석간주의 이화학적 특성이 기능성 및 내광성에 미치는 영향 연구

박주현 | 정혜영¹ | 문성우 | 우인숙*

국립문화재연구소 복원기술연구실, *국립문화재연구소 보존과학연구실

Effect of Physiochemical Properties of Seokganju on Functionality and Light Fastness

Ju Hyun Park | Hye Yeong Jeong¹ | Seong Woo Mun | In Suk Woo*

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

*Conservation Science Division, National Research Institute of Cultural Heritage, Daejeon, 34122, Korea

¹Corresponding Author: elisul@korea.kr +82-42-860-9348

초록 본 연구는 천연안료 중 단청용 적색안료로 주로 사용되는 석간주의 성분 및 물성에 따른 기능성 및 내광성을 평가하는데 목적이 있다. 한국과 일본에서 전통적인 방법으로 제조하여 시판되는 적색의 산화철계열 천연안료는 석간주와 대자라는 명칭으로 불리고 있으며 수집된 8종의 석간주를 대상으로 구성광물과 성분조성을 분석한 결과, 대부분 Hematite를 포함하고 있으며, 성분조성에 따라 Fe_2O_3 함량이 40% 이상의 고함량인 그룹과 15%이하의 그룹으로 구분되었다. 또한 소성 여부에 따라서도 구분이 되는데 소성된 석간주의 경우 소성에 따라 운모의 상전으로 인한 색상 변화와 평균입도의 차이가 관찰되었다. 석간주 안료 자체의 색도를 분석한 결과 Fe_2O_3 함량이 높은 시료들의 색도는 암적색, 회갈색인 반면, Fe_2O_3 의 함량이 낮은 시료는 황갈색이나 황적색을 나타내었으며, 적색도 a^* 를 결정하는 것은 산화철(Fe_2O_3)의 함량이었다. 안료의 기능적인 특성을 확인하기 위해 아교를 석간주와 배합하여 발림성, 은폐력의 기능적 특성을 확인하였고, 결과 점토성 광물의 성분에 따라 상이한 결과를 얻었다. 내광성 평가를 통하여 색변에 대한 안정성을 확인하였다. 그 결과 안료의 발림성과 은폐력은 주구성광물에 따라 다르게 측정되었다. 내광성 평가 결과 대부분 누적광량이 0~9,000 KJ/m^2 까지는 색차가 크지 않지만 18,000 KJ/m^2 에서 크게 변색되었다. 특히 소성한 석간주는 소성하지 않은 석간주에 비해 내광성이 높게 나타난 것을 확인하였다.

중심어: 토양성 천연안료, 석간주, Fe_2O_3 , 기능성, 내광성

ABSTRACT The purpose of this study is to evaluate the functionality and lightfastness of the natural pigments according to the type of Seokganju used as Dancheong. The commercially available red iron-oxide-based natural pigments that are called Seokganju and Daija manufactured by traditional methods in Korea and Japan were selected. The analysis of the constituent minerals and constituents of 8 kinds of collected Seokganju showed that most of them contained hematite. There are two types of Seokganju according to the Fe_2O_3 contents. The type of Seokganju can be characterized not only using the main component but also from the burn-out processing. The chromaticity results for Seokganju with a high Fe_2O_3 concentration indicate dark red or grayish brown, while those for Seokganju with a low Fe_2O_3 concentration indicate yellowish red or yellowish brown. Samples were prepared by mixing with a glue solution and functional properties were evaluated based on the opacity and spreadability. Coated samples were used in the lightfastness test. The spreadability

and opacity of the pigments were measured differently depending on the main component. Most Seokganju samples showed slight color change until 9,000 kJ/m² but rapid color changes were detected after 18,000 kJ/m². In particular, burnt Seokganju showed superior lightfastness.

Key Words: Natural soil pigment, Seokganju, Fe₂O₃, Functionality, Light fastness

1. 서 론

안료는 물에 녹지 않는 색분을 의미하며(Seo *et al.*, 2001), 물이나 용매에 녹지 않는 미립자상의 무기 또는 유기 화합물로서 전색재와 혼합하여 도막 혹은 성형물에 색채를 부여한다. 안료는 인류의 역사와 더불어 기원전 시기부터 현대에 이르기까지 채색(painting)이나 도장(coating) 재료로 산업, 건축, 문화, 예술분야 전반에 걸쳐 다양한 용도와 목적으로 사용되고 있다(Eastaugh, 2004).

안료는 화학성분에 따라 무기안료와 유기안료로 구분되며 무기안료는 자연계에 존재하는 천연의 원료로 만든 천연안료와 금속을 화학적으로 합성한 인공안료로 대별된다. 고대부터 황토, 적토, 백토 등 주변에서 쉽게 구할 수 있는 토성 재료가 안료로 사용되었고, 이후 석청, 석록 등 광석을 분쇄하여 제조한 안료와 연백, 밀타승 등의 인공안료도 사용되었다. 천연의 무기안료는 현대 미술작품 등에서도 지속적으로 사용되고 있지만 가격 등의 경제성과 양과 색의 한정성으로 인해 인공 화학안료나 신암채 등의 합성안료로 대체 사용되고 있다(Kim *et al.*, 2017.).

