

분광분석기를 이용한 안료의 색상분석에 관한 연구

정충호[†] · 강태희

한국세라믹기술원
(2010년 10월 19일 접수 ; 2010년 12월 8일 채택)

A study on the color analysis of the pigment by UV-Visible spectroscopy

Choong-Ho Jung[†] · Tae-Hee Kang

*Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology
30 Gyeong-Chung Rd, Sin-Dun Myun, Icheon City, Gyeong-Gi Do, 467-843 Korea
(Received October 19, 2010 ; Accepted December 8, 2010)*

Abstract : In this research, we were prepared the glazed ceramic samples by the change of the pigment content and investigated to reveal the standardized color. The chemical composition of the pigment was analyzed using a ICP-OES. XRF mapping and UV-Vis spectroscopy were used to evaluate the color property and surface homogeneity. The color development was observed as a result of analyzing the pigment content and change of the color. The pigment content and the spectral reflection showed the relation of the inverse proportion and the standardized color which could be revealed through analysis data.

Keywords : UV-Vis spectroscopy , color property, pigment content, reflection

1. 서 론

안료는 색상을 띠는 불투명한 분말로 물이나 그 밖의 용매에도 용해하기 어려우며 분산 상태에서 물건에 착색하며 물리적으로나 화학적으로 안정하므로 염료와는 다르다.

현대에 들어서 천연광물에서의 안료와 합성 안료, 무기안료, 유기안료 등으로 분류되고 있으며 무기안료의 용도를 보면 플라스틱, 잉크, 합섬섬유, 도자기 등에 다양하게 사용되고 있다 [1]. 최근 색채 응용공업분야의 발전으로 이에 대한 인식과 그 필요성이 커지고 있으며, 디지

털 영상분야는 물론 산업분야에서도 그 중요성이 증대되고 있으나 예술분야의 접근이 대부분을 차지하여 산업적으로 접근은 상대적으로 낮은 것으로 알려져 있다.

안료에서의 실현 가능한 색영역은 혼합물에서 안료의 농도 변화를 통해 CIE LAB 상에서의 다양한 색 위치로 보여질 수 있다. 물리적으로나 화학적으로 특성이 대부분 다른 색료의 일반성은 빛에 대해 매우 강한 흡수, 산란 및 간섭을 일으킨다는 점이며 소량이라도 다른 소재에 첨가되면 빛과 물질의 상호작용을 변화시켜 소재의 지각색을 변화시키는 특징을 지니고 있다[2].

도자기에서의 유약의 색은 착색제가 유약속

[†]주저자 (E-mail : chjung@kicet.re.kr)

에서 용융된 것으로서 일반적인 물감을 이용해 의도한 색상을 나타내는 것과는 차이가 있다. 또한 용융된 후의 입자모양, 크기, 성분의 결합으로 새로운 결정이 형성되어 착색제의 초기 색상과는 거리가 있는 구별된 색상을 나타낸다.

본 연구는 데이터를 바탕으로 안정적 색상 발현에 목적을 두고 도자기에 사용되고 있는 안료에 대해 도자 소지를 이용하여 소지표면에 안료 함량을 변화시키면서 안료 및 유약의 혼합물을 이용해 시편을 제조하였다. 안료에 대해 ICP-OES를 이용한 기기분석과 각각의 소성 후 시편에 대해 분광학적 색상특성평가를 수행하였다[3].

정량화된 색도 및 색상발현 연구의 분광학적 접근과 안료의 색상 응용성에 대해 조사하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 시료 및 시편 제조

본 연구에서는 분석 및 색도조사 대상 시료의 선정은 일본산(Nikken사)의 적색, 중국산의 흑색, 황색 등 시중에서 사용되고 있는 3가지의 색상을 표본색상으로 선정했다. 유약은 투명유원료(부여장석, 규석, 석회석, 카오린)를 사용하여 조제했으며[4], 유약의 제겔식을 Table 1에 나타냈다.

유약과 물의 비율을 1:1로 섞어 사용하고 안료의 함량 변화율은 고정시키지 않고 0.30 wt% ~ 14.5 wt% 변화시켜가며 유약에 섞어 포트밀에 24시간 교반시켰다(Table 2).

측정용 시료는 백자소지로 40mm x 40mm 로 만든 후 표면에 시유하고 전기가마를 이용하여 250°C 산화분위기 소성조건으로 0°C ~ 900°C,

900°C ~ 1200°C 까지 도달시간을 각 360분, 1200°C ~ 1250°C 까지는 120분에 승온시켰으며, 1250°C에서 60분간 유지 후 480분간 냉각시켜 Fig.1.의 시편을 제조하였다.

