

## 군청안료의 합성에 있어서 반응 메카니즘에 관한 기초적 연구

황선국 · 유연태 · 최영운 · 홍성웅

한국자원연구소 자원활용소재연구부

### A Fundamental Study on Reaction Mechanism of Synthesis of Ultramarine Blue

Seon-Kook Hwang, Yeon-Tae Yu, Young-Yoon Choi and Seong-Woong Hong

Mineral Utilization and Materials Division, Korea Institute of Geology & Materials, Taejon 305-350

(1997년 6월 27일 받음, 1997년 8월 21일 최종수정본 받음)

**초 록** 본 연구에서는 고령토, 유황, 탄산나트륨, 규석 및 송진을 원료로 하여 군청을 합성하였고, 그 반응 메카니즘을 조사하였다. 원료의 혼합시료는 군청의 중간 생성물인 녹색군청을 합성하기 위하여, 820°C에서 4시간 동안 소성하였다(승온율 2°C/min.). 합성된 녹색군청은 최종적으로 군청을 얻기 위해 500°C에서 산화처리하였다. 합성 과정에서 발생하는 반응 생성물 및 이들의 구조적 변화는 X선 회절 분석과 Raman Spectrum 분석에 의하여 평가하였다. 소성과정에서 황화나트륨은 500°C에서 생성되었고, NaAlSiO<sub>4</sub>는 620°C에서 형성되었다. 그리고, 녹색군청은 황화나트륨과 NaAlSiO<sub>4</sub>의 반응에 의하여 740°C 부근에서 형성하기 시작하였다. 또한, 청색군청의 형성은 녹색군청 중에 잔존하던 황화나트륨의 산화로 방출되는 유황 원자에 기인하였다.

**Abstract** In the present paper, the ultramarine blue was synthesized with kaolin, sulfur, sodium carbonate, silica and rosin, and its reaction mechanism was investigated. The mixture of the raw materials was calcined at 820°C for 4 hours (heating rate: 2°C/min.) to form the ultramarine green, which was the intermediate of ultramarine blue. The ultramarine blue was finally prepared with the oxidation of the ultramarine green at 500°C. The reaction products and the structural changes of ultramarines appeared in this synthesis were estimated by powder X-ray diffraction analysis and Raman scattering. The sodium sulfides and the NaAlSiO<sub>4</sub> were generated at 500°C and 620°C respectively in calcination process. And, the ultramarine green was appeared at near 740°C with the reaction of the sodium sulfates and the NaAlSiO<sub>4</sub>. Also, the formation of ultramarine blue was caused by the sulfur atoms generated from the oxidation of the sodium sulfide which existed in ultramarine green.

### 1. 서 론

군청은 청색 안료로 그 성분은 규산, 알루미늄, 산화나트륨 및 유황으로 구성되어 있으며, 합성시의 조건에 따라 여러 가지의 이성체를 형성하기 때문에 일정한 분자식으로 표기하기 어렵지만, 일반적으로 Na<sub>6-8</sub>Al<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>24</sub>S<sub>2-4</sub>로 나타낼 수 있다. 군청의 구조는 sodalite(Na<sub>6</sub>Al<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>24</sub> · 2NaCl) 군에 속하고, aluminosilicate의 망상구조에 염소 원자 대신에 유황 원자가 polysulfide의 형태로 존재하며, 이 유황 원자들의 공명에 의하여 군청이 청색으로 발색하는 것이라고 알려져 있다. 또한, 군청은 내산성 및 착색력이 약하고 굴절율이 낮아 은폐력이 떨어지는 약점에도 불구하고 무기 안료로는 보기 드물게 천이족 원소를 함유하고 있지 않아 인체에 무해하며, 내알칼리성, 내열성, 광택도 및 내구성을 가지고 있고 또 가격도 비교적 저렴하다는 특징을 가지고 있어, 현재에도 페인트, 플라스틱, 고무, 종이, 비누, 화장품류, 크레용, 인쇄용 잉크 등에 광범위하게 사용되고 있다<sup>1)</sup>.

군청의 제조 원료는 고령토(kaolin), 규석(SiO<sub>2</sub>), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 유황(S)이고, 환원제로 송진(rosin)이나 숯이 소량 첨가된다. 합성군청의 제조공정은 Fig. 1에 나타낸 것처럼

원료의 혼합·분쇄과정, 소성과정, 산화과정, 수세·건조과정으로 크게 구분할 수 있다. 균일하게 혼합된 시료는 소성 과정에서 군청의 중간생성물인 녹색군청(ultramarine green)이 형성되고, 이 녹색군청은 산화과정과 수세·건조 과정을 거쳐 최종산물인 군청(ultramarine blue)이 얻어지게 된다<sup>2-4)</sup>.

지금까지 군청의 합성의 연구는 제조 방법의 개발과 원료 광물의 적용 실험에 중점을 두고 수행되어 왔다<sup>3,4)</sup>. 그러나, 군청의 합성반응은 원료광물의 종류가 많고 그 반응이 비교적 동시에 이루어지기 때문에 매우 복잡하다. 따라서, 합성 군청의 효율적인 제조 방법의 개발 및 다양한 색상의 군청을 제조하기 위해서는, 군청의 합성시 나타나는 반응생성물의 정확한 규명과 군청의 발색에 중요한 역할을 담당하고 있는 유황 원자의 거동등 구체적인 합성반응의 이해가 필요하다.

본연구에서는 군청의 합성 제조 과정을 크게 소성과정과 산화과정으로 나누어 각 과정에서 생성되는 반응생성물을 상세히 조사하여, 이들 반응생성물로부터 군청의 합성 메카니즘을 규명하고자 하였다.

