

CeO₂ 함유 러스터 유약 제조 및 결정화 특성

김성균 · 이성민 · 유중환 · 김형태[†]
요업(세라믹)기술원 도자 · 구조세라믹본부
(2003년 10월 17일 접수; 2003년 12월 2일 승인)

Preparation and Crystallization Behavior of Luster Glaze Containing CeO₂

Sung-Kyun Kim, Sung-Min Lee, Jung Whan Yoo, and Hyung-Tae Kim[†]

Whiteware and Structural Ceramics Division, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea
(Received October 17, 2003; Accepted December 2, 2003)

초 록

장석, 규석, 석회석 등의 천연원료와 CeO₂를 출발원료로 하여 프릿 형태의 러스터 유약을 제조하고 결정화 특성과 러스터 효과의 발현기구를 분석하였다. 시유한 시편이 1100°C에서 소성되었을 때, 유면과 수평한 방향으로 (100)면이 배향된 200 nm 크기의 CeO₂ 결정이 시편의 표면에 생성되었다. 표면에서 결정화된 입자의 빈도는 유약의 내부보다 훨씬 높았으며, 전체 표면적의 60% 이상을 배향된 CeO₂ 결정이 점유하였다. 배향된 CeO₂ 결정립은 유약내의 프릿 입자가 완전히 용융되어 내부 계면이 사라진 이후부터 발달하기 시작하였다. 본 연구에서 개발된 유약의 러스터 효과는 유약표면에 석출된 CeO₂가 고굴절을 갖는 물질일 뿐만 아니라 최대 산란을 일으키는 결정크기(200 nm)이고 판상형태로 배열되어 있기 때문인 것으로 판단된다.

ABSTRACT

The crystallization behavior of a luster glaze containing ceria has been investigated. When glazed specimens were sintered at 1100°C, crystalline ceria particles were preferentially precipitated with (100) planes parallel to the specimen surface with the size of around 200 nm. The particle population in the surface region was much higher than inside glaze, covering over 60% of the specimen surface area. Crystallization of the particles with preferred orientation was promoted, after the removal of internal interface through complete melting of the frit particles. The luster effect seems to result from CeO₂ particles of high refractive index, their strong light scattering at visible range due to fine crystalline size 200 nm and their planar arrangement in the surface region.

Key words : Luster glaze, Frit, CeO₂, Crystallization

1. 서 론

러스터 유약은 도자기, 타일 등의 요업제품 표면위에 시유되어 금속성의 광택을 발현하는 유약을 지칭하며, 역사적으로 중세와 르네상스시대에 러스터 효과를 나타내는 도자기의 생산이 많이 이루어졌다.¹⁻³⁾ 이 당시의 러스터 유약은 미세한 은 또는 구리, 금 입자를 포함하고 있으며 환원분위기에서 소성하여 제조되었다.^{4,5)} 현재 도자기에는 금속 구리 혹은 은의 혼합물을 점토와 혼합한 후 환원분위기에서 소성하는 방법과 금, 백금, 코발트, 비스무스 등의 금속을 산에 용해시킨 후 resin balsam과 혼합하여 산화분위기에서 소성하는 방법이 널리 사용되고 있다.^{1,2)}

르네상스 시대에 제조된 러스터 유약은 수십 nm 크기의 금속입자들이 200~500 nm의 두께로 유약표면으로부터 수십 nm 아래에 존재하는 미세구조를 보여준다.⁵⁾ 금속입자들의 산화는 표면에서의 유리막에 의하여 방지되며, 러스터 효과는 금속입자에 의하여 직접적으로 이루어진다. 이와 비교하여 진주의 천연적인 pearl 러스터 구조를 모방하여 굴절율이 낮은 mica 판상 아래위로 굴절율이 높은 TiO₂를 코팅하고 이 판들을 유약내에 다층 구조로 배치함으로써 러스터 유약을 제조하기도 한다.⁶⁾ 이 러스터 유약의 경우 유리/TiO₂ 코팅층, TiO₂ 코팅층/mica 판, mica 판/TiO₂ 코팅층에서 다중반사가 일어나고 이러한 판상이 여러 겹 존재하여 러스터 효과를 높이면서 다중반사끼리 간섭을 일으켜 pearl 효과가 나타난다. 이외에도 (Zn_{0.6}CO_{0.2}Mn_{0.2})Mn₂O₄ 조성의 trigonal 피라미드 형태의 결정을 냉각과정중에 Pb-rich 유약내에 석출시켜 결정상과 유약표면사이의 다중반사를 일으키고 러스터 효과를 나타내게 하는 연구도 있다.⁷⁾