현대에 이르러 천연안료의 사용이 급감되었지만 천연안료는 전통적으로 사용된 재료로서의 가치와 전통 복원이라는 측면에서 지속적인 활용과 개발이 이루어져야 함에는 틀림없다. 최근 천연 안료에 대한 관심이 높아지고 이에 대한 과학적 분석에 관한 연구가 많이 이루어지고 있으나 문화재에 적용된 사례를 분석하거나 안료의 화학적 성분 분석 등의 조사 연구가 대부분이고 안료의 기능성이나 안정성에 대한 연구는 아직 부족한 편이다. 한편, 토성의 천연안료에 대한 연구는 제조법이나 산출지에 따른 특성 연구들이 활발히 이뤄지고 있다(Lee *et al.*, 2008; Kang, 2011; Lee, 2016). 황토, 적토, 백토, 녹토 등의 토양성 안료는 무기안료에 속하고, 분쇄와 수비의 과정을 거쳐 얻어진다. 이 중 단청의 가칠용 재료로 사용되는 석간주나 주토 등의 산화철계 안료들은 철의 함량, 광물의 함수량, 불순물의 정도, 출토지에 따라 회갈색부터 적갈색에 이르기까지 다양한 색상 범위를 가지는 것으로 알려져 있으며(Cornell and

Schwertmann, 2003), 색상에 따라 황토(黃土), 주토(朱土), 대자(代赭), 석간주(石間朱)와 같이 여러 명칭으로 불리고 있다(Lee, 2016). 이처럼 다양한 성분조성을 지닌 천연의 산화철계열 안료는 구성성분에 따라 색상 등의 물리적 특성 뿐아니라 발림성, 은폐력, 내광성 등의 성능 특성에도 차이가 있을 것으로 판단되며 이를 안정적으로 문화재에 적용하려면 이에 대한 다각적인 분석 연구가 선행되어야 한다. 또한 원료 광물의 성분 이외에 제조과정에서 색상 발현에 영향을 줄 수 있는 과정은 소성(燒成)과정이 대표적이다. 소성은 열을 가하여 물질의 성질을 변화시키는 과정을 의미하며, 채색용 안료를 소성하는 것은 안료의 발색에 있어 명도와 채도를 낮춰 고색 발현을 위해 사용된다. 석간주 역시 소성을 통해 색상에 변화를 가해 목적 색상 발현하기도 하는데 소성 전, 후 변화에 따른 성능 특성에 대한 연구 역시 선행될 필요성이 있다.

석간주는 특히 가칠용 재료로 많이 사용되고 있으므로 발림성이 용이하고, 우수한 은폐력이 요구된다. 본 연구는 석간주 안료를 사용함에 있어 용도와 기능에 맞는 안료 선택에 도움을 주고자 적색의 토성 천연안료 중 석간주라는 명칭으로 시판되는 안료를 수집하여 구성성분을 분석하여 각 안료의 성분조성의 특성과 이에 따른 물리적, 기능적, 내광성 특성을 고찰해 보았다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료

2.1.1. 안료

실험대상 안료는 적색을 띠는 토성의 천연안료로 현재 국내 및 일본에서 시판되는 안료들 중 석간주 혹은 대자라는 상품명을 가진 8종의 안료를 수집하여 사용하였다. 본 연구에 사용된 천연안료들은 천연에서 채취하여 분쇄, 수비, 소성 등 과정 등의 전통적 방식으로 제조되었다(Table 1). 또한 본 연구에서는 안료들의 입자크기에 따른 색상 및 기능적 특성변화를 제어하기 위해 입자 크기가 단계별로

Table 1. Characteristics of the pigment

Sample name	Product name	Country of manufacture	Manufacturing method
R-1	Seokganju	Korea	Grind-Elutriation
R-2	Seokganju	Korea	Grind-Elutriation
R-3	Seokganju	Korea	Grind-Elutriation
R-4	Daija	Japan	Grind-Elutriation
R-H-1	Seokganju	Korea	Grind-Elutriation
R-H-2	Seokganju	Korea	Grind-Elutriation
R-H-3	Seokganju	Korea	Grind-Elutriation
R-3-B	Seokganju	Korea	Grind-Elutriation-Burning

나누어진 안료의 경우 평균입도가 20 μm 이하인 안료를 선정하였다. 선정된 안료들은 성분 및 물리적 특성을 평가하여 이화학적 특성을 분석하였다.

