

황색세라믹안료의 제조 및 특성연구

권면주, 하진욱*
순천향대학교 에너지환경공학과

The Study on Preparation and Characterization of Yellow Ceramic Pigment

Myon-Joo Kwon, Jin-Wook Ha*

Dept. of Energy Environmental Eng, Soonchunhyang University

요약 본 연구에서는 광범위로 사용되고 있는 황색안료 중에서 고기능성을 갖는 티탄옐로우 제조하고자 하였다. Anatase Type의 TiO_2 를 골격제로 하고 발색제 산화물인 Cr_2O_3 을 고용시키기 위하여 Sb_2O_3 산화물을 발색보조제로 사용하였으며, 안료의 제조에 사용된 출발원료로는 $TiO_2(98\%)$, $Sb_2O_3(99.5\%)$, $Cr_2O_3(99.5\%)$ 를 사용하였다. 출발원료를 건식으로 혼합하고, 고온($1,000\sim 1,200^\circ C$)으로 소결하여 결정화하고 Jar Mill을 이용하여 $1\mu m$ 이하로 습식분쇄한 후에 건조온도 $100^\circ C$ 로 12시간 건조하고 믹서기로 미분쇄하여 안료를 제조하였다. 안료의 최적 소결온도를 선정하기 위하여 소결온도 $1000^\circ C$, $1100^\circ C$, $1150^\circ C$, $1200^\circ C$ 의 4구간을 설정하고, X선 회절분석을 통하여 결정상을 확인한결과 $1150^\circ C$ 에서의 결정구조 Peak가 가장 좋은 것을 확인할 수 있었다. 이렇게 제조된 Rutile구조를 갖는 황색세라믹안료를 컬러강판의 코팅재료로 적용하고자 하였다. 제조된 안료에 대하여 내후성, 내산성, 내알카리성, 내열성 시험을 하여 색상변화를 측정하였으며, 유해중금속(Cr^{+6})검출시험을 하였다. 내후성(2000hr)시험결과와 색상변화(ΔE)는 0.74, 내산성, 내알카리성, 내열성시험의 색상변화(ΔE)는 각각 0.16, 0.07, 0.29로 거의 변색되지 않은 것을 알 수 있었으며, 유해중금속(Cr^{+6})검출시험결과는 34ppm이었다.

Abstract The purpose of this study was to manufacture a high-performance titanium yellow pigment. Anatase type TiO_2 was the skeleton of the pigment and Sb_2O_3 is used as the color assistant for the coloring agent, Cr_2O_3 . Mixed raw materials for the pigment were $TiO_2(98\%)$, $Sb_2O_3(99.5\%)$, and $Cr_2O_3(99.5\%)$. The raw materials were mixed by a dry process and crystallized by calcination at $1,000 - 1,200^\circ C$. The crystalline material was pulverized in a Jar Mill under $1\mu m$ by a wet process and dried for 12 hours at $100^\circ C$. The pigment was finally made by a fine grinding process. To determine the best temperature for calcination, 4 temperature sections ($1000^\circ C$, $1100^\circ C$, $1150^\circ C$, and $1200^\circ C$) were set up. The X-ray diffraction peak of the rutile crystalline structure was highest at $1,150^\circ C$. The yellow ceramic pigment, which has the rutile structure, was applied for coating materials. The synthesized pigments underwent a discoloration tests on the acid resistance, alkaline resistance, weather resistance and heat resistance. In addition, a detection test on harmful heavy metals (Cr^{+6}) was done. The resulting values (ΔE) of the weather resistance test (2000hr), acid resistance test, alkaline resistance test, and heat resistance test were 0.74, 0.16, 0.07 and 0.29. The resulting value for heavy metals testing was 34ppm.

Keywords : Ceramic Pigment, Precoated Metal, High Performance, Architecture, Composite Oxide

본 논문은 중소기업부에서 지원하는 2017년도 산학연협력 기술개발사업(No.C0482745)의 연구수행으로 인한 결과물임을 밝힙니다.

