



채색안료로 사용되는 천연 및 합성 Azurite의 특성 및 안정성 연구

박주현¹ · 김명남¹ · 박세린² · 이선명^{1,*}

¹국립문화재연구원 복원기술연구실

²국립문화재연구원 보존과학연구실

Properties and Lightfastness of Natural and Artificial Azurite Used As Painting Pigment

Ju-Hyun Park¹, Myoung-Nam Kim¹, Se-Rin Park², and Sun-Myung Lee^{1,*}

¹Restoration Technology Division, National Research Institute of Cultural Heritage, Daejeon, 34122, Republic of Korea.

²Conservation Science Division, National Research Institute of Cultural Heritage, Daejeon, 34122, Republic of Korea.

Abstract: Azurite is an inorganic pigment commonly used in traditional painting arts and even today. This pigment has two types: natural azurite and synthetic artificial azurite, called blue verditer or blue bice. Because they have the same structure and similar appearance they are difficult to distinguish. The purpose of this study is to compare these two types pigments, focusing on material properties and accelerated weathering behavior. Natural azurite consist of copper carbonate and mineral compounds like quartz, kaolinite. On the other hand, artificial azurites are synthesized using azurite and calcite. As a result of thermal analysis, unlike natural azurite, the calcite in artificial azurite resulted in weight loss at three temperatures, at approximately 350 °C, 650 °C, and 840 °C. According to the microscope analysis results, natural azurites have clearly blue angular particles with sharp edges, produced by crushing. Artificial azurite showed spherules and aggregates with tiny rounded or fibrous particles. After accelerated weathering tests, the natural azurites had no change in color, particle shape or original components, but the artificial azurites noticeably changed color and shape. The color changes of artificial azurites occurred due to the growth of calcite crystallite, a slight new product formation, and change in particle shape. Even though natural azurites are more expensive pigments, they provide superior color durability and particle shape stability compared to artificial azurites.

(Received 17 May, 2023; Accepted 13 June, 2023)

Keywords: azurite, pigment, blue verditer, blue bice, accelerated weathering

1. 서 론

우리나라 채색문화유산에 사용된 안료는 전통적으로 천연상태의 광물질 안료 또는 토양에서 채취한 흙을 정제하거나 가공해서 많이 사용하였다. 한국의 전통색인 오방색의 기본색상 중 청색으로 사용된 안료는 azurite, lapis lazuli, smaltite 등의 무기안료와 쪽, 니람과 같은 유기안료가 있고 근대에는 프리시안블루, 울트라마린블루, 코발트블루 등의 인공합성 안료가 개발되어 사용되었다 [1]. 청색의

무기안료 중 남동석이라 불리는 azurite 성분의 광물 안료는 구리광상에서 2차 부식생성물로 얻어진다. 이는 구리를 기본 구성 물질로 하는 구리 탄산염으로 화학식은 $2\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})$ 이고 전통회화에서는 주로 석청이라는 안료명으로 사용되었다. 실제로 국가지정 목조문화유산 단청을 대상으로 사용된 안료를 과학적으로 분석한 결과, 석청 (azurite) 안료는 궁궐 단청 일부에서 그 존재를 확인할 수 있었다 [2]. 반면 괘불탱이나 불화와 같은 회화작품에서 청색 안료를 비파괴 분석했을 때 주로 Cu원소가 분석되어 석청 (azurite) 안료가 많이 사용된 것으로 짐작된다 [3,4].

서양에서 Azurite는 고대부터 회화문화재에 채색 재료로 사용되었으나 원료인 천연 원석의 산출지역이 한정적이고

- 박주현 · 김명남 · 박세린 : 연구원, 이선명 : 학예연구사

*Corresponding Author: Sun-Myung Lee

[Tel: +82-42-860-9348, E-mail: choro13@korea.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

정제, 가공이 어려워 lapis lazuli와 함께 값비싼 회화 재료로 분류된다. 따라서 고가에 수급이 불안정한 원료를 대체하기 위하여 인공적으로 azurite를 합성하는 기술을 개발하였으며 12세기 처음 합성된 기록이 있다. 청색 안료는 중세에는 금보다 더 비싼 가격에 거래가 되기도 하였는데 합성 azurite가 개발되면서 저렴한 가격으로 청색 안료를 얻을 수 있게 되었다. 실제로 17세기에서 18세기에 많이 사용된 것으로 알려져 있다 [5]. 합성 azurite는 그 색상이나 성분, 물리적 특성, 색 안정성 등이 천연 azurite와 비교할 때 뒤쳐지지 않는 것으로 알려져 있으나 오일 매제에서는 녹색으로 변하는 것으로 알려져 있다 [6].

Azurite의 화학구조는 아래 그림 1과 같다 [7]. Azurite는 Cu^{2+} 이온이 두 개의 O^{2-} 와 두 개의 $(\text{OH})^{-}$ 으로 만들어진 평면의 리간드 결합구조가 b 축에 평행하게 연결되어 있다. 각 $(\text{OH})^{-}$ 는 3개의 Cu^{2+} 에 의해 공유되고 $(\text{CO}_3)^{2-}$ 에 결합된 각각의 O^{2-} 는 한 개의 Cu와 결합한 구조이다 [8]. 천연 azurite는 구리광산에서도 물이 존재하는 산화환경에서 부식 이차광물로 산출된다 [8]. 반면에 합성 azurite는 verditer 혹은 bice라고 불리며, 천연 azurite와 동일한 화학구조를 갖고, 석회나 탄산칼슘에 황산구리나 구리염 수용액을 첨가해 만드는 것으로 알려져 있다 [9]. 합성 azurite를 만드는 방법에는 여러 가지가 있으나 가장 경제적이고 좋은 방법은 Refiner's verditer라고 하는 저온에서 구리염으로 합성하는 방법이다 [10].

Azurite에 대한 연구는 이전에는 안료로서 회화작품에 적용된 안료의 종류를 파악하기 위한 성분분석 연구가 주를 이뤘으나 최근에는 회화에 적용된 azurite 안료의 특성 변화 등 다양한 연구가 활발하게 진행되고 있다 [11-13]. 그러나 천연 azurite 연구에 비해 합성 azurite의 특성 및 안정성을 체계적으로 연구한 문헌을 찾아보기 어려운 실정이다. 한편 우리나라에서는 최근 문화유산 복원 시 사용되는 안료의 전통 여부 및 품질 검증을 위한 기준을 마련하는 과정에서 육안 및 성분분석만으로 감별하기 어려운 천연과 합성 안료에 대한 과학적 근거자료 마련의 필요성이 지속적으로 제시되었다.

