

무기안료의 제조 및 특성에 관한 연구

오세중^{1*}

¹선문대학교 생명화학공학과

Preparation and Characteristics of Inorganic Pigments

Sae-Joong Oh^{1*}

¹Department of Chemical and Biochemical Engineering, Sun-Moon University

요 약 Al₂O₃, CoO, Cr₂O₃, ZnO, SrO₂ 및 Kaolin을 이용하여 무기안료를 제조하였다. 제조방법은 원료분말들을 일정 비율로 배합하고 분쇄한 후 소성을 시키고 분쇄 및 건조과정을 거쳐 제조하였다. 안료의 원료 중 Cr₂O₃의 비율이 증가할수록 청색에서 녹색으로 발현되는 것을 알 수 있었으며 안료의 조성에 관계없이 소성시킨 안료의 입자크기가 작아질수록 색도가 밝아지는 것을 알 수 있었다. 그리고 소성시 최고온도는 1,250℃정도가 가장 적합한 것으로 조사되었다. 안료의 유약적합성 실험에서는 안료 성분 중 Cr₂O₃의 비율이 증가할수록 녹색에 가까워졌으며 CoO의 비율이 증가할수록 청색감이 증가하였다.

Abstract Inorganic pigments were prepared from Al₂O₃, CoO, Cr₂O₃, ZnO, SrO₂ and Kaolin. The pigment was prepared through the processes of mixing and crushing of the raw materials, sintering, milling and drying. The color of the pigments was changed from blue to green as Cr₂O₃ contents in the pigment increased. The color became brighter irrespective of the pigment composition as pigment particle size became smaller. Maximum sintering temperature was the most suitable at around 1,250°C. In the test of compatibility between the pigment and glaze, the color became close to green as Cr₂O₃ contents in the pigment increased, and became close to blue as CoO contents increased.

Key Words : Color, Glaze, Pigment, Sintering, Tile

1. 서 론

타일, 도기, 식기 등의 유백제 또는 페인트, 화장품 등의 색을 내는데 사용되는 안료의 소재는 크게 유기소재와 무기소재로 나뉘어진다. 일반적으로 유기안료는 색이 선명하나 가격이 비싸고 은폐력이 적으며 내용제성이 약하다. 이에 비하여 무기안료는 은폐력이 크고 내열성, 내기후성, 내용제성이 좋고 가격도 저렴하기 때문에 최근에는 무기안료를 많이 사용하고 있는 추세이다[1]. 무기안료의 소재로는 실리카, 알루미늄을 비롯하여 산화철, 산화아연, 산화티타늄 등 수많은 종류의 무기분말이 사용되는데 이들 소재의 제조방법, 입자크기, 소재의 배합비율 등에 따라 안료의 색도 및 화학적, 물리적, 광학적 특성이 달라지게 된다. 특히 안료의 개발은 매우 섬세한 배합조건 및 소성기술이 요구되기 때문에 많은 노력이 필요한

분야이다[2]. 무기안료는 무기물 원료들로부터 여러 과정을 거쳐서 제조하게 되는데 이 과정중의 소성과정에서 원하는 고유의 색을 발현, 조절하게 된다. 무기안료는 크게 백색안료, 천연안료, 유색안료, 흑색안료 등으로 나뉘어진다. 안료의 종류 및 특성은 다음 절에서 논하기로 한다.

본 연구에서는 여러종류의 무기물을 배합하여 소성, 분쇄 등의 과정을 거쳐 안료를 제조하였으며, 원료의 배합비율, 소성온도, 안료입자의 크기 등이 안료의 색도에 미치는 영향을 조사하였다. 그리고 안료의 유약적합성도 조사하였다.

2. 무기안료의 종류 및 특성

2.1 백색안료

백색안료에는 산화티타늄, 산화아연, 황화아연 등이

*Corresponding Author : Sae-Joong Oh(Sun-Moon Univ.)