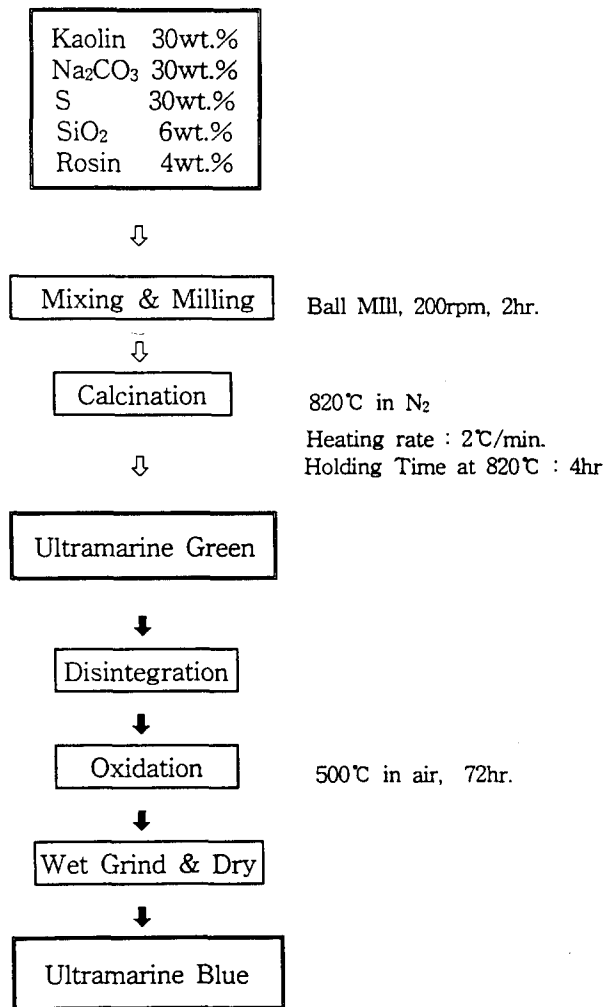


Fig. 1. Flowsheet of the preparation procedure of ultramarine.

## 2. 실험 방법

### 2.1 시료의 준비

균청의 합성 원료로는 고령토, 유황, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, 송진이 사용되었고, 혼합원료의 조성은 고령토 30%, 유황 30%, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 30%, SiO<sub>2</sub> 6%, Rosin 4%로 하였다. 고령토, SiO<sub>2</sub> 및 송진은 시판되고 있는 공업용을 사용하였고, 유황 및 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>는 일급 시약을 사용하였다. 그리고, 고령토의 결정구조는 X선 분석결과 dickite임을 알 수 있었다. 이들 원료는 혼합과 분쇄를 위해 자재밀에 넣고 200rpm의 속도로 2시간 동안 혼합되었다. 이때 볼밀의 크기는 5ℓ, 시료량은 1kg, 자재볼의 무게는 5.6kg으로 하였다.

### 2.2 혼합시료의 소성 및 산화실험

Fig. 2는 본 실험에서 사용된 소성장치의 개략도를 나타낸 것이다. 소성장치는 시료의 소성을 위한 로체와 소성 중 시료의 무게 및 온도변화를 관찰할 수 있는 계측부, 그리고 온도 및 유량 조절을 위한 제어부로 구성되어 있다. 로체는 상하 개폐식으로 상단부(덮개부분)의 4측면과 천정에 SiC 발열체를 설치하였고, 하단부는 실험용 자재 도가니(100mℓ) 3개를 동시에 넣을 수 있는 사각포트가 있으며, 상단부

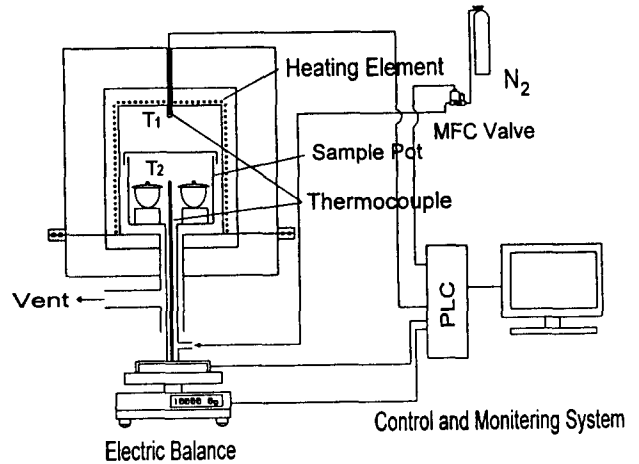


Fig. 2. Experimental apparatus for calcination of raw materials.

의 지지대 역할을 한다. 사각포트는 시료의 균일한 가열과 환원성 분위기의 유지를 위한 것으로 크기는 15cm×15cm×15cm이며 내열장(STS310)을 사용하였다. 또한 이 사각포트는 Fig. 2에 나타낸 것처럼 소성 중 시료의 무게변화를 관찰하기 위하여 전자식 저울 위에 설치하였다. 잘 혼합된 시료는 자재 도가니에 담아 로체의 사각포트 안에 넣고 가열하게 되는데, 이때 환원성 분위기의 유지를 위하여 그림에서와 같이 사각포트의 저면을 통하여 질소가스를 10ℓ/min.의 유속으로 투입하였다. 혼합시료의 가열은 2°C/min.의 승온속도로 820°C까지 하였고, 이 온도에서 4시간 유지시킨 다음 실온까지 로냉하였다. 로체의 온도 측정에는 T<sub>1</sub>의 열전대를 이용하였고, 열전대 T<sub>2</sub>는 시료의 승온 및 소성 반응온도를 좀 더 정확히 제어하기 위하여 사각포트 중앙에 추가로 설치되었다. 본 실험에서는 이상과 같은 소성 과정을 통하여 녹색균청을 제조하였다.

소성과정에서 얻어진 녹색균청은 산화성 분위기에서 재가열하면 최종산물인 청색균청(본 실험에서는 녹색균청과 구별하기 위하여 최종 합성균청을 청색균청으로 표기함)이 얻어지게 된다. 소성과정에서 약간 소결 상태로 얻어지는 녹색균청은 산화에 앞서 막자사발에서 해쇄하였고, 해쇄된 녹색균청 10g을 자재 도가니에 담아 뚜껑을 연채로 소형 전기로에서 산화를 수행하였다. 녹색균청의 산화를 위해 별도의 공기는 투입하지 않았다. 산화온도는 500°C로 하였고, 산화시간은 최대 72시간까지 행하였다.