[†]Corresponding author : Hyung-Tae Kim
E-mail : htkim@kicet.re.kr
Tel : +82-2-3282-2467 Fax : +82-2-867-6251

Table 1. Chemical Compositions of Developed Luster Glaze

Composition (wt%)					
R ₂ O (Na ₂ O, K ₂ O)	RO (CaO, BaO, ZnO)	R ₂ O ₃ (Al ₂ O ₃ , B ₂ O ₃)	RO ₂ (SiO ₂)	CeO ₂	ZrO ₂
5.0	18.0	13.5	50.0	10	3.5

본 연구에서는 대표적인 신속소성공정인 타일 제조에 적용할 수 있는 러스터유약을 개발하고 러스터 효과의 기구를 고찰하고자 하였다. 일반적인 유약과는 달리 타일소성용 유약은 소성조건이 가혹하다. 현재 생산되고 있는 벽타일은 분당 50~70°C의 승온속도로 가열되고, 최고온도에서 5분정도 유지된 후, 15분 이내에 냉각이 완료된다. 따라서 15분 이내에 러스터 유약의 용융이 완전히 일어나고 러스터 효과가 발현되어야 하며 동시에 산화분위기에서도 소성될 수 있어야 한다. 본 연구에서는 이러한 요구사항을 만족하기 위하여 먼저 고품질을 재료인 CeO₂와 장석, 석회석 등의 천연원료를 사용하여 프리트의 형태로 러스터 유약을 제조하였다. 이 후 소성조건에 따른 러스터 효과의 발현과 결정상의 발달, 미세구조를 분석하여 러스터의 발현기구를 규명하고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 선택된 러스터 유약의 조성을 Table 1에 나타내었다. 부여장석, 규석, 석회석 등과 같은 천연원료와 ZrO₂(Junsei, 22060-1501), CeO₂(Aldrich, 99%)와 같은 공업용 원료를 주어진 조성으로 배합한 뒤 불밀로 1시간 동안 혼합하고 80°C 오븐에서 10시간 건조하였다. 건조된 분말을 백금 도가니에 넣어 분당 10°C의 승온속도로 900°C까지 승온하여 1시간 유지하고 다시 1450°C로 승온하여 2시간 열처리한 후 용융된 유리를 water-quenching 하였다. Water-quenching된 프리트를 planetary mill에서 에틸알코올을 용매로 지르코니아 볼을 사용하여 분쇄하였다. 분쇄 후 건조된 프리트분말을 물과 1대1로 혼합한 뒤 브러싱 방법으로 투명유약이 시유된 타일 표면에 시유하였다. 시유 두께는 소성후 기준 약 10 μm 이내이었다.