본 연구에서는 우리나라 채색문화유산에서 전통적으로 사용된 대표적인 청색 안료인 azurite 안료를 대상으로 천연과 합성으로 구분하여 수집하고, 이를 대상으로 기본 물성, 성분, 미세조직, 열적 특성을 비교하여 육안상 구분이 거의 불가능한 두 안료의 재료적인 차이를 비교하고자 하였다. 더 나아가 안료는 그 자체로 존재할 때보다는 대상물에 채색이 되었을 때 목적이 있으므로 축진내후성 시험을 통해 자외선에 대한 안정성을 평가하여 이 둘의 내구성

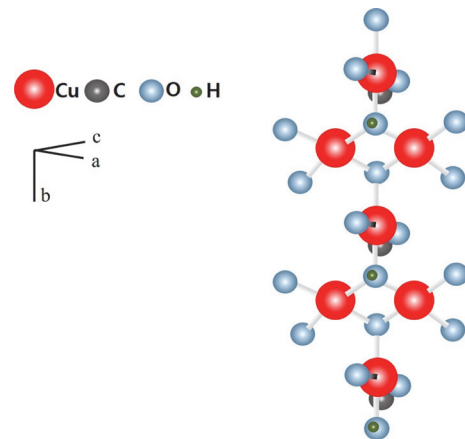


Fig. 1. Schematic image of azurite's molecular structure[7]

을 비교하였다. 이를 통해 문화유산 수리 현장에서 전통안료 선정시 혼동을 막고 안정적인 품질을 제공할 수 있는 기반을 마련하기 위한 기초자료를 제공하는데 목적이 있다.





2. 연구대상 및 방법

2.1 연구대상

천연 azurite 안료는 국내 (주)가일전통안료와 독일의 Kremer pigments GmbH & Co. KG에서 수집하였다(표 1). 위의 두 회사는 천연 원료를 가공하여 안료를 제조하는데 두 회사가 보유한 azurite 원석의 원산지는 상이한 것으로 추정된다. 이의 대조군으로 인공 합성 azurite 안료 2종을 Kremer pigments GmbH & Co. KG에서 수집하였다. 인공 합성 azurite는 Blue bice와 Blue verditer라는 제품명으로 제공되고 있었으며, 전통적인 합성 방식인 황산구리와 탄산칼슘 수용액의 저온합성 반응으로 제조하고 있는 것으로 알려져 있다. 본래 Blue bice와 Blue verditer는 동일한 물질을 지칭하는 것으로 알려져 있는데 육안 상으로도 큰 차이가 없었다. 표 1과 같이 GI-SC와 KM-AZ는 천연 안료이고, KM-BV와 KM-BB는 합성 안료로 이후에는 시료명으로 표기하기로 한다.

표 1은 수집된 안료의 평균입도, 비중, 색상 등의 기본 물성을 평가한 결과이다. 평균입도 분석은 레이저 회절 원리의 입도분석기로 입도분포를 구하고 $D[4,3]$ 을 평균값으로 하였다. 비중과 색도는 시료당 3회 측정하였으며 표준 편차는 비중의 경우 0.01~0.05이고, 색도는 0.1~0.8로 실험의 재현성을 확보하였다. 비중은 천연과 합성 여부에 따른 변화가 거의 없었다. 색도의 경우 일부 입도에 따른 색상의 밝기와 진하기에 차이가 있으나 천연, 합성 여부를

Table 1. List and physical properties of commercial azurite pigments

Sample	Pigment Name	Manufacturer	Photo	Average particle size	Relative density	Color		
						L*	a*	b*
GI-SC	Seogcheong (Natural)	Kail traditional pigment		23.5 μm	3.385	56.62	-7.92	-22.66
KM-AZ	Azurite (Natural)	Kremer pigments GmbH & Co. KG		24.6 μm	3.353	45.12	-7.16	-35.47
KM-BV	Blue Verditer (Artificial)	Kremer pigments GmbH & Co. KG		26.6 μm	3.462	43.47	-6.30	-41.14
KM-BB	Blue Bice (Artificial)	Kremer pigments GmbH & Co. KG		11.2 μm	3.249	58.19	-11.11	-31.99

눈으로 확인하기는 어려웠다

2.2 연구방법

2.2.1 재료과학적 특성 분석

천연 및 합성 azurite의 재료과학적 특성을 비교하기 위해 성분, 미세조직, 열적거동 특성을 분석하였다.

시료의 구성성분 및 화학조성을 파악하기 위해 X-선 회절분석(XRD), Raman 분광분석, X-선 형광분석(XRF)을 실시하였다. X-선 회절분석에 사용한 장비는 Empyrean (PANalytical, Netherland)이며 분석조건은 40 kV/95 mA, 2-theta 5~60° 구간에서 주사간격 0.0263, time per step 200 sec이다. Raman 분광분석은 LabRAM HR-800 UV-Visible-NIR(HORIBA, Japan)로 진행하였고 laser 514 nm, 1.0 mW의 세기로 측정하였다. X-선 형광분석은 ZSX Primus II(Rigaku, Japan)을 이용하였고 60 kV, 150mA(4kW)조건으로 분석하였다.

미세조직 특성을 파악하기 위해 편광현미경과 장방출주사전자현미경(FE-SEM) 분석을 진행하였다. 편광현미경은 DM 2500(Leica, Germany)를 이용하였고 시료분말을 슬라이드 글라스에 압착시킨 후 10배, 20배, 40배율로 관찰하였다. 장방출주사전자현미경 장비는 SU7000(HITACH, Japan)으로 안료 시료의 입자 형태를 관찰하였다. 열적거동은 열중량분석기로 분석하였다. 사용한 장비는 Discovery SDT 650(TA Instrument, USA)으로 상온~1,000°C까지 20°C/min의 속도로 승온하며 분석하였다.

2.2.2 안정성 평가

채색안료의 안정성에 가장 큰 영향을 미치는 요인은 자외선이다. 자외선의 영향성을 알아보기 위해 촉진내후성시험을 실시하였다. 촉진내후성 시험을 위해 안료를 알루미늄 판 위에 채색하여 제작하였다. 전통안료를 채색하기 위

해 전색제는 전통적으로 많이 사용된 아교를 사용하였다. 아교는 증류수에 녹여서 10% 수용액으로 만들었으며 50°C에서 중탕하였다. 안료와 아교는 잘 혼합하고 자동코팅기를 사용하여 일정한 속도와 두께로 채색시편을 제작하였다. 채색된 시편은 상온에서 건조 후 시험하였다.

촉진내후성 시험은 미국 Atlas 사의 Weatheromer Ci4000으로 진행하였다. 이 장비는 온습도가 제어되는 챔버 내부에 실제 태양광과 가장 유사한 자외선 파장을 보이는 제논-아크 램프를 장착하여 야외환경에서의 내구성을 예측/평가하기에 적합하다. 본 연구에서는 촉진내후성 시험 조건을 밤, 낮, 고습 구간으로 나뉘어 1cycle당 누적광량 1.7 MJ/m²으로 설정하였다(표 2). 시험 조건 설계시 대부분의 채색문화유산이 태양광에 직접 조사받기 보다는 간접광에 영향을 받는 점을 감안하여 자외선 누적량을 계산하였다. 또한 온습도는 우리나라 기후를 모사할 수 있도록 설정하되 대부분 직접 강우에 노출되지 않으므로 물분사 조건을 사용하지 않고 고습 노출만 사용하도록 설계하였다. 세부 시험조건은 표 2와 같으며, 이를 총 196 cycle 가동하여 안료의 내구성을 평가하였다. 196 cycle 시험하였을 때 누적광량은 334 MJ/m²으로 실제 우리나라 서울 기준 간접광에서 10년, 혹은 직사광에 수평으로 1년간 노출했을 때의 수명으로 예측할 수 있다 [14].