*Corresponding Author : Jin-Wook Ha(Soonchunhyang Univ.)

Tel: +82-10-9171-5542 email: chejwh@sch.ac.kr

Received April 12, 2018

Revised (1st June 7, 2018, 2nd June 19, 2018, 3rd June 29, 2018)

Accepted July 6, 2018

Published July 31, 2018

1. 서론

유색안료로서 채색용으로 사용되는 것 중에서 황색안료의 사용량은 가장 많은 것으로 알려져 있다. 황색안료에는 황연, 카드뮴옐로우, 디스아조옐로우, 크롬산바륨, 티탄옐로우 등이 있으며, 이것들 중에 내열성, 내후성, 내약품성, 내수성 등의 물성을 만족시키는 안료는 티탄옐로우이다[1].

티탄옐로우는 $TiO_2-Cr_2O_3-Sb_2O_3$ 의 3성분으로 되어 1000℃이상의 온도로 소결하여 얻어지는 루타일 결정구조를 갖는 복합산화물계 안료이다.

이 조성의 안료는 염산이나 황산에 끓일 경우 유해중금속(Cr^{+6})이 50ppm 미만으로 미량검출 되지만 유럽환경규제기준(1000ppm)에는 규제되지 않는 안료로 알려져 있다. 용도는 타일, PCM 도료, 건축용 도료, 중장비 코팅용 도료, 고온가전제품, 플라스틱 등에 사용되어지고 있다.

현재 국내에 전량 수입 유통되고 있는 황색안료는 대부분 안티몬과 크롬의 함량이 15~20% 고용되는 것으로 알려져 있으며, 최근에는 기존보다 고용도의 안료를 요구하는 업체가 늘어나고 있다.

본 연구에서는 경제성을 고려하여 Anatase Type의 TiO_2 와 공업용원료로 사용하였으며 안티몬과 크롬의 함량이 20% 이상이 되는 고용도의 황색안료를 구현하여 컬러강판의 코팅재료로 적용하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 안료제조 방법

2.1.1 재료 및 제조방법

안료의 제조에 사용된 출발원료로는 TiO_2 (코스모화학 98%), Sb_2O_3 (일성 99.5%), Cr_2O_3 (중국 99.5%)을 사용하였다. 출발원료를 건식으로 혼합하고, 고온(1,000℃~1,200℃)으로 소결하여 결정화하고 Jar Mill을 이용하여 1 μ m이하로 습식분쇄한 후에 건조온도 100℃로 12시간 건조하고 믹서기로 미분쇄하여 안료를 제조하였다.

2.1.2 최적 소결온도 선정

안료의 최적 소결온도를 선정하기 위하여 소결온도 1000℃, 1100℃, 1150℃, 1200℃의 4구간을 설정하고,

X선 회절분석(Rigaku, 일본)을 통하여 결정상을 확인하였으며, 색상은 분광분석기(Color Eye 7000A, 미국)로 확인하였다.

2.2 안료적용도료시편의 내후성, 내산성, 내알카리성, 내열성 및 안료의 Cr^{+6} 시험방법

2.2.1 내후성 측정 방법

축진내후성은 ASTM G155에 따라 Q-Sun Xe-3 (Q-Lab Co.)를 사용하였으며, 광원은 Xenon Lamp(Part No. X-1800, 1800W, 800V, USA, Q-Lab Co.)을 사용하여 조사시간에 따른 색상변화를 평가하였다.

2.2.2 내산성 실험방법

500mL 비커에 증류수 250mL에 H_2SO_4 (대정화학, 98%)를 2.5g 넣어 1% 용액을 만든다. 시편의 도장된 면을 1시간 동안 비커에 담가둔 후 도장 면을 흐르는 물로 씻고 건조시킨 후 색의 변화를 측정한다.

2.2.3 내알카리성 실험방법

500mL 비커에 증류수 250mL에 NaOH(대정화학, 98%)를 2.5g 넣어 1%용액을 만든다. 시편의 도장된 면을 24시간 동안 비커에 담가둔 후 도장 면을 흐르는 물로 씻고 건조시킨 후 색의 변화를 측정한다.

