

Synthesis of the $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CoO-Cr}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2$ pigments by co-precipitation method

Soo-Nyong Choi[†] and Byung-Ha Lee

Department of Materials Science & Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea

(Received October 31, 2007)

(Accepted November 30, 2007)

Abstract The inorganic pigments of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CoO-Cr}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2$ were synthesized by the co-precipitation method. FeCl_3 , CoCl_2 , CrCl_3 and MnCl_2 are used for the starting raw materials, and 2 N-KOH for precipitator. MnCl_2 is secured with 10 mole%, and 6 composition ratios are used with three ingredients to synthesize the pigments. The samples were calcined at $1350^\circ\text{C}/1.5$ h. The resulting pigments were characterized by using XRD, FT-IR, SEM, and UV spectrophotometer. 6 wt% pigments were applied to lime glaze and lime-barium glaze respectively firing at 1260°C for oxidation atmosphere and 1240°C for reduction one. The results of color analysis by using UV spectrophotometer showed black, bluish black and dark grayish green.

Key words Co-precipitation method, Color, Pigments

공침법에 의한 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CoO-Cr}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2$ 계 안료 연구

최수녕[†], 이병하

명지대학교 신소재공학과, 용인, 449-728

(2007년 10월 31일 접수)

(2007년 11월 30일 심사완료)

요약 본 연구에서는 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CoO-Cr}_2\text{O}_3\text{-MnO}_2$ 계 색상의 무기안료를 공침법을 사용하여 합성하였다. 출발원료로는 FeCl_3 , CoCl_2 , CrCl_3 , MnCl_2 를 사용하였으며 침전제로는 2 N-KOH를 사용하였다. MnCl_2 는 10 mole%로 고정된 후 세 가지 원료로서 6가지 조성비를 만들어 안료를 합성하였다. 조합된 시료는 1.5시간 1350°C 에서 하소하였다. XRD, FT-IR, SEM 과 UV spectrophotometer를 사용하여 안료의 특성 분석을 하였다. 합성된 안료는 석회유, 석회 바륨유에 각각 6 wt%씩 첨가하여 1260°C 산화소성, 1240°C 환원 소성하였다. UV Spectrometer를 사용하여 색상분석을 한 결과는 black, bluish black, dark grayish green을 나타냈다.

1. 서론

도자기는 우리의 일상생활과 밀접하게 관련되어 있으며 문화와 함께 발달되어 왔다. 이에 흙을 소재로 한 도자기는 그 자체의 느낌만으로는 부족함이 없으나 현대에서는 제조 기법, 제조기술의 발달로 장식의 효과를 더욱 갈망하게 되었다[1].

다시 말해, 예로부터 사용해오던 청자, 청화백자, 진사만으로는 다양한 장식효과를 나타내기에는 한계가 있어 근대에 와서는 전통도자기에 다양한 안료와 철, 동, 코발트의 발색산화물을 사용하여 장식효과를 나타내고

있다.

그 중 철은 가장 광범위하게 사용되어온 착색제이다. 동은 주로 콜로이드 발색에 의한 적색의 정색을 나타내기엔 다소 어려움이 있었지만 널리 쓰이고 있다. 코발트의 청색은 이름답기에 두루 쓰이긴 하였지만 공급원인 회청을 수입에만 의존 할 수밖에 없어서 아무런 제약 없이 사용하기엔 어려운 형편이다[2].

현재 안료는 급속도로 발전하여 거의 마음대로 원하는 색을 발색하는 안료를 얻을 수 있게 되었다. 색에 의한 채색의 방법에는 색소지, 유하채색료, 색유, 유상채색료 등 여러 가지가 있는데 각기 독특한 발색경향과 멋을 지니고 있다. 어떠한 색을 원할 때 가장 중요한 재료는 안료이다. 원소나 그 산화물을 재료로 사용할 경우 그 원소의 발색은 조건 즉 사용하는 곳의 조성이나 소성온도, 소성분위기에 따라서 착색이 안정하지 못하고 변하는 수

[†]Corresponding author

Tel: +82-31-330-6461

Fax: +82-31-330-6457

E-mail: pottery73@naver.com

가 많다. 그래서 안정된 착색제가 필요하다. 이러한 재료가 안료이다. 재료의 일반적인 요건은 원료 혼합, 소성, 소성물의 처리 등이며 이런 요건을 정확히 수행할 때 안정된 안료를 얻을 수 있다. 안료는 열적으로나 화학적으로 안정된 것이 요구되기 때문에 일반적으로 안정된 화합물이거나 고용체의 경우가 대부분이다. 그러므로 안료의 제조는 안정된 화합물 또는 고용체의 합성이라고 볼 수 있다.

안료의 합성방법인 고상법과 액상법 중 물질반응의 연구로 가장 많이 언급된 것이 액상법이다. 또한 세라믹 미분체의 제조법으로 널리 이용되고 있는 액상반응법 중 공침법은 고상법에 비해 합성된 분말 입자의 크기가 균일하고 미세한 분말을 얻을 수 있으며 고상법 보다 낮은 온도에서 합성이 가능한 것이 장점이다[3].