Tel: +82-41-530-2374 email: sjoh@sunmoon.ac.kr

Received February 5, 2013

Revised (1st March 19, 2013, 2nd April 5, 2013)

Accepted June 7, 2013

있다. 산화티타늄은 1,800°C 이상의 용해점을 가지고 있으며 물, 유기용매, 알칼리 및 대부분의 산에 불용성이다. 그러나 산화티타늄은 자외선에 약하기 때문에 복사에너지에 의해 전기적, 광학적 성질이 변하는 단점이 있다. 가장 이상적인 흰색은 모든 파장의 빛을 반사한다. 그러나 산화티타늄은 430nm 이하의 빛을 흡수하기 때문에 이러한 흰색의 조건을 완전히 만족시키지는 못한다. 이러한 이유 때문에 산화티타늄은 보통 표면처리를 하여 사용한다. 표면처리는 알루미늄이나 혹은 실리카 등의 무기산화물로 산화티타늄을 코팅시켜 처리한다. 산화티타늄(rutile)은 백색안료 중에서 은폐력이 가장 큰 물질이며 탄산납보다 10배 이상의 큰 은폐력을 가지고 있다[3]. 은폐력은 보통 안료가 분산되었을 때 나타내는 굴절률(refractive index)과 빛의 분산성에 영향을 미치는 입자크기에 따라 결정된다. 산화아연은 밀도가 5.6g/cm³이며 산화아연 100g당 10-25g의 오일 흡수능을 나타낸다. 산화아연의 제조는 sphalerite광을 산화시켜 제조하는데 산화아연의 등급은 순도, 입도 및 입자모양 등에 따라 구분된다. 산화아연에 포함된 불순물은 금속산화물, 황, 금속황화물 등이 있으며 산화티타늄과 달리 UV광의 흡수능이 뛰어나기 때문에 혼합물의 광학적 안정성을 증대시킬 수 있다. 황화아연은 밀도가 3.47g/cm³이며 물에 잘 녹는다. 황화아연은 산화아연, 또는 아연과 황산을 반응시켜 제조하는데 공업적으로는 제조된 황화아연을 하소(calcination)시켜 사용한다. 황화아연은 안료로서의 용도뿐만 아니라 제판, 도금, 의약품 등 여러 용도로 사용된다. 그 외에 탄산납, 산화안티몬 등이 사용되고 있으나 최근에는 산화티타늄 생산의 증가와 납의 환경문제 등으로 인하여 점점 사용이 제한되고 있다.

2.2 천연안료

천연안료는 가격이 싸고 무색 혹은 흰색을 나타낸다. 대부분의 천연안료는 천연자원으로부터 얻을 수 있으며 고령토(kaolin), 점토(clay), 탄산칼슘, 탈크(talc), 실리카(silica) 등이 있다. 고령토는 aluminosilicate의 수화물 형태를 가지고 있으며 Al₂O₃와 SiO₂를 주성분으로 하고 H₂O, TiO₂ 및 미량의 CaO, MgO, FeO 등을 함유하고 있는 광물이다. 점토는 입자크기에 따라 구분되며, 미세 입자의 입도 및 표면적은 0.2-0.8μm 및 20m²/g 이고 오일 흡수능은 45g/100g 이다. 중간입도의 점토는 입도가 1.5μm, 표면적이 8m²/g 이다. 그리고 굵은 입도의 점토는 입자크기 5-10μm, 표면적 5-7m²/g, 오일 흡수능 30-40g/100g이다. 점토 및 고령토는 물리적, 화학적, 광학적 성질을 향상시키기 위하여 보통 하소(calcination) 처리를 하여 사용한다. 탄산칼슘(CaCO₃)은 천연 석회암에서 얻어지는데 보통 침