시유된 시편을 실제 타일생산공정과 유사하게 분당 50°C의 속도로 승온하여 850~1100°C에서 소성하고 공냉방법으로 냉각하였다. 시편 단면의 미세구조를 관찰하는 경우, 에칭전에 3 μm 다이아몬드 페이스트를 사용하여 시편을 미세연마하였으며, 시편표면의 미세구조를 관찰하는 경우 연마하지 않은 시편을 에칭하였다. 에칭은 불산 2.5%의 용액에 20초간 시편을 담근 후, 다시 염산 10%의 용액에 10초간 담구어 시행하였다. 에칭한 시편을 증류수로 5분 이상 세척한후 완전히 건조시킨 다음 미세구조를 관찰하였다. 시편의 미세구조의 관찰에는 주사전자현미경(SEM, Topcon SM-300)과 광학현미경을 이용하였다. X-선 회절법을 이용하여 시편에 존재하는 결정상을 분석하였으며,

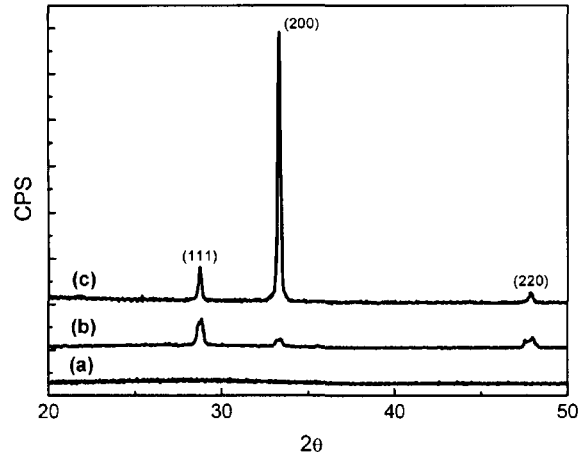


Fig. 1. XRD patterns of luster glaze (a) before, (b) after heat-treatment of powdered glaze at 1100°C for 5 min, and (c) glazed specimen.

색도계를 이용하여 TAPPI T525기준⁸⁾에 따라 시편의 밝기를 측정하였다.

3. 실험결과

Fig. 1은 제조된 러스터 유약과 투명유약이 시유된 타일위에 러스터 유약을 도포한 후 1100°C에서 5분간 소성된 시편의 회절패턴을 보여주고 있다(Fig. 1(a) and (c)). 제조된 프리트 유약은 2θ가 20~30°인 범위에서 폭넓고 완만한 회절패턴을 보여주고 있어 결정화가 거의 이루어지지 않은 유리상으로만 구성되어 있는 것을 알 수 있다. 이와 비교하여 소성된 시편의 경우 결정상이 매우 잘 발달되어 있고 회절패턴을 분석한 결과 CeO₂의 결정구조를 가지는 것으로 분석되었다.

회절패턴의 면간 회절강도를 분석하여 보면, 순수한 CeO₂ (JCPDS card #81-0792)가 (111) 면에서 최고 회절강도를 보이는 데 비하여 시유된 시편의 회절강도는 (200) 면이 가장 높게 나타났다. 이러한 시유시편의 회절강도의 변화가 결정상의 조성차이 때문인지 입자의 배향성 때문인지 확인하기 위하여, 프리트를 분말형태로 동일한 조건으로 열처리한 후 분쇄한 분말을 X-선 회절분석하였다. 시유한 시편과는 달리, 프리트를 분말로 열처리 한 경우 JCPDS card와 동일한 면간 회절강도를 보였다(Fig. 1(b)). 따라서 Fig. 1(c)에서 보인 시유한 시편의 회절강도는 결정이 시편표면에 평행한 방향으로 (001) 면이 배향되어 나타났음을 확인할 수 있었다.

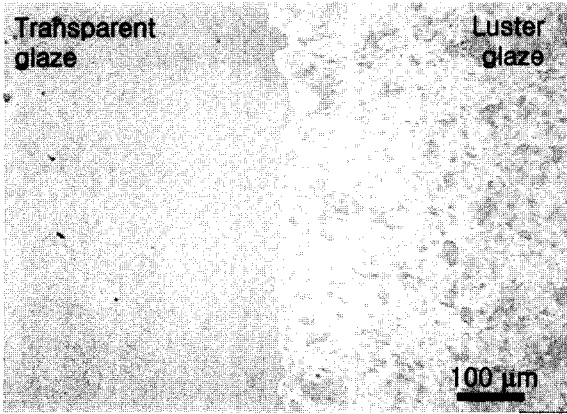


Fig. 2. Optical micrograph (bright field) of the surface of partially glazed specimen sintered at 1100°C for 5 min.

