



<연구논문>

한국표면공학회지
J. Kor. Inst. Surf. Eng.
Vol. 45, No. 1, 2012.

<http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2012.45.1.031>

BaTiO₃ 조성비 변화에 따른 청자소지물질의 특성

윤미영^{a*}, 김연중^a, 임헌자^b

^a단국대학교 자연과학대학 응용물리학과, ^b단국대학교 조형예술대학 도예과

The Characteristics of the *Chungja* Celadon the Amount of BaTiO₃

Miyoung Yun^{a*}, Yeon Jung Kim^a, Lim Hun Ja^b

^ADepartment of Applied Physics, Dankook University, Yongin, Korea

^bDepartment of Creamic Art, Dankook University, Yongin, Korea

(Received December 12, 2011 ; revised February 12, 2012 ; accepted February 28, 2012)

Abstract

In order to improve the mechanical roperties of the *Gangjin* celadon BaTiO₃ was added into the raw materials of celadon matrix. Through SEM and XRD analysis the structural changes were observed and the hardness values were measured. We could confirm that the mechanical strength considerably increased in the BaTiO₃ added celadon through the measurement of hardness values. The increase of mechanical strength values in the celadon may result from the compositional change in the microstructure such as grain boundary area through EDAX analysis. We might suggest a fundamental idea to improve the mechanical intensity of the celadon.

Keywords: Celadon, *Chungja*, *Batio3*, Rockwell hardness, Hardness

1. 서 론

도자의 역사 속에서 최초의 자기질인 청자의 제작은 부가가치가 높은 신소재의 도자생산을 통해 새로운 문화를 형성할 수 있게 되는 계기를 가져다 주었다. 세계에서 제일 먼저 자기기술을 개발한 중국의 자기제작기술은 세계 역사 속에서 경제와 문화의 흐름을 주도하였다. 이러한 중국의 자기 제작 기술을 가장 빨리 접하게 된 우리나라는 통일신라 말 고려 초기는 한반도에서 처음 만들어내는 자기질의 그릇을 생산해 내는 새로운 전환의 시대라 할 수 있다.

고려 초인 10세기 전반부터 정치, 문화 전반의 새로운 변화와 함께 도기, 청자, 백자, 흑유자기등 여러 종류의 도자기 제작이 이루어 졌다. 특히 왕실, 문무귀족, 승려 등 상류층의 고급문화로서 차의 음용은 차도구로서의 청자 그릇의 수요증가와 더불어 청자의 발달에 중요한 계기가 되었으며, 중국의 남

방지역 절강성의 월주요계의 청자의 유입과 기술이전을 통해 고려에서도 자기질의 도자기를 생산할 수 있는 기술을 보유하게 되었다¹⁾.

이와 같이 고려청자의 발전을 가져다 준 계기는 중국 월주요의 기술을 습득한 것이나 곧 중국 청자의 색과 조형의 기술을 뛰어 넘는 위상을 갖추게 되었다. 중국 송나라 사신 서공의 「선화봉사고려도경」에는 청자술병을 언급하면서 ‘도기의 푸른 빛을 고려인들은 翡色(비색)이라 하는데 근래에 들어 제작기술이 정교해지고 빛깔이 더욱 좋아졌다’ 기술하였고 송대의 문인 태평노인의 「수중금」 천하제일조 에는 중국의 정요 백자와 더불어 고려 비색이 당대 청자의 최고였음을 기록 하고 있어 고려 청자는 비색의 아름다움과 기술적인 완성도에 있어서 뛰어남을 보여 주고 있다. 고려청자의 발전과정에서 비색의 성취와 더불어 가장 고려적인 특색을 보이는 장식기법으로 상감기법을 이용한 상감청자가 특징적이며, 10세기-11세기의 초기청자와 11세기 후반부터 13세기전반의 고려중기 청자가 청자문화의 전성기를 이루었으며, 13세기말부터 14세기말

*Corresponding author. E-mail : ymy1998@gmail.com

고려 후기청자로 고려왕조의 쇠퇴와 함께 청자에서 분청자시대, 백자시대로 전환을 이루게 된다²⁾.