전법을 이용하여 제조한다. 먼저, 석회암을 하소시켜 CaO를 제조하고 수화반응을 거쳐 Ca(OH)₂를 만든 다음 CO₂와 반응시켜 CaCO₃를 제조한다. 혹은 CO₂ 대신 Na₂CO₃와 반응시켜 CaCO₃와 NaOH 생성공정을 거쳐 생산한다. 탄산칼슘의 인공합성은 염화칼슘 공정을 이용하여 제조된다. 이 탄산칼슘은 여러 등급으로 나누어지며 두 가지 형태의 결정형(calcite 와 aragonite)을 나타낸다. 합성 탄산칼슘의 미세분말은 분산성이 떨어지는데 분산성을 증대시키기 위해서는 입도를 0.15μm 이상 유지하는 게 좋다. calcite 및 aragonite 형태의 비중은 각각 2.6-2.75 및 2.93을 나타내며 oil 흡수능은 입도에 따라 28-58g/100g을 나타낸다. 탈크는 magnesium silicate [(MgO)₃4SiO₂·H₂O]를 일반적으로 칭하는 용어로서 talc, soapstone, asbestine, steatite 등을 포함하는 천연 광에서 얻어지며 탈크의 성분 조성에 따라 여러 등급으로 나누어진다. 일반적으로 탈크의 밀도는 2.7g/cm³, oil 흡수능은 30-50g/100g 이다. 실리카(silica)는 천연실리카와 합성실리카로 나누어지는데 99%이상의 SiO₂로 이루어져 있다. 천연실리카는 결정성을 가지고 있으며 안료용으로 사용되는 실리카는 비중이 2.65, 굴절률이 1.54-1.55의 범위를 가지고 있다. 합성 실리카는 보통 침전법을 이용하여 제조한다. 합성실리카는 100-300m²/g 의 매우 큰 표면적 및 oil 흡수능(150g/100g)을 가지고 있기 때문에 안료로서의 용도뿐만 아니라 흡착제, 촉매지지체, 바인더 등 여러 용도로도 많이 사용된다.

2.3 유색안료

유색안료로는 산화철, 크롬산납, 카드뮴, 산화크롬, 산화금속혼합물 등이 사용된다. 산화철은 일반적으로 채도는 낮으나 빛에 장기간 노출되어도 색이 변하지 않는 특성을 지니고 있으며 독성이 없고 가격이 저렴하다. 산화철은 유색안료 중에서 가장 많이 사용되는 물질이며 입도가 균일하고 순도가 높고 배합이 잘 되기 때문에 천연안료를 대체할 수 있는 좋은 안료이다. 천연 산화철은 hematite, limonite, siderite, magnetite광 등에서 얻어지며 적색, 노랑색, 보라색, 갈색, 검은색 등의 다양한 색을 낼 수 있다. 적색 산화철은 hematite로부터 얻어지는데 밀도는 4.1-5.0g/cm³, oil 흡수능은 11-22g/100g을 나타낸다. 적색 산화철은 limonite나 siderite의 하소에 의해서도 얻을 수 있다. 노랑색 산화철은 시에나토(sienna)로 알려져 있으며 밀도가 3.44 g/cm³, oil 흡수능이 28.6g/100g을 나타낸다. 황토(ocher)도 노랑색 산화철인데 시에나토보다 색이 연하고 산화철 성분이 적다. 갈색 산화철은 limonite와 siderite의 하소에 의해 얻어지며 밀도는 4.0-4.9g/cm³, oil 흡수능은 12-29g/100g 이다. 검정색 산화철은 magnetite로

부터 얻어진다. 합성 산화철은 적색, 노란색, 갈색 및 적색을 나타낸다. 합성산화철은 천연산화철에 비하여 순도가 높고 입도 및 입도분포가 균일하며 분산성이 우수하다. 산화철의 합성은 침전법, 환원법, 열분해법 등이 사용된다.

