

Systematic Study on Colorative Mechanism of Ancient Goryeo Celadon Glaze by Mössbauer Spectroscopy and Chromaticity Analysis

A Young Jeon, Hyunggoo No, Ungsoo Kim, Woo Seok Cho, Kyung Ja Kim, Jong-Young Kim[†],
Chin Mo Kim*, Chul Sung Kim*, and Gyung In Kang**

Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Icheon Branch, Gyeonggi 467-843, Korea

*Department of Physics, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea

**Danguk University, Gyeonggi 448-701, Korea

(Received October 5, 2011; Revised December 15, 2011; Accepted December 19, 2011)

뫼스바우어 분광법과 색도 분석에 의한 고대 고려청자의 발색메카니즘 연구

전아영 · 노형구 · 김응수 · 조우석 · 김경자 · 김종영[†] · 김진모* · 김철성* · 강경인**

한국세라믹기술원 이천분원 도자세라믹센터

*국민대학교 물리학과

**단국대학교 도예과

(2011년 10월 5일 접수 ; 2011년 12월 15일 수정 ; 2011년 12월 19일 채택)

ABSTRACT

In ancient Goryeo celadon, the effect of the chemical composition and ionic state of Fe on the color was evaluated by Mössbauer spectroscopy and Design of Experiment (DOE) analysis. The ancient celadon pieces excavated from the kiln sites in GangJin and Buan areas were analyzed by Mössbauer spectroscopy, chromaticity, and DOE analysis. The color of celadon was found to be mainly determined by that of glaze since variations of L*, a*, and b* values for the body were much smaller than those for the glaze. As Fe²⁺/Fe³⁺ in glaze increases, L* value increases, whereas a*/b* value decreases, which is well consistent with the result on the synthetic glaze. As the amount of titanium increases in the glaze, the a* and b* values decrease; on the other hand, the L* value increases, which is well consistent with the result on the synthetic glaze.

Key words : Porcelain, Mössbauer spectroscopy, Glaze, Goryeo celadon

1. 서 론

세계적으로 가치를 인정받고 있는 고려청자는 조형미와 상감의 기술성 뿐 만 아니라 은은한 고려 비색에 의해 더욱 예술성을 인정받고 있다. 특히, 전라도 지역의 강진과 부안은 우리나라 최대의 고려청자 관요지로서 청자의 기술적, 예술적 가치를 높여왔던 곳이다.^{1,2)} 현재 이 지역 청자의 비색을 재현하고 유지하는데 많은 노력을 기울이고 있으며, 청자의 가치를 과학적으로 규명하고자 많은 연구가 진행되고 있다.

청자의 비색은 태토와 유약 층이 고온의 환원 소성 과정 동안 물리화학적 반응에 의해 유리질과 결정상을 형성하게 됨으로 나타난다.^{3,4)} 유약은 장식, 석회석, 점토로 이루어지며, 용제 역할을 하는 장석에 의해 유리질이 형성되는

데 이 과정에서 미량의 Fe 이온이 발색제 역할을 하여 청자의 색도와 광택도에 영향을 준다.⁵⁻⁹⁾ 하지만 XPS와 같은 기술로는 시편에 함유된 소량의 Fe에 대한 전자상태 변화를 관찰하는 것은 어렵다. 뫼스바우어 분광법은 3% 이하의 미량의 Fe가 함유된 청자 유약의 이온 상태를 측정하는데 매우 유용한 것으로 알려져 있다.^{10,11)}

본 연구에서는 전라도 지역의 강진과 부안에서 발굴한 고려 청자 도편의 색도를 측정하고, 유약과 소지 부분이 색도에 어떤 영향을 미치는지 분석하였다. 또한 청자 도편의 Fe 전자상태와 색도의 상관관계를 뫼스바우어 분광법을 이용하여 분석하였고, 분석한 내용을 토대로 합성유약의 실험 결과와 비교하였다.

