

고상법으로 제조한 동규산염계무기색감의 몇가지 특성

김강일, 이정혁, 장인애

위대한 령도자 김정일동지께서는 다음과 같이 교시하시였다.

《과학자, 기술자들은 현실에 튼튼히 발을 붙이고 사회주의건설의 실천이 제기하는 문제들을 연구대상으로 삼고 과학연구사업을 진행하여야 하며 연구성과를 생산에 도입하는 데서 나서는 과학기술적문제들을 책임적으로 풀어야 합니다.》(《김정일선집》 증보판 제15권 492페이지)

현시기 우리 나라의 원료, 자원에 의거하여 색감문제를 해결하는것은 매우 절박한 요구로 나서고있다.

지금까지 알려진 청색계렬의 고온색감들은 코발트나 크롬계색감[3]들로서 원가가 비싸고 우리 나라에 자원매장량이 적은것으로 하여 색감제조에 동화합물을 리용하기 위한 연구[1, 2]가 진행되고있다.

우리는 동화합물을 원료로 하여 청색계렬의 고온무기색감들을 합성하고 몇가지 특성들을 평가하였다.

실험 방법

일반적으로 고상법으로 규산염재료를 합성할 때 원료로 산화물이나 탄산염을 리용한다. 이로부터 출발원료로 산화동, 실리카겔분말, 탄산칼시움, 탄산바리움을 리용하였다.

실험기구로는 사기절구, 알루미늄도가니, 전자저울, 실리트로, 열전대, X선회절분석기(《SmartLab》), 자외가시선분광광도계(《UV-2201》)를 리용하였다.

동규산염계무기색감의 제조방법 출발원료들을 충분히 분쇄하고 $60\mu\text{m}$ 채로 선별하여 미세분말을 얻었다. 분쇄된 원료분말들을 배합비에 따라 저울질하고 사기절구에서 고르게 배합하였다. 충분히 배합한 원료혼합물을 알루미늄도가니에 넣고 실리트로에서 소성하였다. 이때 소성온도는 1050°C , 소성시간은 3h로 보장하였다.

소성후 얻어진 생성물을 사기절구로 다시 분쇄하여 색감분말을 얻었다.

동규산염계무기색감의 특성 동규산염계무기색감의 겉보기색특성과 구조, 빛흡수특성을 X선회절분석기와 자외가시선분광광도계로 분석하였다.

실험결과 및 해석

1) 동규산염계무기색감의 겉보기색특성에 미치는 원료배합비의 영향

CaO-CuO-SiO₂계무기색감의 겉보기색특성 산화동분말, 실리카겔분말, 탄산칼시움분말을 리용하여 고상법으로 CaO-CuO-SiO₂계무기색감을 제조하였다.

배합비에 따르는 CaO-CuO-SiO₂계무기색감의 겉보기색특성은 표 1과 같다.

표 1에서 보는바와 같이 SiO_2 의 함량이 많아짐에 따라 색감의 색이 어두워졌다.

BaO-CuO-SiO_2 계 무기색감의 겉보기색특성 탄산바리움분말, 산화동분말, 실리카겔분말을 리 용하여 고상법으로 BaO-CuO-SiO_2 계 무기색감을 제조하였다.

배합비에 따르는 BaO-CuO-SiO_2 계 무기색감의 겉보기색특성은 표 2와 같다.

표 1. 배합비에 따르는 CaO-CuO-SiO_2 계 무기색감의 겉보기색특성

배합비(물질량비)			겉보기색
CaCO_3	CuO	SiO_2	
1	1	4	람색
1	1	7	어두운 채색이 섞인 람색

표 2. 배합비에 따르는 BaO-CuO-SiO_2 계 무기색감의 겉보기색특성

배합비(물질량비)			겉보기색
BaCO_3	CuO	SiO_2	
1	1	2	질은 청자색
1	2	2	질은 자색
2	1	2	연한 밤색
1	1	4	밝은 청색
3	2	6	자색

표 2에서 보는바와 같이 배합비에 따라 합성된 색감의 색깔은 각이하게 변하는데 SiO_2 함량이 많아짐에 따라 청자색으로부터 청색으로 변하며 CuO 함량이 많아짐에 따라 청자색 으로부터 자색으로 변한다. 또한 BaCO_3 함량이 많아짐에 따라 청자색으로부터 밤색으로 변 한다. 이러한 색변화는 동이온이 각이한 결정체마당속에서 각이하게 분렬되는것과 관련된다.

실험결과로부터 원료배합비를 다르게 하는 방법으로 여러가지 색을 띤 BaO-CuO-SiO_2 계 무기색감을 합성할수 있다는것을 알수 있다.

2) 동규산염계 무기색감의 구조적특성

동규산염계 무기색감들이 여러가지 색을 나타내는것은 화학조성과 결정구조가 서로 다르기때문이다.