크롬산납(lead chromate) 안료와 몰리브덴적(Molybdate Orange)안료는 노란색으로부터 오렌지색, 적색 등 다양한 색조 범위를 나타내며, 색조의 변화는 화학적 조성, 결정의 구조, 입자크기 등에 따라 결정된다. 크롬산납은 수용성 염을 이용한 침전법에 의해 제조되며 오렌지색이 은폐력이 가장 크며 입자크기는 최대 12 μ m 범위를 나타낸다. 몰리브덴적은 Na₂CrO₄, Na₂MoO₄, Na₂SO₄ 등을 첨가하여 상호 침전법에 의해 제조한다. 이 반응은 여러 화합물이 연관되어 있기 때문에 매우 복잡하다[4]. 몰리브덴적은 불안정한 결정들에 의해 특징 지워지기 때문에 침전법에 의해 제조한 후 적절한 안정화가 이루어져야 한다. 카드뮴 안료는 밝은 색을 나타내는데 조성에 따라 녹색, 노란색, 오렌지색 등 다양한 색조를 나타내는 특성을 가진다. 카드뮴 안료의 제조는 침전법을 이용한다. 제조된 카드뮴은 하소나 열처리를 통하여 안료의 성질을 향상시킨다. 이 때 하소시간과 온도는 입자 크기에 영향을 미친다. 하소시간이 길고 온도가 높을수록 입자크기는 증가한다. 녹색의 산화크롬은 광학적 안정성이 우수하고 산, 알칼리 및 열적 안정성이 우수하다. 산화크롬의 비중은 5.09-5.18, oil 흡수능은 12-23g/100g을 나타낸다.

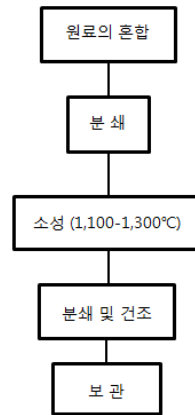
2.4 흑색 안료

흑색안료로는 카본블랙(carbon black)이 사용된다. 이것은 주로 oil-furnace 공정에 의해 제조되며 원료로는 탄화수소 오일이 주로 사용된다. 카본블랙의 특성은 안료가 나타내는 흑색의 정도에 따라 달라지는데 이것은 입자크기, 표면적, 구조, 형상학, 화학적 조성 및 표면화학 등에 따라 달라진다. 카본블랙의 결정성은 결정구조를 가진 흑연과 무정형인 석탄의 중간 구조를 이루고 있으며, 표면적은 ~ 1,100m²/g 이고 입자크기는 10-500nm 이다. 그 외의 안료로는 Zinc Chromate, Strontium Chromate, Cuprous Oxide, Lead Silicochromate, White Molybdate, Zinc Phosphate 등이 있다.

3. 실험방법

무기안료를 제조하기 위하여 Al₂O₃(99.0%), CoO(>85%), Cr₂O₃(98.5%), ZnO(99%), SrO₂ 및 Kaolin을 원료로 사용

하였다. SrO₂를 제외한 모든 물질은 삼전화학에서 구입하여 사용하였으며 SrO₂는 국내의 모 안료회사로부터 시료를 공급받아 사용하였다. 안료의 제조방법은 각각의 시료를 일정비율로 혼합하여 분쇄한 후 약 100g의 시료를 만든다. 다음에 이 시료를 전기로를 이용하여 1,100~1,300 $^{\circ}$ C 범위까지 10시간 동안 온도를 단계적으로 올린 후 최고온도에서 2시간 동안 유지시켰다. 소성시킨 시료는 분쇄, 건조과정을 거쳐 분말시료를 제조하였다. 제조된 안료의 입자 크기는 5-15 μ m가 되도록 하였다. 제조방법을 Fig. 1에 간단히 요약하였다. 그리고 제조한 안료시료를 이용하여 배합비율, 소성온도, 입도 등의 변화에 따른 색도 변화를 조사하였다. 또한 유약과 안료의 적합성을 조사하기 위하여 유약에 안료를 혼합하여 색도변화를 조사하였다.