2. 실험방법

합성 유약은 청자 유약의 색역을 구현하기 위해 기본 유약에 발색산화물인 Fe₂O₃, TiO₂, MnO, P₂O₅을 첨가하여

[†]Corresponding author : Jong-Young Kim
E-mail : jykim@kicet.re.kr
Tel : +82-31-645-1423 Fax : +82-31-645-1438

Table 1. Chemical Composition of Basic Glaze

Component	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅
wt%	67.42	14.28	0.23	2.5	0.41	14.97	0.11	0.03	0.05

Table 2. Composition of Coloring Oxide Added to Basic Glaze

Sample No.	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅
2	1.40	1.00	0.80	0.30
13	2.20	0.10	0.20	0.30
18	2.20	0.10	0.20	1.60
25	2.20	1.00	0.80	0.30
29	2.20	1.00	0.80	0.30
34	1.40	0.10	0.20	0.30

Table 3. Condition of Reductive Sintering

Gas	Air (l/min)	LPG (l/min)	O ₂ (%)
Flow rate	5.0	0.7	18.42

6가지 유약 조성을 준비하였다. Table 1과 2는 기본 유약 조성 및 발색산화물의 조성을 나타내었다. 소지가 색도에 미치는 영향을 최소화하기 위하여 백자 소지를 이용하였다. 기본 유약에 조성된 유약은 분산제를 첨가하여 24시간 동안 포트밀로 혼합하였다. 900°C에서 초벌한 백자 도편(50 mm × 50 mm)에 6가지 유약을 시유하여 1260°C로 환원 소성하였다. 전기로 내부 온도가 900°C에 이르렀을 때 Air와 LPG 혼합 가스를 유입시켜 환원분위기를 조성하였다. 가스의 유입량은 Table 3에 제시하였다.

청자유물의 도편은 고려청자의 최대 생산지역이었던 전라도 강진과 부안 지역에서 9개를 수집하였다. 도편에서 분리한 유약 시편과 유약층을 제거한 도편을 연마하여 소지

시편을 준비한 후, 유약과 소지 각층의 색도 및 피스바우어 스펙트럼을 측정하였다. 색도 측정은 Minolta CM-700D Spectrophotometer를 이용하여 L*, a*, b* 값을 얻었으며 beam size는 ϕ 3-8 mm로 조절하였고 표준 타일을 background로 하였다. 얻어진 색도 데이터를 이용한 Design of Experiment (DOE) 분석은 MINITAB 소프트웨어로 수행하였다. 피스바우어 스펙트럼은 전기역학적 등가속도형 피스바우어 분광기로 상온에서 측정하였으며, 선원은 Dupont 회사 제품의 Rh 금속에 확산시킨 ⁵⁷Co 단일선원을 사용하였다. 시료의 양은 ⁵⁷Fe의 밀도가 0.214 mg/cm²가 되도록 하였고, 시료의 균일한 두께를 위해 직경이 1인치 두께가 0.005인치의 Be 판을 양면에 막아서 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 청자 도편의 색도 분석

최대의 고려 청자 관요지인 전라도 강진과 부안 지역에서 발굴한 도편 9개에 대하여 소지와 유약층의 색도를 분석하였다. 소지와 유약의 색도 값은 Table 4에 표시된 바와 같이 나타났으며, Fig. 1(a)와 Fig. 1(b)는 소지(파란색)/도편(검은색)과 유약(검은색)의 색 분포도를 나타낸 것이다. 소지의 a* 값은 0.2에서 0.7사이를 나타내고, b* 값은 0.0에서 5.0 사이로 큰 변화가 없었다. 반면 유약은 L*, a*, b* 값 모두 소지에 비해 넓게 분포되어 있는데, 이는 청자도편의 색(Fig. 1(a)의 검은 색)은 주로 유약에 의해 결정된다는 것을 말해준다.

