Journal of the Korean Crystal Growth and Crystal Technology
Vol. 26, No. 5 (2016) 201-208
http://dx.doi.org/10.6111/JKCGCT.2016.26.5.201

p-ISSN 1225-1429
e-ISSN 2234-5078

Thermal and chemical stability evaluation of white ceramic pigment for digital inkjet printing

Jong-Woo Kwon*,**, Ji-Hyeon Lee*, Jong-Heun Lee**, Kwang-Taek Hwang*, Jin-Ho Kim* and Kyu-Sung Han*,†

*Icheon Branch, Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology (KICET), Icheon 17303, Korea
**School of Material Science and Engineering, Korea University, Seoul 02841, Korea

(Received September 30, 2016)
(Revised October 12, 2016)
(Accepted October 20, 2016)

Abstract Ceramic pigments, which show good thermal and chemical stabilities, have been applied for various industry with development of digital printing technology. Ceramic inkjet printing has advantages of high efficiency of ink usage and eco-friendly process. Thus, the interest of the ceramic pigments with various function and color including CMYK (cyan, magenta, yellow, black) digital primary color is increasing. Here, we investigated the thermal and chemical stabilities of white ceramic pigment for digital inkjet printing process. The microstructure and crystal structure of MgO, Al_2O_3, $MgAl_2O_4$, CeO_2 were analyzed, and the stability with glaze were evaluated. In order to evaluate the applicability for digital inkjet printing, the chemical stability of white ceramic pigments at high temperature was investigated by characterization of the mixed color properties with CMYK ceramic pigments after firing process.

Key words Ceramic pigment, CMYK, Ink-jet printing, Raw material, Solid state reaction

디지털 잉크젯 프린팅용 흰색 세라믹 안료의 고온 및 화학적 안정성 평가

권종우*,**, 이지현*, 이종흔**, 황광택*, 김진호*, 한규성*,†

*한국세라믹기술원, 이천분원, 17303
**고려대학교 신소재공학부, 서울, 02841

(2016년 9월 30일 접수)
(2016년 10월 12일 심사완료)
(2016년 10월 20일 게재확정)

요 약 고온 및 화학적 안정성이 높은 세라믹 안료는 타 소재 대비 우수한 내구성을 가지며, 최근 잉크젯 프린팅 기술의 발전과 함께 산업적인 응용영역이 점점 확대되고 있다. 세라믹 잉크젯 프린팅 공정은 다양한 이미지를 인쇄 가능하고 높은 효율성을 가지는 친환경 공정이라는 장점으로 인해 다양한 분야에 적용이 시도되고 있어, 디지털 4원색인 CMYK (cyan, magenta, yellow, black) 세라믹 안료를 비롯하여 다양한 색상 및 기능성을 가지는 세라믹 안료에 대한 관심이 커지고 있다. 본 연구에서는 세라믹 잉크젯 프린팅에 적합한 white 세라믹 안료를 선정하기 위해 고온에서의 화학적 안정성 및 혼합 발색 거동에 대해 연구하였다. MgO, Al_2O_3, $MgAl_2O_4$, CeO_2 조성의 세라믹 안료가 가지는 미세구조 및 결정구조를 분석하고 유약과의 반응성을 평가하였다. 또한 세라믹 잉크젯 프린팅에서 요구되는 고온 안정성을 평가하기 위해 CMYK 발색 세라믹 안료와 혼합한 뒤 열처리 공정을 거쳐 색상 혼합에 따른 화학적 안정성을 CIE L*a*b* 측정을 통해 분석하여 디지털 프린팅 공정으로의 적용가능성을 평가하였다.