[Fig. 1] Pigment preparation method

4. 결과 및 고찰

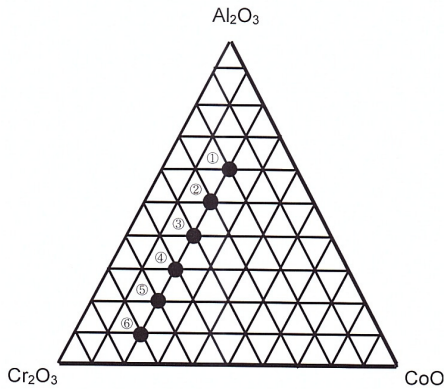
안료의 배합비율이 색도에 미치는 영향을 조사하기 위하여 [Table 1]의 기본조성을 토대로 먼저 ZnO, Kaolin 및 SrO₂의 조성을 고정시키고 Al₂O₃, CoO, Cr₂O₃의 조성을 [Table 2]와 같이 변화시켜 가면서 안료를 제조하여 색도 변화를 조사하였다. [Table 2]의 조성변화를 삼각 Diagram으로 나타내면 [Fig. 2]와 같다. 여기서 [Table 1]의 일련번호 1,2,3....은 모두 [Table 2] 및 [Fig. 2]의 동일한 일련번호 ①, ②,③....에 해당된다. [Fig. 2]에서 ①에서 ⑥으로 갈수록 Al₂O₃의 조성은 감소하고 Cr₂O₃의 조성은 증가함을 나타낸다. 제조한 안료 시료들의 색도를 분석한 결과 [Fig. 2]의 ①번 시료가 청색(blue)이 가장 강하게 나타났으며 시료조성이 ①에서 ⑥으로 갈수록 소성시킨 분말의 색도는 청색감은 적어지고 녹색(green)감이

[Table 1] Basic mixing ratio of the raw materials

No.	1	2	3	4	5	6
Al ₂ O ₃	45	37.5	30	22.5	15	75
CoO	15	15	15	15	15	15
ZnO	10	10	10	10	10	10
Kaolin	10	10	10	10	10	10
Cr ₂ O ₃	15	22.5	30	37.5	45	52.5
SrO ₂	5	5	5	5	5	5

[Table 2] Change in the pigment composition

No.	1	2	3	4	5	6
Al ₂ O ₃	60	50	40	30	20	10
CoO	20	20	20	20	20	20
Cr ₂ O ₃	20	30	40	50	60	70



[Fig. 2] Triangular diagram for the pigment composition

증가하는 것을 알 수 있었다. 그리고 Cr₂O₃의 조성이 증가할수록 녹색감의 증가와 함께 공작색(peacock color)으로 발색됨을 알 수 있었다.

소성 후 입도변화가 색상에 미치는 영향을 조사하기 위하여 안료시료를 1,200℃에서 소성 시킨 후 용기에 안료 분말을 1:1의 비율로 물과 함께 넣고 milling 시간을 조절하여 입도를 변화시켰다. milling 시간에 따른 입도 변화를 [Table 3]에 나타내었다. 입도 변화에 따른 색상 변화를 조사한 결과 안료의 조성에 관계없이 ①-⑥번 모두 입도가 작아질수록 색이 점점 밝아지는 것을 알 수 있었다. 이 변화는 입도에 따라 빛의 굴절률이 달라지기 때문에 나타나는 변화이며 입도를 조절함으로써 색의 밝기의 조절이 가능함을 나타내는 좋은 결과이다.