Fig. 2-4는 청자의 발색 산화물에 따른 L*, a*, b* 값 보

Table 4. Chromaticity Analysis of Ancient Celadon

Sample Name	Area	Age	Body			Glaze		
			L*	a*	b*	L*	a*	b*
Sadang-Ri (9)	GangJin	AD 12C	68.21	0.21	2.11	65.34	-3.70	8.28
YongWoon-Ri	GangJin	AD 10C	62.62	0.71	4.71	79.95	-2.36	4.53
YuCheon-Ri (GyeoRe)	Buan	AD 12C~13C	62.48	0.38	4.97	52.22	-8.04	7.41
YuCheon-Ri (5)	Buan	AD 12C~13C	66.30	0.49	1.82	59.46	-2.89	6.82
Ssmheung-Ri (E)	GangJin	AD 10C~11C	58.99	0.29	4.31	79.63	-2.93	3.02
Sadang-Ri	GangJin	AD 12C	66.67	0.22	0.88	63.89	-7.38	4.49
Samheung-Ri (A)	GangJin	AD 10C~11C	59.75	0.20	1.63	45.34	-0.20	8.41
YongWoon-Ri (GyeoRe)	GangJin	AD 10C	63.13	0.22	3.35	70.89	-4.27	7.58
GyeEul-Ri	GangJin	-	67.74	0.46	1.65	71.98	-8.64	6.96

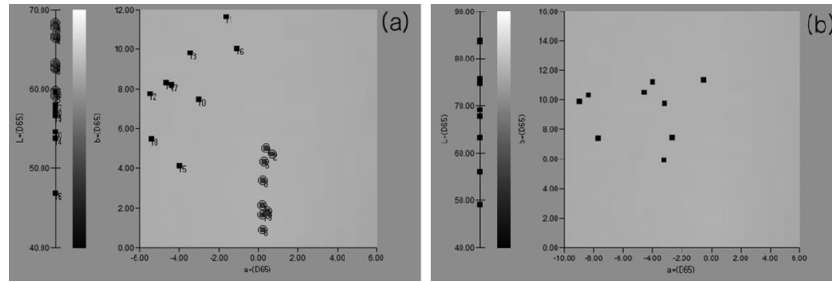


Fig. 1. Chromaticity analysis of ancient celadon. (a) ancient celadon piece before separation (black)/separated body (blue) and (b) separated glaze.

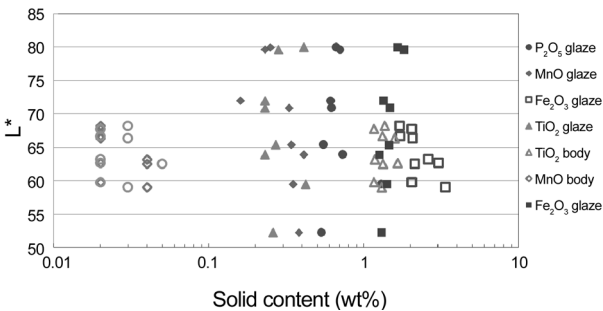


Fig. 2. Evolution of L* value according to the coloring oxide. Solid and open marks represent glaze and body, respectively.

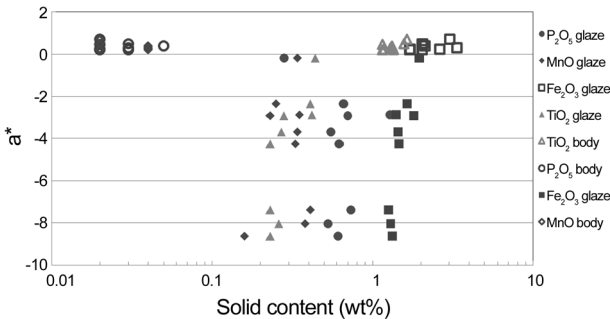


Fig. 3. Evolution of a* value according to the coloring oxide. Solid and open marks represent glaze and body, respectively.