촉진내후성 시험 후에 평가는 색차계를 이용한 색변화와 X-선 회절분석에 의한 성분변화, 장방출주사전자현미경 분석으로 미세조직 변화를 확인하였다. 시편의 색변화를 측정하기 위해 색도분석을 실시하였다. 색도는 Spectro-guide 45/0 gloss(BYK, Germany)를 이용하고 광원은 D65(국제 표준 인공 일광(색온도 6500K), 시야각은 10°의 조건에서 측정하여 CIE L*a*b*값으로 수치화 하였다. CIE L*a*b*는 가장 일반적으로 많이 사용하는 색표계로서 명도를 의미하는 L*과 채도 a* b*로 이뤄진 색공간을 수치적으로

Table 2. Experimental conditions of accelerated weathering test(1cycle)[14]

Cycle step	UV irradiation (W/m ²)	Black Pannel Temperature (°C)	Relative Humidity (Rh%)	Test time (min)
Step 1 (dark cycle)	0	35	95	10
Step 2 (wet cycle)	40	45	85	170
Step 3 (light cycle)	120	70	65	180

표현한 것이다. a*는 녹색~적색을 b*는 청색~황색의 색도 범위이며, a*의 경우 음의 수로 갈수록 녹색을 띠고 b*는 음의 값으로 갈수록 청색빛을 띤다. 분석된 색도를 토대로 색차 값을 산출하였으며, 색차는 기준색에 대하여 색상의 차이를 정량적으로 표시한 값으로 식은 $\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$ 이다. 촉진내후성 시험 시편에 대한 X-선 회절분석 및 장방출주사전자현미경은 분말 안료 시료의 분석과 동일한 조건으로 진행하였다.

3. 결 과

3.1 재료과학적 특성

XRD 분석 결과, 천연 azurite인 GI-SC는 azurite 단일 물질이지만 KM-AZ는 azurite외에 quartz(SiO₂), kaolinite (Al₂Si₂O₅(OH)₄), muscovite(K(OH,F)₂Al₃Si₃O₁₀)가 미량 분석되었다(그림 2a). 천연 Azurite는 자연에서 산출될 때

원석의 생성 환경에 따라 azurite외에 2차광물이 함께 혼재 될 수 있다. 원석을 가공해서 안료를 만들 때 원석을 분쇄한 후 푸른빛이 강한 부분을 일일이 선별하고 미세하게 분쇄하여 정제하는데, KM-AZ는 원석 가공 과정에서 azurite 외의 quartz, kaolinite, muscovite 등이 불순물로 섞여 있는 것으로 판단된다. 합성 azurite인 KM-BB와 KM-BV는 XRD 분석 결과, 천연 azurite와 유사한 X-선 회절피크를 얻었으나 azurite와 더불어 azurite 합성 시 사용된 calcite (CaCO₃)가 함께 확인된다.

XRF 분석 결과, 천연 azurite인 GI-SC는 Cu의 함량이 97%이고, KM-AZ는 72%를 나타냈다. 이를 통해 KM-AZ는 GI-SC에 비해 Cu의 함량이 상대적으로 함량이 낮은 반면 quartz, kaolinite 등의 영향으로 Al과 Si 함량이 높은 것을 알 수 있다. 합성 azurite인 KM-BV는 Cu의 함량이 91%이고, KM-BB는 71%이며, Ca의 함량이 KM-BV가 4%, KM-BB가 20%로 KM-BB의 Ca 함량이 KM-BV보다 현저하게 큰 것을 알 수 있다(표 3).

Raman 분광분석으로 각 시료의 Raman Spectra 데이터를 얻을 수 있었다(그림 2b). 문헌에 의하면 azurite의 wavenumber는 3423, 1578, 1458, 1424, 1295, 1098, 938, 839, 764, 739, 543, 402, 334, 283, 267, 249, 240, 177, 155, 139 cm⁻¹인데[15] 본 연구를 통해 순수한 azurite를 비롯하여 azurite외에 다른 성분이 함께 존재하는 시료와 합성 azurite에 대한 특성 피크를 얻었다. 각 시료 들은 주 구성물질인 Azurite에 의해 비슷한 양상의 피크 결과를 얻을 수 있었다. 주파수 100~600 cm⁻¹에서의 피크는 Cu²⁺와 이에 결합한 [CO₃]²⁻/[OH]의 진동에 의한 피크

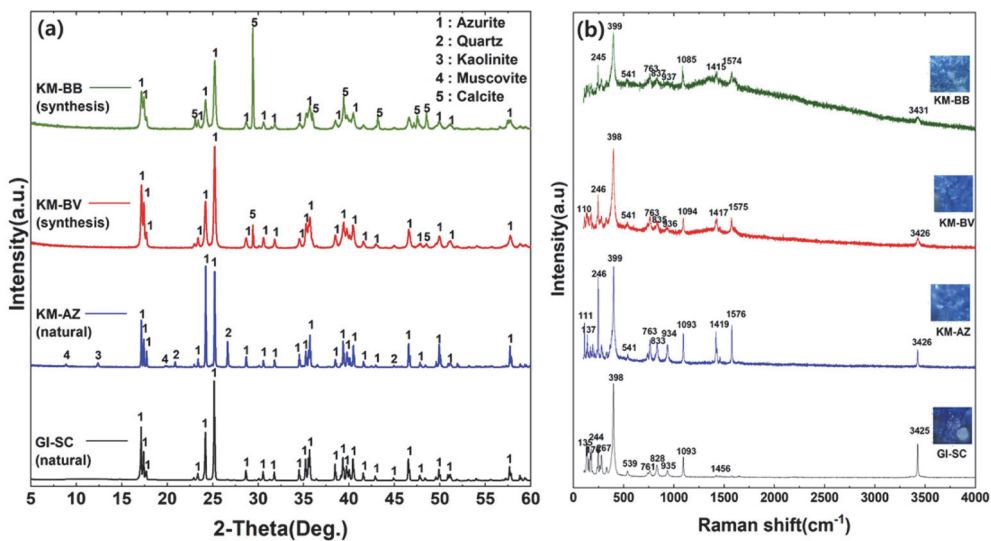
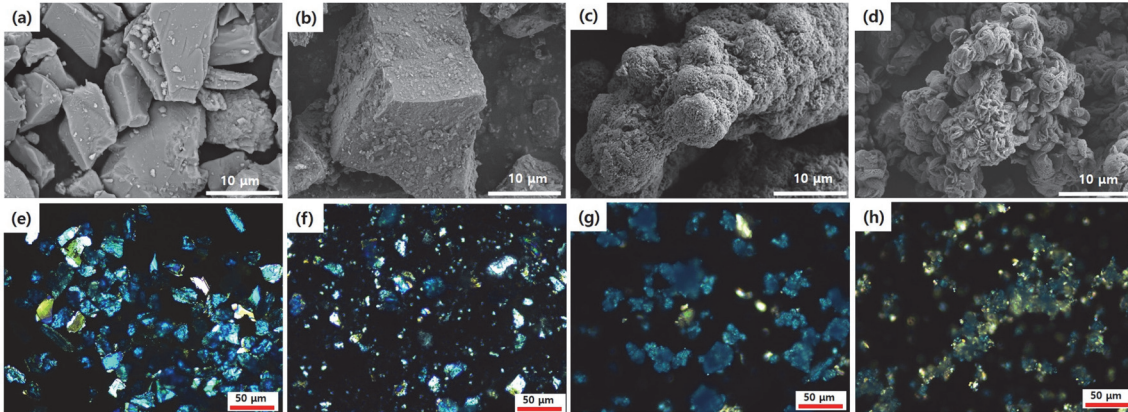