2.1.2. 교착제

안료 기능성 및 내광성 평가를 위해 안료와 배합에 사용된 교착제는 아교로, 일본 B社의 입교타입 삼천본교를 사용하였다. 전통적으로 천연안료의 전색제로 아교를 많이 사용하였으며, 본 연구에서는 전통적인 방식으로 도막을 형성하였을 때의 안료의 특성을 보고자 아교를 이용하여 실험하였다(National Research Institute of Cultural Heritage, 2014). 아교는 증류수에 8% 농도로 제조하여 증류수에 1일 숙성시켜 60℃에서 30분 중탕 가열하여 사용하였으며, 안료와 아교수의 배합은 아교수 온도를 항온수조에서 35℃로 유지하면서 수행하였다(Yun, 2010). 동일한 조건에서의 안료의 특성을 평가하기 위해 안료와 아교수와의 배합비율은 모든 안료에 안료:아교수=0.5:1 비율로 동일하게 적용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. 성분조성 및 물성분석

안료의 성분조성 분석은 XRD(X-ray Diffraction, Xpert, Rigaku, Japan)로 주구성광물을 동정하였고, XRF(X-ray Fluorescence, XRF-1700, Shimadzu, Japan) 분석을 통해 산화물의 화학조성 및 함량을 확인하였다. 물성분석은 안료의 자체의 입도, 색도, 흡유량을 측정하였다. 입도분석에는 입도분석기(Particle size analyzer, Mastersizer 2000, Malvern, USA)를 사용하여 안료의 평균입도를 분석하였으며, 색도는 색도계(Colorimeter, Spectro-guide, Gardner, USA)를 이용하여 안료자체의 색도를 분석하였다. 흡유량은 KS M

ISO 786-6 규격 준용하여 측정하였다.

2.2.2. 기능성 분석

기능적 특성은 발림성과 은폐력으로 확인하였다. 안료는 전색제와 혼합하여 도료화하여 도막을 형성하는데 도막을 형성하기에 용이한 정도에 대한 척도로서의 발림성과 바탕색을 가리는 은폐력에 대한 평가를 하였다. 발림성 평가는 KS M 5000 2411와 KS M ISO 2814를 준용하였으며, 은폐력은 KS M ISO 2814와 KS M ISO 6504-3의 도료의 은폐율측정 시험 방법을 준용하여 측정하였다. 발림성은 자동코팅기와 필름 애플리케이터를 이용하여 일정량(1 ml)의 안료/아교수 배합액을 일정속도(100 mm/sec), 일정 두께(100 μm) 도포할 때 도막이 끊어지지 않는 지점까지의 길이를 측정하였다. 은폐력은 일정한 표면조도를 갖는 흑·백면 은폐율 측정지 카드 위에 안료/아교수 배합액을 발림성 측정과 동일한 방식으로 도포하여 건조 후 색차계(Colorimeter, Spectro-guide, Gardner, USA)를 이용하여 은폐력을 측정하였다.

2.2.3. 내광성 분석

내광성은 태양광과 유사한 환경에서의 안정성을 평가하기 위해 크세논 아크 램프식 촉진내후성기기(Weather Ometer, Ci3000, Atlas WSG, USA)를 이용하여 평가하였다(Wypych, 2013). KS M ISO 787-15와 KS B 5549의 규격을 준용하였으며, 안료 자체의 내광성을 평가하기 위해 바탕재의 영향을 최소화 하기 위해 알루미늄 재질의 바탕재를 사용하였다. 도막은 자동코팅기와 필름 애플리케이터를 이용하여 일정 두께(200 μm)로 제작하였으며 제작 후 1주일 건조한 뒤 내광성을 평가하였다. 내광성 평가를 위한 시험조건은 방사조도 50 W/m², 시편온도 50℃, 챔버 내부 온도 38℃, 습도 50%로 설정하였다(Lee *et al.*, 2015).

측정 전, 50시간, 100시간, 200시간, 300시간, 400시간 마다 색도계를 이용하여 색도를 측정하여 누적광량에 따른 색차를 계산하였다. 본 연구에서는 석간주의 자외선에 대한 내광성을 보기 위하여 각 측정시간에 따른 광량을 계산하였을 때 50시간은 9,000 KJ/m², 100시간은 18,000 KJ/m², 200시간은 36,000 KJ/m², 300시간은 56,000 KJ/m², 400시간은 72,000 KJ/m²이다.

색차는 $\Delta E=[(\Delta L^*)^2+(\Delta a^*)^2+(\Delta b^*)^2]^{1/2}$ 로 계산하여 미국국가표준원 색차값 평가표(National Bureau of Standard Unit)에 의거하여 평가하였다. ΔE 가 0~0.5 색차 미약, 0.5~1.5 근소한 정도, 1.5~3.0 눈에 띌 정도, 3.0~6.0 감지할 정도, 6.0~12.0 큰 정도, 12 이상은 매우 큰 정도로 구분된다.