2.2.4 내열성 시험방법

불소수지에 안료 10%의 농도로 도료를 제조하여 알루미넨시편에 도포 후 210℃에서 20분간 소부한 시편을 준비한다. 준비된 시편을 Oven에 넣고 250℃에서 1시간 방치 후 시편의 색상변화를 측정한다.

2.2.5 Cr^{+6} 측정방법

- ① 표준시료제작 : Acetone 50mL, Acetic Acid 0.5mL, Diphenylcarbonylhydrazide 0.5g를 계량하여 혼합한다.
- ② Cr^{+6} 용출시료준비 : 50mL 비커에 증류수 50g, 안료 2g을 넣고 혼합 후 200℃에서 2시간 가열하여 Cr^{+6} 를 용출한다.
- ③ 증류수 99mL에 용출된 안료측정시료 1mL, 제작된 표준시료 0.5mL와 인산(H_3PO_4) 1mL를 계량하여 혼합한 후 UV-vis로 측정한다.

2.2.6 색상변화 평가방법

색상변화의 평가는 미국표준국(NBS)의 색차등급을 근거로 하여 평가하였다. Table 1에 ΔE의 구간에 따른 색차정도를 나타내었다.

Table 1. Color difference rating of NBS.

ΔE	Color difference rating
0~0.5	Trace.
0.5~1.5	Slightly.
1.5~3.0	Noticable.
3.0~6.0	Appreciable.
6.0~12.0	Considerably(Much).
12.0~	Extremely(Very Much)

3. 결과 및 고찰

3.1 조성 및 최적소결온도 선정

참고문헌[2-3]의 검색을 토대로 조성은 Cr과 Sb가 약 1:1의 몰비가 되도록 하고 안티몬과 크롬의 함량은 22%가 되도록 하였다.

안료의 최적 소결온도를 선정하기 위하여 소결온도 1,000°C~1,200°C범위에서 4구간을 설정하여 실험을 진행하였다.

Fig. 1의 X선 회절분석결과를 보면 4구간의 소결영역에서 결정상은 Rutile구조를 갖고 있었으며, 1150°C에서의 결정구조 Peak가 가장 좋은 것을 확인할 수 있었다.

안료의 최적소결온도는 결정피크 값이 크고, 색상의 b*값이 가장 높은 온도인 1150°C로 선정하였다.

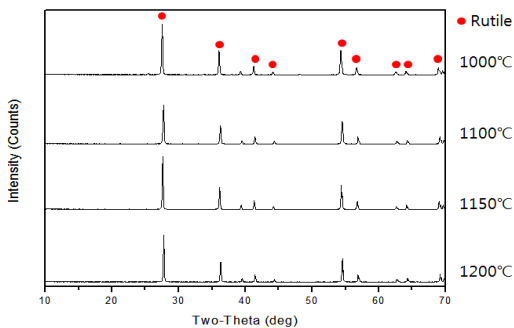


Fig. 1. XRD patterns of different calcined temperature.

Fig. 2는 좌측부터 1000°C, 1100°C, 1150°C, 1200°C의 4구간에서 소결된 안료20%의 아크릴수지 도료 시편이다. 아래 Table 2에서 보여주는 바와 같이 색상은 1150°C에서 b*값이 가장 높아지는 것을 볼 수 있었으며, 온도가 높을수록 L*값은 낮아지고 a*값은 높아지는 것을 확인할 수 있었다.