Fig. 2 (a) XRD pattern and (b) Raman spectra of commercial azurite pigments

Table 3. Chemical composition of commercial azurite pigments by XRF analysis(wt.%).

Sample	Element												Total
	C	Mg	Al	Si	P	Ca	K	Ti	Fe	Cu	Sr	I	
GI-SC	1.9	-	0.3	0.5	0.0	0.1	-	-	0.2	97.1	-	-	100.1
KM-AZ	2.5	0.3	3.5	19.5	0.1	-	0.6	0.2	0.3	72.8	0.2	0.2	100.2
KM-BV	3.8	0.1	0.2	0.1	-	4.1	-	-	-	91.3	-	0.6	100.2
KM-BB	6.3	0.1	0.1	0.1	-	20.8	-	-	-	71.9	0.0	0.5	99.8

**Fig. 3.** FE-SEM images of commercial azurite pigment (a) GI-SC(x3,000), (b) KM-AZ(x3,000), (c) KM-BV(x3,000), (d) KM-BB(x3,000), and polarized microscope images of commercial azurite pigment (e) GI-SC(x40), (f) KM-AZ(x40), (g) KM-BV(x40), (h) KM-BB(x40)

로 알려져 있다 [16]. 100~300 cm^{-1} 에서는 특히 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 의 진동에 의한 영역으로 GI-SC와 KM-AZ가 강하고 뚜렷하게 피크가 형성되었으나 KM-BV와 KM-BB는 broad하다. 300~600 cm^{-1} 영역에서 보이는 피크는 모든 시료가 다 강하게 형성된 것을 볼 수 있다. 763 cm^{-1} 는 $[\text{CO}_3]^{2-}$ 의 비대칭 (asymmetric) 신축진동에 의한 피크이고 833 cm^{-1} 는 대칭 (symmetric) 신축진동에 의한 피크인데 [17], KM-BB를 제외하고 이 위치에서의 피크가 조금씩 shift된 것을 볼 수 있다. 1093 cm^{-1} 은 CO의 대칭 신축진동에 의한 것이고, 1415~1576 cm^{-1} 는 CO의 비대칭 진동(antisymmetric stretching)에 의한 것이다 [18]. 특히 이 영역은 C-O 신축 모드의 축퇴성(degeneracy)에 의해 강한 영향을 받는 것으로 알려져 있는데 azurite 단일물질로 구성된 GI-SC는 이 영역에서의 피크가 상당히 약한 것을 볼 수 있으나 나머지 시료들의 경우 이 영역에서 비교적 뚜렷한 피크를 보였다. KM-BB의 경우 3423, 1458, 1098 cm^{-1} 에서의 피크가 좌이동하여 3431, 1415, 1085 cm^{-1} 로 이동한 것을 볼 수 있다.

FE-SEM 및 편광현미경으로 각 시료의 입자형태 및 미세조직을 분석하였다(그림 3). 모든 시료는 육안 상으로는 색상 및 입자크기가 유사하지만 입자형태 및 광학특성이 조금씩 다른 것을 볼 수 있다. 천연 azurite인 GI-SC와

KM-AZ는 FE-SEM에서 입자표면이 매끈하고 분쇄면이 뚜렷하게 보이고 편광현미경으로 관찰할 때 가장자리가 투명한 괴상형 입자를 볼 수 있다. 원석덩어리를 분쇄하여 입자를 잘게 만들기 때문에 파단면이 날카롭고 매끄러운 표면이 관찰된다. 합성 azurite인 KM-BV와 KM-BB는 아주 미세한 비정형 입자가 응집된 형태였다. KM-BV는 FE-SEM을 이용하여 10,000배율로 분석한 결과, 타원형의 구형 입자가 응집되어 현무암질 표면과 같은 형태를 보였고 편광현미경으로 짙은 청색의 입자가 관찰된다. 천연 azurite와는 다르게 중심부가 아주 진하고 불투명하다. KM-BB는 FE-SEM 분석 결과, KM-BV와 마찬가지로 다결정질 응집체로 KM-BV에 비해 입자가 좀 더 성장된 형태이다. 편광현미경상으로는 청록색이 지배적으로 보이고, 다른 시료에 비해 좀 더 다색성이 강하게 나타났다.

열분석 결과, 천연 Azurite인 GI-SC와 KM-AZ는 2번의 중량감소 구간이 있었지만 합성 azurite인 KM-BV, KM-BB는 3번의 중량감소 구간을 나타냈다(그림 4). 먼저 350°C부근에서의 중량감소는 식(1a)와 식(1b)와 같이 azurite가 분해되면서 CO_2 와 H_2O 를 발생하는 반응으로 본래는 2단계로 반응이 진행되지만 연속적으로 일어나므로 열분석 그래프에는 뚜렷하게 구분이 되지 않았다. 이 반응

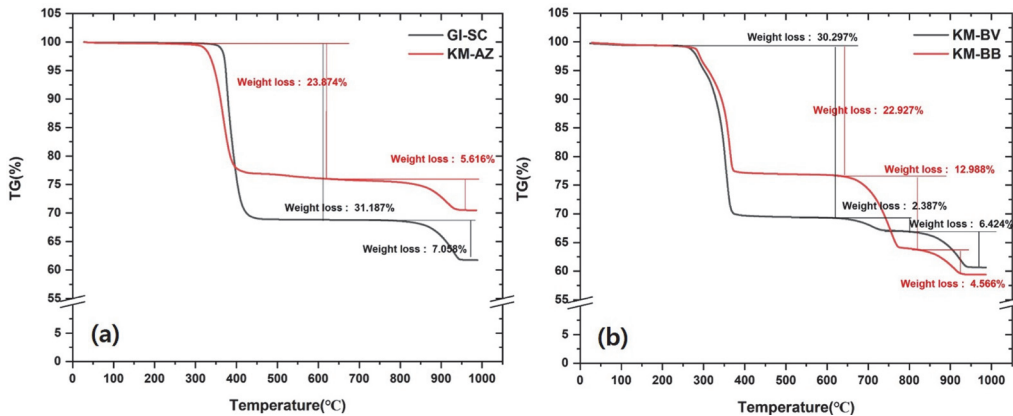
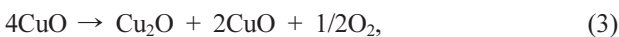
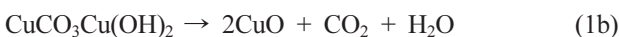
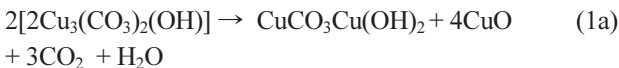


