

## 기계화학적 합성에 의한 장식으로부터의 안료 제조

배광현 · 황 연\*

한국지질자원연구원 자원활용연구부, \*서울산업대학교 재료공학과

## Mechanochemical Synthesis of Pigment from Potash Feldspar

Kwang-Hyun Bae and Yeon Hwang\*

Minerals & Materials Processing Division, Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources,  
Taejon, 305-350 Korea

\*Department of Materials Science & Engineering, Seoul National University of Technology  
Seoul 139-743 Korea

### 요 약

카리장석을 여러 가지 가스 분위기 하에서 기계화학적으로 처리함으로써 안료의 합성 가능성을 연구하였다. 카리장석에 Cu 및 TiO<sub>2</sub> 분말을 첨가하고, 이를 N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, He, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> 및 공기 분위기에서 유성 볼밀을 이용하여 분쇄시간을 변경시키며 분쇄하였다. Cu를 1 wt% 첨가하고 24시간 분쇄한 분말을 1200°C에서 20분간 하소할 결과 분쇄 분위기에 따라서 다양한 색상이 나타남을 확인하였다. 즉 공기 중에서 분쇄한 소성산물은 녹색, O<sub>2</sub>에서는 검은색, CO<sub>2</sub>에서는 짙은 녹색, H<sub>2</sub>에서는 갈색, He에서는 보라색 그리고 N<sub>2</sub> 가스 하에서는 옅은 푸른색의 안료원료를 얻을 수 있었다.

### Abstract

The possibility of producing the pigments from potash feldspar was studied by adopting the mechanical alloying technique under various gas environments. The experiments were carried out by varying grinding time with the addition of copper metal and titanium oxide in N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, He, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> and air atmospheres. The mixture of the potash feldspar concentrate and copper and titanium dioxide are finely ground by a planetary ball mill, and then the composite powders were calcined at 1200°C for 20 minutes. As a result, the calcined feldspar with 1 wt% of Cu has shown various colors like green in air, black in O<sub>2</sub>, dark green in CO<sub>2</sub>, brown in H<sub>2</sub>, purple in He, and pale green in N<sub>2</sub> atmospheres, respectively.

### 1. 서 론

무기안료는 일반적으로 고순도 산화금속들의 혼합물로 만들어진다. 무기안료로는 이산화티탄, 산화철, 산화크롬 등이 널리 사용되고 있고, 색채로는 청색안료 계통에 군청, 감청 및 코발트블루, 자주빛 안료 계통에는 망간바이올렛, 디옥사진바이올렛 등 그 종류가 다양하다.<sup>1)</sup> 한편 장식은 통상 다양한 양의 칼슘, 나트륨, 칼슘 등을 포함한 알루미늄 실리케이트로 이루어져 있다. 장식은 유리 첨가물, 도자기 제조 시의 용제, 그밖에 유약

의 원료로 사용된다.<sup>2)</sup>

본 연구에서는 안료의 원료로서 비금속광물인 카리장석을 택하고 소량의 불순물을 첨가한 후 기계적 에너지를 이용하여 무기안료를 제조할 수 있는 가능성을 조사하였다. 최근 기계적 에너지만을 금속 혼합물에 적용함으로써 새로운 물성을 갖는 기능성 합금을 제조하려는 기계적합금법(Mechanical Alloying; MA)이 주목을 받아오고 있다.<sup>3)</sup> MA법의 적용범위는 비정질재료, 금속간 화합물, 고용합금 등 매우 다양하며, 수많은 비평형 합금이 제조되었다.<sup>4,7)</sup> 금속-비금속 분말의 경

우 비금속 분말이 분쇄되어 연성이 높은 금속조직 내에 분산되는 과정을 반복하여 화합물이 형성되는데, 구체적으로는 분쇄가 진행됨에 따라 초기 결정상이 비정질화되고, 분쇄가 더욱 진행되거나 열처리를 함으로써 비정질 상으로부터 최종 안정상을 얻게된다.