청자는 철분이 약간 함유된 태토로 제작되어지며, 철의 함유율이 2-3%가 섞인 유약을 입힌 후 1250°C 내외의 온도에서還元焰(환원염) 상태로 소성하는 것으로 유약 속의 철분이 청록색으로 바뀌어 푸른빛이 도는 자기를 靑磁라 한다.

청자의 종류로는 장식기법에 따라 다양한 종류의 청자가 있다. 純靑磁(순청자), 陰刻靑磁(음각청자), 陽刻靑磁(양각청자), 象形靑磁(상형청자), 鐵畫靑磁(철화), 象嵌靑磁(상감청자), 堆花靑磁(퇴화청자), 銅畫靑磁(동화청자) 등 다양한 종류가 보여지며 현대에도 도자제작기법에 활용되어지고 있다³⁾.

과거 고려시대의 청자를 생산 했던 요지의 대표적인 곳으로 전라남도의 강진은 왕실과 주요 관청에서 사용되어지는 관영 수공업체제로 고급수요층의 상품으로 생산되었으며, 12세기 중반이후 청자의 폭넓은 수요층의 수요가 증가하면서 지방요가 확산되면서 중부내륙에서도 청자를 생산하였다.

청자는 고려의 개국과 함께 그 시대 최고의 생활 문화와 함께 발전하여 왔으며 국가가 융성할 때 같이 발전하고 쇠락할 때 같이 퇴조하였다⁴⁾.

청자란 사전적 정의로는 철분이 약간 함유된 고온 태토에 2-3%의 철분이 섞인 유약을 발라 1250°C 내외의 온도에서 환원염 상태로 구운 도자기를 말한다. 빛나는 문화유산인 고려청자(Goryeo Celadons; Koryo Celadons)와 조선백자(Chosun white ware)는 한국의 여러 곳에서 만들어진 전통적이고 독창적인 한국의 경질자기를 말한다⁵⁾. 고려청자는 9세기에서 14세기까지 주로 전라남도 강진지역을 중심으로 하여 한국의 여러 곳에서 제작당시 세계최고의 온도인 약 1300°C의 환원분위기 속에서 만들어졌다. 일반적으로 청자의 발색은 석회와 장식 유약에 내포되어 있는 산화철과 산화 티타늄이 환원 소성에 의해 각각 Fe₂O₃가 FeO로, 그리고 TiO₂가 TiO로 환원되는 것에 따르며 이때 생성된 Fe²⁺, Ti²⁺ 이온이 유약의 구조 내에 분포해야만 나타나는 이온 발색이기 때문에 번조(燻造) 환경에 크게 의존한다. 청자의 제조 방법은 소지의 종류, 용도와 크기 등에 따라 차이가 있으며, 제작 변수(소지의 조성비, 온도, 유약 등)에 의해 복잡한 단계를 거치게 된다⁶⁾.

이 같은 공정에서 원료들의 처리와 건조 등의 단계에서는 대부분 물리적 변화가 발생하게 된다. 특히 높은 온도에서 실행하는 재벌구이에서는 화학적 변화로 인해 물성 자체가 변화할 수 있기 때문에 원료와 최종적으로 제작된 청자는 서로 다른 특성을 지니게 된다. 일반적으로 청자의 특성은 소지의

성분구성, 소성 온도와 시간, 그리고 소성 환경에 따라 결정된다. 본 연구에서는 청자의 강도 향상을 위해 전라남도 강진 목리소지에 다양한 BaTiO₃를 혼합하여 화학조성을 연구해 SEM 및 XRD를 통해 구조적 변화를 관찰하였고, 경도측정기를 사용하여 경도 효과를 측정하였다.