Table 1. Seger formula of the glazes

	Seger formula
Glaze	0.30 KNaO
	0.70 CaO
	0.45 Al ₂ O ₃
	3.50 SiO ₂



Fig. 1. The sample preparation of three color tones.

2.2. 항목별 습식 / ICP-OES 분석

화학 조성 분석시 습식분석 및 ICP-OES (Perkin-Elmer, Optima 5300DV)를 이용한 기기분석에 의한 각 항목별 분석 결과를 아래에 나타내었다[5]. 시료에 대한 실험 오차를 줄이고 정확한 결과를 얻기 위하여 110°C에서 24시간 건조 후, 데시게이터에 보관하였다.

항온(20-22°C)이 유지되는 시험실에서 담당자를 지정해 실험하였으며 기기오차 및 측정시의 오차를 감소시키기 위하여 인증된 표준물질을

Table 2. The content change of the pigments

Pigment content(%)	No.												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Red (wt %)	1	1.5	2	2.5	3	3.5	4	5	6.5	7	10	10.5	14.5
Yellow (wt %)	0.5	1	1.5	2	2.5	3	3.5	4	4.5	5	5.5	6	
Black (wt %)	0.3	0.6	0.9	1.2	1.5	2.1	2.4	3.3	3.9	4.1	6		

Table 3. Analytical data of the samples (wet/ ICP-OES spectrometry)

Samples	SiO ₂ (Wt %)	Al ₂ O ₃ (Wt %)	Fe ₂ O ₃ (Wt %)	CaO (Wt %)	MgO (Wt %)	k ₂ O (Wt %)	MnO (Wt %)	Na ₂ O (Wt %)	TiO ₂ (Wt %)	SO ₃ (Wt %)
Red	29.1	0.28	0.06	0.09	0.25	0.33	ND	0.27	0.02	1.04
Yellow	34.8	0.18	0.03	0.13	0.01	0.1	ND	0.02	0.02	1.78
Black	0.97	0.6	30.5	0.16	0.17	ND	15.3	0.94	0.06	ND

Samples	P ₂ O ₅ (Wt %)	ZrO ₂ (Wt %)	HfO ₂ (Wt %)	CdO (Wt %)	CuO (Wt %)	Cr ₂ O ₃ (Wt %)	Li ₂ O (Wt %)	CoO (Wt %)	NiO (Wt %)	Loss on Ignition (Wt %)
Red	0.01	63.4	1.36	3.54	ND	ND	ND	ND	ND	0.22
Yellow	0.01	57.9	1.25	2.93	ND	0.37	0.16	ND	ND	0.24
Black	ND	ND	ND	ND	0.02	26.3	ND	11.1	13.6	0.23

사용하여 동일 조건으로 측정해 측정결과값을 보정하였다.

시험방법으로는 시료를 완전히 분해하여 성분 원소를 정량하는 습식분석방법으로 시험용액을 조제하여 ICP-OES 분석기를 이용한 정량분석을 수행하였으며, 시료별 2회 반복측정을 하여 Table 3.의 결과를 얻었다.

2.3. 시료 표면의 균일성 평가

소성 후 시료 표면의 균일성 확인을 위해 XRF(Rigaku, ZSX primus) mapping 기능을 이용해 선정된 R계열의 주요 성분에 대한 표면 평가를 실시해 그 결과를 Fig. 2.에 나타내었다. 3-D Image에서 검은색 부분이 표면적에서의 원소 분포가 적은 부분으로서 입체 평가에서 표면 굴곡의 차이가 거의 없어 시유면은 균일한 것으로 나타났다. 또한 미세한 표면 성분 분포도를 2-D Image를 통한 표면상태를 확인한 결과도 색상이 넓게 분포되어 시유 표면이 균일한 상태임을 확인 할 수 있었다.

2.4. 분광학적 분석을 통한 색도 특성 비교

분광광도계는 시료의 반사율이나 투과율을 파장의 함수로 측정하는 장비로 색 측정은 물론 여러 가지 다양한 용도로 쓰인다. 본 실험의

분광분석은 UV/Vis. (Varian, Cary 100)을 이용했으며 측정 단계는 시료 → 조명광학장치 → 색분산 → 검출 장치 → 신호처리부 → 결과치(표시)의 단계를 거쳐 분광반사율을 측정하였다[6,7,8]. 측정시 D-65 광원을 이용하고 2°시야의 조건으로 400nm ~ 750 nm의 범위에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구의 측정시료는 안료와 유약의 혼합물에서 안료의 함량을 증가시켜가며 적용시킨 후 소성(1250°C)시편 제작하여 정형화된 색상 및 색도를 분석·평가하고자 하였다.