3. 연구결과

3.1. 성분조성 및 물성 특성

석간주는 적색과 적갈색 등 붉은색 계열의 색을 띠는 전통 토양성 안료로서 주성분은 여러 점토성 광물질 성분으로 구성되어 있다(Lee *et al.*, 2008; Do *et al.*, 2009). 문헌에 의하면 대한민국 울릉도에서 채취한 석간주는 밝은 주황 빛 또는 황토빛을 보이며 또한 색상분류에 결정적인 요인은 적철석인 것으로 알려져 있고, 안료로 제조하는 과정 중 입도분류, 소성시간, 온도 설정 등의 공정에 의해 색상을 보다 다양하게 할 수 있는 것으로 알려져 있다(Hwang *et al.*, 2000; Do *et al.*, 2009; Lee, 2016).

본 연구에 사용된 시판되는 석간주 안료들의 성분과 물성분석 결과, 적색 발현에 결정인자인 적철석 이외에 여러 점토성광물이 혼재되어 있음이 확인되었다(Table 2, 3). 석간주광석을 구성하는 광물 중 특히 적철석(Hematite)와 웨리하이드라이트는 결정도가 매우 낮아서 X선회절 분석에 의한 정량분석이 불가능한 것으로 알려져 있으며(Do *et al.*, 2009) 마찬가지로 일부 석간주(R-3)에서는 적철석이 동정되지 않았다. 성분조성의 특성은 XRF분석을 통하여

산화물의 함량을 측정하였다(Figure 1, 2). SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, Fe₂O₃, MnO, MgO, CaO 등의 산화물과 강열감량으로 측정된 질량 loss분의 wt%를 구하였다. 그 결과 석간주는 Fe₂O₃의 함량에 따라 함량이 15%미만인 범주와 40%이상인 범주로 분류되었는데, 본 연구에서는 Fe₂O₃의 함량이 15%미만인 범주는 R로 40%이상인 시료들은 R-H로 시료명을 붙여서 구분하였다. 먼저 Fe₂O₃의 함량이 15%미만인 시료들은 Table 2에서 볼 수 있듯이 석고(Gypsum), 운모(Illite), 장석류(Feldspar) 등의 황색계열의 색을 띠는 황토 질에서 많이 볼 수 있는 광물종들이 동정되었다(Table 2). XRF 성분분석 결과 대부분 SiO₂의 함량이 높고, Fe₂O₃의 함량이 15%미만으로 분석되었다. 석간주의 적색 발현에 가장 중요한 인자는 적철석으로 알려져 있으며(Jeong *et al.*, 1999; Lee *et al.*, 2008; Do *et al.*, 2009), 이는 본 연구에서 Fe₂O₃의 함량 15%미만인 석간주에서 Fe₂O₃의 함량이 가장 큰 R-1시료의 적색도가 가장 크고 Fe₂O₃의 함량이 가장 작은 R-3의 적색도가 가장 작은 것으로 확인할 수 있다.

Fe₂O₃의 함량이 40%이상의 높은 비율을 차지하는 시료들은 적철석을 다량 함유하고 있으며, R-H-2는 Hematite와 Magnetite, Biotite 등이 동정되었다. 전술하였듯이 석간주 광석에 함유되어 있는 광물들의 종류와 함량에 따라

Figure 1. Chemical compositions of Seokganju for low Fe₂O₃ concentration.

Table 2. Main component and average particle size of Seokganju for low Fe₂O₃ concentration

Sample name	Main component	Particle size(μ m)	Oil absorption (ml/mg)	Color		
				L*	a*	b*
R-1	Gypsum, Hematite, Calcite, Anhydrite(CaSO ₄)	15.5	24.1	38.2	32.1	24.8
R-2	Quartz, Kaolinite, Illite, Iron silicate hydroxide	13.3	39.6	63.0	21.7	39.2
R-3	Quartz, K-Feldspar(Microcline), Illite	20.5	33.3	64.5	16.0	33.8
R-4	Quartz, Hematite	7.8	34.2	45.6	30.7	35.5

Table 3. Main component and average particle size of Seokganju for high Fe_2O_3 concentration

Sample name	Main component	Particle size(μm)	Oil absorption (ml/mg)	Color		
				L*	a*	b*
R-H-1	Hematite, Quartz	0.8	22.7	40.6	25.4	18.7
R-H-2	Quartz, Hematite(Fe_2O_3), Magnetite(Fe_3O_4), Biotite	7.1	27.2	32.1	9.0	9.1
R-H-3	Hematite, Quartz	9.2	54.7	22.7	8.4	13.1

Figure 2. Chemical compositions of Seokganju for high Fe_2O_3 concentration.