### 2.3 시료의 평가

혼합시료는 소성 및 산화실험을 거치는 동안 여러 가지 반응에 의하여 최종적으로 균청이 얻어지게 된다. 이러한 여러 가지의 반응과정에서 생성되는 반응생성물(중간생성물이나 최종생성물)들의 평가를 위하여 습식 분석, XRD 분석, Raman Spectrum 분석 및 색도 측정 등과 같은 정성·정량적 분석방법들이 이용되었다. 혼합시료 중 유황성분은 습식 분석법에 의하여 분석하였다. 또한, 각종 반응생성물의 정성 분석 및 구조 해석에는 RIGAKU(社)의 RTP300RC X-ray Diffractometer (CuKα선 사용)가 이

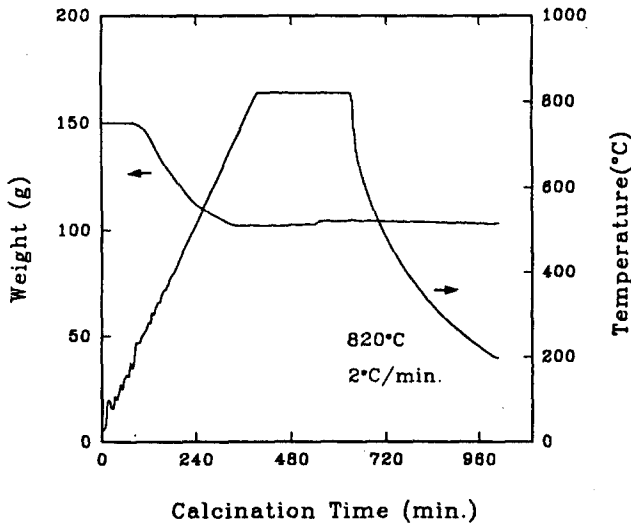


Fig. 3. Weight and temperature changes of mixture sample on calcination. (heating rate 2°C/min.)

용되었고, 녹색 및 청색균청 중 polysulfur의 형태 관찰에는 JOBINYVON(Co.)의 U1000 Raman Spectrometer가 이용되었다. 그리고, 최종산물인 청색균청의 색도 측정에는 TOKYO DENSHOKU(社)의 C-5220 색차계 (Color and Color Difference Meter)가 사용되었다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 혼합원료의 소성

본 실험에서는 원료 시료를 상온에서 820°C까지 가열하면서 승온에 따른 원료 시료의 구조적 변화를 관찰하였다. 승온속도는 2°C/min.으로 하였고, 이때의 소성시간에 따른 혼합원료의 무게와 온도변화를 Fig.3에 나타내었다. 이 그림으로부터 알 수 있듯이, 혼합시료의 무게는 약 180°C 부근에서 감량하기 시작하지만, 약 700°C에 이르게 되면 일정한 값을 나타낸다. 이와같이 혼합시료의 소성과정에서는 무게의 감량을 동반한 화학반응이 일어나게 되는데, 본 실험에서는 승온시간 즉 온도의 상승에 따른 원료 시료의 구조적 변화를 관찰하기 위하여, 승온 도중의 시료에 대하여 X선 회절 분석을 행하였다. 이때의 실험방법은 원료의 혼합시료를 90% 채운 9개의 자재 도가니(20ml)를 준비하여 Fig.2의 사각포트에 모두 넣고, 2°C/min.으로 승온하면서 1시간 경과 때마다 자재 도가니를 한 개씩 꺼내어 냉각한 후 분석하는 방법을 취하였다.

Fig. 4는 소성 시간별 혼합시료의 X선 회절 분석 결과를 나타낸 것이다. 승온 전 혼합시료의 X선 회절 분석 결과 (Fig. 4의 a)에서는 각 원료광물의 피크가 잘 나타나 있는 것을 알 수 있는데, 결정성이 좋은 고령토, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, S, SiO<sub>2</sub>의 경우에는 날카로운 피크를 보였고, 결정성이 좋지 않고 시료의 양이 비교적 적은 승진의 피크는 거의 구별할 수가 없었다. 이러한 혼합시료를 140°C 부근(Fig. 4의 b)까지 가열하게 되면 유황의 피크가 현저히 감소하게 되는데 이것은 유황의 용융(융점 114°C)과 증발에 의한 것으로 생각된다. 또한, 혼합시료를 260°C 부근(Fig. 4의 c)까지 가열

하게 되면 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 피크가 감소하면서 회절선의 background가 약간 상승하는 것을 볼 수 있는데 이것은 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 승진 그리고 유황과 반응하여 무정형의 황화나트륨을 형성하는 것으로 생각된다. 더욱 시료를 가열하여 380°C 부근(Fig. 4의 d)에 이르게 되면 고령토의 피크가 현저히 감소되어 있는데, 이것은 고령토의 탈수에 의한 무정형화가 시작되기 때문이고<sup>5)</sup>, 여기에서 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 피크가 사라진 것으로 보아 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>는 완전히 환원 분해된 것으로 보여진다. 그리고, 500°C 부근(Fig. 4의 e)에서의 고령토는 탈수되어 거의 무정형으로 되고, 낮은 온도에서 무정형 상태로 존재하던 황화나트륨은 500°C 부근에서 NaS와 Na<sub>2</sub>S<sub>4</sub>의 형태로 결정화가 이루어지는 것으로 판단된다. 또한, 620°C 부근의 X선 회절 분석 결과인 Fig. 4의 (f)로부터 고령토는 완전히 탈수되어 무정형으로 되고<sup>6,7)</sup>, 500°C 부근에서 형성된 Na<sub>2</sub>S<sub>4</sub>는 거의 NaS로 전환됨을 알 수 있다. 소성온도가 740°C(Fig. 4의 g)에 도달하면, 갑자기 SiO<sub>2</sub>의 피크가 사라지고, 대신에 합성균청의 기본 골격이라고 할 수 있는 NaAlSiO<sub>4</sub>와 약간의 녹색균청의 피크가 나타난다. 이러한 사실로부터 SiO<sub>2</sub>와 무수 무정형 상태의 고령토 그리고 NaS가 반응하여 NaAlSiO<sub>4</sub>를 형성하고, 이 NaAlSiO<sub>4</sub>와 앞 반응에서 남은 여분의 NaS가 반응하여 녹색균청(Na<sub>7</sub>Al<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>24</sub>Sm, 이 화학식에 대한 설명은 3.3항 참조)을 형성함을 알 수 있다. 820°C(Fig. 4의 h)에 이르면 NaAlSiO<sub>4</sub>의 피크 강도는 더욱 감소하고 녹색균청의 피크 강도가 증가한다. 또한, 820°C에서 유지시간이 증가함에 따라 녹색균청의 형성량은 점점 더 많아지고(Fig. 4의 h), 820°C에서 4시간이 경과하여 소성 반응이 끝난 이후인 Fig. 4의 (j)에서는 녹색균청의 형성이 완료되었음을 알 수 있다.