Fig. 4. Results of thermal analysis (a) natural azurite pigments(GI-SC, KM-AZ), (b) artificial azurite pigment(KM-BV, KM-BB)

은 azurite에 열을 가하면 H₂O를 방출하면서 Malachite (CuCO₃Cu(OH)₂)가 되고 바로 CO₂와 H₂O를 방출하며 CuO가 되는 반응이다 [19]. 이 반응에 의한 이론적인 중량감소율은 약 30~31%이며 분석 결과, azurite가 주성분인 GI-SC(31.187%)와 KM-BV(30.297%)가 이론값에 근접한 중량감소율을 나타냈다. 반면 azurite 이외의 성분이 많이 포함된 KM-AZ(23.874%)와 KM-BB(22.927%)의 중량감소율은 이론값에 비해 낮은 수치를 나타냈다.

합성 azurite인 KM-BV와 KM-BB는 천연과는 달리 650°C부근에서 각각 2.387%와 12.988%의 중량 감소율을 나타냈다. 650°C부근에서의 중량감소율은 식(2)와 같이 calcite가 분해하면서 CO₂를 방출하여 발생하는 것으로 [20] calcite 성분을 포함한 것에 기인한 결과이다. 성분분석 결과, KM-BV는 KM-BB에 비해 calcite 성분을 적게 함유하고 있었는데 이 같은 성분 차이는 중량감소율에 영향을 미친 것으로 판단된다. 840°C에서의 중량감소는 식(3)에서 보는 바와 같이 식(1b)과정으로 CuO가 열분해되는 단계로 기존 연구에서는 이 구간에서 산소가 검출되고 이외의 가스는 검출되지 않았다 [21]. 이로 판단할 때 이 구간에서의 반응은 산화구리(II)가 열분해에 의해 구리 혹은 산화구리(I)를 발생하는 것으로, GI-SC는 7.058%, KM-AZ 5.616%, KM-BV 6.424%, KM-BB 4.566%이다.



3.2 안정성 평가

천연 및 합성 azurite를 대상으로 촉진내후성 시험을 실시하여 자외선에 의한 내구성을 비교하였다. 특성 변화를 파악하기 위해 각 안료의 채색시편 표면 색도, 성분 및 미세입자 형태의 변화를 평가하였으며 자외선 누적광량 101 MJ/m²과 334 MJ/m²일 때의 특성을 시험 전 시편과 비교하였다. 본 촉진내후성 시험조건으로 가동하였을 때 자외선 누적광량 101 MJ/m²은 실제 환경에서 간접광에 3년 노출, 333 MJ/m²은 실제 환경에서 간접광에 10년 노출(혹은 직사광 수평 노출 1년)된 것으로 가속수명이 예측된다. 색도는 누적광량에 따라 1.7, 5, 10, 17, 34, 58, 75, 101, 135, 334 MJ/m²에서 측정했으나 본문에서는 시험 전, 101 MJ/m², 334 MJ/m²을 중심으로 색차값을 정리하였다(표 4).

색도 L*a*b* 분석 결과, 모든 시료가 명도를 나타내는 L*값은 크게 변하지 않았으나 a*값은 음의 방향으로 커지고, b*는 양의 방향으로 커지는 것을 확인할 수 있다. a*값은 양의 방향으로 커질수록 적색도가 높아지고 음의 방향으로 커질수록 녹색도가 높아진다. b*는 음의 방향으로 커질수록 청색도가 높아지고 양의 방향으로 커질수록 황색을 띤다. 따라서 촉진내후성 시험 후 자외선의 영향으로 모든 시료들이 녹색색도가 높아진 것을 수치적으로 확인할 수 있다. 그림 5a는 자외선 누적광량에 따른 색차값을 도시화한 것이고 그림 5b는 촉진내후성 시험 전과 최종 시험 후의 시편 이미지이다. 그림 5a에서 확인할 수 있듯이 합성 azurite인 KM-BV와 KM-BB는 천연 azurite인 GI-SC와 KM-AZ에 비해 시험 초기부터 색차가 큰 편이며, 자외선 누적광량 334 MJ/m²에서는 10이상이었다. 최종 색차값은 KM-BB 10, KM-BV 13으로 KM-BB에 비해 KM-BV의 색차값이 높았다.

촉진내후성 시험에 의한 성분변화를 파악하기 위해 누적

Table 4. Results of color measurement by accumulated UV radiation dose

Sample	Not tested			101 MJ/m ²				334 MJ/m ²			
	L*	a*	b*	L*	a*	b*	ΔE	L*	a*	b*	ΔE
GI-SC	38.96	-1.53	-39.96	39.27	-2.21	-38.76	1.2	39.28	-2.97	-37.29	2.6
KM-AZ	50.30	-8.66	-19.29	51.95	-8.93	-17.36	2.6	52.18	-9.52	-15.66	4.2
KM-BV	41.41	-5.28	-41.90	40.07	-10.43	-33.73	9.8	39.24	-12.39	-31.08	13.1
KM-BB	55.62	-10.98	-31.78	54.73	-13.83	-25.72	6.8	54.94	-14.62	-22.25	10.2

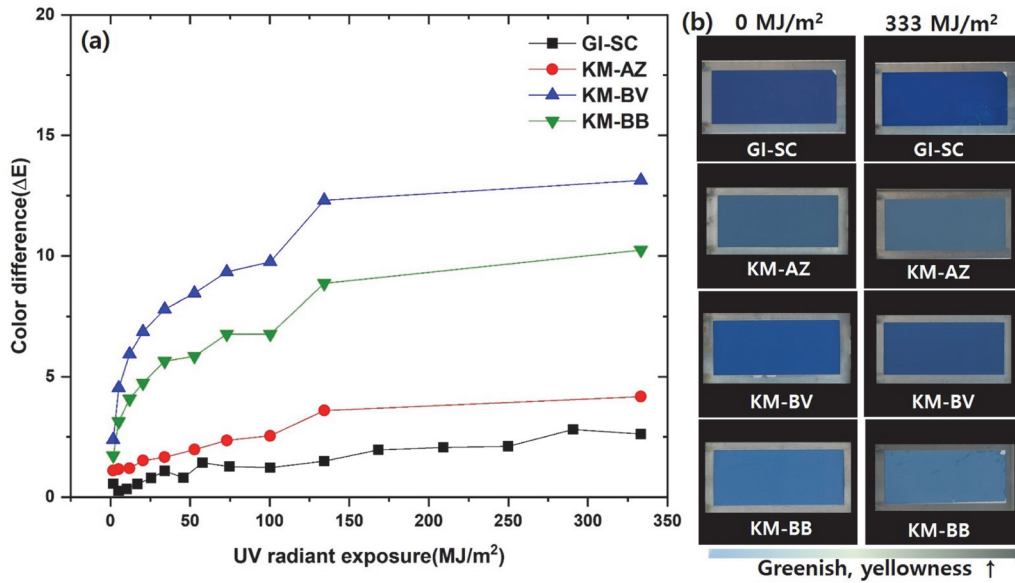


Fig. 5. (a) Color difference data and (b) specimen images after accelerated weathering test