[Table 3] Particle size change of the pigment with milling time

milling hour	Particle size(μm)
1 hour	14.5
2 hour	10.2
3 hour	6.3

소성온도가 색상의 변화에 미치는 영향을 조사하기 위하여 모든 시료에 대하여 소성시간은 동일하게 유지하였으며(10시간 승온 소성 후 2시간유지) 단지 최고 소성온도만을 1,150~1,300℃사이에서 변화시켰다. 안료의 조성에 관계없이 최고온도가 1,150℃일 때는 전반적으로 색상이 약하고 탁한 색을 나타냈으며 최고온도가 1,200℃일 때는 색상이 양호하였으나 안료의 결과 속의 색상이 균일하지 못하였다. 최고온도가 1,250℃일 때는 색상이 균일하고 양호하게 나타났으며 최고온도가 1,300℃일 때는 과소성으로 인하여 색상의 차이가 크고 균일한 색상을 나타내지 못하였다. 따라서 가정 적절한 최고 소성온도는 1,250℃ 정도인 것으로 판단된다.

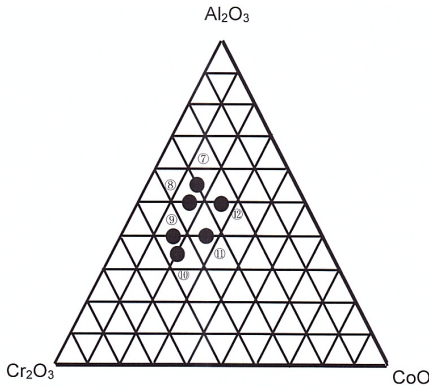
유약은 표면에 광택을 주어 제품을 아름답게 만들고 강도를 높이며 표면을 반질반질하게 하여 더러워지는 것을 방지하는 역할을 한다[5]. 안료와 유약 사이의 적합성을 조사하기 위하여 유약과 안료를 혼합하여 색도 변화를 조사하였다. 사용한 유약은 장석, CaO, Kaolin 등이 주성분이며 안료를 3%를 혼합하여 사용하였다. 혼합한 안료의 기본 조성을 [Table 4]에 나타내었다. 여기서도 안료의 조성에 따른 색도 변화를 조사하기 위하여 [Table 4]의 기본조성을 토대로 먼저 ZnO, Kaolin 및 SrO₂의 조성을 고정시키고 Al₂O₃, CoO, Cr₂O₃의 조성을 [Table 5]와 같이 변화시켜 가면서 색도 변화를 조사하였다. 그리고 [Table 5]의 조성변화를 [Fig. 3]에 삼각 Diagram으로 나타내었다. 그리고 제조한 안료의 조성에 따른 색도 변화를 [Table 6]에 나타내었으며 이 결과를 알기 쉽게 [Fig. 4]에 도시하였다.

[Table 4] Basic mixing ratio of the pigment raw materials for pigment-glaze system

No.	7	8	9	10	11	12
Al ₂ O ₃	41.3	37.5	30	26.3	30	37.5
CoO	11.3	11.3	11.3	15.0	18.8	18.8
ZnO	10	10	10	10	10	10
Kaolin	10	10	10	10	10	10
Cr ₂ O ₃	22.4	26.2	33.7	33.7	26.2	18.7
SrO ₂	5	5	5	5	5	5

[Table 5] Change in the pigment composition for pigment-glaze system

	7	8	9	10	11	12
Al ₂ O ₃	55	50	40	35	40	50
CoO	15	15	15	20	25	25
Cr ₂ O ₃	30	35	45	45	35	25

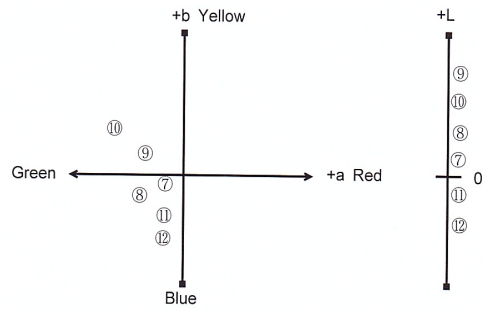


[Fig. 3] Triangular diagram for the pigment composition in the pigment-glaze system