그 색조가 약간씩 다르며, 적철석은 현미경 하에서도 그 입자들을 구별할 수 없을 정도로 미립질이다. 따라서 적철석의 Fe_2O_3 의 함량을 XRF분석을 통해 분석하여 함량에 따라 석간주 범주를 구분할 수 있었으며, Fe_2O_3 의 함량이 작은 석간주와 비교 했을 때 Fe_2O_3 의 함량이 큰 석간주의 색상범위가 확연히 차이 남을 알 수 있다. Fe_2O_3 가 15%이하인 R시료들의 색상 범위는 L^* 38.2~64.5, a^* 16.0~32.1, b^* 24.8~39.2이고, Fe_2O_3 가 40%이상인 R-H시료들의 색상범위는 L^* 22.7~40.6, a^* 8.4~25.4, b^* 9.1~18.7로 R시료들이 밝은 주홍빛이나 황갈색을 띠는 반면, R-H시료들은 적갈색에서 회색빛을 띠는 어두운 갈색을 보였다. 따라서 안료들의 입도가 비슷하다면, 성분에 따라 색도차이가 발생하는데 석간주의 경우 Fe_2O_3 함량이 높고 적철석의 함량이 높은 안료들의 색상범위가 Fe_2O_3 의 함량이 적은 석간주에 비해 좀 더 어두운 적갈색 및 회갈색을 띠고 있는 것을 확인하였다. Fe_2O_3 가 40%이상인 석간주 역시 Fe_2O_3 의 함량이 가장 큰 R-H-1의 적색도 a^* 가 가장 크지만 밝은 적색이 아닌 약간 어두운 암갈색이었다.

석간주 시료들 중 소성과정을 거치기 전의 시료와 소성 과정을 거친 시료의 성분 및 물성을 평가한 결과, 소성 전 후 가장 큰 변화는 색상이었다. 소성 전 시료의 색상은 L^* 64.5, a^* 16.0, b^* 33.8 이고, 소성 후 시료의 색상은 L^*

62.5, a^* 17.2, b^* 33.8 로 색차(ΔE^*)가 2.3으로 눈에 띄 정도의 변화가 있었다(Table 4). 특히 소성 후 적색도 a^* 가 양(+)방향으로 증가하였다. 반면, 소성 전과 후 산화물의 함량에 차이가 없었을 뿐만 아니라 석영이나 장석 등의 변화가 관찰되지 않았으나 소성 후 Muscovite 피크가 관찰됨에 따라 Illite가 Muscovite로 약간 전이된 것으로 보인다(Figure 3, 4). 또한 소성전의 시료에 비해 소성 후 평균입도가 작아지는 것을 볼 수 있는데 이는 운모의 상전이에 의한 미세조각의 변화로 인한 것으로 판단되며, 평균입도의 감소로 인한 비표면적의 증가로 흡유량이 약간 커졌다.

3.2. 기능적 특성

기능적 특징으로 발림성과 은폐력을 확인하였다. 실험은 안료/전색제의 배합비율을 동일하게 하였으며, 기능성 평가 결과 발림성은 석간주 종류에 따라 다르게 나타났다. 발림성이 이처럼 다르게 나타난 것은 안료의 구성성분에 따라 요구되는 교착제의 배합량이 다르기 때문이며, 교착제 배합요구량이 큰 안료들의 발림성이 낮고, 배합요구량이 작은 안료들의 발림성이 높은 것으로 나타났다. 배합요구량은 흡유량과 관련이 있으며, 흡유량에 영향을 미치는 요인은 안료의 입자크기, 입자형태, 구성성분 등으로 침상형이나 판상형의 입자들이 비표면적이 넓어져 흡유량이 커지며(Song *et al.*, 2016), 특히 석간주와 같은 점토성 토양은 구성광물에 따라 특유의 가소성으로 인해 흡유량 차이가 있었다. 점토질 광물 중 카올리나이트(Kaolinite), 일라이트(Illite) 등은 가소성, 이온교환성, 흡착성 등의 성질이 큰 것으로 알려져 있고(Lee *et al.*, 2017) 석간주의 경우 같은 배합비율에서 규산염광물(Feldspar, Illite 등)의 비중이 큰 시료들의 발림성이 낮고, 배합 시 요구되는 전색제의 양, 즉 흡유량이 커질수록 발림성이 낮아지는 경향을 보였다. Fe_2O_3 의 함량이 15%이하인 석간주는 발림성이 12~23cm, Fe_2O_3 의 함량이 40%이상인 석간주는 발림성이 11~17cm로 Fe_2O_3 의 함량이 40%이상인 석간주의 발림성이 약간 적게 나타났다(Figure 5).

Table 4. Main component and average particle size of R-3 and R-3-B

Sample name	Main component	Particle size(μm)	Oil absorption (ml/mg)	Color		
				L*	a*	b*
R-3	Quartz, K-Feldspar(Microcline), Illite	20.5	33.3	64.5	16.0	33.8
R-3-B	Quartz, K-Feldspar(Microcline), Muscovite	12.1	36.2	62.5	17.2	33.8

Figure 3. Chemical compositions of R-3 and Burnt-R-3. **Figure 4.** XRD results of R-3 and Burnt-R-3.