이와 같은 장점을 가지고 있는 공침법으로 Fe₂O₃-CoO-Cr₂O₃-MnO₂계 안료를 개발하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1. 출발원료

본 연구에서는 공침법을 사용하여 Fe₂O₃-CoO-Cr₂O₃-MnO₂계 안료를 개발하고자 한다. 사용된 원료는 FeCl₃, CoCl₂, CrCl₃, MnCl₂(Duksan Chemical Co., Korea), KOH(Tedia Company, INT)이다.

출발물질인 FeCl₃, CoCl₂, CrCl₃, MnCl₂ 1 mole 용액과 침전제로 쓰일 2 N-KOH 용액을 만들어 준비해두었다. 수용액들의 pH를 구하기 위하여 KOH용액을 2 cc 간격으로 적하 하였으며, 공침시의 pH 값은 양반응체의 공침이 완전히 이루어지도록 pH 12~13으로 유지하였다.

공침법은 고상법에 비해 반응체 양성분의 상호분산이 보다 균일하다. 특히, 사용원료가 같은 족의 원소로서 침전의 용해도, 침전시의 pH가 비슷한 경우에는 상당히 균일한 혼합이 이루어진다[4, 9, 11].

2.2. Fe₂O₃-CoO-Cr₂O₃-MnO₂계 안료 합성

안료의 합성과정을 Fig. 1에 flow chart로 나타내었다.

먼저 FeCl₃, CoCl₂, CrCl₃, MnCl₂를 출발물질로 하여 MnCl₂를 0.1 mole로 고정된 조합비를 Table 1에 나타내었다. 혼합한 수용액을 가정용 mixer기에 넣고 교반 한 뒤 2 N-KOH 용액을 투척하여 교반하였다.

혼합수용액을 여과시키며 잔류 Cl⁻ 이온을 제거하기 위하여 여러 번 수세하였으며, 완전한 침전물을 얻기 위해서 AgNO₃ 용액으로 마지막 반응을 확인하였다.

최종 침전물을 dry oven에서 100°C, 24 hr 시간 건조

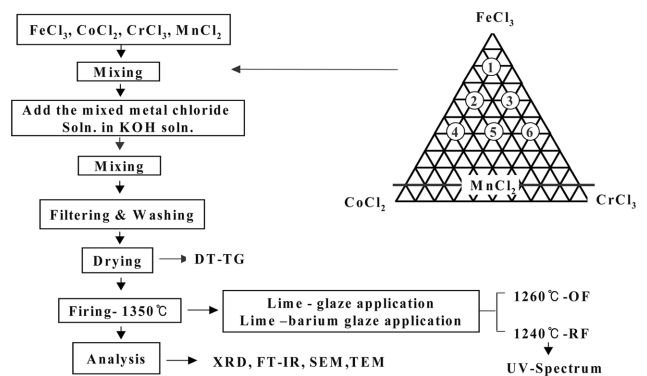


Fig. 1. Flow chart of experimental procedure of black pigments synthesis.

Table 1
Composition of samples (mole%)

Sample	Material	FeCl ₃	CoCl ₂	CrCl ₃	MnCl ₂
BP1		14	1	2	1
BP2		10	3	2	1
BP3		10	1	6	1
BP4		6	5	2	1
BP5		6	3	6	1
BP6		6	1	10	1

하였다.

조합된 건조된 시료는 알루미늄 도가니에 넣어 뚜껑을 덮고 전기 가마로 1350°C에서 1.5시간 소성한 후 자연 냉각 하였다.

2.3. 특성분석 및 미세구조 관찰

2.3.1. 특성분석

공침 후 수세, 건조한 분말의 강열감량과 분해, 전이, 새로운 결정상의 생성 등의 열간 변화를 알아보기 위해 DT-TG(DTG-60H, Shimadzu, Japan) 분석을 실온에서부터 1200°C까지 행하였다. 소성온도에 따른 안료의 상전이 특성을 알아보기 위하여 X선 회절(XRD-7000, Shimadzu, Japan) 분석을 행하였다.

합성한 안료 내 결정상의 고용관계와 비정질 물질을 분석하기 위하여 1350°C에서 소성한 안료들에 대한 FT-IR(IR Prestige-21, Shimadzu, Japan) 분석을 하였다. FT-IR의 측정은 KBr 시료에 혼합하여 정제 성형기로 수분간 압력을 주어 투명한 pellets 으로 만든 후 transmittance mode로 측정하였으며, 측정범위는 300~2000 cm⁻¹로 resolution은 16 cm⁻¹로 했다.

2.3.2. 미세구조 관찰

안료의 특성을 좌우하는 요소인 입자크기는 상전이,

소결성에 영향을 미치게 되는데 1350°C의 하소분말에 대해 SEM(SS-550, Shimadzu, Japan)을 사용하여 관찰하였으며, 분말은 초음파 세척기를 사용하여 에탄올에 분산시켜 준비하였다.

결정입자의 형상과 크기를 TEM(Jeol, jem-2010F)으로 측정하였으며 시료는 메탄올에 분산하였다.

2.3.3. 유약 적용 실험

합성된 안료의 유약에서의 발색실험을 위해 식(1)의 석회유와, 식(2)의 석회-바륨유에 합성된 안료 6 wt%를 첨가하여 실험 하였다. 백자 시험편에 시유된 시험편은 전기가마에서 1260°C로 1시간 소성한 뒤 자연냉각하였다.