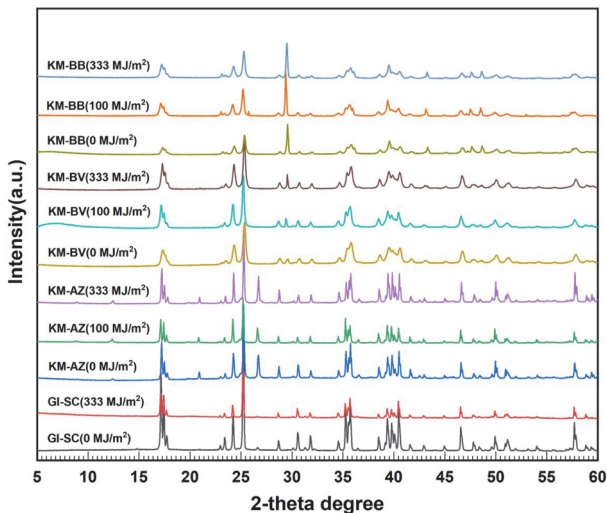


Fig. 6. (a) XRD patterns of all samples after accelerated weathering test(2-theta degree 5~60°)

광량 101 MJ/m², 334 MJ/m²에서 XRD 분석을 실시하였다(그림 6). XRD 분석 결과, 대부분 촉진내후성 시험 전

Table 5. Crystallite size of commercial azurite pigment after accelerated weathering test by accumulated UV radiation dose

Sample	Structure	Crystallite size(nm)	
		Not tested	333 MJ/m ²
GI-SC	Azurite	61.3	64.1
KM-AZ	Azurite	55.3	61.5
KM-BV	Azurite	28.4	33.3
KM-BV	Calcite	36.8	66.8
KM-BB	Azurite	30.9	30.4
KM-BB	Calcite	55.9	53.4

과 후의 성분상 큰 변화는 없었다. XRD 분석 결과를 토대로 결정 사이즈를 계산하기 위해 Scherrer 식을 이용하였으며[22] 각 시료들의 자외선 누적광량에 따른 결정 사이즈 변화를 표 5에 정리하였다. Scherrer 식은 주 피크의 반치폭(FWHM;full width at half maximum)을 이용하여 분석하는데 아래 (4)식과 같다. 본 연구에서는 2-theta 25°의 azurite와 29°의 calcite의 반치폭을 Scherrer식에 대입하여 계산하였다.

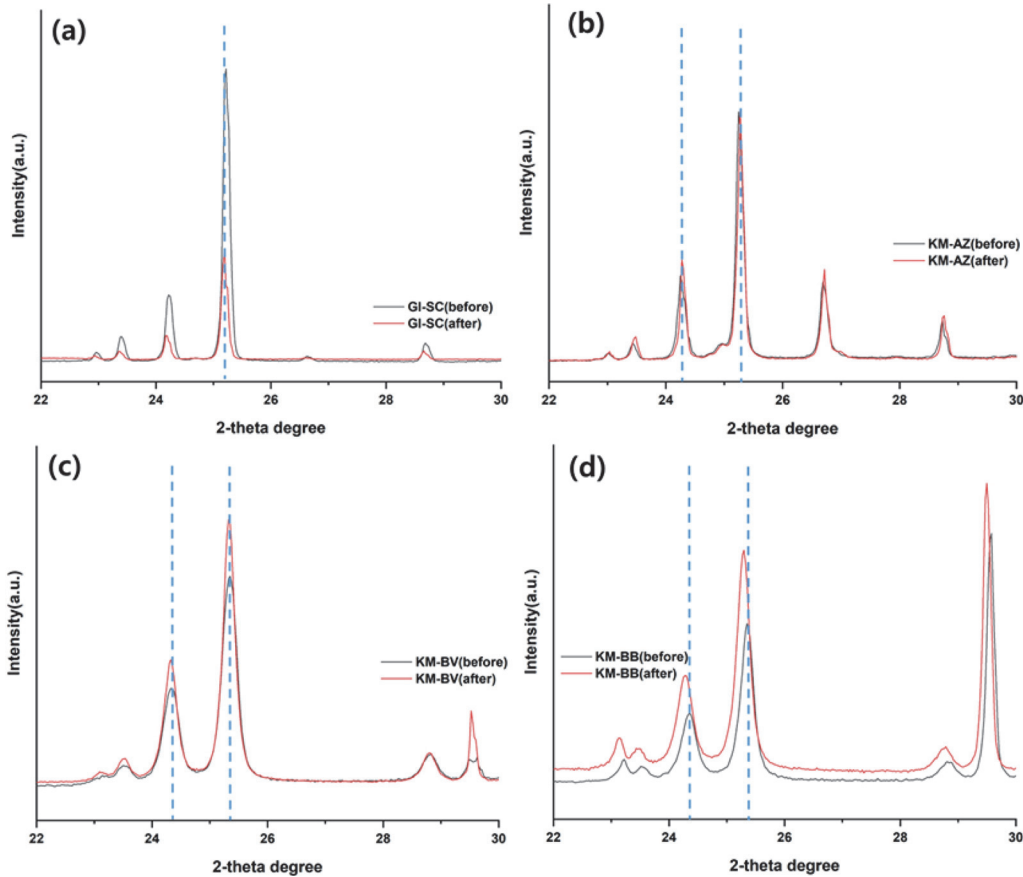


Fig. 7. XRD patterns of (a) GI-SC, (c) KM-AZ, (d) KM-BV, (e) KM-BB at 2-theta degree 21~31° position

$$D = K\lambda/\beta\cos\theta \quad (4)$$

(*D*; crystallite size, *K*; shape factor, *λ*; X-ray wave length, *β*; FWHM, *θ*; Bragg angle)

GI-SC와 KM-AZ의 경우 촉진내후성 시험 전과 후 피크의 형태에는 큰 변화가 없으나 GI-SC가 61.3 nm에서 64.1 nm, KM-AZ가 55.3 nm에서 61.5 nm로 결정사이즈가 조금씩 커지는 경향이 있었다. 기존 연구에 의하면 Cu의 화학결합 상태 변화에 의해 azurite변색이 일어난다고 했는데[23], azurite가 자외선 및 온습도에 의해 결정사이즈가 변하는 것을 이번 연구를 통해 확인할 수 있었다. KM-BV는 azurite, calcite 모두 결정 사이즈가 커졌다. 특히 29.5° calcite의 경우 촉진내후성 시험 전 36.8 nm에서 자외선 누적광량 334 MJ/m²에서는 66.8 nm로 2배 가까이 결정이 성장한 것을 볼 수 있다. 이는 시험과정에서 calcite가 기기 챔버 내부의 온습도 환경에 의해 소화/탄산화 과정을 반복하며 격자진동에 의해 결정이 성장한 것으로 보인다 [24]. 반면 KM-BB의 경우 결정사이즈에는 큰

변화가 없었는데 이는 calcite입자가 이미 충분히 성장되어 있기 때문으로 보인다. KM-BB의 경우 X-선 회절피크가 촉진 시험 전에 비해 촉진 시험 후 0.06~0.07°가량 저각 방향으로 조금씩 이동된 것을 볼 수 있다(그림 7d). 이는 KM-BB의 결정사이즈에는 큰 변화가 없지만 안료 입자형태가 변형되었기 때문으로 보인다.