시편제작 후 시료 표면의 평가는 XRF mapping 기능을 이용하여 측정한 결과 표면에 균일하게 시유된 것을 확인하였다. 반사율 곡선은 Fig. 3,4,5에 나타낸 바와 같이 일반적인 경우와 동일하게 황색계열은 스펙트럼의 황색파장 및 더 긴 파장에 대해 반사율이 높게 나타나며 적색계열은 적색파장에 대해 반사율이 높게 나타났으며 다른 파장영역에서는 반사율은 낮게 나타났다. 또한 흑색계열은 다른 계열에 비해 상대적으로 반사율이 낮게 나타났다.

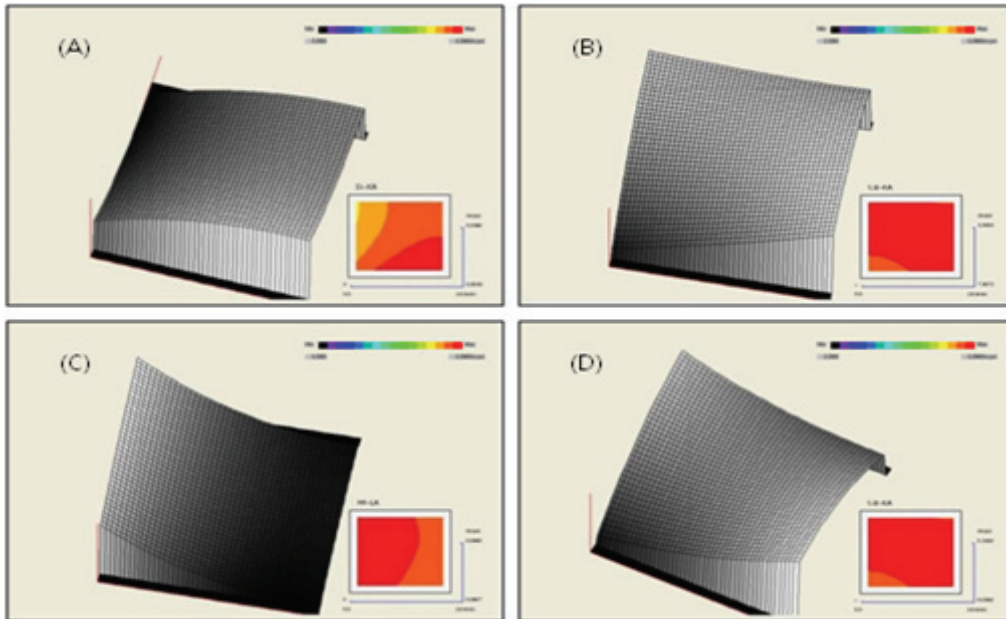


Fig. 2. XRF mapping display of the Red tones ; (A)Si, (B)Zr, (C)Hf, (D)Cd. (2-Dimensional mapping display, 3-Dimensional mapping display).

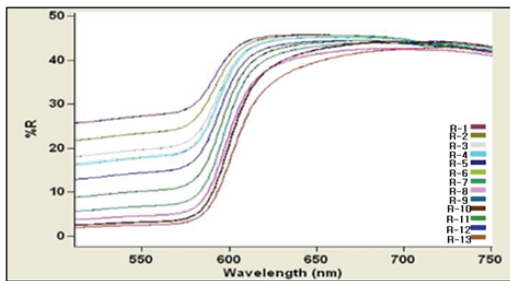


Fig. 3. Spectral reflection of the pigments on the red tones.

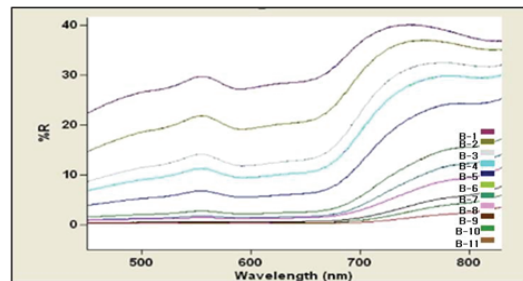


Fig. 5. Spectral reflection of the pigments on the black tones.

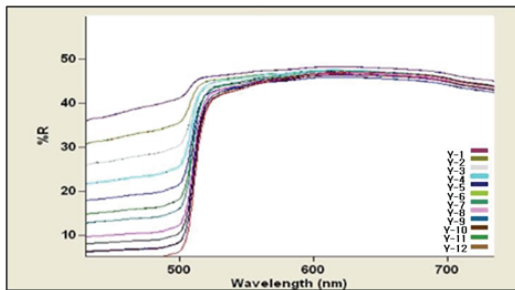


Fig. 4. Spectral reflection of the pigments on the yellow tones.