석간주는 단청에서 주로 가칠용으로 사용되므로 단일 채색으로 바탕을 가릴 수 있는 은폐력이 요구된다(No, 2017). 본 연구에 사용된 석간주는 대체로 80% 이상의 우수한 은폐력을 나타내었다. R-3의 경우 다른 시료들에 비해 발림성이 현저히 낮은 것을 볼 수 있으며, 소성 후 약간 발림성이 높아지지만 은폐력은 소성 후 오히려 감소하였다. 은폐력의 경우 Fe_2O_3 의 함량이 15%이하인 석간주는 94% 이상, Fe_2O_3 의 함량이 40%이상인 석간주는 98% 이상의 우수한 은폐율을 보였다. 발림성이 가장 높은 안료는 R-1으로 석고(Gypsum), 적철석(Hematite), 방해석(Calcite) 등의 주구성광물로 구성된 석간주였다. 반면 발림성이 가장 낮은

Figure 5. Results of opacity and spreadability[(A): Seokganju for low Fe_2O_3 concentration samples, (B):Seokganju for high Fe_2O_3 concentration samples, (C):Seokganju for Burnt R-3 sample].

시료는 R-H-3으로 적철석(Hematite), 석영(Quartz)만으로 구성되어 있었는데, 야교수와 배합에서 분산성이 떨어지고 응집현상이 발생되어 발림성이 낮아진 것으로 판단된다.

3.3. 내광성 특성

3.3.1. Fe_2O_3 15%이하인 석간주

Fe_2O_3 의 함량이 15%이하인 안료들의 내광성 평가는 측정 시간의 경과에 따라 0 hr, 50 hr, 100 hr, 200 hr, 300 hr,

400 hr의 색변화를 관찰하였으며, 0시간에 측정한 색도에 대한 각각의 시간에 측정한 측색 값으로 색차를 구하였다 (Table 5, Figure 6A). 측정 초기(50 hr~100 hr)에 색변화가 가장 크게 일어나고 광량이 누적됨에 따라 색변화가 커지지 않는 경향을 나타내었다. 본 연구는 자외선에 의한 석간

Table 5. Images of color change results of light fastness for Seokganju for low Fe_2O_3 concentration

Sample name	0 hr	50 hr	100 hr	200 hr	300 hr	400 hr
R-1
R-2
R-3
R-4

Figure 6. Color different and chromaticity values of Seokganju for low Fe_2O_3 concentration. [(A):Color different, (B):L* values, (C):a* values, (D):b* values].

주의 안정성을 보기 위한 것으로 실험이 진행됨에 따라 누적된 광량을 계산하여 각 측정시간마다의 누적광량으로 표기하였으며, L^* , a^* , b^* 의 값의 개별 변화량을 살펴본 결과 L^* 의 경우 R-3를 제외한 세 개의 안료가 누적광량 18,000 KJ/m^2 부근에서 높아지다가 다시 낮아지는 경향을 보였다. 적색도를 의미하는 a^* 와 황색도 b^* 의 경우 R-2를 제외한 나머지 안료들이 누적광량 18,000 KJ/m^2 부근에서 낮아지

는 경향을 보였다(Figure 6). 내광성 평가 결과 색차가 가장 큰 R-4는 SiO_4 의 함량이 다른 석간주에 비해 크고, Quartz와 Hematite를 주구성광물로 갖는 안료로 18,000 KJ/m^2 에서의 L^* 값의 증가폭과 a^* , b^* 의 하락폭이 가장 크게 나타났다.

3.3.2. Fe_2O_3 40%이상인 석간주

Fe_2O_3 의 함량이 40%이상인 안료들의 내광성 평가 결과,

Table 6. Images of color change results of light fastness for R-H samples

Sample name	0 hr	50 hr	100 hr	200 hr	300 hr	400 hr
R-H-2
R-H-3
R-H-4

Figure 7. Color different and chromaticity values of Seokganju for high Fe_2O_3 concentration. [(A):Color different, (B): L^* values, (C): a^* values, (D): b^* values].

Fe₂O₃의 함량이 40%이상인 시료 역시 Fe₂O₃가 15%이하인 시료들과 마찬가지로 측정 초기(100 hr)에 색변화가 가장 크게 측정되었다(Table 6, Figure 7A). 그러나 Fe₂O₃의 함량이 15%이하인 석간주가 누적광량 18,000 KJ/m²에서 적색도가 22.1~30.4에서 21.2~28.1로 변할 때 Fe₂O₃의 함량이 40%이상인 석간주는 4.5~14.8에서 3.5~13.7로 상대적으로 작게 변화했다. 따라서 Fe₂O₃의 함량이 클수록 내광성에 적색도 변화가 안정적임을 알 수 있다. R-H-3은 다른 시료들

에 비해 누적광량에 따른 색차가 작은편으로 L*, a*, b* 모두 측정에 따른 색변화가 크지 않았다. L*값은 Fe₂O₃의 함량이 15%미만인 석간주와 마찬가지로 누적광량 18,000 KJ/m²부근에서 높아지다가 유지되는 경향을 나타냈으며, a*, b*값도 마찬가지로 18,000 KJ/m² 부근에서 하락하였다. 누적광량 18,000 KJ/m²에서 a*, b*가 가장 큰 폭으로 하락한 시료는 R-H-2이고, Quartz, Hematite(Fe₂O₃), Magnetite(Fe₃O₄), Biotite로 구성되어 있다(Figure 7).