환원소성의 경우는 가스가마로 1240°C까지 소성을 하였다.

	0.3264 KNaO	0.4040 Al ₂ O ₃	3.5526 SiO ₂	
lime-glaze	0.6588 CaO	0.0019 Fe ₂ O ₃		(1)
	0.0148 MgO	pigments 6 wt%		

	0.2969 KNaO	0.7336 Al ₂ O ₃	4.6821 SiO ₂	
lime-barium	0.1567 CaO	0.0181 Fe ₂ O ₃		(2)
-glaze	0.0185 MgO	pigments 6 wt%		
	0.5279 BaO			

2.3.4. 색상분석

안료의 색상 분석은 Munsell의 색표시인 색상(H: Hue), 명도(V: Value), 채도(C: Chroma) 로 나타내었고, 또한 국제조명위원회(CIE: Commission Internationale de l' Eclairage)의 CIE 1976의 L* a* b* 표색계의 각 값을 사용하였다. CIE-L* a* b* 표색계의 체계에서는 L*은 명도, 백색(L* = 100)에서 흑색(L* = 0)을 측정한다. a*는 녹색(-a*)에서 적색(+a*)을 나타내는 축이며, b*는 청

색(-b*)에서 황색(+b*)를 나타내는 축을 의미한다. 시편 간의 색상을 비교하기 위하여 CIE-L* a* b* 표색계의 색차를 사용하였다. L*, a*, b* 값의 차이를 각각 ΔL*, Δa*, Δb*고 한다면 색차는 다음 식에 의해 계산된다.

$$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

색차(ΔE)는 L*, a*, b*의 세 값의 영향을 모두 받으며, L*, a*, b* 표색계에서 그 색상을 나타내는 두 점 사이의 거리와 같다[5].

합성한 안료에 대한 유적용 시험편을 UV Spectrometer (UV-2401PC, Shimadzu, Japan)를 사용하여, L*, a*, b*와 H/VC 값으로 나타내었다.

3.1. 결과 및 고찰

3.1.1. DT-TG 분석

조합된 시료의 열간 변화를 알아 보기위해 6가지 시료를 1200°C까지 DT-TG 분석을 행한 결과 단일 spinel 이 생성되는 경우와 spinel 이외의 hematite, iron- chromium oxide, chromium-iron oxide 등이 주결정상이며 spinel이 부결정상으로 나타나는 두 가지 분류결과를 Fig. 2에 나타내었다.

1350°C에서 소성한 안료의 XRD 분석결과 BP1은 hematite, Spinel BP4는 spinel 단일상이 나타난 경우이다.

BP1 및 BP4 모두 100°C 및 150°C 부근에서는 수분의 증발과 흡착수의 탈수로 인한 흡열 peak이 확인되었다. BP1의 경우 500°C 부근에서의 발열 peak은 Fe₂O₃ 생성의 단계로 보여지며, 1100°C에서 발열반응은 Spinel과 CoOFe₂O₃의 생성에 기인한 것이다. BP4의 경우 단일 spinel상이 존재하는 경우이며 1100°C에서 발열반응은 spinel과 CoOFe₂O₃ 생성에 기인한 것으로 보여지며 이는 XRD 분석결과와 일치한다.

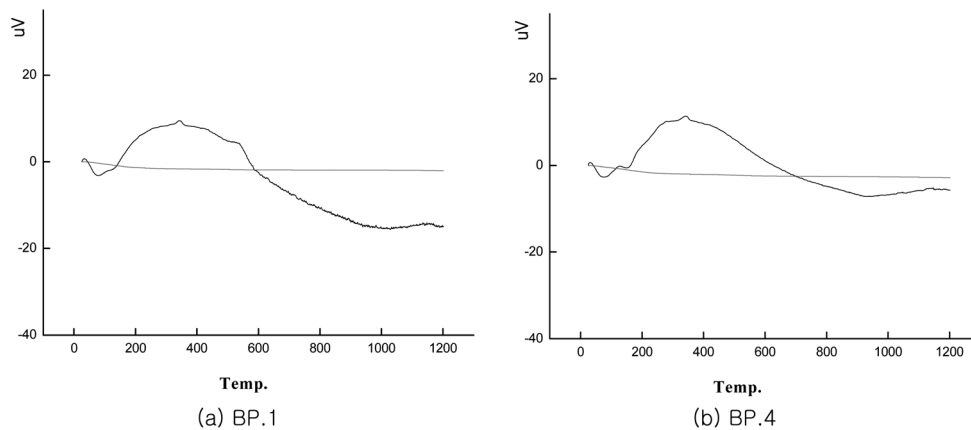


Fig. 2. Thermogravimetric (TG) and differential thermal analysis (DTA) curves obtained for samples (BP.1 and BP.4).