Table 4.에 분광분석을 통한 $L^*a^*b^*$ 값의 측정결과를 나타냈다. 측정결과 몇몇 시료의 경우 이상치를 보였는데 이것은 시유 과정에서 나타난 표면 도포량에서의 미세한 차이로 생각되며 전체적으로는 색좌표의 명도값에서 나타난 바와 같이 직선성에 영향은 거의 없었다. 적색은 가장 보편적으로 사용하는 Zr, Cd, S 등의 주성분으로 인해 R과 YR계열을 보였으며, 노란색은 Zr, Cr 등의 영향으로 GY와 Y계열을, 흑색은 Fe, Co, Cr, Ni 등의 주성분으로 인해 다소 갈색기도 보이는 B와 GB계열의 발색을 나타냈다.

Table 4. L*a*b* values for the sintered pigments on the sample surface

Sample NO.	L*	a*	b*
Red 1	85.69318	6.28591	6.33747
Red 2	81.13366	11.52917	8.78617
Red 3	62.17457	13.06368	11.18009
Red 4	59.32919	16.94117	12.88487
Red 5	56.23794	20.73827	14.59790
Red 6	54.64929	22.99324	15.71013
Red 7	51.24260	26.98818	17.77830
Red 8	46.64459	33.46468	21.50412
Red 9	41.97760	39.73912	25.60933
Red 10	38.13983	43.59428	28.57915
Red 11	35.78269	47.91360	32.07639
Red 12	35.52356	48.25935	32.27835
Red 13	32.95871	47.72988	31.15493
Yellow 1	73.78849	-1.76840	10.17052
Yellow 2	72.88371	-2.65844	15.79984
Yellow 3	71.73581	-3.22321	21.08135
Yellow 4	71.97121	-4.11823	28.88186
Yellow 5	70.56391	-4.32633	33.65431
Yellow 6	70.77377	-4.80227	40.58332
Yellow 7	70.77022	-4.94130	45.33365
Yellow 8	69.98413	-4.99715	52.68870
Yellow 9	69.50869	-4.84898	56.90814
Yellow 10	69.13196	-4.57721	62.41703
Yellow 11	69.47665	-4.73347	63.52566
Yellow 12	68.97705	-4.19488	70.13600
black 2	51.92005	-4.07776	9.80444
black 3	42.22464	-4.34026	9.93157
black 4	37.96952	-3.89358	9.47960
black 5	29.34513	-3.45816	8.63973
black 6	17.44120	-2.30332	6.50043
black 7	12.79684	-1.71947	5.38278
black 8	11.29952	-0.90078	3.98530
black 9	5.34497	-0.29051	1.75252
black 10	3.38659	-0.11052	0.77782
black 11	2.55176	0.10809	0.05131

색공간에서 $L^*a^*b^*$ 의 L^* 은 명도, a^* 와 b^* 는 색도좌표를 나타내며 $-a^*, +b^*$ 값의 색은 연두색을 나타낸다. a^* 값이 0을 기준으로 +방향으로 증가되면 red쪽 색상이 강해지고, -방향으로 증가되면 green쪽 색상이 강해진다. 또한 b^* 값이 0을 기준으로 +방향으로 증가되면 yellow쪽 색상이 강해지고, -방향으로 증가되면 blue쪽 색상이 강해짐을 의미한다. Fig. 6에 분광분석측정을 통한 CIE $L^*a^*b^*$ 를 나타냈으며[9], 색좌표 설정을 통해 색도 측정값에 대한 정량적 값과 색상의 비교 연관성을 도식적으로 표시하였다.

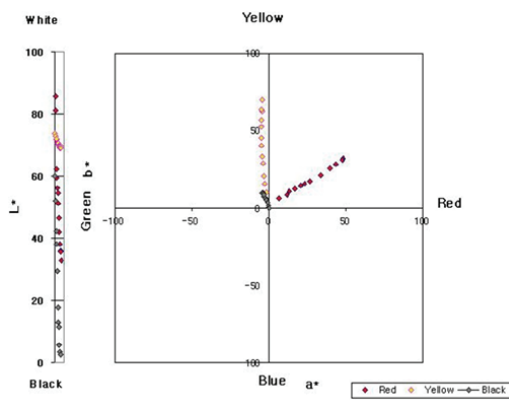


Fig. 6. CIE $L^*a^*b^*$ data of the pigment samples.