2. 실험방법

목리에서 채취한 소지를 통풍이 잘되는 장소에서 24시간 자연건조 시킨 후, 견고하게 굳게 되면 막자사발에 넣어 고운 가루 입자가 될 때까지 잘게 갈아 준다. 고운 입자 상태의 소지를 다시 채로 걸러 크고 거친 입자를 따로 분리 한 후, 걸러진 이물질들은 제거하고 큰 입자들은 다시한번 막자사발에 잘게 부수는 과정을 반복한다. 소지에 첨가할 산화물은 BaTiO₃(Barium titanate)을 선택하였다. 시료를 몰비량에 맞춰서 혼합을 하였다. 1 mol일 때의 Ba의 질량은 137.33 g/mol, Ti의 질량은 47.87 g/mol, O의 질량은 15.99 g/mol으로 BaTiO₃를 제조하였다. BaTiO₃은 백색 분말 또는 투명 크리스탈형태로 물과 용해하고 농축 황산에 용해된다. BaTiO₃는 ferroelectric 세라믹 소재, 광 굴절 효과와 압전 특성을 가지며 높은 온도에서 낮은 온도로 고체형태의 다섯 단계가 있다. 입방, 사각형, 사방정계, 6 각형과 자연의 결정 구조와 강유전성(ferroelectric) 효과를 보여준다. 이때 BaTiO₃의 입자가 크기 때문에 잘게 부수워서 바로 실험을 시행하여야 한다. 바로 실험하지 않을 경우 뭉치는 현상이 있기 때문이다. 목리소지는 20 g의 일정한 무게를 유지하였고, BaTiO₃의 양은 0g, 0.618 g, 1.50 g, 2.22 g, 3.52 g 이렇게 늘려가며 0, 3, 7, 10, 15 mole% 측정을 하였다. 이때 혼합에 필요한 증류수의 양은 20 ml로 일정하게 시행되었다.

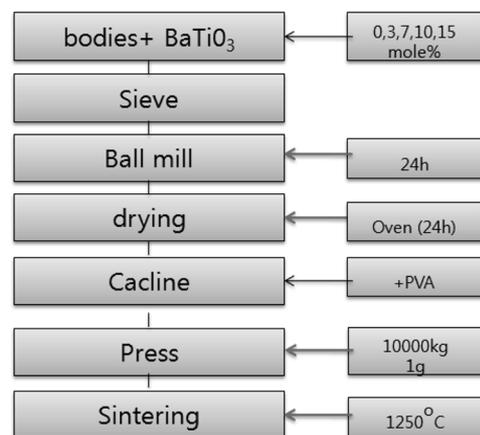


Fig. 1. Basic experimental procedure.

Fig. 1에 제조공정은 소지와 BaTiO₃를 0, 3, 7, 10, 15 mole%로 혼합한 시료를 체(sieve)로 친다. 이때 충분히 혼합을 위해서 가마에 충분히 구워 주면서 습기가 없는 상태를 유지한다. sieve를 충분히 한 시료와 알코올을 섞어 24시간 동안 볼밀(Ball mill) 분쇄를 해야 한다. 수평축 상에서 회전하는 원통형의 용기내에 분쇄하고자 하는 원료와 강철구 또는 자기로 만든 구를 넣고 원통을 회전시킴으로써 볼이 낙하할 때의 강한 충격작용과 볼 사이의 마쇄작용에 의해서 분쇄하는 기계이다. 원통 안에 넣은 구의 지름을 변화시킴으로써 거친 가루에서 고운가루까지 분쇄할 수 있다. 그 후 오븐에서 24시간동안 자연건조 한 후에 PVA(polyvinyl alcohol)를 첨가하여 하소(calcine)를 한다. 그 후 소지를 10톤의 압력으로 가압(press)한다. 이 때 소지는 1g으로 시료들의 높이와 가로둘레가 일정해야 경도에 따른 특성을 살펴 볼 수 있다. 이상과 같이 제조한 시편들을 먼지 등의 이물질이 달라붙는 것을 막기 위하여 오븐에서 자연 건조시킨 후, 시편이 충분히 굳게 되면 전기 가마에 넣어 1250°C에서 8시간 동안 열처리 한다. 열처리 후 전기 가마의 전원을 차단시킨 후 충분히 자연 냉각시켜 시편의 외부환경 상태를 조절한다.