Table 7. Images of color change results of light fastness for Burnt-R sample

Sample name	0 hr	50 hr	100 hr	200 hr	300 hr	400 hr
R-3
R-3-B

Figure 8. Color different and chromaticity values of R-3 and burnt R-3. [(A):Color different, (B):L* values, (C):a* values, (D):b* values].

3.3.3. 소성된 석간주

소성 전, 후 석간주의 내광성 평가 결과, 색차변화 경향은 소성 전, 후가 비슷하지만 R-3(소성 전)에 비해 이미 열에 의한 가공을 한 R-3-B(소성 후)가 색차가 작게 나타났다(Table 7, Figure 8A). 점토질을 소성하였을 때 가장 큰 변화를 가져오는 것은 색상으로 이는 토양광물의 고온으로 인한 미세조직의 변화 때문인데 R-3을 소성한 R-3-B의 경우 이미 한 차례 소성으로 인한 미세조직 변화가 있었기에 자외선에 의한 변화가 소성 전에 비해 작아서 색차가 작은 것으로 판단된다. 한편 R-3과 R-3-B는 다른 석간주들과 마찬가지로 소성 후에도 내광성 측정 초기(100 hr)에 색변화가 가장 크게 나타났다. L^* 은 누적광량이 증가함에 따라 지속적으로 감소하였으나 적색도 a^* 는 높아지는 경향을 나타내었다. 황색도 b^* 는 감소하는 경향을 보이며, 누적광량 18,000 KJ/m²에서는 큰 폭으로 감소하였다. 다른 석간주들은 열화에 의한 색변화가 적색도 a^* 가 감소하는 반면 Quartz, K-Feldspar(Microcline), Illite로 구성된 R-3의 경우 열화에 의한 색변화 시 적색도가 증가하는 것으로 보아 R-3는 소성에 의한 색변화를 줄 때 적색도를 증가시키기에 용이한 석간주임을 알 수 있다(Figure 8).

4. 결 론

본 연구는 적색의 천연안료로 단청에 사용되는 석간주의 종류에 따른 기능적, 내광성 특성을 고찰해 보고자 한국, 일본에서 전통적인 방식으로 제조하여 판매되는 석간주 안료 8종에 대한 특성을 고찰해 보았다.

석간주 안료의 성분과 물성 분석결과, 대부분 발색성분을 포함한 Hematite가 동정되었으며, Fe₂O₃의 함량에 따라 색도가 구분되었다. Fe₂O₃의 함량이 15%이하인 석간주의 색범위는 주홍색 빛을 띠는 황갈색계열이었고, Fe₂O₃의 함량이 40%이상인 석간주의 색범위는 적갈색에서 회색빛이 도는 갈색이었다. 또한 소성으로 인해 구성광물에는 변화가 없지만 색도가 변하는 것을 알 수 있었고, 특히 Quartz, K-Feldspar(Microcline), Illite로 구성된 석간주는 소성 후 적색도 a^* 가 양(+)의 방향으로 증가하는 경향을 나타내었다. Fe₂O₃의 함량이 15%이하인 석간주에서 a^* 가 가장 큰 시료가 Fe₂O₃의 함량이 12.6%로 다른 석간주에 비해 가장 큰 R-1이었으며, Fe₂O₃의 함량이 40%이상인 석간주에서 a^* 가 가장 큰 시료는 Fe₂O₃의 함량이 다른 시료에 비해 가장 큰 59.5%인 R-H-1으로 보아 석간주의 적색을 띠는 주

요인자는 산화철(Fe₂O₃)인 것을 알 수 있다.

석간주 안료의 기능성과 내광성 평가 결과, 발림성이 가장 높은 안료는 석고(Gypsum), 적철석(Hematite), 방해석(Calcite)이 주구성광물인 R-1인 것으로 나타났고, 발림성이 가장 낮은 안료는 적철석(Hematite), 석영(Quartz)만으로 구성된 R-H-3인 것으로 나타났다. 소성 후 은폐력은 저하되지만 발림성은 약간 개선되는 경향을 보였다.

석간주 안료의 내광성 평가 결과, 대부분 자외선 조사 초기에 색변화가 크게 일어나며 광량이 누적됨에 따라 색변화가 그리 크지 않았다. 누적광량 0~9,000 KJ/m²까지는 색변화 및 색차가 크지 않으나 18,000 KJ/m²에서 크게 변하고 이후에는 크게 변하지 않는 경향을 보였다. 대부분의 석간주는 내광성 평가가 진행됨에 따라 명도(L^*)는 높아지고, 적색도(a^*) 및 황색도(b^*)는 약간씩 감소하지만 Quartz, K-Feldspar(Microcline), Illite로 구성된 석간주는 광량이 누적됨에 따라 오히려 적색도(a^*)가 증가하였다. 또한 소성된 석간주의 내광성이 가장 우수한 것으로 나타났다.