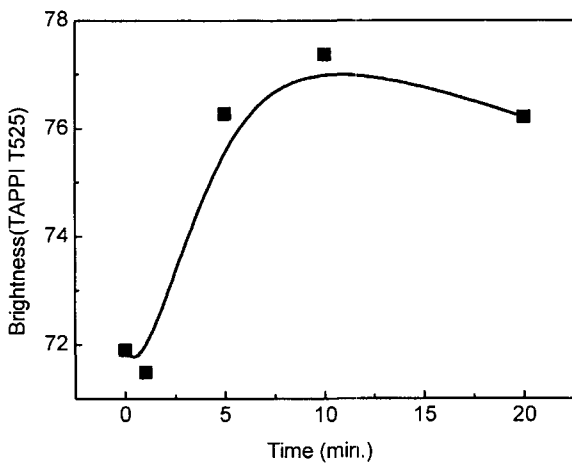


Fig. 3. Brightness (TAPPI T525) of the specimens sintered at 1100°C for various time.

러스터 효과를 확인하기 위하여 시편 표면의 일부만 러스터 유약을 시유하고 소성한 시편의 bright field 광학 이미지를 관찰하였다. Fig. 2의 오른쪽이 러스터 유약이 시유된 부분이고 왼쪽이 그렇지 아니한 부분이다. 러스터 유약이 시유된 부분이 시유되지 않은 부분보다 밝게 나타난다. 1100°C에서 소성한 시간에 따른 시유면의 밝기를 TAPPI T525 기준으로 측정하여 Fig. 3에 나타내었다. 소성시간이 0분, 1분인 경우 러스터 효과가 발현되지 않아 투명유약과 동일한 밝기를 보였으며, 소성시간이 증가함에 따라 유면의 밝기가 증가하다가 소성시간이 10분인 경우 최대값을 보여주었다.

소성한 시편의 표면과 단면을 에칭한 후 미세구조를 관찰하였다(Fig. 4). 타일의 신속소성공정의 소성시간과 가장 유사한 1100°C에서 5분간 소성한 시편의 표면을 관찰한 결과, 약 200 nm 크기의 결정이 전체면적의 60% 이상을 덮고 있으며(Fig. 4(a)) 각각의 결정은 정사각형에 가까운 형태를 나타내었다(Fig. 4(b)). 표면에 발달한 입자모양과 Fig. 1의 X-선 회절 분석결과를 볼 때 에칭으로 드

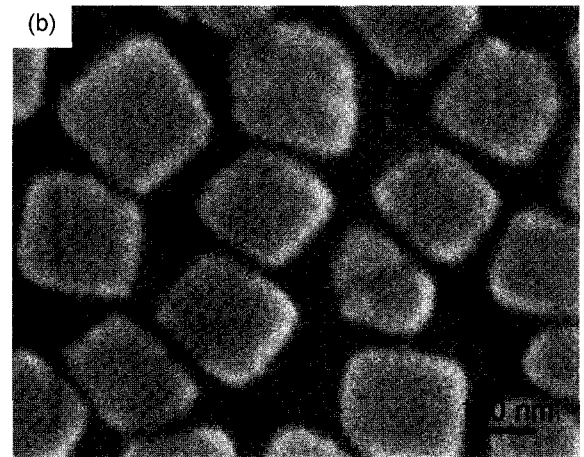
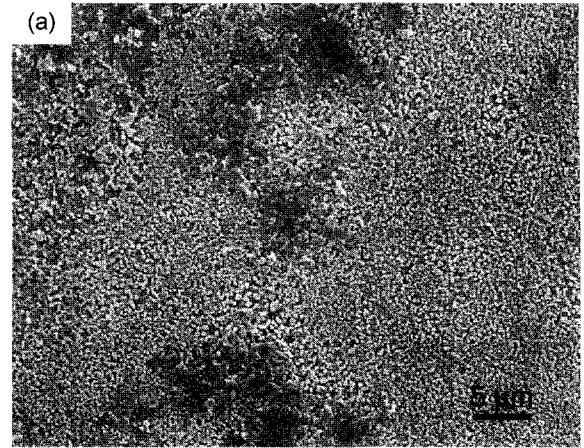