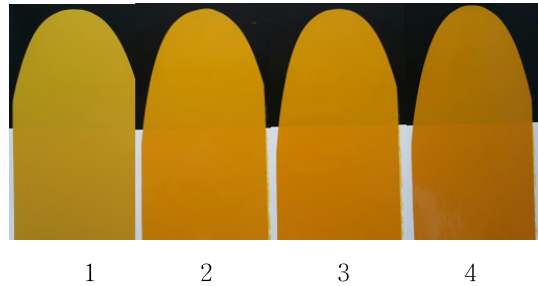


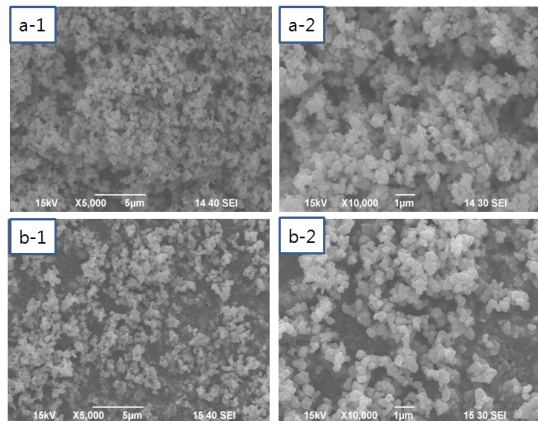
Fig. 2. Color of different calcination temperature.

Table 2. Measurement value of color difference.

	L	a	b
1	70.55	14.83	50.46
2	68.83	22.17	54.54
3	67.88	23.65	55.07
4	66.17	24.80	53.77

3.2 SEM사진 측정결과

합성된 안료의 입도 및 형상을 분석하기 위하여 SEM으로 미세구조를 관찰한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 입자모양은 구상에 가까우며 입도는 모든 온도영역에서 0.5μm이하로 고르게 결정성장이 되어 있음을 확인할 수 있었다.



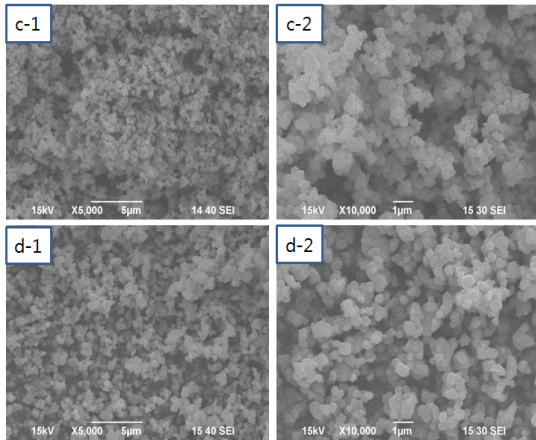


Fig. 3. SEM image of samples calcined, at (a)1000°C, (b)1100°C, (c)1150°C, (d)1200°C.

3.3 내후성 측정결과

선정된 1150°C의 소결온도에서 안료를 합성하여 불소수지에 안료 20%를 배합 분산하고 알루미늄시편에 100μm 두께로 코팅시편을 제작하여, ASTM G155에 따라 Q-Sun Xe-3 (Q-Lab Co.)를 사용하여 조사시간 2000시간 후의 색상변화를 평가한 결과 ΔE는 0.74로 약간 차이가 있는 것으로 나타났다.

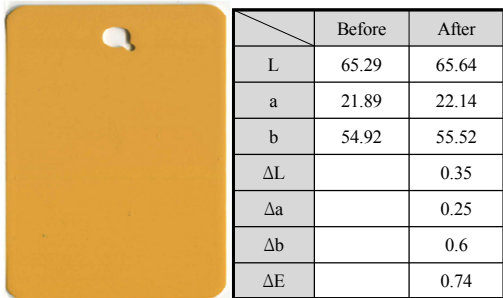


Fig. 4. Measurement value of color of the specimen before and after weather resistance test.

3.4 내산성 및 내알카리성 시험결과

내산성 시험방법에 의해 황산 1%용액에 불소도료코팅 시편을 1시간 담지 후 색차를 분석한 결과 ΔE는 0.16로 색상변화가 거의 없는 것으로 나타났다.