한편, 혼합시료는 승온시간에 따라 색상 변화를 나타내었다. 승온 1시간 경과 후인 140°C에서의 시료는 원료 시료와 비교하여 거의 색상의 변화는 없었지만, 유황의 용융에 의해 약간 멍쳐져 있었으며, 260°C에서의 시료는 혼합시료 중 승진의 탄화에 의해 검정에 가까운 짙은 갈색으로 변하였고, 온도의 상승과 함께 서서히 옅은 갈색으로 변하여 740°C에서 비로소 녹색을 나타내었다. 이와 같은 결과로부터, 위의 X선 회절 분석 결과에서도 확인되었듯이, 소성온도 740°C 부근은 NaAlSiO<sub>4</sub>와 NaS가 반응하여 녹색균청(Na<sub>7</sub>Al<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>24</sub>Sm)을 형성하는 온도임을 알 수 있었다. 그리고, 시간의 경과에 따라 시료의 색상은 녹색균청의 증가로 인하여 점점 짙은 녹색으로 전환되어 갔다.

이상과 같은 실험결과로부터 Fig. 3에서 일어나는 혼합시료의 무게변화는 다음과 같이 설명할 수 있다. 180°C 부근에서 시작되는 혼합시료의 감량은 유황(융점 114°C)의 증발에 기인된 것이고, 250°C 부근에서 시작되는 급격한 감량은 유황의 증발량 증가와 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 환원분해에 의한 감량으로 예상되지만, 유황의 비등점이 444.6°C이고 X선 회절 분석 결과로부터 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 환원 분해 반응이 260°C 부근에서 일어나는 것을 감안할 때, 주로 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>의 환원에 기인하는 것으로 생각된다. 그리고, 이러한 혼합시료의 감량은 고령토의 탈수가 완료되는 600°C 부근을 거쳐 녹색균

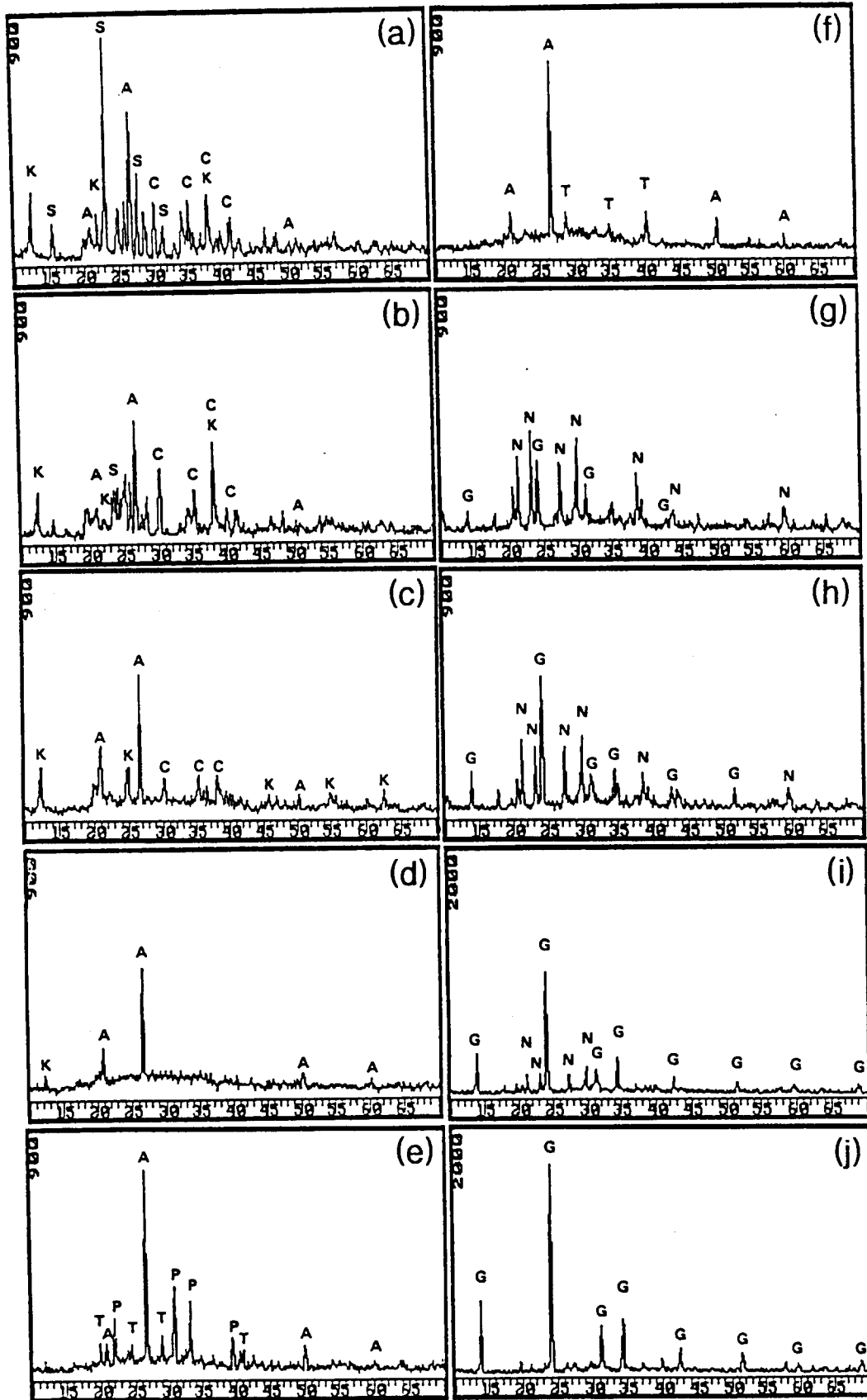


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of mixture sample at various calcination temperatures. (a) 0hr.(20°C) (b) 1hr.(140°C) (c) 2hr.(260°C) (d) 3hr.(380°C) (e) 4hr.(500°C) (f) 5hr.(620°C) (g) 6hr.(740°C) (h) 7hr.(820°C) (i) 8hr.(820°C) (j) 20hr.(END) K; Kaolin, S; Sulfur, C; Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, A; SiO<sub>2</sub>, P; Na<sub>2</sub>S<sub>4</sub>, T; NaS, N; NaAlSiO<sub>4</sub>, G; Ultramarine Green

청의 형성이 시작되는 700°C 부근까지 계속 진행되는 것으로 판단된다.