Fig. 4. SEM micrographs of the surface of specimen sintered at 1100°C for 5 min : (a) low magnification and (b) high magnification.

러난 입자의 면이 (100)면임을 알 수 있다. 또한 CeO₂의 결정구조가 입방 구조임을 감안하면 Fig. 4(b)에서 관찰되는 입자의 habit plane 또한 (100)면임을 유추할 수 있다. 에칭하지 않은 시편의 표면을 전자현미경에서 30° 이상 기울이면서 관찰하였을 때 시편 표면은 매우 평탄하였다. 따라서 표면에 결정화된 입자들은 유리상과 함께 매우 평탄한 유면을 구성하고 있다고 볼 수 있었다.

소성시간에 따른 러스터 유약층 내부의 미세구조를 SEM으로 관찰하였다(Fig. 5). Fig. 4의 시편표면에서 밀집 분포하고 있는 결정입자들과는 달리 시편 내부의 결정의 빈도는 매우 낮고 소성시간이 증가함에 따라 입자의 크기는 증가하고 있다. 5 min 소성한 경우 입자크기는 대부분 150~200 nm 크기였으나, 소성시간이 20 min으로 증가함에 따라 입자크기는 약 300 nm로 증가하였다. 이러한 입자크기의 변화는 빛의 산란정도를 변화시켜 소성시간에 따른 유면의 밝기에 영향을 미칠 수 있을 것으로 판단된다.

시유된 시편의 결정입자가 배향되는 원인을 살펴보기 위하여 소성온도에 따른 시편의 회절패턴을 분석하였다.

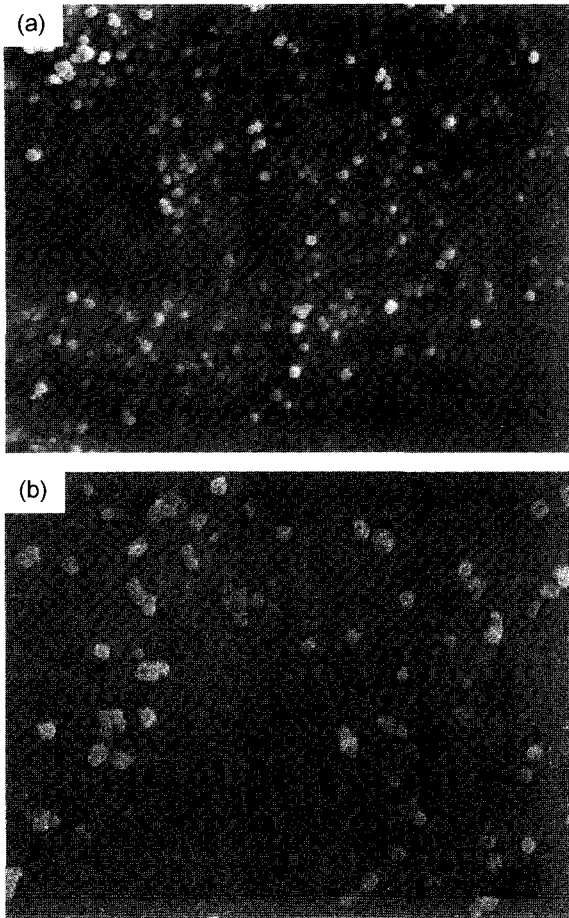


Fig. 5. SEM micrographs of cross-section of the specimen sintered at 1100°C for (a) 5 min and (b) 20 min.

