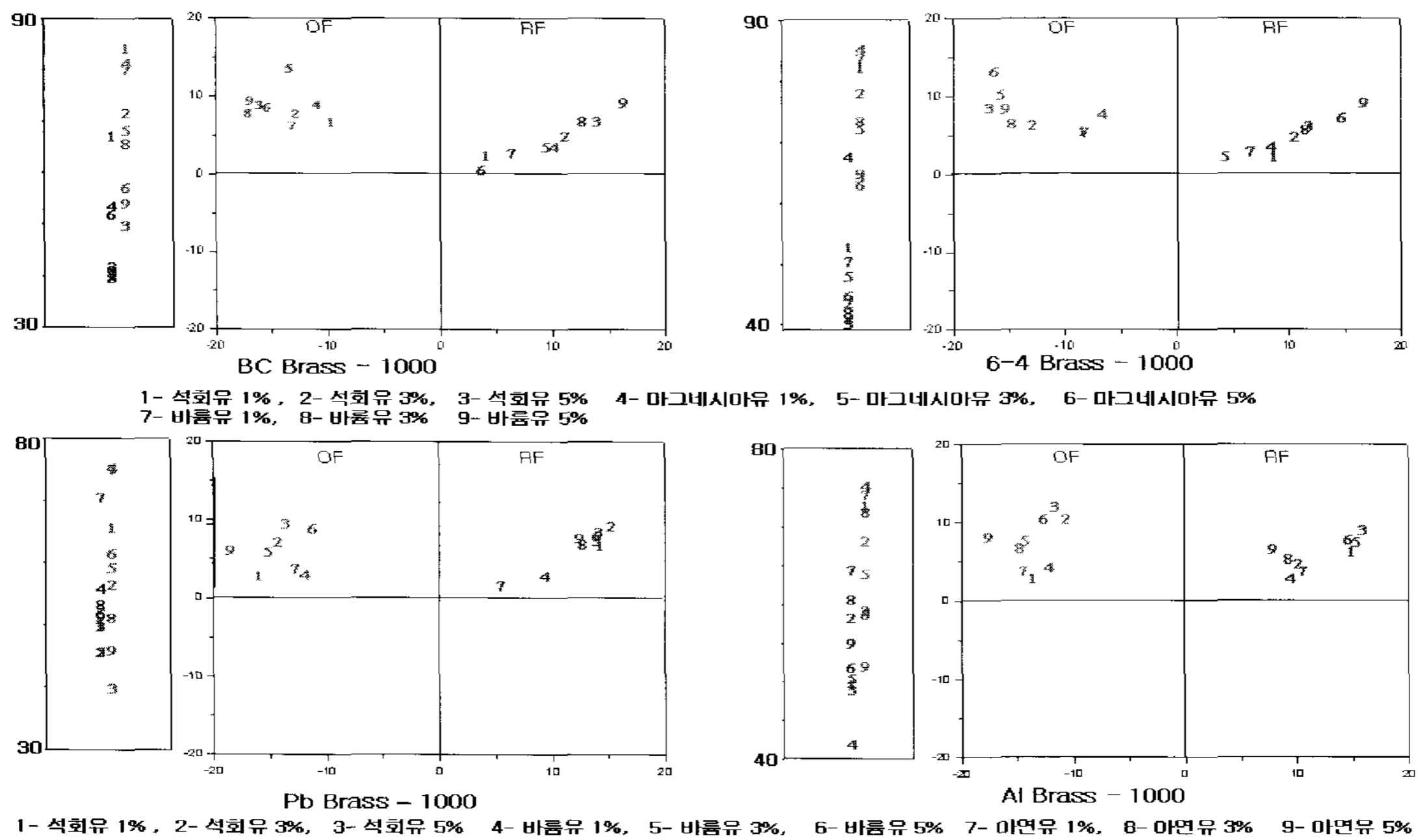
<그림 4> SEM Images of synthesized pigments at 1000°C

3.3 유약에서의 안료의 색상

1000°C에서 합성한 안료를 식(1) ~ (3)의 유약에 1wt%, 3wt% 및 5wt% 씩 넣어 색유약을 만든 후 850°C로 초벌구이 한 백자 시험편에 시유하여 산화분위기로 1280°C에서, 또는 환원분위기로 1240°C에서 1시간 동안 소성하였다. 이와 같이 만든 시험편의 색상, 채도,

명도 값을 알아보기 위하여 UV분석을 하였으며 그 결과를 <그림 5>에 나타내었다.