Table 1. Sulfur contents of samples calcined for different times after leaching with CS<sub>2</sub> solution.

Time(hr)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Temp.(°C)	140	260	380	500	620	740	820	820	820	820	620	20
S(wt%)	0.4	15.33	18.50	16.75	17.58	16.90	16.75	16.62	17.52	16.97	17.90	18.17

Table 2. Sulfur contents of samples calcined for different times after leaching with CS<sub>2</sub> solution and water.

Time(hr)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Temp.(°C)	140	260	380	500	620	740	820	820	820	820	620	20
S(wt%)	0.4	5.62	7.56	5.69	3.03	2.92	3.90	7.23	9.67	9.67	10.11	10.43

한편, 균청의 발색은 서론에서 언급했듯이 내부에 존재하는 유황 원자에 기인하는 것으로, 소성과정에서 유황의 고착과정은 균청의 합성반응을 이해하는데 매우 중요하다. 따라서, 본 실험에서는 균청의 기본 골격의 형성과정에서 유황이 고착되어 가는 과정을 조사하기 위하여 소성 시간별 시료에 대하여 CS<sub>2</sub> 침출 및 수침출 실험을 수행하였다. CS<sub>2</sub> 침출 실험은 시료 중의 미반응 잔류 유리황의 용해를 목적으로 하였고, 수침출 실험은 시료 중의 수용성 성분(황산나트륨 등 염류)을 용해시키기 위한 것이다. 먼저, Table 1은 CS<sub>2</sub> 용액으로 소성시간별 시료 중의 유리황을 제거시킨 후 잔사 중의 유황성분을 분석한 결과이다. 시료 중에 잔존하고 있는 이들 유황 성분은 주로 황화물이나 그와 유사한 화합물의 형태로 존재하고 있다고 생각되지만, 위의 X선 회절 분석 결과로부터 이들 황화물은 거의 황화나트륨이라고 판단된다.

Table 1에서 알 수 있듯이, 소성시료 중 유리황을 제거한 후 유황 성분의 함량은 소성시간 3시간(380°C)이 경과하면 거의 일정하게 된다. 이러한 사실은 위의 X선 회절 분석 결과와 비교하여 생각할 때, 혼합시료가 380°C에 도달하기 전에 원료로 첨가된 유황은 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>와 반응하여 황화물의 형태로 전환된다는 것을 예측 가능하게 해 준다. 또한, 이러한 결과는 X선 회절 분석의 결과에서 황화나트륨의 형성이 500°C에서 이루어지는 것처럼 나타났지만, 380°C 이전에는 무정형의 상태로 존재한다는 사실을 입증해 주고 있다. 또한, 이러한 황화나트륨은 가용성염이며, 이들 중 일부는 740°C 부근에서 NaAlSiO<sub>4</sub>와 반응하여 녹색균청을 형성하는데 이용되지만, 이 반응에 참여하지 못한 여분의 황화나트륨은 녹색균청 중에 그대로 남게 된다. 그리고, 이들 가용성 염과 유리황을 증류수와 CS<sub>2</sub> 용액으로 씻어 내고 유황성분을 분석한다면 녹색균청 형성의 완료 시점을 알 수 있을 것으로 생각된다. Table 2는 소성 시간별 시료에 대한 CS<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O 침출실험 후 잔사 중 유황 성분의 분석 결과를 나타내고 있다. 이 결과로부터 녹색균청의 형성과정에서는 많은 가용성 염들이 형성됨을 알 수 있었고, 또한 소성 10시간(820°C에 도달하여 2시간 경과) 경과 후에 시료 중 유황 성분이 일정하게 됨을 알 수 있었다. 따라서, 녹색균청의 형성을 위해서는 820°C에서의 충분한 반응시간(3시간 이상)이 필요함을 알 수 있었고, Table 1과 비교하여 볼 때 완성된 녹색균청 중에는 약 7wt% 정도의 가용성 염이 존재함을 알았다. 그리고, 소성시간 7시간까지는

시료(침출 후 잔사) 중의 유황 성분 함량이 매우 낮은데, 이것은 시료의 소성 중 NaAlSiO<sub>4</sub>가 형성될 때 까지는 유황이 유리황 또는 황화나트륨의 형태로 존재함을 의미한다. 그리고, Fig. 4의 X선 회절 분석 결과와 비교하여 볼 때, 황화나트륨과 NaAlSiO<sub>4</sub>가 반응하여 유황 원자가 고착하기 시작하는 온도는 녹색균청의 회절 피크가 나타나는 740°C 부근이라고 할 수 있다. 한편, 소성온도가 740°C 부근의 시료에서 보다 380°C 부근의 시료에서 유황의 함량이 높은데, 이 원인에 대해서는 아직 불분명하지만 아마도 황화물이 무정형상태로 존재하는데서 기인되는 것으로 생각된다.

### 3.2 녹색균청의 산화

혼합시료의 환원소성 처리에 의해서 얻어진 녹색균청을 청색으로 발색시키기 위해서는 고온(500°C로) 산화처리가 필요하다. 이때 녹색균청은 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 생성하면서 청색균청으로 전환된다. 이 산화처리된 균청으로부터 최종 제품을 얻기 위해서는 수세처리에 의한 가용성 염인 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 제거와 분쇄 및 분급처리가 요구된다. 본 실험에서는 합성반응의 규명 및 내부 구조변화의 조사가 목적이므로 수세, 분쇄 및 분급처리는 생략하였다.