1. 서 론

세라믹 잉크젯 프린팅 공정은 디지털 신호에 의하여 나노 세라믹 안료가 포함된 잉크를 원하는 시점과 공간 위에 토출하는 공정으로 디지털 이미지를 이용하기 때문에 기존의 실크 프린팅 공정에 비교하여 출력되는 이미지의 전환 및 수정이 용이하며, 인쇄 품질도 높은 장점이 있다[1, 2]. 이러한 잉크젯 프린팅용 세라믹 잉크는 full color의 이미지 구현을 위하여 일반적으로 디지털 4원색인 cyan, magenta, yellow, black(CMYK) 색상이 필수적으로 요구되고 있다[3]. 세라믹 안료는 타 소재대

†Corresponding author
E-mail: kh389@kicet.re.kr

www.kci.go.kr

비 고온 안정성 및 화학적 안정성이 매우 높기 때문에 페인트, 에나멜, 건축 타일, 생활 식기 등 다양한 응용 분야에 활용되고 있다[4].

세라믹 안료는 일반적으로 프린팅 후 유약의 사용과 함께 고온 소성 공정을 거치기 때문에 안료로 사용되는 소재의 고온 안정성, 그리고 유약과 안료 사이의 화학적 안정성이 매우 중요한 요소라 할 수 있다[5, 6]. 디지털 4원색인 CMYK 색상을 발색하기 위한 세라믹 안료의 조성으로는 cyan이 $CoAl_2O_4$[7, 8], magenta가 $YAl_{1-y}Cr_yO_3$[9]와 $CaO\text{-}SnO_2\text{-}Cr_2O_3\text{-}SiO_2$[10]이 기존에 보고된 바 있으며, yellow와 black의 경우 각각 $BaSn_{1-x}Tb_xO_3$[11, 12]와 $CoFe_{2-x}Cr_xO_4$[13] 조성을 사용하여 고온 발색 세라믹 안료로 합성한 연구사례가 있다. 이와 같은 CMYK 발색 세라믹 안료의 조성은 모두 1000°C 이상에서도 각 세라믹 안료의 본래 색상을 안정적으로 유지하였고, 유약과의 혼합과 열처리 후에도 안정적인 발색을 보여주었다고 보고되었다.

현재까지 세라믹 잉크젯 프린팅 기술은 건축 타일과 같은 주로 흰색 바탕을 가지는 기판 위에 이미지를 인쇄하는데 활용되어 왔으나, 세라믹 잉크젯 프린팅의 응용 영역이 점점 넓어짐에 따라 흰색이 아닌 다양한 색상의 기물 표면에 인쇄해야할 필요성이 점점 높아지고 있다. 또한 기존 잉크젯 프린팅에 사용되는 CMYK 색상의 세라믹 안료 조합으로는 색상 표현에 한계가 있어 디지털 4원색의 세라믹 안료 이외에도 다양한 색상 및 기능성을 가지는 세라믹 안료에 대한 관심이 커지고 있다. 지금까지 기존의 발색 세라믹 안료에 대한 연구는 주로 1000°C 이상의 고온에서 안정적인 발색 가능성에 대해 초점이 맞추어져 있으나, 최근의 세라믹 잉크젯 프린팅 공정에서는 이와 같은 요소 이외에도 다양한 색상이 혼합되어 최종 색상을 구현하는 프린팅 공정에서의 혼합 발색 거동도 매우 중요하다고 할 수 있다.

본 연구에서는 세라믹 잉크젯 프린팅 공정에 활용될 수 있는 고온 안정성 및 화학적 안정성을 가지는 white 색상의 세라믹 안료의 특성에 대해 연구하였다. 고온에서 white 색상을 발색할 수 있는 MgO, Al_2O_3, $MgAl_2O_4$, CeO_2 조성의 세라믹 안료의 미세구조 및 유약 반응성에 대해 분석하였으며, 디지털 4원색인 CMYK 발색 세라믹 안료와 혼합 후 소성 공정을 통해 고온에서의 혼합 발색 거동에 대해 연구함으로써 잉크젯 프린팅 공정으로의 활용 가능성에 대해 연구하였다.