3. 결과 및 고찰

3.1 FE-SEM 분석

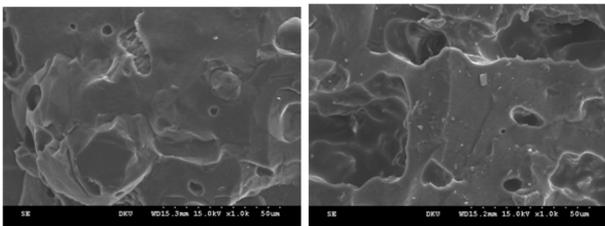
Fig. 2는 BaTiO₃의 조성비 변화에 따른 FE-SEM 영상을 보여준다. (a), (b), (c)는 균질하지 않은 모습을 띄었지만 (c)는 기공(pore)이 생김을 볼 수 있었다. Table 1, 2에서 보는 것과 같이 그레인 크기 (grain size)는 점차 증가하고 있음을 알 수 있다. 이는 sample의 소지와 BaTiO₃의 혼합 비율이 grain을 나타나게 한 이유였음을 짐작하게 된다. 즉 산화물 BaTiO₃ 양이 증가할수록 표면의 거칠기가 매끈해짐과 결정이 균일해지는 영상을 볼 수 있는데 이 또한 BaTiO₃의 양이 증가할수록 소결성이 좋아져 경도와 강도가 증가해 짐을 알 수 있다. Fig. 3에서도

Table 1. (a) Celadon bodies, (b) 0.618 g, (c) 1.50 g, (d) 2.22 g, (e) 3.52 1.0K Grain size

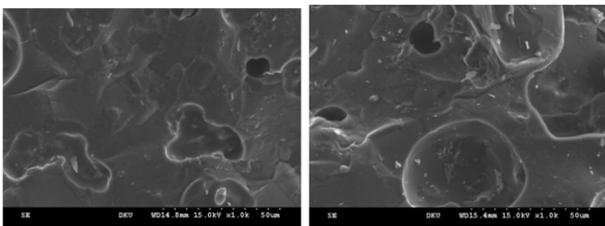
	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
Grain size	10.7 μm	18.2 μm	22.9 μm	25.5 μm	27.0 μm

Table 2. (a) Celadon bodies, (b) 0.618 g, (c) 1.50 g, (d) 2.22 g, (e) 3.52 500K Grain size

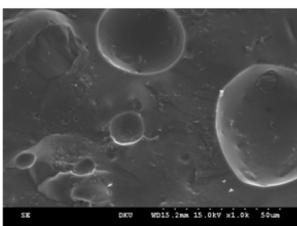
	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
Grain size	14.3 μm	25.9 μm	26.1 μm	43.8 μm	44.3 μm



(a) (b)

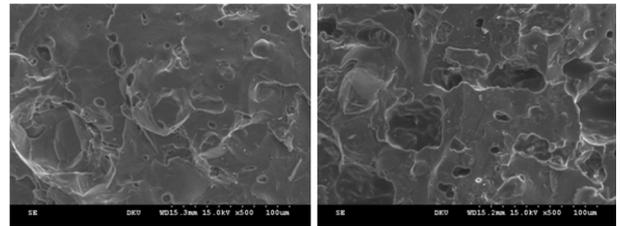


(c) (d)

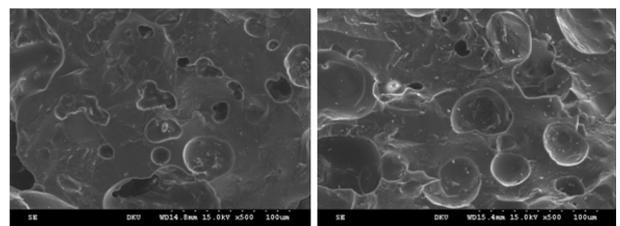


(e)

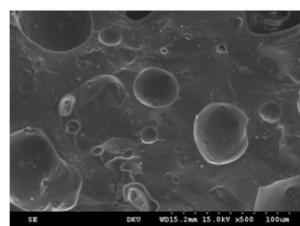
Fig. 2. (a) Celadon bodies, (b) 0.618 g, (c) 1.50 g (d) 2.22 g (e) 3.52 g 1.0K FE-SEM image.



(a) (b)



(c) (d)



(e)

Fig. 3. (a) Celadon bodies, (b) 0.618 g, (c) 1.50 g, (d) 2.22 g, (e) 3.52 g 500K FE-SEM image.

마찬가지로 (a)에서 보다 (e)로 갈수록 표면의 거칠기와 결정성이 좋아짐을 알 수 있다.

