

쿨 세라믹 블랙 안료의 제조 및 특성 연구

권면주, 하진욱*
순천향대학교 화학공학·환경공학과
e-mail: chejwh@sch.ac.kr

The Study on Preparation and Characterization of Cool Ceramic Black Pigment

Myon-Joo Kwon, Jin-Wook Ha*
Dept of Chemical & Environmental Eng., Soonchunhyang University

요 약

본 연구는 적외선 반사율 특성을 갖는 세라믹 블랙안료의 개발이며, 기능성안료를 건축내외장재에 적용하여 도심열섬현상 방지 및 에너지 효율을 높이는 데 목적을 두고 있다. 세라믹안료의 색상은 Black을 합성하였으며, 각각 적외선 반사율과 내산성, 내열성 시험을 하여 색상변화를 측정하였다. 태양에너지의 측정과장영역 190~2000nm에서 TSR은 35.27%로 나타났으며, 내산성 시험 및 내열성 시험의 결과 거의 변색되지 않은 것을 알 수 있었다.

1. 서론

열섬현상에 의한 도시기온의 급격한 상승은 생태계나 인간 환경에 다양한 형태로 악영향을 주며 대기오염을 가중시키는 2차적인 악순환을 일으킨다. 이러한 열섬현상을 방지하기 위해서는 정확한 원인파악이 필요하며, 그 주요원인중 하나인 적외선(IR)을 차단하는 기술개발이 필요하다.

최근, 이러한 문제점을 해결하기 위해서 미국, 일본 등에서는 고기능성의 물리화학적으로 안정한 다양한 색상이면서도 적외선 반사율이 우수한 안료 (Pigment)를 개발하여 건축내외장재에 적용함으로써 이러한 문제점을 해결하려는 연구가 활발하게 진행되고 있으며, 일부는 실용화 단계에 도달한 상태이다. 따라서 국내에서도 생활수준의 향상으로 상품 감성의 다양화 및 기능성에 대한 요구가 나날이 높아져 가고 있는 현 시점에서, 적외선 반사율이 높아 보다 높은 안락감 및 안전성을 부여해 줄 수 있는 고기능성 적외선 반사 안료의 제조 및 이를 이용한 건축내장재용 도료 제조 기술이 반드시 필요한 상황이다. 이러한 적외선(IR) 차단 기술은 도시의 열대야 현상, 축사지붕의 복사열에 의한 가축의 폐죽음, 건물 외벽의 급격한 온도상승 등을 방지함으로써 쾌적한 생활환경을 제공할 수 있는 첨단 기술이다.

본 연구는 도목, 건설용 도료, 플라스틱, 고무, 잉크, 피혁, 콘크리트, 아스팔트 등의 광범위한 산업분야에 적용, 도심열섬현상 방지 및 에너지 효율을 높이는 데 목적을 두고 적외선 반사율이 30% 이상인 세라믹안료를 개발하였다.

2. 실험

2.1. 안료제조 방법

2.1.1 재료 및 제조방법

안료의 제조에 사용된 출발원료로는 Fe_2O_3 (중국 99.5%), Cr_2O_3 (중국 99.5%)을 사용하였다. 출발원료를 건식으로 혼합하고, 고온(900~1,200°C)으로 소결하여 결정화하고 Jar Mill로 1~2 μ m로 습식분쇄한 후에 건조온도 100°C로 12시간 건조하고 믹서기로 미분쇄하여 안료를 제조하였다.

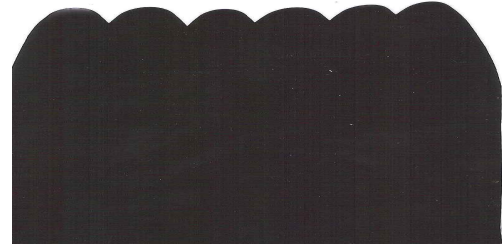
2.1.2 최적 소결온도 선정

안료의 최적 소결온도를 선정하기 위하여 소결온도 900~1,200°C범위에서 100°C씩 4구간을 설정하고, X선 회절분석(Rigaku, 일본)을 통하여 결정상을 확인하였으며, 색상은 분광분석기(Color Eye 7000A, 미국)로 확인하였다.