Fig. 5에는 합성된 녹색균청과 산화시간에 따른 청색균청의 X선 회절 분석 결과를 비교하여 나타내었다. Fig. 5의 (a)는 녹색균청의 X선 회절 분석 결과로 녹색균청의 회절피크 이외에 황화나트륨(NaS) 혹은 황산화나트륨(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)으로 판단되는 염류의 작은 회절피크가 관찰되었다. 녹색균청은 공기중에서 불안정하여 노출시간의 경과에 따라 진녹색으로 변색되었고, 대기중에 장시간 노출할 경우에는 자연산화되어 옅은 청색을 띠기도 하였다. 이것은 공기중의 산소 혹은 수분과 반응하여 여러 가지의 황산화물 혹은 수화물을 형성하기 때문으로 생각되고, 이러한 이유로 녹색균청 중에 생성되어 있는 염들을 정확히 정성적으로 분석할 수는 없었다. 그러나, 이 염들은 대부분 물에 가용성이었고, 산화과정에서 모두 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 전환되었다. Fig. 5의 (b)는 6시간 산화처리한 균청의 X선 회절선인데 청색균청(Na<sub>7</sub>Al<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>24</sub>S<sub>3</sub>)과 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>로 구성되어 있음을 확인할 수 있으며, 짙은 청색으로 발색하였다. 녹색균청은 6시간 이상 산화처리하여도 청색균청 및 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>의 회절선에는 외관상 거의 변화가 없는 것으로 나타났으며, 색상도 육안으로 구별할 만한 변화를 나타내지 않았다. 한편, 녹색균청의 산화시간별 시료에 대한 구조적 변화를 관찰하기 위

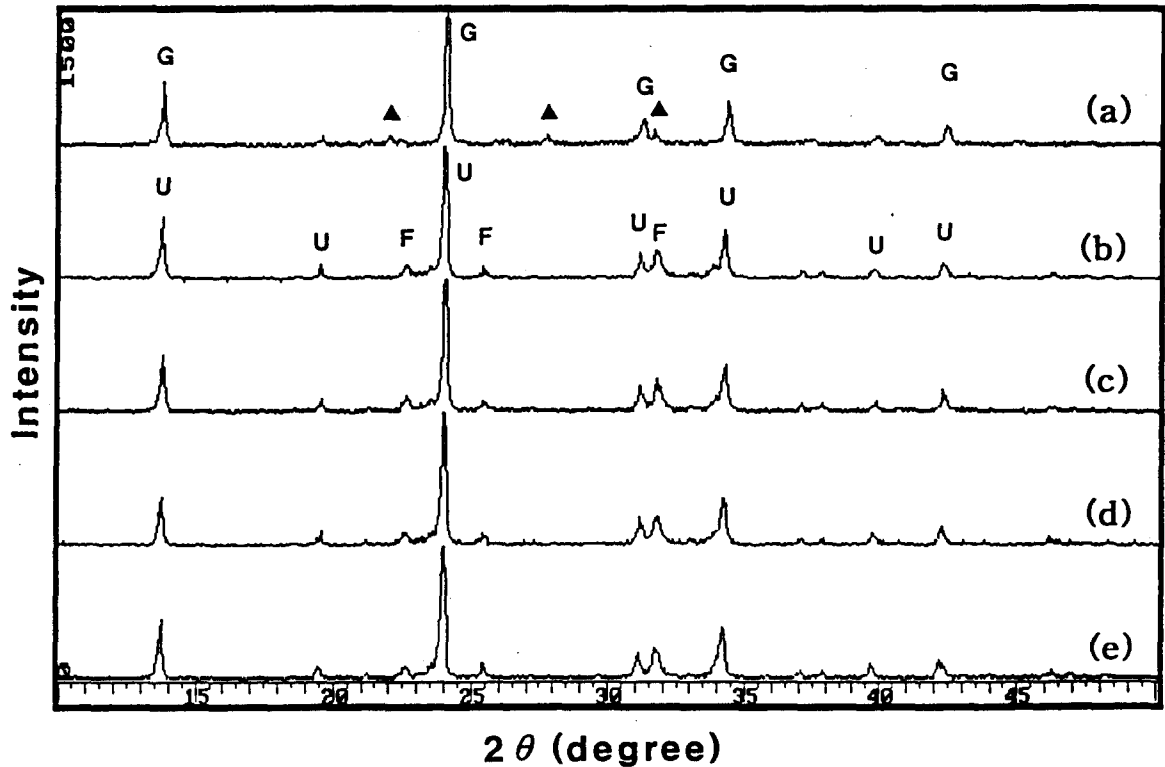


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of ultramarine green and ultramarine blues oxidized for different times. (a) 0hr. (b) 6hr. (c) 24hr. (d) 60hr. (e) 72hr. G; Ultramarine Green U; Ultramarine Blue F;  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ▲; Sodium Sulfide( $\text{NaS}$ ) or Sodium Sulfate ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ )

하여 X선 회절선으로부터 녹색군청과 청색군청의 격자상수를 조사하였다. Fig. 6은 군청의 (211)면의 회절 피크만을 확대한 것인데, 녹색군청의 산화시간에 따라 회절 피크가 저각쪽으로 이동되어 가고 있는 것을 알 수 있다. 이들 회절 피크로부터 격자상수를 구하였고 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 격자상수의 변화는 녹색군청을 산화하여 6시간 경과 후에 가장 크게 나타났으며 그 이후에는 서서히 변화하고 60시간 경과 후의 변위량은 현저히 감소하였다. 그리고, Fig. 7은 산화시간에 따른 색상의 변화를 나타낸 것이다. 이 그림에서  $\Delta a^*$  값은 작을수록 녹색에 가까워지고,  $\Delta b^*$  값은 작을수록 청색에 가까워짐을 나타내고 있다<sup>9)</sup>. 이 측정 결과에서도 녹색군청은 산화 초기 6시간에 가장 크게 청색에 가까워 졌고, 6시간 이후의 색상 변화량은 서서히 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과들로부터 녹색군청에서 청색군청으로의 변화는  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 를 다량 생성하는 산화반응 초기에 대부분 일어나고, 초기반응 이후의 산화는 느린 속도로 진행되지만 군청의 색상을 결정할 수 있는 중요한 단계임을 알 수 있었다. 따라서, 녹색군청의 산화반응을 촉진하여 산화 임계점에 빠른 시간 내에 도달시키기 위해서는 산소 분압을 높이거나 교반등의 처리가 필요할 것으로 판단된다. 또한, 녹색군청을 산화하여  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 가 생성되는 사실로부터, 녹색군청 중에 함유되어 있던 황화나트륨 또는 황산화나트륨 ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ )이 산화하면서 S 원자를 녹색군청 쪽으로 방출하고, 방출된 S 원자는 녹색군청 중의 polysulfur의 원자수를 증가시켜 청색의 군청이