3.1.2. XRD 분석

소성온도변화에 따른 안료의 결정상을 알아보기 위해 X선 회절분석을 행한 결과를 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 3의 경우 CoO의 함량이 10%인 안료의 XRD 측정결과이다. BP1의 주결정상은 hematite, BP3의 주결정상은 Iron Chromium Oxide, BP6의 주결정상은 Chromium Iron Oxide 로 나타났으며 부결정상으로는 spinel 로 동정되었다. BP1의 경우 650°C에서 hematite가 생성되기 시작하였으며 1100°C부터 spinel이 함께 생성되어 1350°C까지 공존하였다. BP3의 경우 500°C에서 Iron Chromium Oxide가 생성되기 시작하고 1200°C부터 부결정상인 spinel이 생성되기 시작하여 1350°C까지 공존하였다. BP6의 경우 Cr_2O_3 의 양이 증가됨에 따라 hematite peak은 나타나지 않고 600°C에서 Chromium Iron Oxide의 결정상이 나타났으며 1100°C 이후 부터는 spinel이 함께 동정되었다.

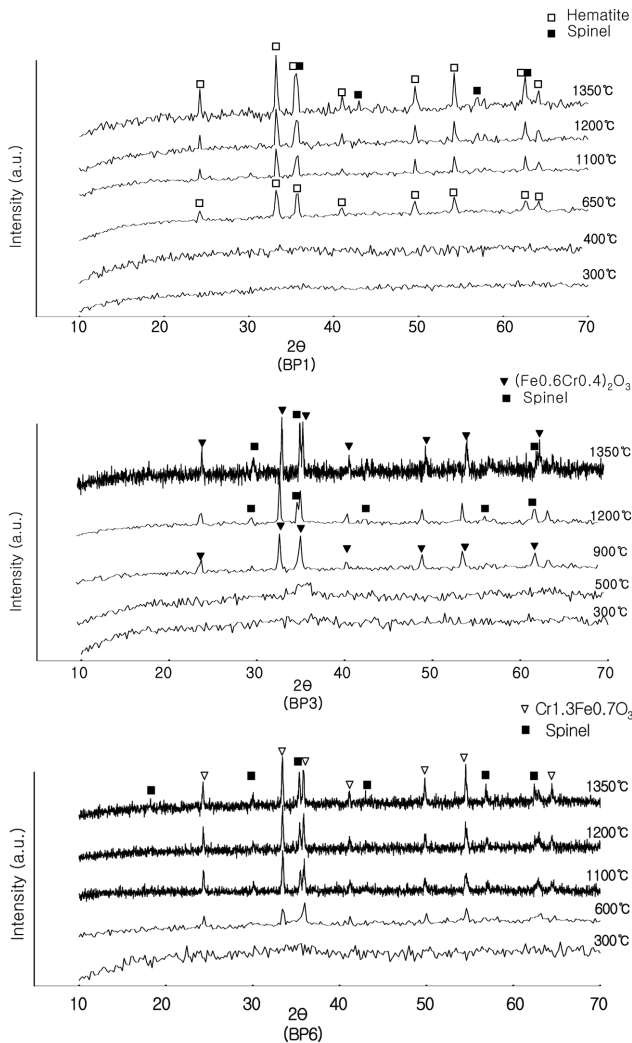


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of samples (BP1, 3, 6).

Fig. 4는 CoO의 함량이 30%, 50%인 안료의 XRD 측정결과이다. BP2, BP4 안료는 1350°C에서 소성하였을 경우 spinel 상만 검출되었다. 이것으로 안정한 spinel 상 안료를 합성하기 위해서는 CoO의 함량이 30% 이상 되어야 함을 알 수 있다.

세 가지 안료 중에서 Fe_2O_3 의 함량이 제일 많은 BP2의 경우는 1100°C에서 hematite와 spinel이 함께 공존하지만 1200°C 이상이 되면서 spinel 상만이 나타나기 시작하였다. Fe_2O_3 의 함량이 줄고 CoO의 함량이 증가한 BP4의 경우는 1100°C부터 spinel 상만이 동정되었다.

BP5는 Fe_2O_3 와 Cr_2O_3 의 함량이 30%로 동일한 조성의 XRD 측정결과이다. BP6과 마찬가지로 500°C부터 Chromium Iron Oxide가 생성되기 시작하면서 1100°C부터는 spinel과 함께 공존하지만 1200°C 이상이 되면서 spinel (FeCr_2O_4) 상만이 동정되었다.