2.2. 적외선 반사율 측정 방법

제조된 안료의 적외선 반사율을 측정하기 위하여 아크릴 수지에 안료 20%를 분산하여 투명 PE필름에 100 μ m 두께로 코팅시편을 제작하였다.

적외선 반사율 측정은 Perkin Elmer사의 Lambda 950 UV/Vis/NIR Spectrophotometers로 하였다.



1 2 3 4 5 6
[그림 1] 조성비에 따른 발색 결과.

2.3 내산성 및 내열성 시험방법

2.3.1 내산성 실험방법

500ml 비커에 증류수 250ml를 채우고 질산(순도 최소 64%~최대 71%)을 3~5%로 희석한다.

시편의 도장된 면을 30분 동안 비커에 담가두고, 도장 면을 흐르는 물로 세척하여 건조시킨 후 색의 변화를 측정한다.

2.3.2 내열성 시험방법

안료 50g을 600 $^{\circ}$ C에서 1시간 열처리한 후 로냉하고 열처리 후의 안료의 색변화를 확인하기 위하여 아크릴 수지에 안료 20%의 농도로 하여 시편을 제작하고 색의 변화를 측정한다.

[표 1] 색차 측정값

	L	a	b	Δ L	Δ a	Δ b	Δ E	Strength
STD	25.564	1.122	0.876					
1	25.778	1.317	1.097	0.214	0.195	0.221	0.364	98.623
2	25.753	1.273	1.064	0.189	0.151	0.189	0.307	98.898
3	25.772	1.175	0.999	0.208	0.053	0.123	0.247	99.914
4	25.816	1.217	1.069	0.252	0.095	0.194	0.332	98.519
5	25.825	1.160	1.028	0.261	0.038	0.152	0.305	98.410
6	25.773	1.225	1.004	0.209	0.103	0.128	0.226	98.657

3. 결과 및 고찰

3.1 안료의 조성선정

실험에 앞서 EDS와 XRD의 분석 결과를 토대로 S사의 Black 안료의 조성은 Cr과 Fe가 약 1:1의 몰비로 이루어져 있음을 확인할 수 있었다.

본 실험에서는 Cr과 Fe의 몰비를 1:1을 기준으로 원료 중 Cr을 1로 고정한 후 Fe를 0.7~1.2범위에서 0.1mol비씩 변화를 주어 안료의 발색을 확인 하였다. 가장 양호한 함량비는 Cr과 Fe가 약 1: 0.9로 나타났다.

Cr과 Fe가 완전히 고용체가 될 수 있는 1,200 $^{\circ}$ C에서 소성하여 조성별 색감을 확인하여 1차적인 조성을 선정 하였다. 위의 표와 같이 소성 한 결과 1번과 2번 조성에서는 Cr의 함량이 Fe보다 과량으로 첨가 되어 육안으로 Cr이 관찰되었고, 나머지 3, 4, 5번의 조성에서는 관찰되지 않았다.

소결이 완료된 조성별 색감을 확인하기 위해 필름지에 100 μ m의 두께로 일정한 도막을 입혀 분광분석기(Color Eye 7000A)로 측정한 3번 조성이 Δ E값이 상대적으로 STD 안료와 유사 하였다. 위의 [그림 1]과 [표 1]은 Shepherd사의 Black 안료를 Standard로 하여 몰비별 색상 시험한 색차값을 측정된 표이다.