2. 실험 방법

세라믹 잉크젯 프린팅 공정에 적용하기 위한 고온 발색 white 세라믹 안료로 magnesium oxide(MgO), aluminum oxide(Al_2O_3), cerium oxide(CeO_2), magnesium aluminum Oxide($MgAl_2O_4$) 조성을 선정하였다. $MgAl_2O_4$ 분말은 고상합성법으로 제조되었으며, MgO와 Al_2O_3를 화학양론 비로 맞추어 3시간 동안 습식 밀링한 뒤 건조 과정을 거쳐 공기 분위기에서 5°C/min의 승온 속도로 1400°C에서 1시간 유지시킨 후 자연 냉각하였다. White 세라믹 안료의 유약 적용 후 색상 변화 및 반응성을 분석하기 위해 투명유에 white 세라믹 안료를 6.0 wt% 첨가하여 3시간 동안 습식 밀링 과정 후 백자 시편에 시유하여 시편을 제작하였다. 소성 공정은 공기 분위기에서 1250°C까지 5°C/min의 속도로 승온시킨 후 1시간 동안 유지한 뒤 세라믹 안료와 유약과의 반응성을 평가하였다. 잉크젯 프린팅 공정 적용을 위한 혼합 발색 거동 평가를 위해 CMYK 세라믹 안료와 white 세라믹 안료인 MgO, Al_2O_4, $MgAl_2O_4$, CeO_2를 각각 1 : 1의 부피 비로 습식 혼합 후 건조하였으며, 이 후 건조된 안료를 직경 14 mm의 디스크 형태로 성형한 뒤, 1250°C에서 소성 공정을 진행하였다. 세라믹 안료에 대한 특성 평가는 X-ray diffractometer(XRD, Rigaku, D/MAX2500VL/PC)를 이용하여 결정구조를 분석하였으며, field emission scanning electron microscope(FE-SEM, Jeol, JSM-6390)를 이용하여 형상 및 입도를 분석하였다. 세라믹 안료의 발색도 분석은 Spectrophotometer(CM-700D, Konica)를 사용하여 국제조명위원회(CIE: Commission Internationale de I'Eclairage) 표색계의 값(L*, a*, b*)으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

디지털 프린팅용 white 세라믹 안료의 조성으로 MgO, Al_2O_3, $MgAl_2O_4$, CeO_2를 선정하여 잉크젯 프린팅 공정 소재로의 적용 가능성에 대해 분석하였다. 고온 발색 거동 평가에 앞서 white 세라믹 안료의 물성 분석을 진행하였으며, 조성별 세라믹 안료의 입도 및 미세구조를 FE-SEM으로 분석한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1(a)의 MgO 세라믹 안료는 1차 입자가 약 50~100 nm 크기를 가지나 다소 응집된 현상으로 인해 약 400 nm 크기의 2차 입자들로 이루어져 있는 것으로 관찰되었고, Fig. 1(b)의 Al_2O_3 세라믹 안료의 경우 약 200 nm 크기를 가진 다각형 형상의 입자들이 관찰되었으나 MgO와 마찬가지로 응집 현상이 존재한다. Fig. 1(c)의 $MgAl_2O_4$ 세라믹 안료는 약 200 nm 크기의 육각형 형상을 가진 입자들로 구성되어 있는 것을 확인되었으며, 입자들 사이의 응집 현상은 크게 관찰되지 않았다. Fig. 1(d)의 CeO_2 세라믹 안료는 약 100~200 nm 크기의 구형 입자 형상으로 MgO, Al_2O_3, $MgAl_2O_4$ 세라믹 안료에 비해서 가장 균일한 미세구조를 보이며 응집 현상도 거의 관찰