3.2 EDX분석

Fig. 4에서 (a)에 분석된 원소는 총 7가지이며 EDX분석법을 통하여 Si(규소)와 Al(알루미늄) 함량이 가장 많음을 볼 수 있다. 흙을 분석해보면 제일 많은 성분은 규소이고 다음으로 알루미늄원소인데 이 두성분이 흙성분의 대부분을 차지한다⁷⁾. (b)는 BaTiO₃가 0.61 g 함유된 원소로서 (a) 비해 Ca와 Ba와 Na의 함량이 나타남을 알 수 있다. (c)에서는 Ba와 Ti 함량이 증가하였으며, (b)에 비해서 Ba는 71.43% 증가했다. 또한 (b)에 비해 (c)의 시료는 387.5% 증가하였으며 (d)에 비해 (e)는 34.19% 증가함을 알 수 있다. 또한 Ti는 (b)에서 (c) 시료에서는 61.19%, (c)에서 (d) 시료에서는 120.37%, (d)에서 (e) 시료에서는 9.66% 증가하였다. Ba와 Ti 각각 (b)에서 (c) 시료에서가 증가율이 가장 컸다. 이는 (c) 시료가 합성이 가장 잘됐음을 알 수 있다.

3.3 색변화관찰

Fig. 5는 소성온도 변화에 따른 각 소지의 소성 색상특성을 보여준다. 기본 소지(a)는 옅은 갈색을 띠면서 BaTiO₃의 함량이 증가할수록 좀 더 진한 갈색으로 변함을 알 수 있다.

Fig. 4에 보면 Ba와 Ti량이 (E)sample에서 가장 많음을 볼 수 있었는데 색변화에서도 (a)에서 (e)로 갈수록 색이 점점 더 진해짐을 알 수 있다. 즉 Ba와 Ti 량이 증가할수록 소지에 영향을 받아 색변화가 있음을 알 수 있다. Ba와 Ti함유량이 증감함에 따라 XRD에는 어떠한 화학적, 물리적 특징을 갖는지 관찰해 보았다.

3.4 XRD 분석

일반적인 기본 청자소지의 결정상을 조사하기 위해 XRD를 시행하였고, 주요 결정상은 quartz(SiO₂), 물라이트(mullite, 3AlO₃ 2SiO₂)가 있다. Fig. 6은 기본소지 XRD data이며 기본 소지에서는 Si 함량이 많음을 확인할 수 있다. Fig. 7은 BaTiO₃의 조성비 변화에 따른 XRD data이다. sample 2에서 보면 BaTiO₃가 첨가되면서부터 BaTiO₃에 (110) 나타났으며 BaTiO₃ 양이 증가할수록 (e)로 갈수록 (110) peak가 강하게 나타남을 확인할 수 있다.

Fig. 8은 110 peak의 intensity를 그래프로 나타낸 것이다. 그래프에서 보는 것처럼 sample (a)에서 (e)로 갈수록 110 peak의 intensity가 증가함을 보여주고 있다. XRD 패턴 분석에서는 기본소지와 BaTiO₃

Element	Weight%	Atomic%	Element	Weight%	Atomic%
O K	59.71	72.48	O K	58.18	72.62
Mg K	0.35	0.28	Na K	0.32	0.27
Al K	11.76	8.46	Mg K	0.29	0.24
Si K	25.23	17.44	Al K	8.44	6.25
K K	1.94	0.97	Si K	26.01	18.50
Ti K	0.32	0.13	K K	1.21	0.62
Fe K	0.68	0.24	Ca K	0.28	0.14
Totals	100.00		Ti K	1.61	0.67
(a)			Fe K	0.77	0.27
Element	Weight%	Atomic%	Ba L	2.89	0.42
O K	57.67	73.17	Totals	100.00	
Na K	0.28	0.24	(b)		
Mg K	0.31	0.26	Element	Weight%	Atomic%
Al K	7.41	5.58	O K	41.69	64.00
Si K	24.84	17.95	Al K	18.23	16.60
K K	1.20	0.62	Si K	14.53	12.70
Ca K	0.34	0.17	K K	1.24	0.78
Ti K	2.54	1.08	Ti K	4.64	2.38
Fe K	0.54	0.20	Fe K	0.07	0.03
Ba L	4.86	0.72	Ba L	19.60	3.51
Totals	100.00		Totals	100.00	
(c)			(d)		
Element	Weight%	Atomic%	Element	Weight%	Atomic%
O K	51.65	72.15	O K	51.65	72.15
Na K	0.32	0.28	Na K	0.32	0.28
Mg K	0.37	0.30	Mg K	0.37	0.30
Al K	6.76	4.95	Al K	6.76	4.95
Si K	13.32	14.41	Si K	13.32	14.41
K K	0.96	0.48	K K	0.96	0.48
Ca K	0.22	0.11	Ca K	0.22	0.11
Ti K	5.48	2.61	Ti K	5.48	2.61
Ba L	20.91	4.71	Ba L	20.91	4.71
Totals	100.00		Totals	100.00	
(e)					