MA 법 이외에 분말합성 공정이나 화합물 합성의 후처리 공정으로서 기계적 분쇄처리(Mechanical Grinding; MG) 방법이 시도되고 있으며, 이 방법은 새로운 상의 제조 또는 미세구조의 조절에 유용한 것으로 알려져 있다.<sup>5)</sup> 이는 비평형상을 제조하는 수단으로 주목받고 있는데, 첫째 출발원료와 동일한 조성을 갖는 비정질상을 얻을 수 있고, 둘째 급냉법으로도 비정질 상을 얻기 어려운 조성의 화합물을 비정질화시킬 수 있다는 장점을 갖고 있다. 그밖에 분말 입자의 미세화와 함께 발생하는 환원, 치환과 같은 화학반응에 주 관심을 두어 물질의 화학상태를 적극적으로 이용하는 것을 mechanochemistry 라고 부르며,<sup>8)</sup> MA 또는 MG와 혼용하여 용어를 사용하기도 한다.

본 연구에서는 카리장석을 소량의 구리 및 산화티탄 원료와 함께 혼합한 후 여러 가지 기체분위기 하에서 유성볼밀을 이용하여 무기안료를 합성하고자 하였다. 첨가물의 종류 및 가스 분위기에 따라 다양한 색상의 안료를 얻을 수 있었다.

## 2. 실험 방법

실험에 사용한 정제 카리장석 시료는 충북 제천 지역에서 산출되는 카리장석으로서<sup>9)</sup> 과쇄 및 1차 분쇄단계를 거쳐 28 mesh(약 5 mm)에서 150 mesh(약 1 mm) 사이의 입도로 체가름 한 후 자력선별 처리하여 순수한 카리장석 정광을 얻었다. 그 화학적 조성은 Table 1 과 같다. 안료의 색상을 나타내기 위한 기계화학처리용 2차 분쇄는 Fritsch사의 유성볼밀(Planetary Ball Mill, Pulverisette-7)을 사용하였다. 반응기의 재질은 agate 이고 용적은 50 ml, 반응기의 뚜껑은 금속재질로 가스를 주입할 수 있도록 마개가 장착된 것을 사용하였으며, 지름이 15 mm인 agate ball을 5개 장입하였다.

카리장석 10 g에 99.9% 순도의 Cu 및 TiO<sub>2</sub> 분말

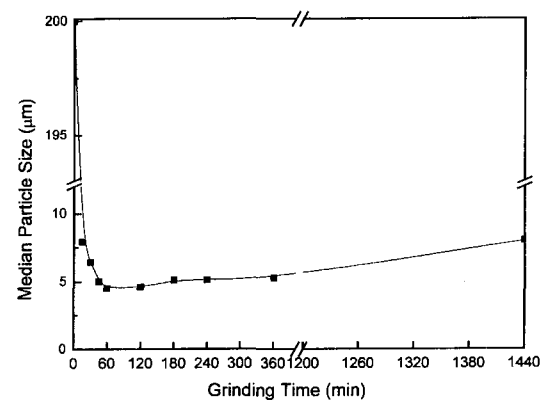
**Table 1. Chemical composition of potash feldspar from Jecheon mine**

Composition	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Ig. Loss
wt (%)	63.5	18.9	0.1	12.5	2.9	2.1

을 1~3 wt% 첨가하였으며, 분쇄 시 99.99% 순도의 질소, 산소, 이산화탄소, 헬륨, 수소 가스를 2기압으로 충전하였다. 공기 중 실험은 대기압 하에서 실시하였다. 기계화학 처리된 분말을 1200°C의 전기로에서 20분간 하소하였다. 분쇄 후 분말을 수거하여 초음파세척기에 약 10분간 분산시킨 후 입도분석기(Laser Micron Sizer, LMS-30)를 사용하여 분말입도를 측정하였다. 상분석은 X-선 분말 회절기(XRD; Rigaku, Cu-K $\alpha$  radiation)를 사용하여 30 kV, 30 mA인 조건에서 행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