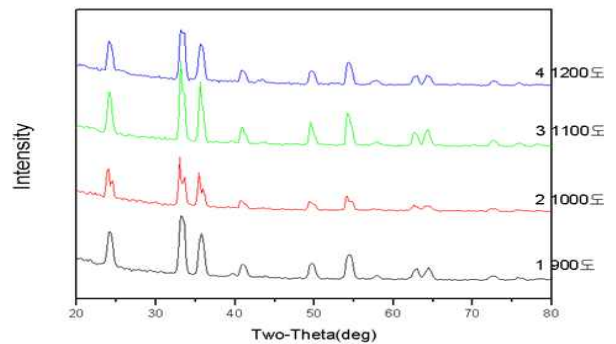
3.2 안료의 최적 소결온도 선정

안료의 최적 소결온도를 선정하기 위하여 소결온도 900~1,200 $^{\circ}$ C범위에서 100 $^{\circ}$ C씩 4구간을 설정하여 실험을 진행하였다.

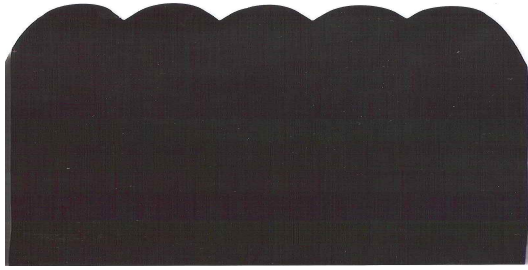
X선 회절분석결과를 보면 결정구조의 Peak가 모두 유사한 것을 확인할 수 있었으며 1,100 $^{\circ}$ C에서 결정피크값이 가장 양호한 것으로 나타났다.

색상은 아래 [표 2]에서 보여주는 바와 같이 온도가 상승 할수록 L*값이 높아지며 a*값과 b*값이 낮아지는 것을 볼 수 있다.

최적소성온도는 Strength 값에서는 가장 높고, Δ L 값이 -값으로 색감이 Dark하게 측정된 1,000 $^{\circ}$ C를 선정하였다.



[그림 2] 소성온도에 따른 XRD Patterns.



STD 1 2 3 4
[그림 3] 소성온도에 따른 색상변화.

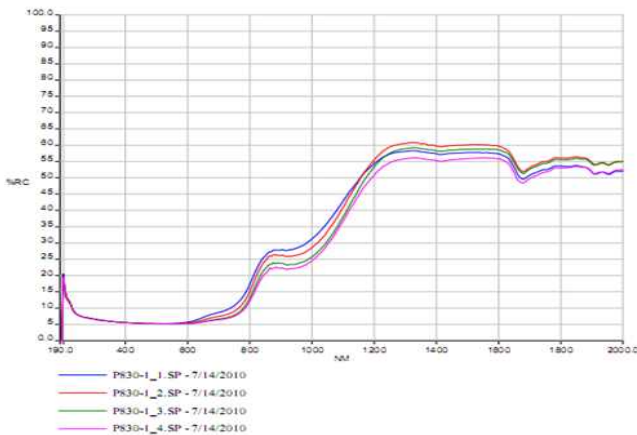
Standard는 Shepherd사의 10C909를 Target으로 색차를 측정하였고 결과는 [표 2]에 나타내었다.

[표 2] 색차 측정값

	L	a	b	ΔL	Δa	Δb	ΔE	Strength
STD	25.564	1.122	0.876					
1	25.619	1.127	0.855	0.055	0.005	-0.021	0.059	99.475
2	25.547	0.895	0.729	-0.017	-0.227	-0.147	0.271	100.634
3	25.720	0.651	0.662	0.156	-0.471	-0.213	0.540	100.126
4	25.903	0.472	0.708	0.339	-0.650	-0.167	0.752	99.551

3.3 적외선 반사율 측정결과

소결온도 900℃, 1,000℃, 1,100℃, 1,200℃에서 안료를 합성하여 아크릴 수지에 안료 20%를 배합 분산하고 PE필름에 100μm 두께로 코팅시편을 제작하여 적외선 반사율을 측정한 결과 반사율값(TSR)은 34.49, 35.08, 33.94, 32.35로 1,000℃에서 합성한 안료가 가장 높게 나타났다.