CaO-CuO-SiO_2 계 무기색감의 구조 CaCO_3 , CuO , SiO_2 을 각이한 물질량비로 배합하고 1050°C 에서 3h동안 소성하여 얻은 무기색감의 X선회절도형은 그림 1, 2와 같다.

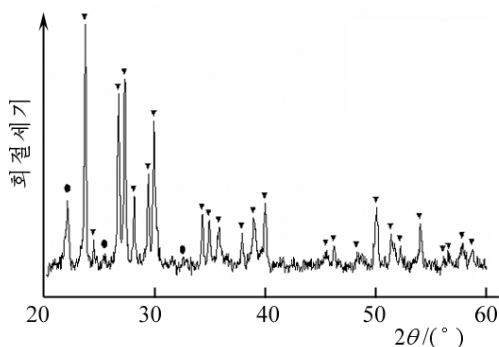


그림 1. CaO-CuO-SiO_2 계 무기색감의 X선회절도형
 $\text{CaCO}_3 : \text{CuO} : \text{SiO}_2 = 1 : 1 : 4$

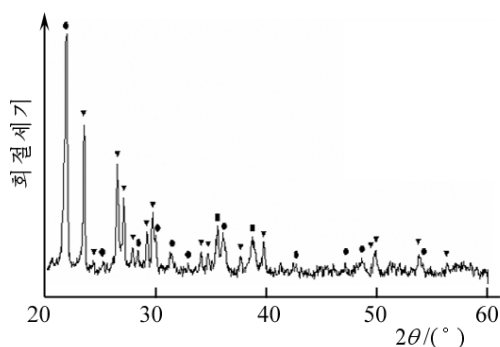


그림 2. CaO-CuO-SiO_2 계 무기색감의 X선회절도형
 $\text{CaCO}_3 : \text{CuO} : \text{SiO}_2 = 1 : 1 : 7$

그림 1에서 보는바와 같이 $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ 과 SiO_2 의 결정상이 나타났다. 리트벨트정량분석 방법으로 결정한 기본상들의 함량은 각각 $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ 88%, SiO_2 12%이다. 따라서 무기색 감에서 기본색을 나타내는것은 $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ 이라는것을 알수 있다.

그러나 그림 2에서 보는바와 같이 SiO_2 함량을 높이면 $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ (55%), SiO_2 (25%), CaSiO_3 (10%), CuO (10%)의 결정상들이 나타났다. 이로부터 SiO_2 함량을 높이면 미반응생성물들이 생기므로 원료를 화학량론조성에 맞게 배합하는것이 합리적이라는것을 알수 있다.

BaO-CuO-SiO_2 계무기색감의 구조 각이한 물질량비로 배합하여 소성한 BaO-CuO-SiO_2 계무기색감의 X선회절도형은 그림 3과 같다.