장석 분말을 공기 분위기에서 24시간 분쇄하여 얻은 분말의 분쇄시간에 따른 평균입도를 Fig. 1에 나타내었다. 분쇄가 시작됨에 따라 평균입경이 급격히 작아지고 있으며, 1시간 분쇄 후에 5 $\mu$ m 정도로 미립화 되었음을 알 수 있다. 그러나 시간이 경과함에도 입경은 더 이상 작아지지 않고 오히려 약간 크기가 증가함을 알 수 있는데, 이는 입자에 기계적 에너지가 가해져서 입자들 사이의 응집이 진행되기 때문으로 판단된다. 24시간까지 분쇄시



**Fig. 1. Median particle size variation of feldspar powders with grinding time in air.**

간을 증가시킨 결과 입경은 8  $\mu\text{m}$ 로 증가하였다.

Fig. 2는 위의 시료에 대한 XRD 분석결과이다. 2시간까지 분쇄하는 동안에 장석의 피크 위치는

큰 변화를 보이지 않으나 강도가 점차 작아지고, 20~40° 사이의 기저선이 높아지고 있는 것으로 보아 비정질화가 진행됨을 알 수 있다. 4시간 분쇄

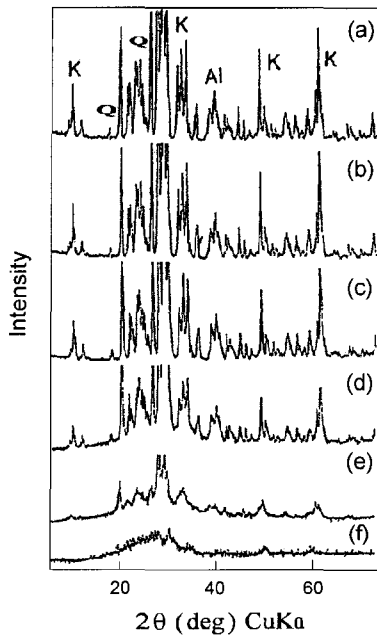


Fig. 2. XRD patterns of ground feldspar with grinding time in air; (a) raw material, (b) 0.5 h, (c) 1 h, (d) 2 h, (e) 4 h and (f) 24 h.

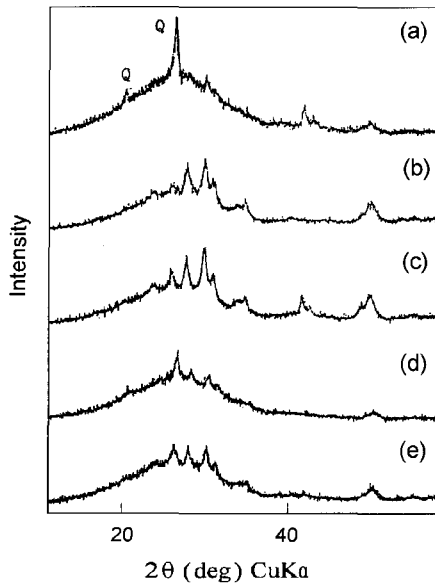


Fig. 3. XRD patterns of ground feldspar in various gas atmospheres; (a)  $\text{N}_2$ , (b)  $\text{O}_2$ , (c)  $\text{CO}_2$ , (d)  $\text{H}_2$  and (e) He.

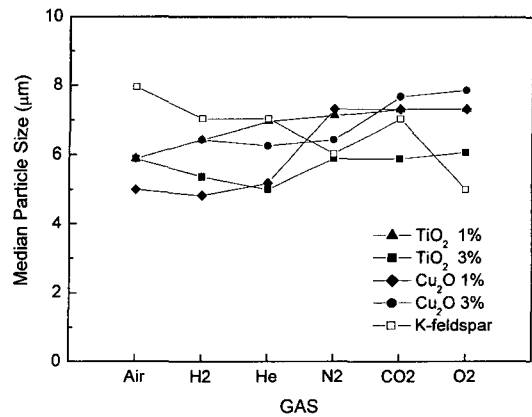


Fig. 4. Median diameter of ground feldspar powders in various gas atmospheres.