형성되는 것으로 생각된다. 이러한 증거는 Raman Spectrum 분석에서 찾아 볼 수 있었다. Fig. 8은 녹색군청과 72시간 산화 후의 청색군청에 대한 Raman Spectrum 분석결과를 나타내고 있다. 그림에서 548nm의 피크는 ( $\text{S}_3^-$ ) 이온을, 583nm의 피크는 ( $\text{S}_2^-$ ) 이온을 나타내고 있으며<sup>9,10)</sup>, 녹색군청 중에 존재하는 polysulfur 이온은 대부분 ( $\text{S}_3^-$ ) 이온과 ( $\text{S}_2^-$ ) 이온으로 존재하고 있음을 알 수 있었다. 또한, 녹색군청의 산화에 의해 ( $\text{S}_2^-$ ) 이온의 피크강도가 ( $\text{S}_3^-$ ) 이온의 피크강도에 비교하여 상대적으로 감소해 가는 것을 알 수 있는데, 이것은 녹색군청의 산화에 의한 녹색군청 중의 ( $\text{S}_2^-$ ) 이온이 ( $\text{S}_3^-$ ) 이온으로 전환된다는 것을 시사해 준다.

### 3.3 군청의 합성 메카니즘

이상과 같은 실험결과로부터 군청의 합성반응은 다음과 같이 정리할 수 있다.

Table 3. Lattice parameter of the (211) plane of ultramarine green and ultramarine blues oxidized for different times.

Oxidation Time	0hr. (Green)	6hr.	24hr.	60hr.	72hr.
Lattice Parameter	9.0746	9.0932	9.0969	9.1008	9.1033

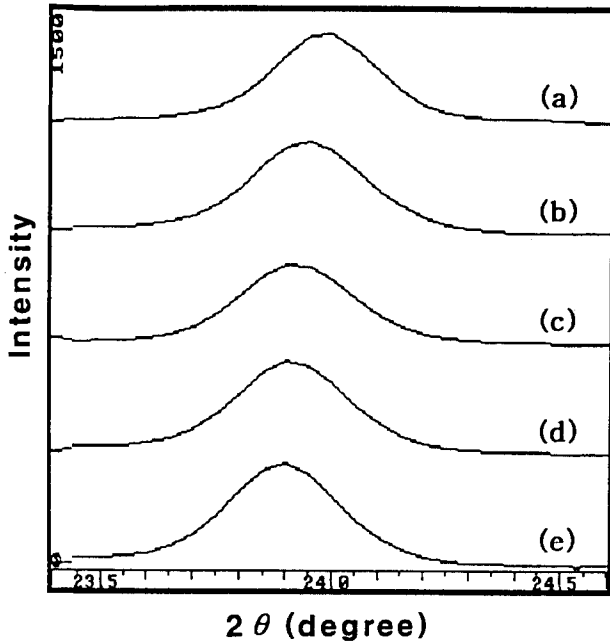


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of (211) plane of ultramarine green and ultramarine blues oxidized for different times. (a) 0hr. (b) 6hr. (c) 24hr. (d) 60hr. (e) 72hr.

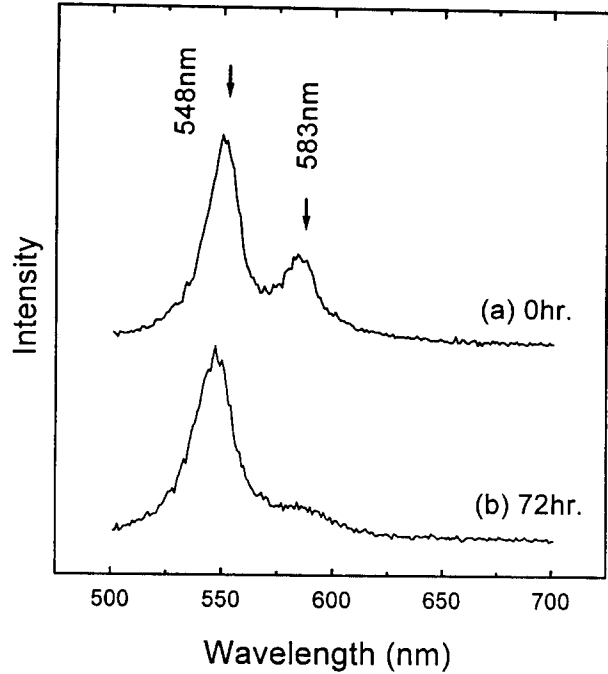


Fig. 8. Raman spectra of ultramarine green and ultramarine blue. (a) Ultramarine Green (b) Ultramarine Blue 548nm:(S<sup>2-</sup>) ions, 583nm:(S<sup>3-</sup>)ions.

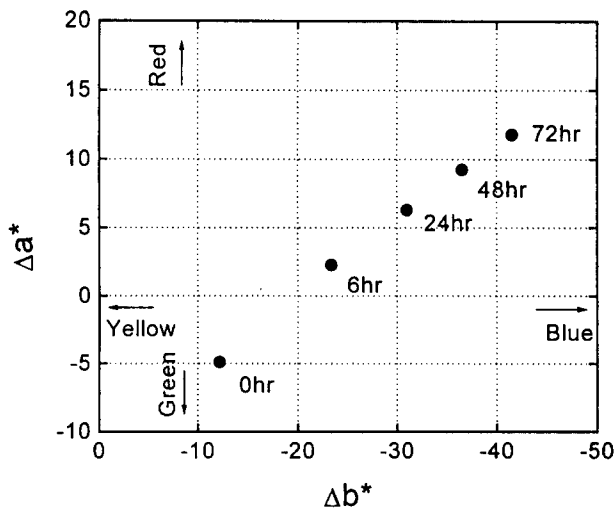
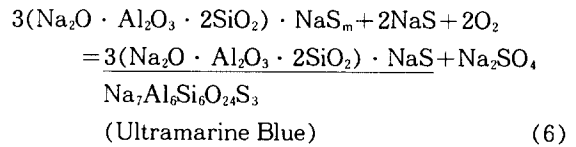
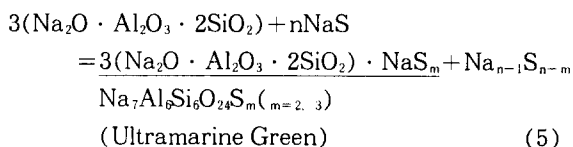
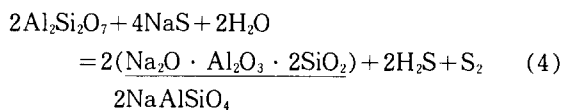
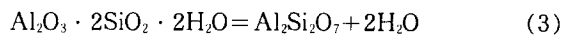
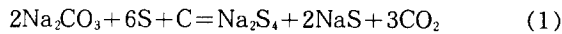


Fig. 7. Color of ultramarine green and ultramarine blues oxidized for different times.