Azurite의 경우 malachite나 paratacamite 혹은 tenorite 등의 구리 이차화합물로 되어 녹색이나 흑색으로 변하기도 한다고 알려져 있으며, 이 색변화에 알칼리 환경, 특히 CaO와 습도의 존재가 큰 영향을 주는 환경요인으로 알려져 있다 [25]. 본 연구에서 촉진내후성 시험 결과, 천연과 합성 azurite는 성분상의 큰 변화는 확인할 수 없었으나 색변화가 녹황색으로 변하는 경향을 볼 수 있다. 특히 합성 azurite의 경우 천연 azurite에 비해 색변화가 크게 발생했고, 이는 calcite의 영향일 것으로 추정된다.

촉진내후성 시험에 따른 채색시편 표면 안료의 입자형태의 변화를 관찰하기 위해 FE-SEM으로 3,000배율에서 분석하였다. 이 결과, 전체적인 입자형태에는 뚜렷한 변화가

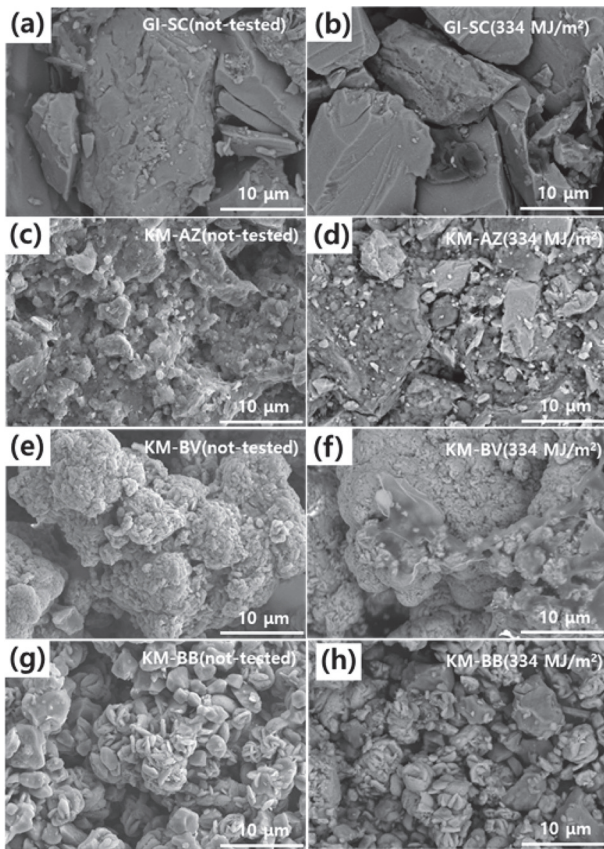


Fig. 8. FE-SEM images of commercial azurite pigments after accelerated weathering test (a) GI-SC not tested, (b) GI-SC at 334 MJ/m², (c) KM-AZ not tested, (d) KM-AZ at 334 MJ/m², (e) KM-BV not tested, (f) KM-BV at 334 MJ/m², (g) KM-BB not tested, (h) KM-BB at 334 MJ/m²

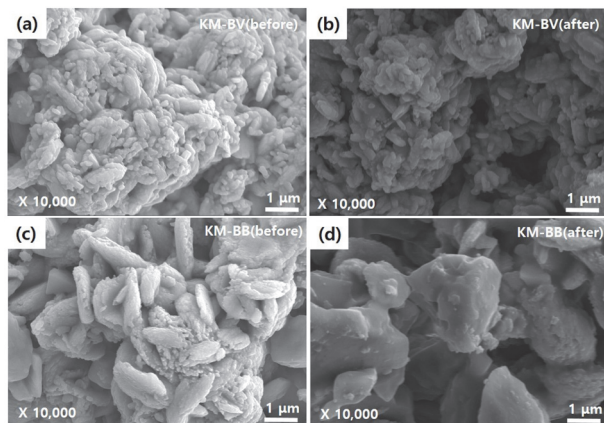


Fig. 9. FE-SEM images of commercial artificial azurite pigments after accelerated weathering test (a) KM-BV not tested, (b) KM-BV after test, (c) KM-BB not tested, (d) KM-BB after test

없는 것을 확인할 수 있다(그림 8). 천연 azurite인 GI-SC는 azurite 광물 입자가 크게 관찰되지만 KM-AZ는

azurite 외에도 quartz, muscovite 등의 다양한 광물 입자들이 혼재되어 보였다. 그러나 자외선 누적광량에 따른 천연 azurite 안료의 입자 형태 변화는 관찰되지 않았다. 반면, 합성 azurite인 KM-BV와 KM-BB는 천연 azurite와 마찬가지로 3,000배율에서는 전체적인 입자 형태에는 큰 차이가 없었으나 고배율(10,000배율)로 관찰하였을 때 미세입자조직의 미세한 형태변화가 관찰되기도 했다(그림 9).

4. 고찰 및 결론

본 연구에서는 육안으로 식별하기 어려운 천연 및 합성 azurite 안료를 대상으로 재료과학적 특성 및 안정성 평가를 실시하여 각 안료의 특성인자를 비교할 수 있는 과학적 근거자료를 확보하고자 하였다.

연구를 위해 수집된 안료는 천연안료 2종, 합성안료 2종이다. XRD 분석 결과, 천연안료 2종은 azurite 단일성분 안료와 azurite의 quartz, kaolinite 등 광물질이 혼재되어 있는 것으로 확인되었다. 합성 azurite는 azurite와 calcite로 구성되어 있으나 calcite 함량에 차이를 보였다. Azurite를 합성할 때는 탄산칼슘 수용액에 구리염을 첨가해서 제조하며 이로 인해 천연 azurite와 비교했을 때 Raman spectra 양상이나 열적 거동 특성, 미세입자 형태 등에 차이를 나타냈다. Raman 분광분석에서에서는 주요 구성물질인 azurite 외에 calcite와 같이 천연이 아닌 합성안료의 구성물질을 지시하는 특정 피크를 확인할 수 있었었고 열분석에서도 calcite에 의한 추가적인 열중량 감소구간을 볼 수 있었다. FE-SEM 분석 결과, 천연안료는 매끄러운 표면의 광물 특유의 쪼개짐이 나타나지만 합성안료는 아주 작은 입자가 응집된 형태로 현무암질과 같은 표면이 특징적으로 확인되었다.