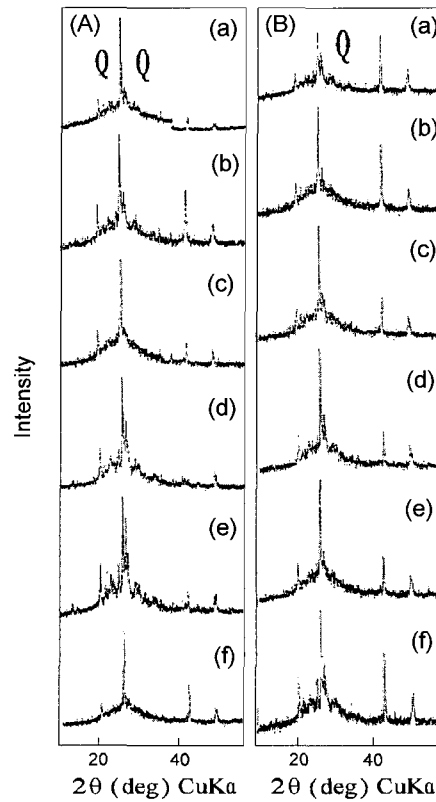


Fig. 5. XRD patterns of ground feldspar with Cu under various gas atmospheres; (A) 1%wt Cu, (B) 3%wt Cu; (a)  $\text{N}_2$ , (b)  $\text{O}_2$ , (c)  $\text{CO}_2$ , (d)  $\text{H}_2$  and (e) He.

하면 피크의 강도는 더욱 작아지고 반가폭이 증가하며, 24시간 분쇄 후에는 대부분 비정질 구조로 전환되었다.

Fig. 3은 장석을 N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, He, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> 및 공기 등의 가스 분위기 하에서 24시간 분쇄한 분말의 XRD 결과이다. 질소 분위기의 경우 석영의 피크가 재출현하고 있으며, 다른 가스 분위기에서는 비슷한 정도의 비정질화를 나타낸다.

Fig. 4는 장석과 Cu 및 TiO<sub>2</sub>를 각각 1, 3 wt% 첨가한 장석을 N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, He, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> 및 공기 등의 가스 분위기에서 24시간 분쇄한 후의 분말 입경을 나타낸 그림이다. 장석의 경우 가장 분말입경이 작게 분쇄된 경우는 산소 분위기였는데, 이는 산소기(radical)가 전자의 acceptor로 작용하여 분말 사이의 결합을 방해하기 때문인 것으로 생각된다.<sup>10)</sup> 질소 분위기도 분쇄에 효과적인 것으로 나타났고,

He, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> 등의 가스 분위기는 비슷한 정도로 분쇄되었다. 그 반면에 공기 중 분쇄는 가스 성분이 산소와 질소임에도 불구하고 산소에서 분쇄한 경우보다 1.5배 정도 큰 것으로 나타났다.

Cu 및 TiO<sub>2</sub>를 첨가한 결과 분쇄효과는 공기 중에서 가장 크게 나타났으며, 수소 및 헬륨에서도 분말 크기가 감소함을 알 수 있다. 그러나 질소, 이산화탄소 및 공기 분위기의 경우는 Cu 및 TiO<sub>2</sub>를 첨가함에 따라 입경이 증가하고 있다. 모든 분위기에서 비슷한 입자크기를 나타내는 경우는 TiO<sub>2</sub>가 3 wt% 첨가된 것으로서, TiO<sub>2</sub>는 장석 입자의 응집을 저해하는 것으로 나타났다.