3.1.3. FT-IR 분석

합성된 안료에 존재하는 결정상과 원자 또는 분자간

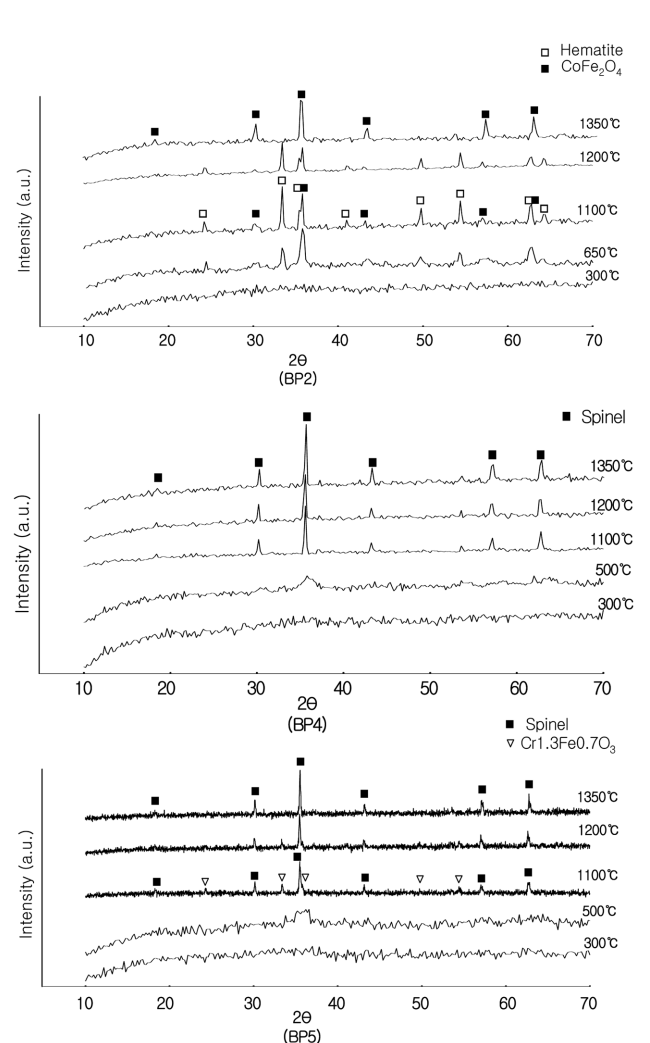


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of samples (BP2, 4, 5).

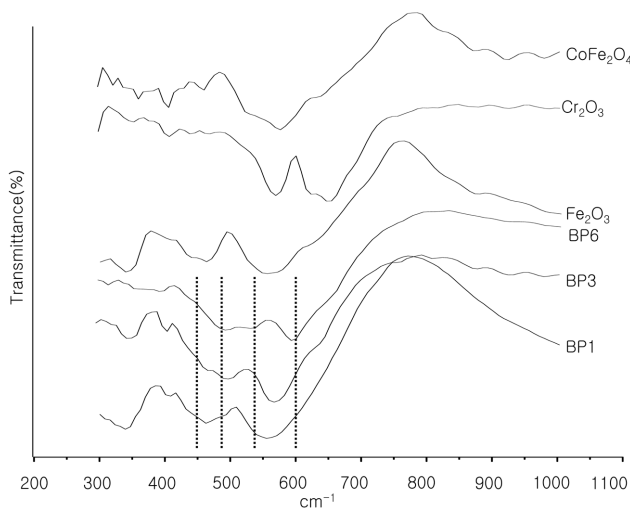


Fig. 5. FT-IR transmittance spectra for synthesized pigments fired at 1350°C (BP1, 3, 6).

결합 관계를 알아보기 위하여 FT-IR 분석을 하였다. Table 1의 조성에서 합성되어질 수 있는 spinel은 CoFe_2O_4 , FeCr_2O_4 , CoCr_2O_4 3가지이지만 이들의 격자 정수가 서로 비슷하여, XRD 분석만으로는 구분 할 수가 없다. 즉, 1350°C에서 합성한 spinel이 단일상의 spinel인지, 혹은 2종류의 spinel 상이 공존 하는 것인지를 알아보기 위하여 FT-IR 분석을 하였다. 측정 range는 300~1000 cm^{-1} 로

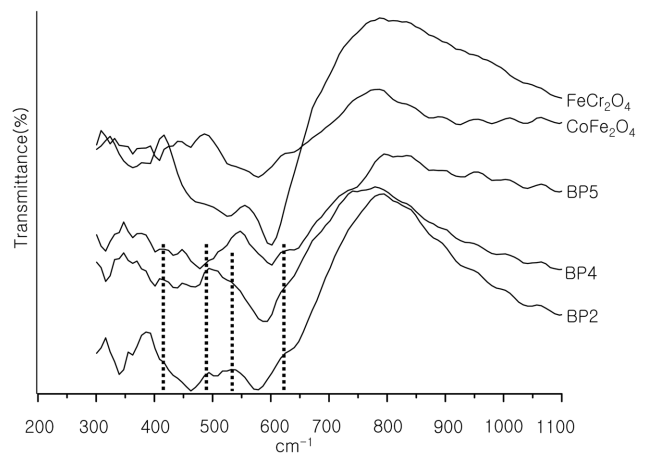


Fig. 6. FT-IR transmittance spectra for synthesized pigments at 1350°C (BP2, 4, 5).

하였으며 그 결과를 Fig. 5, Fig. 6에 transmittance spectra를 나타내었다.

XRD 측정결과에서 주결정상으로 BP1-hematite, BP3-Iron Chromium Oxide, BP6-Chromium Iron Oxide로 부결정상으로는 spinel로 동정되는 안료의 IR-spectra를 Fig. 5에 나타내었다.