축진내후성 시험을 통한 안정성 평가 결과, 자외선 누적광량 334 MJ/m²에서 색차와 성분, 미세조직 변화를 관찰하였다. 색차 분석 결과, azurite계열의 안료들은 모두 자외선에 의해 녹황색도가 높아진 것을 알 수 있다. 또한 천연 안료는 색차가 2~4이고, 합성안료는 색차 10~13으로 합성 안료가 천연안료에 비해 색안정성이 낮았다. 미국국가표준국(NBS)에서 제시한 색차값 평가 기준에 의하면 색차 3은 눈에 감지될 정도의 수치로 간접광에 10년 동안 노출된 것으로 가정한 것을 감안하면 천연안료의 색변화는 그리 높은 수치는 아니다. 선행 연구에 따르면 합성 azurite의 경우 오일 매체 외에서는 색안정성이 좋은 것으로 알려져 있었으나 본 연구를 통해 우리나라 전통 매체인 아교에서는 천연 azurite에 비해 안정성이 떨어지는 것을 확인하였다. 성

분 및 미세조직 분석 결과, 천연안료에서는 뚜렷한 변화를 확인할 수 없었다. 그러나 합성안료는 제조 시 사용된 calcite의 결정 사이즈 변화와 응집된 상태의 미세입자 간 결정립계가 형성되는 것을 볼 수 있다. Azurite 안료는 시간의 경과로 인해 malachite로 변하며 녹색으로의 색변화가 관측되기도 하는데[26] 본 연구에서는 성분 변화가 뚜렷하지는 않았으나 녹색으로 색상이 변하는 경향을 볼 수 있었다. 또한 calcite가 존재할 경우 알칼리 환경으로 인해 색변화를 더욱 촉진하는 것으로 보인다.

Azurite는 청색을 표현하는 안료로 아주 오래전부터 사용하였으며, 우리나라에서는 단청뿐 아니라 괘불이나 한국화 등의 회화작품에 많이 사용되어 문화유산에 적용된 안료분석에 대한 연구가 많이 진행되었다. 그러나 천연 azurite와 합성 azurite에 대한 재료과학적 특성을 비교한 연구가 적고 합성 azurite의 경우 우리나라 채색문화유산에 적용 시 안정성이 명확히 검증되지 않았다. 천연 azurite와 합성 verditer 혹은 bice라 불리는 합성 azurite의 경우 주 성분인 azurite에만 집중하여 이 외의 물질, 특히 calcite의 영향을 간과하였는데 본 연구를 통해 합성 azurite의 경우 합성 시 사용되는 calcite 성분이 물성이나 안정성에 영향을 미치고 있음을 알 수 있었다.

ACKNOWLEDGEMENT

본 연구는 문화재청 국립문화재연구원 문화유산 조사연구(R&D)사업의 지원을 받아 수행되었다.

REFERENCES

1. I. H. Byun, *Korean Folk Painting* **9**, 18 (2018).
2. National research institute of cultural heritage, *Scientific investigation and analysis of traditional Dancheong pigments*, pp.190-277, National research institute of cultural heritage, Korea (2020).
3. E. W. Lee, Y. J. Gyeong, J. H. Yun, Y. M. Kwon, J. W. Song, M. S. Seo, and J. J. Lee, *J. Conserv. Sci.* **35**, 694 (2019).
4. J. J. Lee, M. S. Lee, H. N. Kwon, J. S. Lee, J. H. Yun, and Y. M. Kwon, *J. Buddh. Art* **28**, 3 (2020).
5. A. Loon, and Y. L. Speleers, *The National gallery technical bulletin 30th anniversary conference*, 261, London (2011).
6. N. Eastaugh, V. Walsh, T. Chaplin, and R. Siddal, *Pigment compendium, a dictionary of historical pigments*, 386, Butterworth-Heinemann, United Kingdom (2008).
7. K. C. Rule, M. Reehuis, M. C. R. Gibson, B. Ouladdiaf, M. J. Gutmann, J. U. Hoffmann, S. Gerischer, D. A. Tennant, S. Süllow, and M. Lang, *Physics review B* **83**, 104401 (2011).
8. R. J. King, *Geology today* **17**, 154 (2001).
9. R. J. Gettens and E. W. Fitzhugh, *Stud. Conserv.* **2**, 57 (1966).
10. P. Mactaggart and A. Mactaggart, *Stud. Conserv.* **25**, 38 (1980).
11. K. O. Han, J. Y. Nam, J. E. Ji, D. I. Kang, H. H. Lee, N. Y. Baek, Y. N. Song, and I. S. Yang, *Dyes and pigments*, **133**, 232 (2016).
12. C. Cardell, A. Herrera, I. Guerra, N. Navas, and L. Rodriguez, *Dyes Pigm.* **141**, 53 (2017).
13. M. Odlyha, N. S. Cohen, G. M. Foster, and R. H. West, *Thermochim. Acta.* **365**, 53 (2000).
14. National research institute of cultural heritage, *Natural inorganic pigments*, pp.134-142, National research institute of cultural heritage, Korea (2020).
15. M. Bouchard, and D. V. Smith, *SPetrochimica Acta Part A* **59**, 2264 (2003).
16. J. Gao and X. Yuan, *Minerals* **277**, 539 (2019).
17. J. Xu, Y. Kuang, B. Zhang, Y. Liu, D. Fan, W. Zhou, and H. Xie, *Phys Chem Miner* **42**, 809 (2015).
18. R. L. Frost, W. N. Martens, L. Rintoul, E. Mahmutagic, and J. T. Kloprogge, *J Raman Spectrosc* **33**, 255 (2002).
19. I. W. M. Brown, K. J. D. Mackenzie, and G. J. Gainsford, *Thermochim. Acta.* **74**, 27 (1984).
20. Y. S. Kim, E. O. Lim, and S. G. Seo, *J. Korean Soc. Environ. Eng.* **17**, 342 (2017).
21. R. L. Frost, Z. Ding, J. T. Kloprogge, and W. N. Martens, *Thermochim. Acta.* **390**, 135 (2002).
22. J. Cai, P. Shen, D. Liu, X. Zhang, J. Fang, C. Su, X. Yu, J. Li, and H. Wang, *Int J Min Sci Technol* **31**, 108 (2021).
23. R. Nishimura and A. Ide-Ektessabi, *Mater. Res. Soc. Symp.* **1047**, 104 (2007).
24. K. S. P. Karundasa, C. H. Manaratne, H. M. T. G. A. Pitawala, and R. M. G. Rajapakse, *J. Phys. Chem. Solids.* **134**, 23 (2019).
25. E. Mattei, G. Vivo, A. Santis, C. Gaetani, C. Pelosi, and U. Santamaria, *J. Raman. Spectrosc.* **39**, 302 (2008).
26. L. Dei, A. Ahle, P. Baglioni, D. Dini, and E. Ferroni, *Stud Conserv* **43**, 83 (1998).