Fig. 5 및 Fig. 6은 Cu 및 TiO<sub>2</sub>를 첨가하고 24시간 분쇄한 분말의 XRD 패턴인데, 각 첨가물은 모든 가스 분위기에서 비정질화에 미치는 영향에 큰 차이점이 없는 것으로 나타났다.

위에서 분쇄하여 얻은 산물을 1200°C에서 20분간 공기 중 열처리한 후의 색상 변화를 Fig. 7 및 Fig. 8에 나타내었다. TiO<sub>2</sub>를 첨가한 경우는 첨가

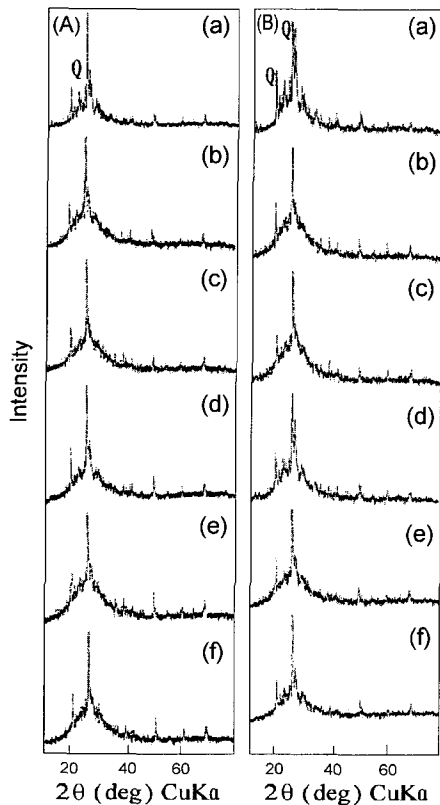


Fig. 6. XRD patterns of ground feldspar with TiO<sub>2</sub> under various gas atmospheres; (A) 1%wt TiO<sub>2</sub>, (B) 3%wt TiO<sub>2</sub>; (a) N<sub>2</sub>, (b) O<sub>2</sub>, (c) CO<sub>2</sub>, (d) H<sub>2</sub> and (e) He.

Gas Condition	TiO <sub>2</sub> (%)	1 day Products
AIR	1	
O <sub>2</sub>	1	
CO <sub>2</sub>	1	
H <sub>2</sub>	1	
He	1	
N <sub>2</sub>	1	
Gas Condition	TiO <sub>2</sub> (%)	1 day Products
AIR	3	
O <sub>2</sub>	3	
CO <sub>2</sub>	3	
H <sub>2</sub>	3	
He	3	
N <sub>2</sub>	3	

Fig. 7. Photographs of heat-treated feldspar with TiO<sub>2</sub> addition.

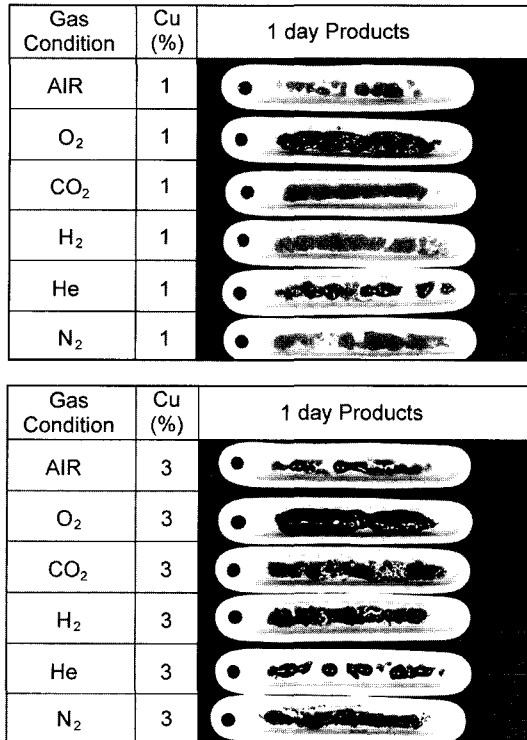


Fig. 8. Photographs of heat-treated feldspar with Cu addition.