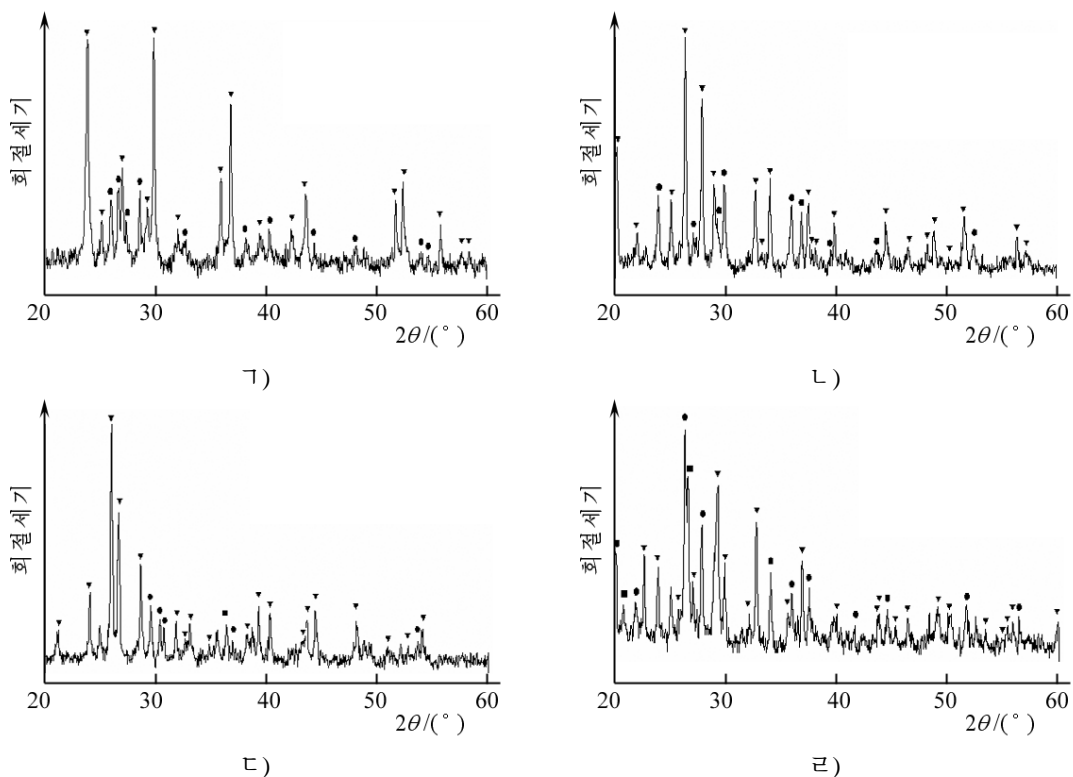


그림 3. BaO-CuO-SiO_2 계무기색감들의 X선회절도형

가) $\text{BaCO}_3 : \text{CuO} : \text{SiO}_2 = 1 : 1 : 2$, 나) $\text{BaCO}_3 : \text{CuO} : \text{SiO}_2 = 1 : 1 : 4$,

다) $\text{BaCO}_3 : \text{CuO} : \text{SiO}_2 = 2 : 1 : 2$, 라) $\text{BaCO}_3 : \text{CuO} : \text{SiO}_2 = 3 : 2 : 6$

그림 3에서 보는바와 같이 원료성분들의 물질량비가 달라지는데 따라 각이한 결정상들이 나타났다. 즉 그림 3의 가)에서는 $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$ (63%), BaSiO_3 (37%)의 결정상들이, 나)에서는 $\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$ (83%), $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$ (17%)의 결정상들이, 다)에서는 BaSiO_3 (45%), BaSiO_4 (29%), Cu_2O (26%)의 결정상들이, 라)에서는 $\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$ (43%), $\text{BaCu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (27%), SiO_2 (30%)의 결정상들이 나타났다.

X선회절분석결과로부터 BaO-CuO-SiO_2 계무기색감에서 기본색을 나타내는 결정상은 $\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$, $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$, $\text{BaCu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 이라는것을 알수 있다.

3) 동-규산염계무기색감의 빛흡수특성

각이한 물질량비로 배합하여 소성한 동규산염계무기색감의 UV-Vis확산반사스펙트르는 그림 4와 같다. 이때 기준물질로는 류산바리움을 리용하였다.

동규산염계무기색감의 빛흡수특성은 표 3과 같다.

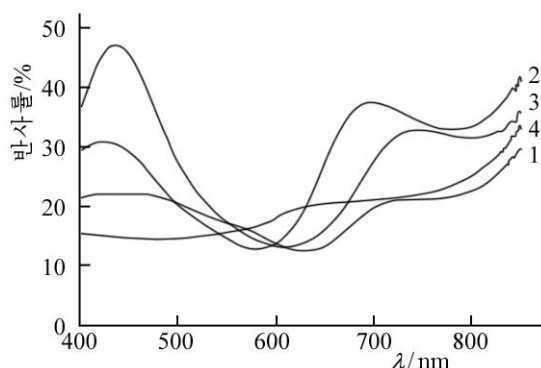


그림 4. 무기색감의 UV-Vis 흡수반사스펙트럼

- 1—CaCO₃ : CuO : SiO₂=1 : 1 : 4,
2—BaCO₃ : CuO : SiO₂=1 : 1 : 2,
3—BaCO₃ : CuO : SiO₂=1 : 1 : 4,
4—BaCO₃ : CuO : SiO₂=2 : 1 : 2

한다. 보통 이온반경이 큰 흡알카리금속의 동규산염계색감일수록 빛 흡수파장은 짧은쪽으로 이동한다.

맺 는 말

고상법으로 합성한 동규산염계 무기색감에서 원료배합비에 따라 겉보기색과 최대흡수파장은 다음과 같이 변한다.

CaCuSi₄O₁₀: 람색, 620~630nm; BaCuSi₂O₆: 청자색, 575~585nm; BaCuSi₄O₁₀: 밝은 청색, 605~610nm.

참 고 문 헌

- [1] S. Vilner; US 7329315, 2008.
[2] W. Michal et al.; WO 01/66650, 2001.
[3] 高压春; 中国陶瓷工业, 14, 2, 12, 2007.

주체104(2015)년 11월 5일 원고접수

Several Characteristics of Copper-Silicate System Inorganic Pigments Synthesized by Solid Phase Reaction

Kim Kang Il, Ri Jong Hyok and Jang In Ae

In the copper-silicate system inorganic pigments synthesized by solid phase reaction, according to the mineral mixing ratio, the apparent color and maximum absorption wavelength change as follows: CaCuSi₄O₁₀: green, 620~630nm; BaCuSi₂O₆: violet, 575~585nm; BaCuSi₄O₁₀: blue, 605~610nm.

Key words: pigment, copper-silicate, solid phase reaction