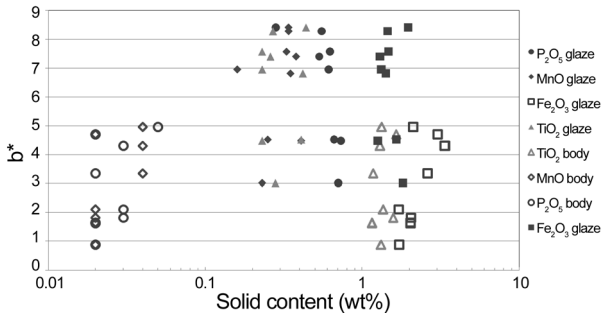


Fig. 4. Evolution of b* value according to the coloring oxide. Solid and open marks represent glaze and body, respectively.

여준다. 소지의 조성은 Fe₂O₃와 TiO₂가 1.0 wt% 이상, MnO와 P₂O₅는 0.1 wt% 이하로 나타났다. 유약의 조성은 Fe₂O₃, TiO₂, MnO, P₂O₅ 모두 0.1~3.0 wt%에 위치한 것으로 나타났다. 이 결과로, 소지의 L* 값의 범위는 N5.8에서 N6.8로 1.0 정도의 변화를 나타내지만, 유약의 L* 값은 N4.5에서 N7.9로 소지보다 넓은 변화를 나타냈다. a* 값의 경우 소지는 0.0에서 1.0사이의 값을 나타내지만 유약은 0.0에서 -10.0의 범위를 나타냈다. b* 값은 소지는 0.0에서 5.0의 범위를, 유약은 0.0에서 9.0 사이의 범위를 나타냈으며, L*, a*, b* 값 모두 소지보다 유약의 범위가 넓은 것으로 나타났다.

합성 유약의 발색산화물에 의한 DOE 분석 결과와 도편의 Fe₂O₃와 TiO₂에 따른 L*, a*, b* 값의 변화를 Table 5-7과 Fig. 5-7에 나타냈다. 합성 유약의 DOE 분석을 통해 L*

Table 5. DOE Results for the L* Values

Terms	Effect	Coeff.	T	P
Fe ₂ O ₃	-5.929	2.9647	7.33	0
TiO ₂	-10.111	5.0553	12.49	0
MnO	-0.096	0.0478	0.12	0.908
P ₂ O ₅	-0.852	0.4259	1.05	0.309

Table 6. DOE Results for the a* Values

Terms	Effect	Coeff.	T	P
Fe ₂ O ₃	0.998	-0.4998	-1.59	0.132
TiO ₂	7.881	-3.9406	-12.58	0
MnO	0.907	-0.4537	-1.45	0.168
P ₂ O ₅	0.124	-0.0619	-0.2	0.846

Table 7. DOE Results for the b* Values

Terms	Effect	Coeff.	T	P
Fe ₂ O ₃	2.1025	-1.0513	-4.43	0
TiO ₂	21.6238	-10.8119	-45.52	0
MnO	0.09	-0.045	-0.19	0.852
P ₂ O ₅	1.845	-0.9225	-3.88	0.001

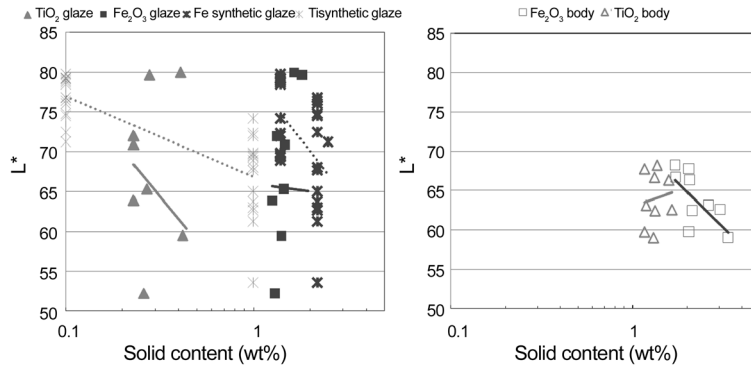


Fig. 5. Evolution of L* value according to the Fe₂O₃, TiO₂. Solid, open, and cross marks represent glaze, body from ancient celadon, and synthetic glaze, respectively.