량에 관계없이 백색을 나타내었다. 그 반면에 Cu를 첨가하면 다양한 색상이 나타나고 있다. Cu를 3 wt% 첨가하면 모든 가스 분위기에서 진한 갈색으로부터 검은색까지 주로 어두운 색상이 나타난다. 특히 산소분위기에서 분쇄한 시료는 흑색 안료로 사용이 가능할 것으로 보인다. Cu를 1 wt% 첨가한 경우는 분쇄 분위기에 따라서 다양한 색상이 얻어졌다. 즉 공기 중에서는 녹색, 산소에서는 검은색, 이산화탄소에서는 회색, 수소에서는 갈색, 헬륨에서는 보라색, 그리고 질소에서는 옅은 푸른색 등이 나타났다. 일반적으로 안료는 고순도의 TiO<sub>2</sub>, CrO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등의 산화물을 일정 배합 비율에 따라 혼합한 후 하소하여 제조하고 있으나,<sup>11)</sup> 위에서 실험한 바와 같이 비금속광물인 카리장석을 원료로 하여 유성볼밀에서 24시간 정도 분쇄할 때 Cu를 1 wt%를 혼합하고 분쇄한 후 열처리시키면 각종 가스에 따라 색상들의 변화가 있으며, 다양한 색상의 안료 원료를 얻을 수 있음

을 본 연구를 통하여 확인하였다.

#### 4. 결 론

유성 볼밀을 이용하여 Cu 및 TiO<sub>2</sub>가 첨가된 장석을 여러 가지 가스 분위기 하에서 분쇄하여 무기 안료로서의 사용 가능성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 분쇄시간이 길어짐에 따라 출발 원료의 결정상이 비정질 상으로 전환되었으며, 사용한 가스 분위기에 따라 분쇄 후의 분말 입경이 변화하였다.

(2) Cu를 1 wt% 첨가하여 각종 가스 분위기에서 열처리하면 다양한 색상의 안료가 얻어졌으며, 대기 중에서는 녹색, 산소에서는 검은색, 이산화탄소에서는 회색, 수소에서는 갈색, 헬륨에서는 보라색 그리고 질소에서는 옅은 푸른색 등의 색 변화를 보였다.

#### 참고문헌

- 1) 이기만, 안료입문, 한국프라스틱 기술정보센터, p. 26 (1995).
- 2) J. V. Smith, Feldspar Minerals, Springer-Verlag, p. 501 (1974).
- 3) J. S. Benjamin, *Sci. Am.* **40**, 234 (1976).
- 4) P. S. Gilman and W. D. Nix, *Metall. Trans. A*, **12A**, 813 (1981).
- 5) C. C. Koch, O. B. Cavin, C. G. McKamey and J. O. Scarbrough, *Appl. Phys. Lett.*, **43**, 1017 (1983).
- 6) C. C. Koch and M. S. Kim, *J. de Physique*, **46**, C8-573 (1985).
- 7) R. M. Davis and C. C. Koch, *Scripta Metall.*, **21**, 305 (1987).
- 8) I. J. Lin, S. Nadiv and D. J. M. Grodzian, *Mater. Sci. Eng.*, **7**, 313 (1975).
- 9) 이수영, 장식정제방법기술개선훈연구, 대한광업진흥공사, 광물시험소, p. 60 (1990).
- 10) B. Mason, L. G. Berry, Silicate, in: J. Gilluly, A. O. Woodford (Eds.), *Elements of Mineralogy*, Toppan Printing Co., Ltd., Tokyo, pp. 397-403 (1968).
- 11) A. V. Blom, The philosophy of color, in: R. R. Myers, J. S. Long (Eds.), *Pigments*, Marcel Dekker, Inc., New York, pp. 434-466 (1981).