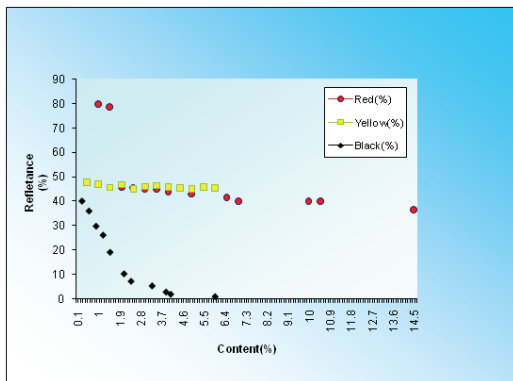


Fig. 7. Spectral Reflectance according to each pigments.

Fig. 7에 안료의 함량비와 분광반사율의 관계를 나타냈다. 가장 큰 차이를 보이는 과장대를 선택하여 측정된 결과 R계열의 낮은 함량에서 79.6%, 높은 함량에서 36.3%의 결과를 보였

다. Y계열은 낮은 함량에서 47.5%, 높은 함량에서 45.2%의 결과를 보였으며 B계열에서는 낮은 함량에서 39.8%, 높은 함량에서 1.02%의 결과를 보였다.

4. 결론

본 연구는 안료함량 변화에 따라 제조한 시편을 이용하여 기기분석 및 분광학적 색상 특성평가를 실시하였다.

화학분석은 ICP-OES를 이용하고, 색상에 영향을 미치는 시편표면의 균일성은 XRF mapping 기능을 이용해 고르게 시유되어 있음을 확인하였다. 안료 함량은 0.30 wt% ~ 14.5 wt% 까지 차이를 두고 증가시켜 측정된 결과 전체계열에서 안료의 함량이 점차 높아질수록 명도는 낮아지고, R계열에서 a^* 는 +방향, Y계열에서 b^* 가 +방향, B계열에서는 b^* 에서 값이 점차 작아져 안료 함량의 증가에 따라 색상이 강해지는 직선성 있는 값을 보였다.

안료의 함량 증가에 따른 분광반사율의 관계는 가장 큰 차이를 보이는 과장대를 선택하여 측정된 결과 R계열의 낮은 함량에서 79.6%, 높은 함량에서 36.3%의 값을 보였다. Y계열은 낮은 함량에서 47.5%와 높은 함량에서 45.2%, B계열에서는 낮은 함량에서 39.8%, 높은 함량에서 1.02%의 결과를 보여 전체적으로 반비례의 관계를 나타내 정형화된 색상을 얻을 수 있었다.

향후 데이터에 따른 세분화되고 표준화된 색상 구현을 위해서는 다양한 안료의 지속적인 색상발현 연구가 필요할 것으로 사료된다.

참고문헌

1. T. S. Seo, Y. S. Byun, Y. S. Kim, Y. C. Park, and D. P. Kim, "Chemistry and application of pigments", p. 3, Haksul Intelligence, Seoul, Korea (2001).
2. ROY S. BERNS, "Principles of color technology", 3rd ed., p.166, sigma press, Seoul, Korea (2000).
3. M. Llusar, A. Fores, J. A. Badenes, J. Calbo, M. A. Tena, and Guillermo Monros, Colour analysis of some

- cobalt-based blue pigments, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21**, 1121(2001).
4. J. S. Kim, Color analysis of cobalt-based pigments in chemical composition of the lime glazes, *J. Applied. Chem.*, **6(1)**, 131(2002).
 5. H. A. Kim, K. J. Lee, Y. W. Kim, and H. W. Kim, Metal concentrations analysed in the inorganic bulk pigment samples by ICP-OES and the provision rate of MSDS and agreement rate with MSDS, *J. Kor. Ind. Hyg. Assoc.*, **8(2)**, 198(1998).
 6. J. S. Kim, Hues of Manganese-Zircon Pigment by the Glazes, *J. Applied. Chem.*, **5(2)**, 75(2001).
 7. G. Costa, V.P. Della, M.J. Ribeiro, A.P.N Oliveira, G.Monros, and J.A. Labrincha, Synthesis of black ceramic pigments from secondary raw materials, *Dyes and Pigments*, **77**, 137(2008).
 8. L. M. Schabbach, F. Bondioli, A. M. Ferrari, T. Manfredini, C. O. Petter, and M. C. Fredel, Color in ceramic glazes : Analysis of pigment and opacifier grain size distribution effect by spectrophotometer, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **28**, 1777(2008).
 9. C. W. Park and J. S. Hwang, Rinciple prediction of colorant proportion for target color reproduction, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **25(4)**, 438(2008).