www.kci.go.kr

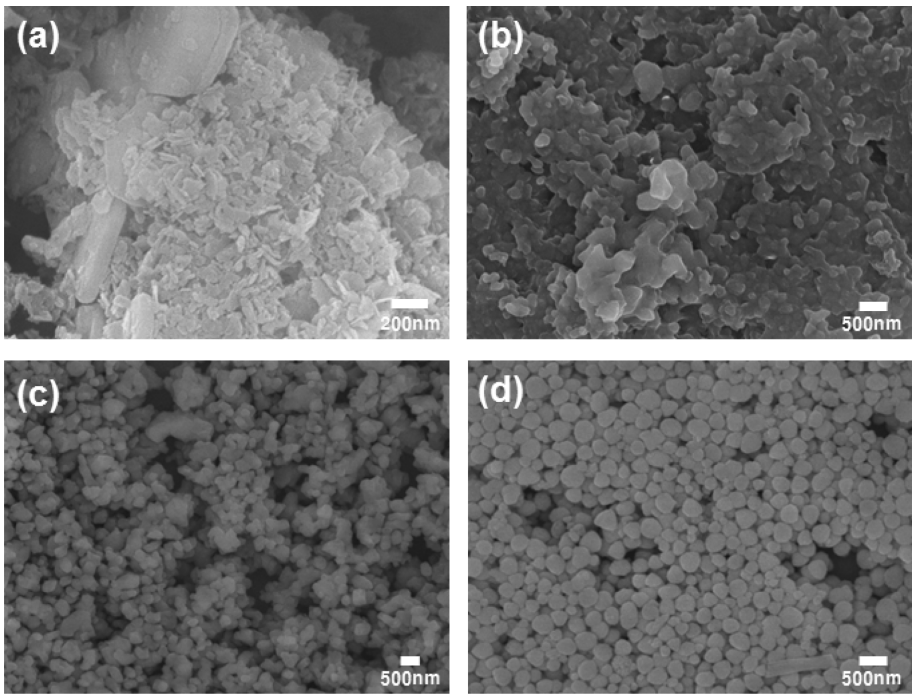

Fig. 1. SEM images of (a) MgO (b) Al_2O_3, (c) $MgAl_2O_4$, (d) CeO_2 ceramic pigments.

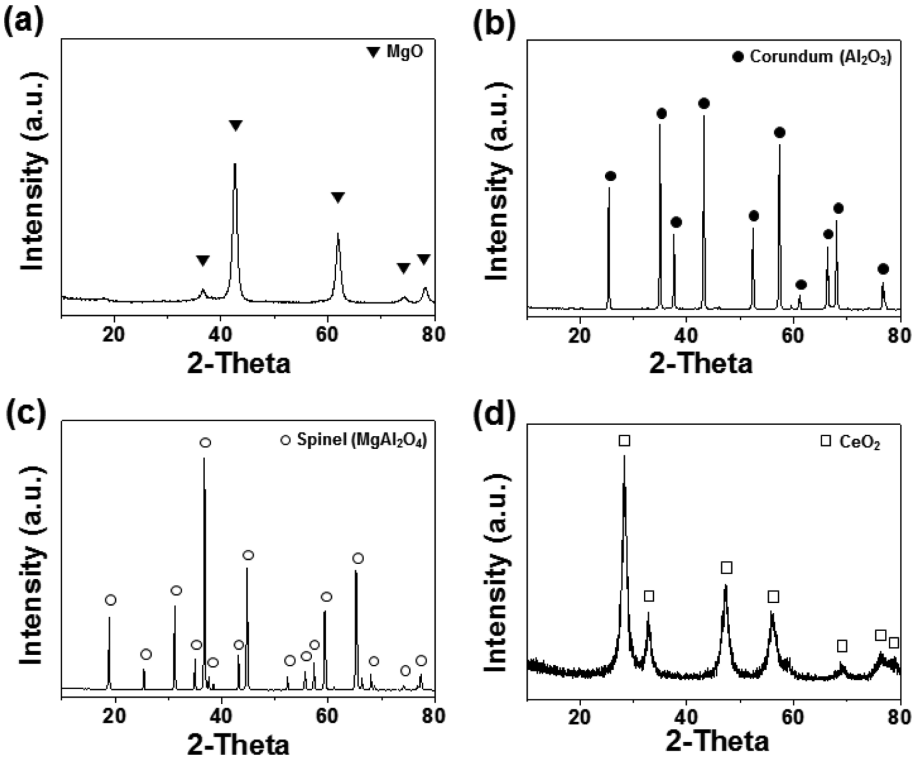

Fig. 2. XRD patterns of (a) MgO (b) Al_2O_3, (c) $MgAl_2O_4$, (d) CeO_2 ceramic pigments.