BP1은 Fe_2O_3 의 함량이 제일 많은 70 m%인 경우의 조성이다. Fe_2O_3 와 BP1은 555.50 cm^{-1} , 462.92 cm^{-1} 에서 Fe_2O_3 에 의한 특성의 흡수밴드를 보이고 있으며 이는

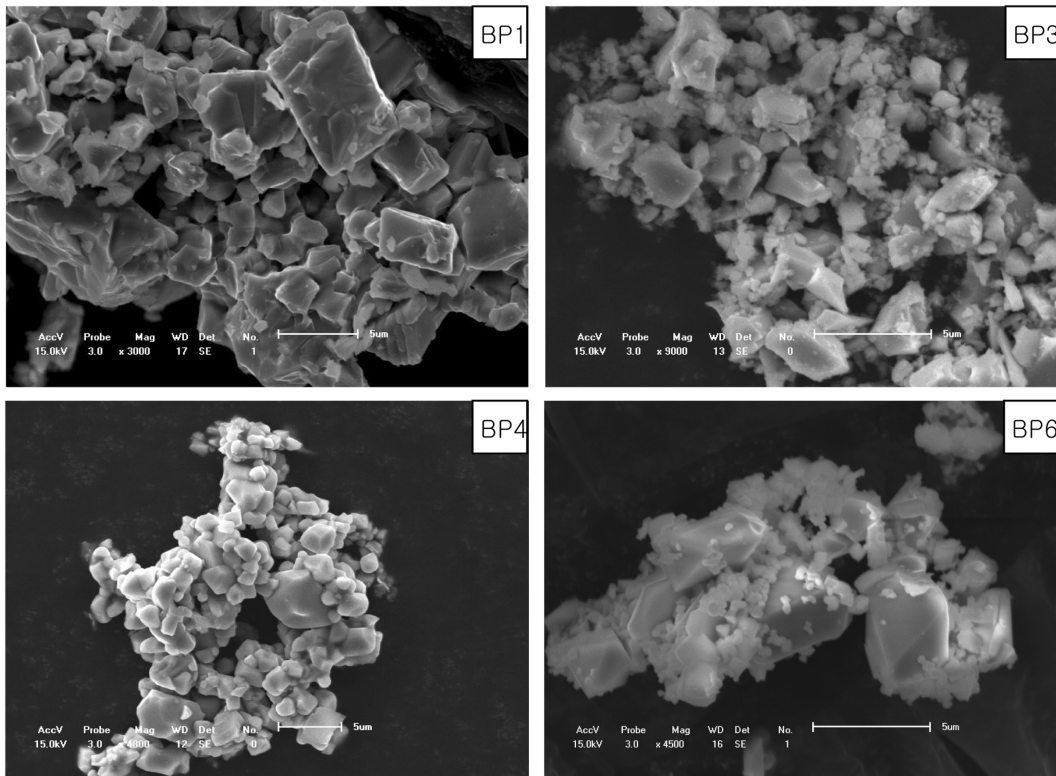


Fig. 7. SEM image of the synthesized pigments.

XRD 분석결과와 일치하였다.

BP3, BP6은 Cr₂O₃의 함량이 증가되는 조성으로 Cr₂O₃의 함량이 증가할수록 Cr₂O₃의 특성 band 인 570.93 cm⁻¹, 648.08 cm⁻¹ 쪽으로 shift 되었다.

또한 BP1, BP3, BP6의 XRD 측정결과 2차상으로 동정되는 spinel의 흡수밴드가 462.92 cm⁻¹, 578.64 cm⁻¹에서 확인되었으며 이는 XRD 분석결과와 잘 일치 하였다.

BP2, BP4, BP5의 XRD 측정결과 주결정상이 spinel로 동정된 안료의 IR-spectra를 Fig. 6에 나타내었다. 그 결과 BP2와 BP4의 경우 462.92 cm⁻¹와 578.64 cm⁻¹에서 CoFe₂O₄의 특성흡수 밴드가 나타났으며, 이것은 XRD 분석결과와도 잘 일치 하였다. BP2와 BP4 보다 Cr₂O₃의 함량이 많은 BP5의 경우 CoFe₂O₄ spinel과 FeCr₂O₄ Spinel의 공존으로 인하여 흡수밴드가 601.79 cm⁻¹, 478.35 cm⁻¹ 쪽으로 shift 되었다. BP5는 CoOFe₂O₃ spinel과 FeOCr₂O₃ spinel이 함께 공존하는 mixed spinel로 보여진다.

Spinel의 흡수 밴드가 601.79 cm⁻¹, 478.35 cm⁻¹에 나타났다[6, 8]. 이는 CoFe₂O₄ spinel의 특성 peak과 FeCr₂O₄ spinel의 특성 peak 사이에서 나타난 것으로 합성된 BP5 안료 내에는 CoFe₂O₄ spinel과 FeCr₂O₄ spinel이 공존함을 알 수 있다.

이상의 결과 XRD로 분석된 spinel은 BP5만 제외하고는 2~3가지 2θ 또는 3θ 금속이 고용된 단일상의 spinel이고 BP5는 2가지 spinel이 혼재되어 있음을 알 수 있다.