[Table 6] 및 [Fig. 4] 에서 L은 밝기를 나타내며 L 값이 + 방향으로 증가할수록 밝기가 강하고 - 방향으로 갈수록 밝기가 감소함을 나타낸다. a값은 [Fig. 4]에서 황축상에서의 값을 나타내는데 + 방향으로 증가할수록 적색(red)감이 강해지고 -방향으로 증가할수록 녹색(green)감이 증가함을 나타낸다. b는 [Fig. 4]에서 종축상에서의 값을 나타내는데 + 방향으로 증가할수록 노란색이 강해지고 -방향으로 증가할수록 청색감이 증가함을 나타낸다. [Table 6] 및 [Fig. 4]의 결과에서 보면 ⑨, ⑩번이 노란색감이 제일 강하며 ⑪, ⑫번은 청색감이 강하게 나타났다. 이 결과로부터 안료 성분중 Al₂O₃ 성분보다 Cr₂O₃ 성분이 증가할수록 녹색에 가까워지며 CoO 성분이 증가할수록 청색감이 증가함을 알 수 있었다. 그리고 보존기간에 따른 색상의 변화나 채도의 감소는 나타나지 않았으며, 이상의 결과로부터 안료의 유약적합성은 우수한 것으로 판단된다.

[Table 6] Change in color for pigment-glaze system

No.	7	8	9	10	11	12
L*	42.2	40.0	51.6	48.3	38.2	30.7
a*	-7.2	-15.6	-29.2	-19.3	-9.3	-10.6
b*	-3.7	-5.4	7.6	4.7	-17.4	-24.3
E*	0	0	0	0	0	0



[Fig. 4] Change in color for pigment-glaze system

5. 결론

본 연구에서는 무기물의 종류 및 배합비율, 소성온도에 따른 안료의 색도 변화를 조사하였다. 안료의 원료로는 Al₂O₃, CoO, ZnO, SrO₂ 및 Kaolin 등을 일정 비율로 혼합하여 사용하였으며, 소성시킨 시료의 색도는 Al₂O₃의 비율이 감소하고 Cr₂O₃의 비율이 증가할수록 청색에서 녹색으로 변화됨을 알 수 있었다. 그리고 Cr₂O₃의 조성이 증가할수록 초록색감의 증가와 함께 공작색으로 발색됨을 알 수 있었다. 입도 변화에 따른 색상 변화 연구에서는 안료의 조성에 관계없이 입도가 작아질수록 색이 점점 밝아지는 것을 알 수 있었다. 그리고 소성온도가 색도에 미치는 영향을 조사한 결과 최고 소성온도가 1,250℃ 정도일 때 색상이 가장 균일하고 양호하게 나타났다. 안료의 유약에 대한 적합성 실험에서는 유약에 3%의 안료를 혼합하여 색도의 변화를 조사하였다. 안료 성분 중 Al₂O₃ 성분보다 Cr₂O₃의 비율이 증가할수록 녹색에 가까워졌으며 CoO의 비율이 증가할수록 청색감이 증가함을 알 수 있었다.

References

- [1] Mark T. Weller, "Inorganic Materials Chemistry", Oxford University Press, 1995.
- [2] S.N. Choi and B.H. Lee, "Synthesis of ZnO-Al₂O₃-Cr₂O₃ System with CrCl₃", J. Korean Cer. Soc. 46(4), p.372-378, 2009.
- [3] Peter A. Lewis, "Pigment Handbook", John Wiley & Sons, 1988.
- [4] Duncan W. Bruce, "Inorganic Materials Series", John Wiley & Sons, 2011.
- [5] R.C. Jeller, Pigm. Resin Tech., 7, p.4, 1978

오 세 중(Sae-Joong Oh)

[정회원]



- 1984년 2월 : 서울대학교 대학원 화학공학과 (공학석사)
- 1993년 5월 : Polytechnic Univ. (미) 화학공학과 (공학박사)
- 1985년 5월 ~ 1988년 7월 : KIST 반응공학 연구실 연구원
- 1994년 3월 ~ 현재 : 선문대학교 생명화학공학과 교수

<관심분야>

분리공정, 연료전지