이상으로 전통 회화 및 단청재료로 사용되는 적색의 토양성 안료인 석간주의 종류에 따른 기능성 및 내광성을 평가한 결과 석간주는 구성광물이 다양하여 구성성분 및 색도, 흡유량 등의 물리적 특성이 다를 뿐만 아니라, 발림성, 은폐력 등의 기능성과 내광성도 다르게 나타나는 것을 확인하였다. 따라서 문화재 단청에 보다 안정적인 안료를 적용하기 위하여 시중에 판매되는 다양한 종류의 석간주의 특성을 파악하기 위한 보다 심도있는 연구가 필요하며 적합한 안료 선택을 위한 품질기준도 조속히 마련되어야 할 것으로 판단된다.

사 사

본 연구는 문화재청 국립문화재연구소 문화유산조사연구(R&D)사업의 지원을 받아 수행되었습니다.

REFERENCES

- Cornell, R.M. and Schwertmann, U., 2003, The iron oxides-structure, properties, reactions, occurrences and uses. Wiley-VCH, Darmstadt(Germany), 9-15, 136-146, 185-197, 511-516.
- Do, J.Y., Kim, S.J., Lee, S.J., Ahn, B.C., Yun, S.C. and Kim, K.J., 2009, A study on functionality of the Ulreungdo

- Seokganju as Korean traditional red pigment. *Journal of the Mineralogical Society of Korea*, 22(2), 153-162. (in Korean with English abstract)
- Eastaugh, N., Walsh, V., Chaplin, T. and Siddall, R., 2004, *Pigment compendium-a dictionary of historical pigments*. Elsevier Butterworth-Heinemann Linacre House, Burlington, Great Britain, 89, 248-249.
- Hwang, J.Y., Jang, M.I., Kim, J.S., Cho, W.M., Ahn, B.S. and Kang, S.W., 2000, Mineralogy and chemical composition of the residual soil(hwangto) from south Korea. *Journal of the Mineralogical Society of Korea*, 13, 147-163. (in Korean with English abstract)
- Jeong, E.D., Kim, H.S., Park, K.W. and Paek, U.H., 1999, A study on physical properties and adsorption characteristics of heavy metal ions of loess. *Journal of the Korean Environmental Sciences Society*, 8(4), 491-496. (in Korean with English abstract)
- Kang, K.S., 2011, The study on reappearance and characteristics of green inorganic pigment. Master's thesis, Yong-in University, Yongin, 3-20. (in Korean with English abstract)
- Kim, J.H., Park, H.S. and Lim, S.J., 2017, Material characteristic comparison of sin-am pigments by using scientific analytical method. *Conservation of Art*, 3, 123-138. (in Korean with English abstract)
- Lee, J.W., Kim, S.H. and Hwang, G.S., 2017, Changes in physical properties and its metal removal efficiency for the yellow soils by calcination process. *Journal of the Korea Academia-industrial Cooperation Society*, 18(4), 584-591. (in Korean with English abstract)
- Lee, K.M., Kim, S.K., Bae, S.B. and Lim, J.M., 2015, Experimental study on light and gas pollution resistance of commercial natural pigments for Dancheong -Focusing on Korea, Japan and China products. *Journal of Conservation Science*, 31(4), 443-455. (in Korean with English abstract)
- Lee, S.J., Choi, I.S., Do, J.Y., Lee, K.G., Kim, S.J. and Ahn, B.C., 2008, Study on the composition of Ulreongdo Juto as a natural pigment "Seogganju". *Petrological Society of Korea and Mineralogical Society of Korea*, Busan, May 29-30, 185-188. (in Korean with English abstract)
- Lee, Y.J., 2016, Studies on the usability of domestic red clay-development of red ochre for coloring of wooden construction. Master's thesis, Gookmin University, Seoul, 2-4. (in Korean with English abstract)
- National Research Institute of Cultural Heritage, 2014, Study on the adhesive properties of lacquer and glue. 40. (in Korean)
- No, J.S., 2017, A study on art materials of soil pigments by domestic region. Master's thesis, Korea University, Seoul. (in Korean with English abstract)
- Seo, T.S., Pyeon, Y.S., Kim, Y.S., Park, Y.C. and Kim, D.P., 2001, Chemistry and application of pigments. Haksul Intelligence Co. Ltd., Seoul, 5-6. (in Korean)
- Song, Y.N., Park G.Y., Lee H.Y. and Chung Y.J., 2016, Characteristics of painting film corresponding with particle distribution of oyster shell powders. *Journal of Conservation Science*, 32(2), 261-271. (in Korean with English abstract)
- Wypych, G., 2013, *Handbook of material weathering*. ChemTec Publishing, Toronto, 253-254, 287-289.
- Yun, J.Y., 2010, A study on stirring water and vehicle concentration level for different type of glue. Master's thesis, Korea University, Seoul, 9-11. (in Korean with English abstract)