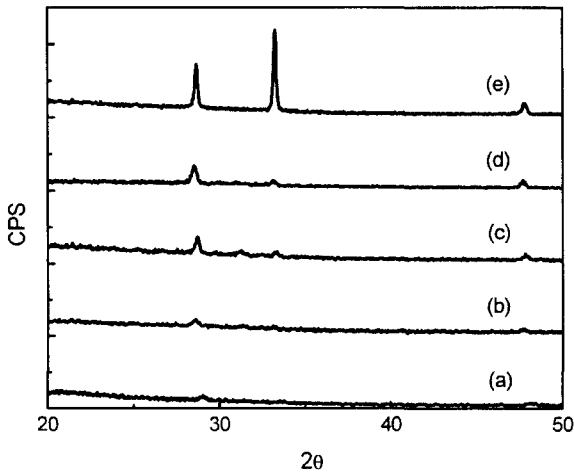


Fig. 6. XRD patterns for the glazed specimens sintered for 5 min at various temperatures : (a) 850°C, (b) 900°C, (c) 950°C, (d) 1000°C, and (e) 1050°C.

소성온도 1000°C 까지는 결정상이 배향성을 가지지 않으면서 발달하였으나 1050°C에서는 결정상에 기인한 회절강도가 강하여질 뿐만 아니라 급격한 배향성을 보이기 시

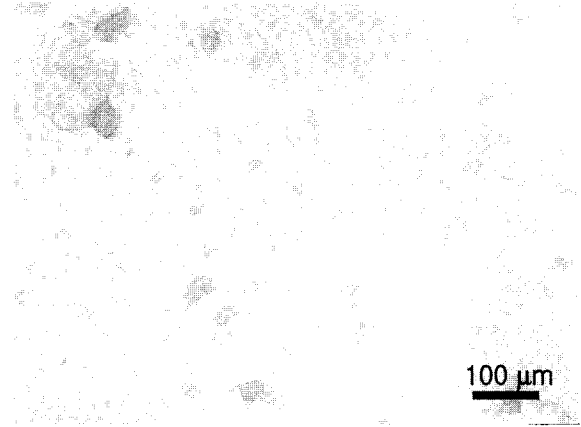


Fig. 7. Optical micrograph (bright field) of the surface of glazed specimen sintered at 900°C for 5 min.

작하였다(Fig. 6). 이러한 결정상의 발달은 유약의 용융과 연관지어 생각하여 볼 수 있다. Fig. 7에서 보이듯이 1000°C 이하에서는 프릿입자의 용융이 완전히 이루어지지 않아 유면의 굴곡이 심하고 입자와 입자사이의 계면이 상당부분 존재하고 있다. CeO₂ 입자가 유약 표면이나 프릿 입자와 프릿 입자사이의 계면에서 쉽게 결정화가 일어난다고 할 때, 1000°C 이하에서 방향성이 없는 미용융 프릿입자들 사이의 CeO₂ 입자 결정화는 배향성을 가지지 않을 것으로 판단된다. 그러나 프릿입자의 용융이 완전히 이루어진 1050°C 이상에서는 유약내부의 계면이 모두 사라지고 유약 표면만이 CeO₂ 입자의 결정화에 유리한 장소로 남아있게 된다. 따라서 1050°C 이상에서는 유약내부보다는 표면에서 CeO₂ 입자들이 용이하게 결정화되고 강한 배향성을 보이게 되며 X-선 회절분석에서 (200)면의 회절강도 또한 발달하게 된다.