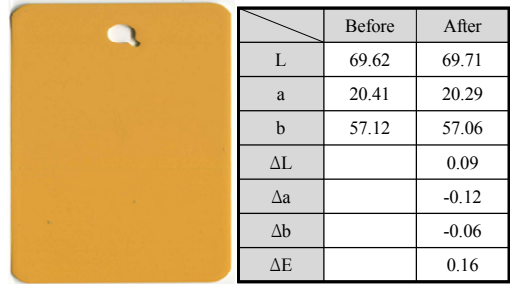


Fig. 5. Measurement value of color of the specimen before and after sulfuric acid treatment.

또한 내알카리성 시험방법에 의해 수산화나트륨 1% 용액에 불소도료코팅 시편을 24시간 담지 후 색차를 분석한 결과 ΔE는 0.07로 색상변화가 거의 없는 것으로 나타났다.

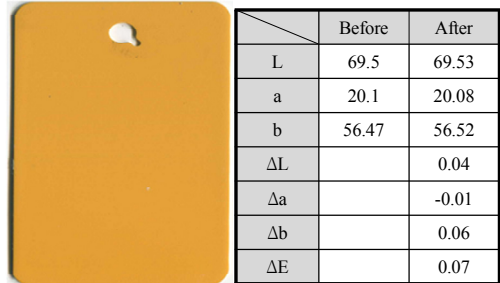


Fig. 6. Measurement value of color of the specimen before and after alkaline treatment.

3.5 내열성 시험결과

내열성 시험방법에 따라 불소수지에 안료 10%의 농도로 도료를 제조하여 알루미늄시편에 도포 후 210°C에서 20분간 소부한 시편을 준비한다. 준비된 시편을 Oven에 넣고 250°C에서 1시간 방치 후 시편의 색상변화를 측정하였다. 색차를 측정한 결과 ΔE는 0.29로 내산성과 같이 색상변화가 미미한 것으로 나타났다.

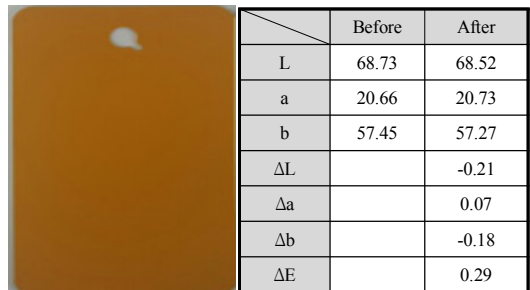


Fig. 7. Measurement value of color of the specimen before and after heat treatment.

3.6. Cr⁺⁶ 측정결과

50mL 비이커에 준비된 안료 2g과 증류수 50g을 넣고 혼합 후 200℃에서 2시간 가열하여 Cr⁺⁶를 용출하였으며, Acetone 50mL, Acetic Acid 0.5mL, Diphenylcarbonylhydrazide 0.5g를 계량하여 혼합한 표준시료를 제작하였다.

측정시료는 증류수 99mL에 용출된 Cr⁺⁶시료 1mL, 제작된 표준시료 0.5mL와 인산(H₃PO₄) 1mL를 계량하여 혼합하였다. UV-vis로 Cr⁺⁶의 함량을 측정하기 위하여 6가 크롬의 표준물질은 100ppm 표준물질을 희석하는 방법으로 만들고 10, 5, 1, 0.5, 0.1ppm 등 5개의 검량선을 그려주었다. 측정결과는 34ppm이었으며, 안료에 함유된 Cr⁺⁶함량의 환경규제치인 1000ppm이하로 검출됨을 확인할 수 있었다.

4. 결론

황색세라믹안료를 합성하기 위하여 TiO₂, Sb₂O₃, Cr₂O₃의 원료를 1000~1200℃에서 소결하여 결정상 분석 및 SEM 관찰을 하였으며, 최적소결온도인 1150℃에서 제조된 시료에 대하여 촉진내후성, 내산성, 내알카리성, 내열성, Cr⁺⁶의 함량을 평가하여 다음과 같은 결론을 유추해 낼 수 있었다.