[그림 4] 소성온도에 따른 적외선 반사율 측정결과.

3.4 내산성 및 내열성 시험결과

내산성 시험방법에 의해 질산 5%용액에 시편을 30분간 방치 후 색차를 분석한 결과 ΔE는 0.132로 매우 우수한 것으로 나타났다.

또한 내열성 시험방법에 따라 600℃에서 1시간동안 열처리한 후 시편을 제작하여 분광분석기로 색차를 측정한 결과 ΔE는 0.138로 내산성과 같이 내열 5등급으로 매우 우수한 것으로 나타났다.

시편	전	후
L	24.847	24.405
a	0.605	0.65
b	0.645	0.682
ΔL		-0.442
Δa		0.045
Δb		0.037
ΔE		0.466
등급		5

[그림 5] 질산처리 전후 시편 및 색차.

시편	전	후
L	24.494	24.818
a	0.047	0.016
b	-0.064	-0.128
ΔL		0.324
Δa		-0.03
Δb		-0.064
ΔE		0.331
등급		5

[그림 6] 열처리 전후 시편 및 색차.

4. 결론

적외선 반사 특성을 갖는 세라믹 안료를 합성하기 위하여 Fe₂O₃(중국 99.5%), Cr₂O₃(중국 99.5%)를 출발원료로 하여 몰비에 따라 6구간 실험을 진행하고, 최적소결온도를 선정하기 위하여 900~1,200℃ 범위에서 100℃ 간격으로 4구간을 결정상 분석을 하였으며, 각각 적외선 반사율과 내산성, 내열성을 측정하였다.

1. 최적조성의 선정은 Cr과 Fe의 몰비를 1:1을 기준으로 원료 중 Cr을 고정한 후 Fe를 0.1mol씩 변화를 주어 안료의 발색효과 측정한 결과 가장 양호한 함량비로 Cr과 Fe가 약 1: 0.9로 나타났다.

2. 최적소성온도는 X선 회절분석결과 결정피크 값이 양호하고, Strength 값이 가장 높고, ΔL 값이 - 값으로 측정된 1,000°C를 선정하였다.
3. 안료를 합성하여 아크릴 수지에 안료 20%를 배합 분산하여 PE필름에 100 μ m 두께로 코팅시편을 제작하여 적외선 반사율을 측정한 결과 반사율값 (TSR)은 35.08로 1,000°C에서 합성한 안료가 가장 높게 나타났다.
4. 내산성 시험방법에 의해 질산을 5%용액에 시편을 30분간 방치 후 색차를 분석한 결과 ΔE 는 0.132로 매우 우수하였다.
5. 내열성 시험방법에 따라 600°C에서 1시간 동안열처리한 후 시편을 제작하여 분광분석기로 색차를 측정한 결과 ΔE 는 0.138로 매우 우수하였다

참고문헌

- [1] Malshe VC, Sikchi MA. "Basics of Paint Technology", Published by VC. Malshe, UICT, Mumbai 2002.
- [2] Kwang-Ho Lee, Buung-Ha Lee, "Preparation and Characterization of Black Zirconia Ceramics by Black Color Spinel Pigment", Journal of Korean Ceramic Society, Vol. 45, No.,4, PP. 214~219, 2008.
- [3] Bretz, S. and H. Akbari., "Long-term Performance of High-Albedo Roof Coatings for Energy Efficient Buildings," Energy and Buildings - Special Issue on Urban Heat Islands and Cool Communities, Vol. 25, No. 2, pp. 159-167, 1997.
- [4] Sliwinski, T.R., Pipoly, R.A., Blonski, R.P., US20026454848, 2002.
- [5] Yanagimoto, H., Zama, Y., Okamoto, H., Hosoda, T., Abe, Y., Nakamura, M., S20036521038, 2003.
- [6] White JP., "Complex inorganic color pigments : Durable pigments for demanding applications", Paint Coat Ind, Vol. 16, No. 3, pp. 54-56, 2000.