4. 토 의

먼저 현상학적으로 러스터 효과가 뜻하는 금속성 광택에 대하여 고찰하고자 한다. 금속은 전도성이 높기 때문에 전자기파를 통과시키지 못하고 흡수한다. 이를 굴절율로 표시하면 허수부분을 가진 것이 되고 허수굴절율을 가진 금속은 반사율이 높아 금속광택을 가지게 된다.⁹⁾ 예를 들면, 금속의 굴절율(n_{metal})이 극단적으로 $-ni$ 처럼 허수부분만으로 구성되어 있다고 할 때, 공기중으로부터 금속 표면에 수직하게 가시광선이 입사하는 경우, 반사광선의 강도(I_r)는 아래 식과 같이 표현되고 입사광선의 강도(I_i)와 동일하게 나타나게 된다(반사율 100%).⁹⁾

$$\begin{aligned} \frac{I_r}{I_i} &= \frac{|n_{metal}-1|^2}{|n_{metal}+1|^2} \\ &= \frac{|1+ni|^2}{|1-ni|^2} \end{aligned} \quad (1)$$

즉 러스터 효과에서 표현하는 금속광택이란 다른아닌 높은 반사율에 의한 현상임을 알 수 있다. 이러한 금속의 반사율은 일반적인 유리와 비교하여 매우 높은 값을 가진다고 할 수 있다. 일반적인 유리의 굴절율($n \sim 1.5$)을 식(1)에 대입하여 계산하여 보면 반사율은 약 4% 정도에 불과하다.

금속처럼 굴절율의 허수부분을 가지고 있지 않은 산화물은 식(1)에서 보듯이 굴절율이 높으면 높을수록 반사율이 높게 나타난다. 따라서 본 연구에서 개발된 러스터 유약의 효과는 일차적으로 CeO_2 결정의 고굴절율($n \sim 2.2$)에 기인하는 것으로 생각할 수 있다. 동시에 반사면이 평탄할수록 반사율이 높아지기 때문에, 유면에 존재하는 결정의 배향성이 우수하고 결정면이 잘 발달할수록 유면의 반사율이 향상된다. 특히 Fig. 4(b)의 유약 표면에서 관찰되는 배향성이 우수한 CeO_2 입자들은 마치 전체적으로 하나의 판상처럼 평활한 결정면을 보이며 배열되어 있다. 따라서 이러한 CeO_2 판에 의한 반사효과는 굴절율이 낮은 투명유약부분에 의한 반사보다 훨씬 높은 것으로 판단된다. 실제 본 연구에서 관찰된 CeO_2 결정의 굴절율을 식(1)에 대입하면 수직광선의 반사율이 약 10%로 투명유약 보다 약 2.5배 높게 나타나는 것을 알 수 있다.

유약 표면에 존재하는 CeO_2 결정입자의 크기에 따른 산란효과도 반사율의 증가에 기여한다. 입자의 크기가 가시광선의 파장보다 매우 작은 경우($0.1 \mu m$ 이하) 유리내에 결정입자가 존재함에도 불구하고 유리는 투명하게 관찰된다.¹⁰⁾ 그러나 입자의 크기가 가시광선 파장과 비슷하거나 조금 작은 영역의 경우($0.1 - 0.5 \mu m$), 가시광선은 입자와 반응하여 Mie theory로 설명되는 강한 산란이 일어난다.¹¹⁾ Mie theory에 따르면 산란정도는 입자크기에 의존하게 되는데, 가시광선의 중간영역인 파장($\lambda = 560 \text{ nm}$)에 대하여 가장 강한 산란 강도를 보이는 입자크기는 204 nm 로 계산되었다.¹²⁾ Fig. 4에서 관찰된 CeO_2 결정은 대부분 200 nm 의 크기들로 구성되어 있고 유약표면층에 집중되어 있음으로 가시광선에 의한 산란강도가 높아 반사율의 증가에 기여하게 된다.