3.1.3. SEM, TEM 관찰

합성된 안료의 입형과 입자의 크기를 알아보기 위하여 주사전자 현미경과 관찰을하였다. 주사전자 현미경의 관찰결과는 Fig. 7에 나타내었으며 전자현미경의 image는 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 7에서 BP1의 경우 2 μm 크기의 hematite 결정의 팔면체와 2 μm 크기의 CoOFe₂O₃

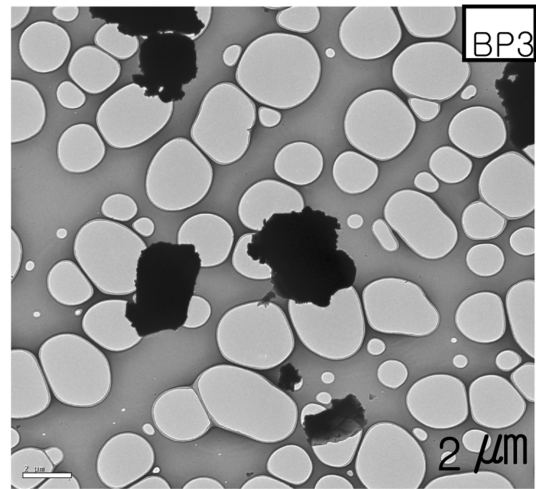


Fig. 8. TEM image of the synthesized pigment (×1000).

spinel 입방체의 형태가 보이며 이는 XRD 분석결과와 일치하였다.

Spinel이 주결정상인 BP4의 경우에는 spinel의 전형적인 결정형인 입방체와 구형의 형태로 나타났으며 평균입경은 830 nm 정도이다.

Iron Chromium Oxide와 spinel이 공존하는 BP3, BP6에서는 Iron Chromium Oxide와 Chromium Iron Oxide에 의한 팔면체와 spinel에 의한 구형이 주로 나타나 평균 입경은 600 nm 이다.

Fig. 8은 1350°C로 소성한 BP3의 전자현미경의 image 사진이다.

전자현미경 관찰 결과에서도 SEM 관찰 결과와 마찬가지로 Iron Chromium Oxide에 의한 팔면체와 spinel에 의한 입방체만이 관찰되었으며 평균입경은 2 μm이다.

3.1.5. UV Spectrometer

합성된 안료를 석회유, 석회바륨유에 6 wt% 첨가하여

Table 2
Results of the glazed tiles test in lime-glaze

Sample	H	V/C	L*	a*	b*	color	firing
BP1	9.2Y	2.1/0.6	21.9	-0.81	2.92	dark grayish olive	OF
	N1.6		16.98	-0.32	0.19	black	RF
BP2	2.0P	1.8/0.1	18.96	0.34	-0.49	black	OF
	6.8G	2.4/0.2	24.64	-0.64	0.17	black	RF
BP3	1.1PB	1.4/0.5	14.75	-0.22	-1.57	black	OF
	3.4PB	2.3/0.4	23.44	-0.01	-2.03	black	RF
BP4	4.4PB	1.5/0.5	15.12	0.20	-2.2	black	OF
	1.7PB	1.5/0.5	15.06	-0.22	-2.32	bluish black	RF
BP5	0.4PB	1.7/0.3	17.71	-0.28	-1.28	black	OF
	4.6BG	1.9/1.4	19.83	-5.08	-1.23	bluish green	RF
BP6	7.2PB	2.0/0.2	20.89	0.35	-1.18	black	OF
	9.1GY	2.3/1.2	23.69	-3.88	3.14	dark grayish green	RF

Table 3
Results of the glazed tiles test in lime-barium-glaze

Sample	H	V/C	L*	a*	b*	color	firing
BP1	5.1GY	2.2/0.3	21.11	-2.09	4.87	dark grayish olive	OF
	N1.9		19.75	0.01	-0.45	black	RF
BP2	1.9GY	1.9/0.2	19.31	0.60	-1.16	black	OF
	6.3GY	1.8/0.5	18.18	-1.25	1.47	black	RF
BP3	1.5PB	2.1/0.7	21.78	-0.48	-3.20	dark grayish blue	OF
	5.7PB	1.8/1.0	18.71	0.93	-4.87	blackish blue	RF
BP4	4.8PB	1.9/0.5	19.63	0.23	-2.21	black	OF
	3.5PB	1.9/0.5	19.01	0.04	-1.10	blackish black	RF
BP5	9.5B	1.8/0.4	18.19	-0.44	-1.52	black	OF
	4.4BG	1.8/1.3	18.85	-4.86	-1.10	blackish green	RF
BP6	7.1PB	1.9/0.2	19.51	0.24	-0.82	black	OF
	8.4GY	2.2/1.2	22.83	-3.81	3.38	dark grayish green	RF

1260°C에서 1시간 동안 산화소성, 가스가마에서 1240°C로 환원소성 하였다. 소성한 시험편의 색상을 알아보기 위해 UV-vis Spectrometer 로 측정하였으며 Munsell-HV/C와 CIE-L*, a*, b* 값으로 정리하였고 Applied color system Inc. CIE coordinates to Munsell notation conversion을 이용하여 색상명을 나타내었다.

석회유에서의 색상결과를 Table 2에, 석회바륨유에서의 색상결과를 Table 3에 나타내었다.

BP1의 경우 Fe₂O₃의 함량이 70 m%인 조성으로 XRD 분석결과 hematite, spinel이 나타났으며, 적갈색의 hematite와 흑색의 spinel로 인해 UV측정결과 dark grayish olive로 측정되었으며 환원소성에서는 black으로 나타났었다[7]. BP4의 경우 CoO 함량이 50 mole%인 조성으로 XRD 분석결과 spinel이 나타났으며 UV측정결과 산화소성에서는 black, 환원소성에서는 bluish black으로 측정되어 CoO의 함량변화가 늘어날수록 푸른색을 띠는 검정으로 변한다는 것을 알 수 있다.