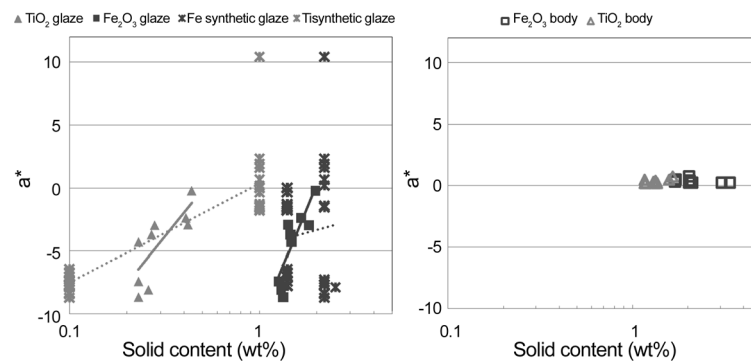


Fig. 6. Evolution of a* value according to the Fe₂O₃, TiO₂. Solid, open, and cross marks represent glaze, body from ancient celadon, and synthetic glaze, respectively.

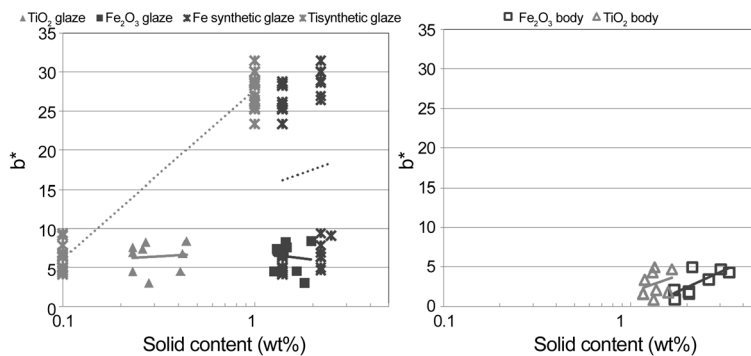


Fig. 7. Evolution of b* value according to the Fe₂O₃, TiO₂. Solid, open, and cross marks represent glaze, body from ancient celadon, and synthetic glaze, respectively.

값은 Fe₂O₃와 TiO₂, a* 값은 TiO₂, b* 값은 Fe₂O₃와 TiO₂, P₂O₅가 영향을 미치는 것으로 나타났다.¹¹⁾ 도편의 발색산화물에 대한 색도의 변화를 보면, 유약의 L* 값은 Fe₂O₃보다 TiO₂가 더 많은 영향을 미치고, 소지는 TiO₂보다 Fe₂O₃가 영향을 더 미치는 것으로 나타났다. a* 값은 유약에서 Fe₂O₃와 TiO₂가 영향을 미치는 반면 소지는 거의 변화가 없는 것으로 나타났다. b* 값은 유약에서 Fe₂O₃와 TiO₂에의 함량에 의한 변화가 5.0~10.0으로 L*과 a*에 비하여 상대적으로

감소하였으며 소지는 a* 값과 마찬가지로 Fe₂O₃와 TiO₂의 영향이 적은 것을 알 수 있다.

3.2. 피스바우어 분석

각 시편의 피스바우어 스펙트럼은 두 개의 Fe 이온 사이트로 분석되었으며 소지와 유약 각 부분의 분석된 결과는 Table 8에 제시하였다. 두 개의 사이트는 상자성의 거동을 보여주는 두 개의 공명흡수선 (line + doublet)으로 분석되