본 연구에서 논의된 CeO_2 결정 입자의 러스터 효과는 굴절율이 높은 재료를 이용한다는 점에서 TiO_2 로 코팅된 mica 판상을 이용한 러스터 효과와 유사하다. 그러나 mica- TiO_2 계와 달리 직접적으로 고굴절의 판상을 형성시키는 것이 아니라 무수히 배향된 입자들로 판상의 효과와 입자산란의 효과를 동시에 나타내는 점에서 크게 다르다고 할 수 있다. 또한 mica- TiO_2 계에서는 유리/ TiO_2 층, TiO_2 층/mica 판, mica 판/ TiO_2 층, TiO_2 층/유리의 여러 계면에서 다중반사가 일어남에 따라 간섭에 의한 pearl 효과가 발생한다는 점도 본 연구에서 논의된 러스터와 차이나는 점이라고 할 수 있다.

5. 결 론

장석, 규석, 석회석 등의 천연원료와 CeO_2 를 원료로 프릿을 제조하고, 타일위에 시유한 후 타일과 유사한 조건으로 소성하여 러스터 효과를 발현하도록 하였다. $1100^\circ C$ 에서 소성후 유약표면에 (100)면으로 배향된 200 nm 크기의 CeO_2 결정립이 시편 표면 면적의 60% 이상을 점유하며 석출되었다. 배향된 CeO_2 결정립은 유약내의 프릿 입자가 완전히 용융되어 내부 계면이 사라진 이후부터 유약의 표면에서 집중적으로 생성하기 시작하였다. 본 연구에서 발현된 러스터 효과는 유약표면에서 석출된 CeO_2 결정이 가시광선의 최대산란을 일으키는 결정크기(200 nm)일 뿐만 아니라, 시편 표면의 60% 이상을 점유하며 배향되어 있어 고굴절의 평활한 판상 역할을 하기 때문인 것으로 판단된다.

REFERENCES

1. C. W. Parmelee, "Lusters," pp. 450-54 in *Ceramic Glazes*, Cahners Publishing Company, Boston, MA, 1973.
2. H. Fraser, "Lustre Glazes," pp. 68-9 in *Glazes for the Craft Potter*, A&C Black, London, 1998.
3. F. Amigues and M. Mesquida, *Les Ateliers et la Ceramique de Paterna, XIIIe-XIVe Siecles*. Musee Saint-Jacques, Beziers, France, 1993.
4. J. P. Malins and K. H. Tonge, "Reduction Processes in the Formation of Lustre Glazed Ceramics," *Thermochimica Acta*, **340-341** 395-405 (1999).
5. J. Pérez-Arantegui, J. Molera, A. Larrea, T. Pradell, M. Vendrell-Saz, I. Borgia, B. G. Brunetti, F. Cariati, P. Fermo, M. Mellini, A. Sgamellotti, and C. Viti, "Luster Pottery from the Thirteenth Century to the Sixteenth Century: A Nanostructured Thin Metallic Film," *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** [2] 442-46 (2001).
6. O. F. Gross, A. Beck, S. Weismann, E. Steudel, C. Schank, and J. Fricke, "Pearl Luster Pigments as Overheating Protection in Transparently Insulated Solar Fa ades," *Solar Energy*, **67** [4-6] 205-14 (1999).
7. H. Mizuta, Y. Shibasaki, K. Nobugai, and F. Kanamaru, "Relationship between Iridescent Phenomenon and Precipitated Crystals in Manganese-bearing Luster Glaze," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **92** [7] 386-91 (1984).
8. Test Method T 525 om-02, "Diffuse Brightness of Pulp (d/0)," The Technical Association of the Pulp and Paper.
9. R. P. Feymann, p. 33-12 in *Lectures on Physics, Vol. 3*, Addison-Wesley Publishing Co., Inc, MA (1964).
10. W. Vogel, pp. 196-98 in *Chemistry of Glass*, The American Ceramic Society, Westville, Ohio 1985.
11. G. Mie, "Beitrage zur Optik Truber Medien, Speziell Kolloidaler Metallosungen," *Ann. Phys.*, **25** 377-55 (1908).
12. E. S. Thiele and R. H. French, "Light-scattering Properties of Representative, Morphological Rutile Titania Particles Studied Using a Finite-element Method," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**[3] 469-79 (1998).