1. 조성은 Cr과 Sb가 약 1:1의 몰비가 되도록 하고 안티몬과 크롬의 함량은 22%가 되도록 하였으며, X선 회절분석결과는 소결온도 1150℃에서 Rutile 결정피크 값이 크고, 색상 b값이 가장으로 높은 것으로 나타났다.
2. 내후성 시험결과는 선정된 1150℃의 소결온도에서 안료를 합성하여 제조한 불소수지도료를 알루미늄 시편에 100μm 두께로 코팅시편을 제작하여, ASTM G155따라 Q-Sun Xe-3(Q-Lab Co.)를 사용하여 조사시간 2000시간 후의 색상변화를 평가한 결과로 ΔE는 0.74로 약간 차이가 있는 것으로 나타났다.
3. 내산성, 내알카리성 시험방법에 의해 황산과 수산화나트륨 1% 용액에 불소도료코팅 시편을 1시간, 24시간 담지 후 색차를 분석한 결과 ΔE는 0.16, 0.07로 색상변화가 거의 없는 것으로 나타났다.
4. 내열성 시험방법에 따라 준비된 시편을 Oven에 넣

고 250℃에서 1시간 방치 후 시편의 색상변화를 측정하였다. 색차를 측정한 결과 ΔE는 0.29로 색상변화가 미미한 것으로 나타났다.

5. Cr⁺⁶ 측정방법에 따라 준비된 안료를 200℃에서 2시간 가열하여 Cr⁺⁶를 용출하였으며, 용출된 Cr⁺⁶의 함량을 UV-vis로 측정한 결과 34ppm으로 측정되었다.

References

- [1] T. S. Seo, Y. S. Byun, Y. S. Kim, "Chemistry and Application Of Pigments", p.70-73, Haksul Intelligence, 2001.
- [2] Araceli Elisabet Lavat, Griselda Xoana Gayo, "New Environmental Friendly Yellow Ceramic Pigments of the Type (Fe^{III}M^V)-TiO₂", J. Chem. Chem. Eng. 8, p.1026-1035, 2014.
- [3] F. Matteucci, G. Cruciani, M. Dondi, M. Raimondo, "The Role of Counterions (Mo, Nb, Sb, W) in Cr-, Mn-, Ni- and V-doped Rutile Ceramic Pigments Part 1. Crystal Structure and Phase Transformations", Published on Ceramics International, 32, p.385-392, 2006.
- [4] K. H. Lee, M. S. Myung, and B. H. Lee, "Development of Black Color Spinel Pigment for High Temperature(in Korean)", J. Kor. Ceram. Soc., 44, p.160-65, 2007.
- [5] Geary, Charles G., U. S. Patent 2,248,021, "Ceramic Coloring Agent", July 1, 1941.
- [6] Malshe VC, Sikchi MA. "Basics of Paint Technology", Published by VC. Malshe, UICT, Mumbai, 2002.
- [7] 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, p.214-219, 2008.
- [8] 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, p.159-167, 1997.
- [9] Sliwinski, T.R., Pipoly, R.A., Blonski, R.P., US20026454848, 2002.
- [10] White JP, "Complex inorganic color pigments : Durable pigments for demanding applications", Paint Coat Ind, Vol. 16, No. 3, p.54-56, 2000.

권 면 주(Myon-Joo Kwon)

[정회원]



- 1995년 2월 : 명지대학교 무기재료 공학과 (공학사)
- 2002년 2월 : 단국대학교 재료공학과 (공학석사)
- 2010년 3월 ~ 현재 : 순천향대학교 화학공학·환경공학과 박사과정

<관심분야>

세라믹안료, 잉크, 다공성유리, 친환경소재, 기능성코팅

하 진 욱(Jin-Wook Ha)

[정회원]



- 1986년 2월 : 연세대학교 화학공학과 (공학사)
- 1990년 8월 : (미)Univ. of Illinois 화학공학과 (공학석사)
- 1993년 5월 : (미)Univ. of Illinois 화학공학과 (공학박사)
- 1995년 3월 ~ 현재 : 순천향대학교 에너지환경공학과 교수

<관심분야>

친환경소재, 기능성 코팅, 광촉매, 대기·수질 정화