그 결과 <그림 5>에서와 같이, BC동으로 만든 안료를 사용하여 산화분위기에서 소성한 시험편의 경우 석회유약에서는 옅은 녹색을 나타내다가 안료의 양이 증가 될수록 노랑색을 띤 녹색으로 변화하였다. 마그네시아 유약의 경우 전반적으로 노랑색을 띤 녹색을 나타냈다.



<그림 5> UV analysis of glazes

바륨유약의 경우 안료를 3wt% 첨가할 때 까지는 녹색을 나타냈으나 5wt% 첨가하면 노랑색을 띤 녹색을 나타냈다. 환원분위기로 소성한 경우 석회유약에 안료를 1wt% 첨가한 유약은 분홍색을 띤 회색으로 나타났으나 안료 첨가량이 증가하면서 회색을 띤 빨강색으로 나타났다.

마그네시아 유약의 경우 전체적으로 회색을 띤 빨강색을 나타냈다. 바륨유약의 경우 안료를 1wt% 첨가한 유약은 어두운 붉은색을 띤 회색을 나타냈으나 첨가량이 증가하면서 회색빛을 띤 붉은색으로 나타났다.

6:4 황동의 경우 산화분위기에서 소성한 시험편은 초기에는 옅은 녹색을 나타내다가 첨가량이 증가할수록 짙은 녹색을 나타냈다. 바륨유약에서는 매우 옅은 녹색에서 노랑색을 띤 녹색으로 나타났다. 환원의 경우 석회유약에서는 안료를 1wt% 첨가시 회색빛을 띤 빨강색을 나타냈으며 3.5wt%로 증가 시 빨강색이 증가하였다. 마그네시아 유약의 경우 안료를 1wt% 첨가한 유약은 회색빛을 띤 분홍색으로 나타났으며 3.5wt% 첨가하면 회색빛을 띤 붉은색으로 나타났다. 바륨유약의 경우 전체적으로 붉은색으로 나타났다.

Al 황동으로 만든 안료를 사용하여 산화분위기에서 소성한 시험편의 경우 석회유약은 전체적으로 연한 녹색을 나타내고 있으며 안료의 첨가량이 증가할수록 명도가 낮아졌다. 바륨유약의 경우는 안료를 1wt% 첨가시 옅은 녹색을 나타내다가 3wt%와 5wt% 첨가한 경우는 노랑색을 띤 녹색으로 변화하였다. 아연유약의 경

우 안료를 3wt% 까지 첨가한 경우는 밝은 녹색을 나타내다가 5wt% 첨가 시 녹색이 점점 짙어졌다. 환원분위기로 소성한 시험편의 경우 모든 유약은 전체적으로 석회빛을 띤 빨강으로 나타났으며 석회바륨유약의 경우는 안료의 양이 증가할수록 명도는 높아졌다.

Pb황동으로 만든 안료를 사용하여 산화분위기에서 소성한 시험편의 경우 석회유약에서는 안료의 첨가량이 증가할수록 노랑색을 띤 녹색을 나타냈다. 바륨유약에서는 안료가 1wt% 첨가되었을 때 옅은 녹색을 나타냈으며, 첨가량이 증가할수록 옅은 노랑색이 증가하였다. 아연유약에서는 안료를 1wt% 첨가하였을 경우 밝은 녹색을 띤 푸른색을 나타냈으나 안료의 첨가량이 증가할수록 생상은 짙어졌다.

환원분위기로 소성하였을 경우 석회유약과 바륨유약에서는 전체적으로 회색빛을 띤 빨강색으로 나타났으나 아연유약에서는 안료를 1wt% 첨가한 경우 회색을 띤 핑크색으로, 안료의 첨가량이 증가할 록 붉은색이 증가하였다.

4. 결 론

1. BC-황동, 6:4-황동, Al-황동 및 Pb-황동 각각에 왕겨재를 같은 중량비로 혼합하여 안료를 합성하였을 경우 분산성이나 결정성으로 보아 최적의 소성온도는 1000°C이다.
2. 합성된 안료를 구성하고 있는 결정상은 BC-황동과

6:4-황동의 경우는 주 결정상이 Zn_2SiO_4 이고, Al-황동 및 Pb-황동의 경우는 주 결정상이 ZnO 이다.