Table 8. Mössbauer analysis result for the Gryeo celadon

No.	Sample name	Area	G/B	Fe(3+)		Fe(2+)			Fe(2+)/ Fe(3+) (-)	
				1 line (Red line)		Doublet 1 (Green line)				
				δ	Area	ΔE_Q	δ	Area		
				(mm/s)	(%)	(mm/s)	(mm/s)	(%)		(-)
#1	YuCheon-Ri(GyeoRe)	Buan	Glaze	0.1336	33.97	1.8949	0.8959	66.03	1.944	
#2	YuCheon-Ri(GyeoRe)	Buan	Body	-0.1228	14.03	1.8905	0.9760	85.97	6.128	
#3	YongWoon-Ri(GyeoRe)	GangJin	Glaze	0.0843	27.87	1.8586	0.8812	72.13	2.588	
#4	YongWoon-Ri(GyeoRe)	GangJin	Body	-0.2177	12.55	1.8689	1.0231	87.45	6.968	
#5	YuCheon-Ri (5)	Buan	Glaze	-0.0315	36.72	1.7474	1.1020	63.28	1.7233	
#6	YuCheon-Ri (5)	Buan	Body	-0.1161	27.20	1.8562	1.0620	72.80	2.6765	
#8	YongWoon-Ri	GangJin	Body	-0.2652	14.18	2.2936	1.1490	85.82	6.052	
#9	Ssamheung-Ri (E)	GangJin	Glaze	0.0535	19.59	2.1763	1.0848	80.41	4.105	
#10	Ssamheung-Ri (E)	GangJin	Body	-0.2266	12.93	2.2937	1.1834	87.07	6.734	
#15	Sadang-Ri	GangJin	Glaze	-0.0085	12.88	1.9185	0.9433	87.12	6.764	
#16	Sadang-Ri	GangJin	Body	-0.1193	14.84	2.0371	1.0192	85.16	5.739	
#17	GyeEul-Ri	GangJin	Glaze	0.1469	24.43	2.0156	0.8735	75.57	3.093	
#18	GyeEul-Ri	GangJin	Body	-0.0448	26.28	1.8280	1.0483	73.72	2.805	

었으며 측정된 모든 시편에서 자기적인 거동은 관측되지 않았다. δ 는 Fe 이온가를 나타내는 isomer shift를 나타내며, Area는 Fe^{2+} 와 Fe^{3+} 이온의 상대적인 면적비를, ΔEQ 는 전기 사중극자 상호작용 (electric quadrupole splitting)의 크기를 나타낸다.

Table 8에서 소지의 Fe^{2+}/Fe^{3+} 의 값은 2.5에서 7사이의 분포를 나타내지만, 유약은 1.5에서 7사이의 분포를 보여 준다. 소지에 비해 유약에서 Fe^{2+}/Fe^{3+} 의 변화가 더 큰 것을 알 수 있다.

청자 발색 산화물에 따른 Fe^{2+}/Fe^{3+} 의 변화량은 Fig. 8에 나타내었다. TiO_2 , Fe_2O_3 , P_2O_5 의 양이 증가하면 Fe^{2+}/Fe^{3+} 가 감소하고, MnO 는 양이 증가하면 Fe^{2+}/Fe^{3+} 가 증가하는 것으

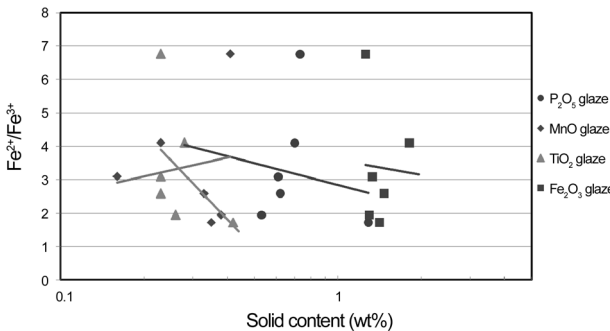


Fig. 8. Evolution of ionic state of Fe according to the coloring oxide.