Fig. 4. (a) Celadon bodies, (b) 0.618 g, (c) 1.50 g, (d) 2.22 g, (e) 3.52 g EDX image.

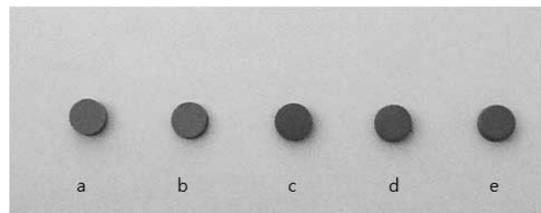


Fig. 5. (a) Celadon bodies, (b) 0.618 g, (c) 1.50 g, (d) 2.22 g, (e) 3.52 g. The composition of coloring of celadon.

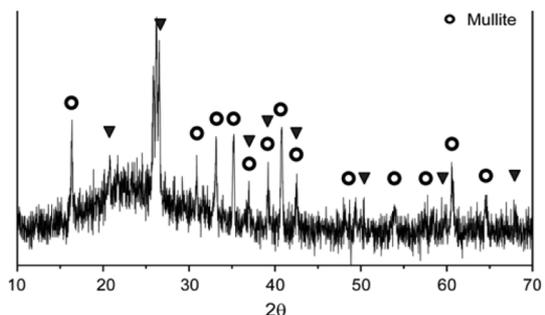


Fig. 6. Celadon bodies XRD.

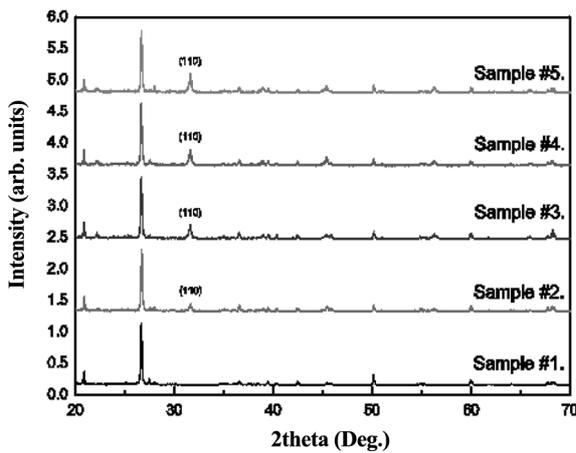


Fig. 7. Sample (a), (b), (c), (d), (e) XRD data.

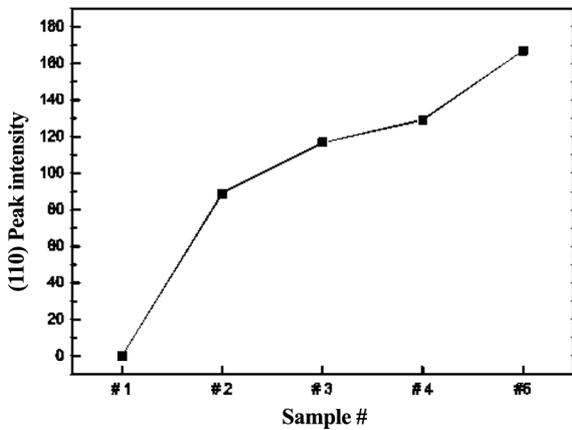


Fig. 8. 110 peak intensity.

첨가한 소지와의 전후 결정학적 특성은 뚜렷히 나타남을 알 수 있다.