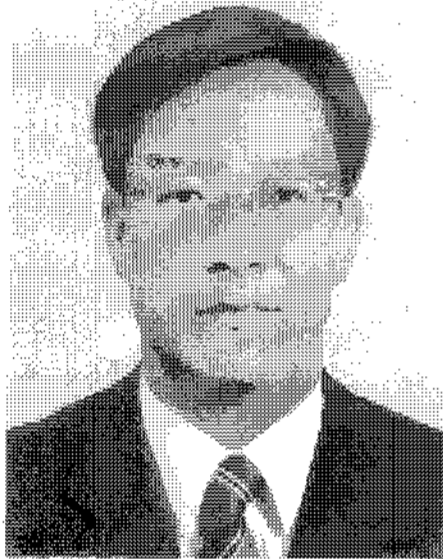
3. 합성된 안료를 유약에 사용하였을 경우 유약의 종류에 관계없이 산화분위기로 소성하면 녹색유약이, 환원분위기로 소성하면 붉은색 유약이 만들어졌다.

5. Reference

[1] 소목양일 “유약과 그 안료” 대광서림 p.486~487 (1997)
 [2] F.Bondidi, A.M.Ferrari, Syntheses of Fe_2O_3 / Silica red inorganic inclusion pigments for ceramic applications ; Material Research Bull. 33(5) 723~729 (1998)
 [3] Richard A.Eppler, "Kinetics of formation of an Iron-Zircon pink color." J.AmCeramsoc. 62(1-2), 47(1979)
 [4] R.A.Candeia, MAF souza "MgFe $2O_4$ pigment obtained at low ten-perature" Mat.Research.Bell. 41.183~190 (2006)
 [5] E.Lopez - Navarrete, A.Caballera "Oxidation state and localization of Chromium ions in Cr-doped cassiterite and Cr-doped malayaite" Acta Materialia 51, 2371~2381 (2003)
 [6] C.Monros, Hpinto, "Chromium Stabilisation in New Ceramic Matrices by coprecipitation Method." Z Anorg.Allg.chem. 631, 2131~5 (2005)
 [7] 소도양일 “도예의 채색 기법” 이공학사 81~96 (2006)

저 자 소 개

김 준 호



한양대학교에서 화공재료를 전공, 석사학위를 취득하였으며, 현재 경기도청에 재직 중이다.

주소: 경기도 군포시 산본동 개나리아파트 1136-906

서 만 철



영남대학교에서 학사, 석사 및 박사학위를 취득하였으며, 한국생산기술연구원을 거쳐 현재는 한국산업기술대학교 생명화학공학과 교수로 재직 중이다.

주소: 경기도 고양시 일산서구 주엽동 강선마을 507동 1201호

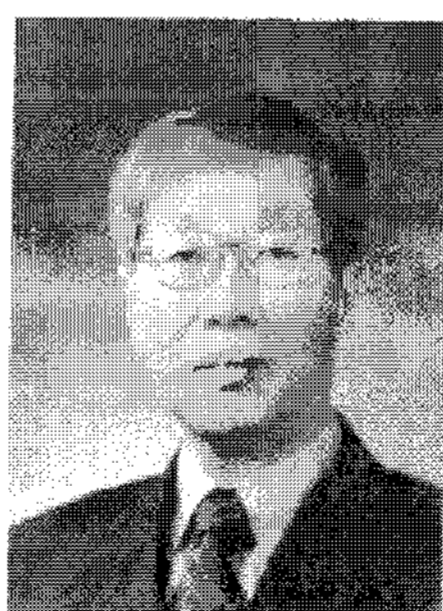
전 옥 현



명지대학교 신소재공학과에 재학 중이다.

주소: 경기도 화성시 기산동 대우푸르지오 A 103동 203호

이 병 하



한양대학교 학사, 석사 및 박사학위를 취득하였으며, 한국과학기술연구소 및 일본 동경공업대학교에서 연구원을 지냈고 현재 명지대학교 신소재공학과 교수로 재직 중이다.

주소: 서울시 서초구 반포동 32-5 한양A 5동 303호