여기서, 식(1)은 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 rosin 및 유황과 반응하여 환원되면서 황화나트륨(NaS, Na<sub>2</sub>S<sub>4</sub>)를 형성하는 과정으로, X선 회절 분석 결과에 의하면 260~500℃ 사이에서 발생하는 것으로 생각된다. 식(2)는 Na<sub>2</sub>S<sub>4</sub>가 NaS의 형태로 전환되는 과정이고, 반응온도는 620℃ 부근으로 나타났다. 한편, 고령토는 380℃~620℃의 온도범위에서 식(3)과 같이 탈수되면서 무정형 상태로 된다. 이 무정형 상태의 고령토와 NaS가 620℃~740℃의 온도범위에서 결합하여 식(4)의 NaAlSiO<sub>4</sub>를 형성하게 되는데, 이것은 녹색군청의 전 단계 생성물로 군청의 기본 골격이 되는 것으로 생각되고, 이때 원료광물로서 첨가된 SiO<sub>2</sub>가 망상구조의 형성을 위한 가교역활을 하는 것으로 보여진다. 그러나, 이 반응에 있어서 SiO<sub>2</sub>가 반응에 참여한다는 것은 화학양론적인 설명이 곤란한 부분으로 좀 더 깊은 연구가 요구된다. 한편, 여기에서 형성된 NaAlSiO<sub>4</sub>는 과잉으로 생성된 NaS와 740℃ 부근에서 결합하여 식(5)와 같이 녹색군청(Na<sub>7</sub>Al<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>24</sub>S<sub>m</sub>)을 형성하게 된다. 이 반응은 820℃까지 계속된다. 녹색군청을 Na<sub>7</sub>Al<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>24</sub>S<sub>m</sub>으로 표기한 것은, Fig. 8의 Raman Spectrum 분석 결과에서 알 수 있듯이 녹색군청 중의 (S<sub>2</sub><sup>-</sup>)/(S<sub>3</sub><sup>-</sup>) 값이 청색군청에 비교하여 녹색군청이 크고, 따라서 녹색군청의 색상에 미치는 (S<sub>2</sub><sup>-</sup>) 이온의 기여가 크다고 생각하기 때문이다. 반면에, 청색군청의 경우 polysulfur 이온의 대부분이 (S<sub>3</sub><sup>-</sup>) 이온인 것을 알 수

있다. 식(6)은 녹색군청의 산화과정을 나타내는 것으로, 이 반응에 의해서 식(7)의 반응에 참여하지 못한 여분의 NaS가  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 로 모두 산화하게 된다. 그리고, 이 반응에서 방출되는 S 원자에 의해 녹색군청 중에 존재하던 상당량의  $\text{Na}_7\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_2$ 가  $\text{Na}_7\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_3$ 로 전환되게 되고, 결과적으로 청색군청이 형성되는 것이라고 할 수 있다. 또한, X선 회절 분석 결과에서, 산화처리에 의해 청색군청의 격자상수가 녹색군청의 격자상수에 비교하여 더 큰 것으로 나타났는데, 이것은 산화과정에서 방출되는 S 원자가 녹색군청의 격자내로 유입되기 때문이라고 생각된다.

#### 4. 결 론

1) 원료로 첨가된 유황은  $380^\circ\text{C}$  이하의 온도에서  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 와 반응하여 황산나트륨의 형태로 전환되지만, 이것이 결정화되어 나타나는 온도는  $500^\circ\text{C}$  부근이었다. 그리고, 녹색군청의 전단계 생성물이고 합성군청의 기본 골격으로 생각되는  $\text{NaAlSiO}_4$ 의 형성은, 고령토 중의 결정수가 완전히 분해되는  $620^\circ\text{C}$  부근에서 관찰되었다.

2) 황화나트륨과  $\text{NaAlSiO}_4$ 가 반응하여 유황 원자가 고착하기 시작하는 온도는  $740^\circ\text{C}$  부근이었고, 결과적으로 녹색군청이 형성되기 시작하였다. 그리고, 녹색군청의 형성은  $820^\circ\text{C}$ 까지 승온하여 2시간 경과할 때까지 계속되었다.

3) 청색군청은, 녹색군청 중에 존재하던 여분의 NaS가 산화되면서 방출하는 S 원자에 의해, 녹색군청의 ( $\text{S}_2^-$ ) 이온이 ( $\text{S}_3^-$ ) 이온으로 전환되므로써 형성되었다.

4) 녹색군청의 산화에 의한 격자상수 변화는 산화 6시간 까지가 가장 크게 나타났고, 산화시간의 증가에 따라 격자

상수의 증가폭은 감소하였다. 이러한 현상은 녹색군청의 산화과정에서 방출하는 S 원자의 영향으로, 청색군청 중 ( $\text{S}_3^-$ ) 이온의 증가에 기인하였다.

#### 참 고 문 헌

1. N. K. Mtra and P. K. Bhaumik, *Indiana Ceramics*, **14**(3), 86(1969).
2. J. Plesters, *The Materials of Identification of Paintings* (R. J. Gettens), **2**(2), 62(1966).
3. A. N. Syed and A. Mohamade, *Pakistan Journal of Science*, **23**(1), 69(1971).
4. V. V. Karpenko, *Lakokrasch Mate Ikh Primen*, **1**, 21(1969).
5. H. C. Park and M. M. Son, *Journal of the Korea Ceramic Society*, **18**(1), 35(1981).
6. T. C. Shutt, *Canadian Ceramic Society Journal*, **37**, 33(1968).
7. D. G. Herbert, *American Mining*, **39**, 193(1954).
8. F. W. Billmeyer and M. Saltzman, *Principles of Color Technology*, 2nd ed., pp.103, A Willey-Interscience Publication, New York · Toronto, (1981)
9. J. H. Clark and D. G. Cobbold, *Inorganic Chemistry*, **17**(11), 3169(1978).
10. J. H. Clark, T. J. Dines and M. Kurmoo, *Inorganic Chemistry*, **22**(19), 2766(1983).