로 나타났다. 특히, TiO_2 의 양이 증가하면 Fe^{2+}/Fe^{3+} 가 감소하는 것은 실리케이트 유리상에서 Ti^{4+} 가 증가할수록 Fe^{3+} 가 Fe^{2+} 에 대하여 보다 안정해지는 효과¹⁰⁾때문인 것으로 생각되며 이는 기존 합성유약에 대한 결과와도 잘 일치한다.¹¹⁾

Fe^{2+}/Fe^{3+} 의 양에 따른 L*, a*, b* 분석 결과 유약은 Fe^{2+}/Fe^{3+} 의 양이 증가할수록 L* 값이 증가하고, a*, b* 값은 감소하는 것으로 나타났다.(Fig. 9) 소지는 유약과 반대로 Fe^{2+}/Fe^{3+} 의 양이 증가할수록 L* 값이 감소하고, a*, b* 값은 증가하는 것으로 나타났으나 그 변화 폭은 매우 적었다. 유약의 결과는 합성 유약의 Fe^{2+}/Fe^{3+} 에 따른 L*, a*, b* 값과 일치하였다.¹¹⁾

4. 결 론

전라 지역의 강진과 부안에서 발굴한 청자 도편의 유약과 소지 각 부분의 색도를 측정하고, 이를 합성 유약의 색도와 비교하였다. 또한, 뫼스bauer 분광법을 이용하여 Fe의 전자상태에 따른 도편의 유약과 소지의 색도와의 관계를 분석하였다.

소지와 유약의 색도를 분석한 결과 유약의 L*, a*, b* 값의 변화량이 소지에 비해 넓게 나타났으며, 청자 색의 다양한 변화는 주로 유약의 변화에 의해 결정되는 것으로 나타났다. 합성유약의 청자 발색 산화물과의 관계를 DOE를 통해 분석한 결과 Fe_2O_3 는 L*, b* 값에 영향을 미치며, TiO_2

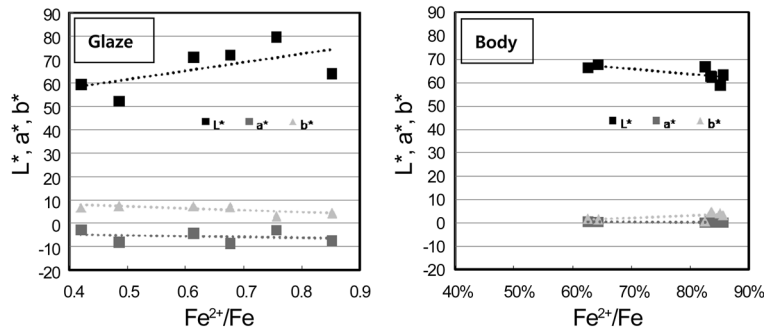


Fig. 9. Evolution of L*, a*, b* according to the ionic state of Fe.

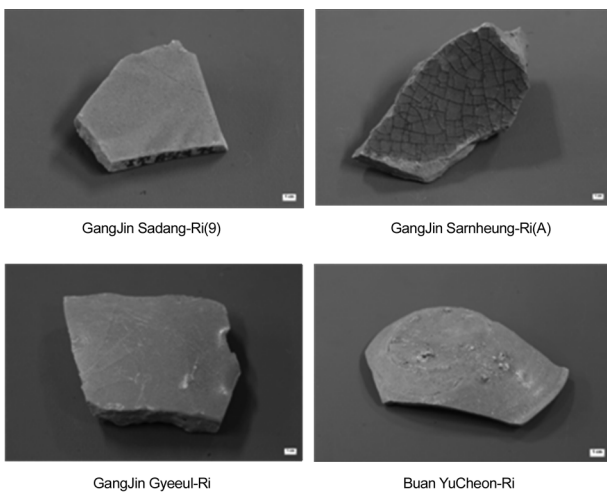


Fig. 10. Ancient celadon pieces from Gangjin and Buan areas.