BP5는 Cr₂O₃의 함량이 30 m%인 조성이며 CoOFe₂O₃ spinel과 FeOCr₂O₃ spinel이 함께 공존하는 mixed spinel이며, Cr₂O₃의 함량이 많은 조성으로 안료색상이 bluish green으로 나타났었다.

BP3, BP6은 Fe₂O₃가 Cr₂O₃로 치환한 조성으로 XRD 분석결과 Iron Chromium Oxide, Chromium Iron Oxide가 주결정상으로 나타나며 부결정상으로는 spinel이 존재한다. BP6의 경우 Cr₂O₃ 함량이 50 m%인 조성으로 free로 존재하는 Cr₂O₃의 영향으로 인해 UV측정결과 dark grayish green 으로 나타났었다.

4. 결 론

Fe₂O₃-CoO-Cr₂O₃-MnO₂계 무기안료를 공침법을 사용하여 합성하였다.

합성안료의 유약 적용 발색과 결정상의 관계는 다음과 같다.

1) BP1, BP2의 경우 Fe₂O₃의 함량이 70~50 m%인 조성으로 XRD 분석결과 BP1은 hematite, BP2는 spinel로 나타났다. 이들을 유약에 첨가하여 소성한 후 UV측정결과 기본유 변화에 상관없이 dark grayish olive, black로 측정되었으며 환원소성에서는 black으로 나타났다.

2) BP4의 경우 CoO 함량이 50 m%인 조성으로 XRD 분석결과 spinel이 나타났으며 유약의 색상은 기본유에 상관없이 산화소성에서는 black, 환원소성에서는 bluish black으로 측정되어 CoO의 함량변화가 늘어날수록 푸른색을 띠는 검정으로 변한다는 것을 알 수 있다.

3) BP5는 Cr₂O₃의 함량이 30 m%인 조성으로 XRD 분석결과 CoOFe₂O₃ spinel과 FeOCr₂O₃ spinel이 함께 공존하는 mixed spinel이며, Chromium Iron Oxide과 spinel의 영향으로 인해 유약색상이 bluish green, black으로 나타났다.

4) BP3, BP6은 Fe₂O₃를 Cr₂O₃로 치환한 조성으로 XRD 분석결과 Iron Chromium Oxide, Chromium Iron Oxide가 주결정상으로 나타나며 부결정상으로는 spinel이 존재하였으며, 유약의 색상은 석회유에서는 black, 석회 바륨유에서는 dark grayish blue, blackish blue로 나타났다. BP6의 경우 Cr₂O₃ 함량이 50 mole%인 조성으로 free로 존재하는 Cr₂O₃의 영향으로 인해 UV측정결과 dark grayish green 으로 나타났다.

감사의 글

이 논문은 2006년도 정부(과학기술부)의 재원으로 한국 과학재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. R0A-2006-000-10442-0).

참 고 문 헌

- [1] S.N. Choi, Y.S. Lee and B.H. Lee, "Bone body production and red color body development using the bone body", J. Kor. Ceram. Soc. 43[10] (2006) 601.
- [2] Y. Shiraki, "Glaze and Pigment", Deakwang (1980) p.160.
- [3] J.O. Myung, "Synthesis of spinel (MgAl₂O₄) nano powder by coprecipitation (in korean)", A Master Thesis, Myongji University, Seoul (2004) 1-2.
- [4] B.H. Lee, "A study of SrTiO₃ syntheses by various chemical reactions (in korean)", in Ph D.Thesis, Hanyang University, Seoul (1983) 21.
- [5] T. Tlaczala and A. Bartecki, "Electronic spectroscopy and trichromaticity colorimetry of some inorganic pigments and their mixtures", Dyes and Pigments 28(4) (1995) 47.
- [6] N.T. McDevitt and W.L. Baun, "Infrared absorption study of metal oxides in the low frequency region (700'-240 cm⁻¹)", J. Spectrochimica Acta. 20 (1964) 799.
- [7] Aladar Burgyan and Richard A. Eppler, "Classification of mixed-inorganic pigments", Am. Ceram. Bull. 62(9) (1983) 1001.
- [8] R.A. Nyquist and R.O. Kagel, "Infrared spectra of inorganic compounds", Academic Press, INC. New York (1971) pp.216-219, pp.488-489.
- [9] Toshio Takada and Masao Kryma, "Preparation of Ferrites by Wet Method", Proceedings of International Conference, July (1970), Japan 69-71.
- [10] A. Escardino, S. Mestre, A. Barba, M. Monzo, A. Blasco and V. Beltran, "Colorimetric study of black (Fe,Cr)₂O₃ pigment synthesis reaction: relation between chromatic coordinates and synthesis conditions", British Ceramic Transactions 102[6] (2003) 247.
- [11] G Vaidyanathan, S. Sendhilnathan and R. Arulmurugan, "Structural and magnetic properties of Co_{1-x}Zn_xFe₂O₄ nanoparticles by co-precipitation method", J. Magn. Magn Mater. 10[1016] (2007) 1.