3.5 경도 측정

로크웰 경도는 다이아몬드, 강구에 압력을 가해서 시료에 움푹 패인 깊이의 차로 정의되는 경도를 말하며, B scale와 C scale가 규정되어 있고, 경도 기호는 HR을 사용한다. 본 연구에서는 40 kg의 하중과 1.568 mm의 압자를 이용하여 scale B로 연구를 진행했다. 측정치에서 너무 벗어난 값을 제외한 나머지 값의 평균 산출치 값을 반영하며 총 3번의 실험을 진행한다. #1는 경도 측정값이 나오지 않았다. #2는 -39의 값이 나오므로 B scale 경도 환산표에 의하여 산출치 값이 나오질 않았다 #3은 89.5 #4는 96.7 #5는 97.8라도 B scale 산출치 값이 나왔다. sample #3에서부터 산출치 값이 나온 것으로 보아 앞에 EDX분석에서 보여 주듯이 (c)부터 합성이 잘됐음을 알 수 있는 측정값이다. #3 부터는 약 10 정도씩 산출값이 증가함을 알 수 있다. 경도와 강도의 상관 비례 관계에 의해 경도값이 커짐에 따라

Table 3. #1, #2, #3, #4, #5 Rockwell hardness

Rockwell hardness	#1	#2	#3	#4	#5
	-	-	B-89.5	B-96.7	B-97.8

강도측정값이 증가함을 알 수 있는데 본 연구에서는 BaTiO₃의 조성비가 증가함으로써 경도값이 증가함을 알 수 있으므로 강도측정값도 증가함을 알 수 있다⁸⁾.

4. 결 론

세계의 어느 누구도 흉내 낼 수 없는 청자의 비색은 독보적이고 독창적인 기술의 결과로 오늘날 많은 이들에게 관심의 대상이 되고 있다. 현재 고려청자는 우리나라의 전통문화예술품 중에서 최고의 기술력을 지녔던 천년 전 그 시대의 하이테크놀로지로서 명품으로서의 위치를 지니고 있으며, 21세기 다시 이 시대의 옷을 입을 수 있는 청자로 다시 태어 날 수 있도록 이시대의 신기술과 접목하여 발전시키고 계승 되어져야 할 중요한 정신적, 문화적 산물이기도 하다.⁹⁾ 본 연구에서는 청자 소지에 BaTiO₃의 조성비 변화에 따른 물리적, 화학적 물성 변화 및 경도측정에 대한 연구를 행하였다. SEM분석은 시료 (c)부터 결정성을 보이기 시작하여 (e)에서는 뚜렷한 결정을 보였다. XRD분석은 (a)시료에서 (d)시료로 갈수록 110 peak의 intensity가 증가함을 강하게 보여 주고 있다. 또한 경도측정 분석법에서는 (a)에서 (e)시료로 갈수록 경도가 증가함을 나타내어 강도가 증가함을 알 수 있었다. 이는 BaTiO₃의 조성비 변화에 따라 청자의 경도가 강해짐을 알 수 있다. 본 연구에서의 결과로 보아 BaTiO₃의 조성비 변화에 따른 청자의 강도 특성을 기대할 수 있을 것으로 보여진다. 이것은 청자 연구에 새로운 기틀을 창조할 수 있는 것으로 판단된다.

참고문헌

1. B. S. Park, 「South of the Soil, Born in Ware」, Institute of Korean History, (2010) 184.
2. W. J. Young, Discussion of Some Analyses of Chinese Underglaze Blue and Underglaze Red, far Easrern Ceramic Bulletin, 3 (1949) 19.
3. Z. Ren, L. Jiazhi, An Inverstigation on the Technical Aspects of Chinese Ancient Ceramics: Kaogu xueban, (1960) 89.
4. J. R. Taylor, A. C. Bull, Ceramics Glaze Technology (Pergamon Press), 1986.

5. E. K. Lim, J. Kor. Ceram. Soc. Pottery Industry of Korea, 8(2) (1971) 20.
6. E. S. Choi, Celadon, Buncheong, Porcelain Reduction Properties of the Substrate, Symposium on Ceramics, 9 (1996) 3.
7. Y. M. Park, J. Kor. Ceram. Soc. 6 (2001) 169.
8. J. H. Jones, M. J. Berard, Ceramics, Iowa State Univ. Press, Amels (1972).
9. B. U. Kim, C. H. Chai, D. G. Jaung, Udies on Manu- Facturing of Koryo Celadon, National Industrial Research Institute, 123 (1973) 67.