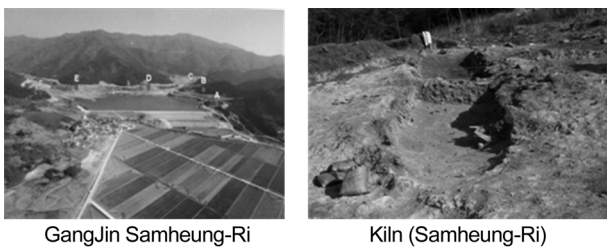


Fig. 11. Kiln site in area of Gangjin Samheung-Ri.

는 L*, a*, b* 값 모두에 영향을 미치는 것으로 나타났는데, 이는 청자 도편에서도 비슷하게 나타났다. 피스바우어 분석 결과, Fe³⁺에 대한 Fe²⁺의 비율은 소지가 유약보다 크게 나타났다. TiO₂의 값이 증가할수록 Fe²⁺/Fe³⁺의 양은 감소하고, 이에 따라 L* 값은 감소, a*, b* 값은 증가하는데 이는 합성 유약의 피스바우어 분석 결과와 일치하였다.

Acknowledgments

이 논문은 지식경제부의 지원으로 수행한 산업기술기반조성사업의 일환으로 수행되었습니다.

REFERENCES

1. Y. I. Yoon, "The Beauty of Ancient Korean Porcelains," pp. 202-43, Dolbegae press Paju, 2007.
2. Y. M. Jeong, "Goryeo Celadon," pp.21-97, Daewonsa, Soal, 1998.
3. B. Zhang, Z. Gao, W. Zhao, G. Li, H. Cheng, and Z. Zhang, "Mssbauer Spectroscopy and Neutron Activation Analysis of Ancient Chinese Glazes", *Appl. Clay Sci.*, **25** 161-65 (2004).
4. B. Zhang, Y.L. Liu, Z.Y. Gao, W.J. Zhao, G.X. Liand, and H.S. Cheng, "Mssbauer Spectroscopy, NAA and PIXE Study on Some Archeological Problems of Ancient Chinese Ru Celadon", *Hyperfine Interactions*, **163** 1-12 (2005).
5. Y. Yang, M. Feng, X. Ling, Z. Mao, C. Wang, X. Sun, and M. Guo, "Microstructural Analysis of the Color-generating Mechanism in Ru Ware, Modern Copies and its Differentiation with Jun Ware", *J. Archaeolog. Sci.*, **32** 301-10 (2005).
6. G. Zhengyao, C. Songhua, and C. Xiande, "Mssbauer Study of the Ru Porcelain of Chinese Song Dynasty and Yuan Dynasty," *Hyperfine Interactions*, **91** 663-68 (1994).
7. Z. Bin and G. Zhengyao, "NAA and Mssbauer Study on the Colorative Mechanism of Yaozhou Celadon in Ancient China," *Hyperfine Interactions*, **142** 593-99 (2002).
8. W. Kim, C. H. Rhee, H. J. Kim, S. J. Moon, and C. S. Kim, "Strong Crystalline Field at the Fe Site and Spin Rotation in Olivine LiNi_{0.99}⁵⁷Fe_{0.01}PO₄ Material by Mssbauer Spectroscopy," *Appl. Phys. Lett.*, **96** 242505-507 (2010).
9. I. K. Lee, I. B. Shim, and C. S. Kim, "Temperature Dependent Valence States and Magnetic Properties of Lithium Delithiated Li_{0.59}FePO₄," *J. Appl. Phys.*, **107** 09A522-19A (2010).
10. H. V. Alberto, J. M. Gil, N. Ayres DeCampos, and B. O. Mysen Redox, "Equilibria of iron in Ti-bearing Calcium Silicate Quenched Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **151** 39-50 (1992).
11. J. Y. Kim, H. G. No, A. Y. Jeon, U. S. Kim, J. H. Pee, W. S. Cho, K. J. Kim, C. M. Kim, and C. S. Kim, "Mssbauer Spectroscopic and Chromaticity Analysis on Colorative Mechanism of Celadon Glaze", *Ceram International*, **37** 3389-95 (2011).