되지 않는 것을 확인하였다.

Fig. 2에 white 세라믹 안료의 결정구조를 XRD로 확인한 결과를 나타내었다. MgO와 Al_2O_3 세라믹 안료는 각각 MgO와 Corundum 상에 해당하는 XRD peak가 측정되었으며, MgO와 Al_2O_3를 이용하여 고상합성법으로 합성된 $MgAl_2O_4$ 세라믹 안료는 고온 하소공정으로 인해 매우 sharp한 XRD peak를 보이는 spinel 단일 상을 나타내었다. CeO_2 세라믹 안료의 경우 다른 조성에

www.kci.go.kr

Fig. 3. Optical images of (a) MgO (b) Al_2O_3, (c) $MgAl_2O_4$, (d) CeO_2 ceramic pigments.

Table 1
CIE L*a*b* colourimetric parameters of MgO, Al_2O_3, $MgAl_2O_4$, CeO_2 ceramic pigments

	L	a*	b*
MgO	66.22	0.62	1.54
Al_2O_3	67.23	0.25	1.09
$MgAl_2O_4$	69.47	0.14	0.62
CeO_2	70.42	–4.4	17.44

비해 상대적으로 XRD peak가 다소 broad한 결과를 보이는데 이는 합성공정 및 분말 입도의 차이로 인해 다른 세라믹 안료에 비해 상대적으로 낮은 결정화도를 가지고 있기 때문인 것으로 판단된다.

디지털 프린팅용 white 세라믹 안료의 고온 안정성 및 화학적 안정성을 분석하기 위해 MgO, Al_2O_3, $MgAl_2O_4$, CeO_2 white 세라믹 안료를 투명유에 각각 혼합한 뒤 백자시편에 시유하여 1250°C에서 열처리를 진행하여 발색도를 관찰하였다. 열처리 공정 및 유약 혼합 전 MgO, Al_2O_3, $MgAl_2O_4$, CeO_2 세라믹 안료를 Fig. 3에 나타내었으며, 각 조성의 발색도를 정량적으로 확인하기 위해 CIE L*a*b* 측정 결과를 Table 1에 나타내었다. CIE L*a*b* 색 공간에서 L* 값은 밝기를 의미하며, 0은 흑색, 100에 가까울수록 백색을 나타낸다. a*은 적색과 녹색 중 어느 쪽으로 치우쳤는지를 나타내며, a*이 음(–)이면 녹색, 양(+)이면 적색을 보이게 된다. b*의 경우 음(–)이면 청색에 치우지고, 양(+)이면 황색으로 치우침을 의미한다[14]. 육안으로 확인한 세라믹 안료의 색상은 MgO, Al_2O_3, $MgAl_2O_4$의 경우 대체로 흰색을 나타냈으며, CeO_2 조성만이 다소 연한 노랑색을 나타내었다. CIE L*a*b* 분석 결과 MgO 세라믹 안료는 L* 값이 66.22, a* 값이 0.62, b* 값은 1.54로 나타났고, Al_2O_3와 $MgAl_2O_4$ 세라믹 안료의 L*, a*, b* 값은 각각 67.23, 0.25, 1.09와 69.47, 0.14, 0.62로 측정되어 모두 백색 영역 대에 해당되는 결과를 나타냈다. CeO_2 세라믹 안료는 L* 값이 70.42, a* 값이 –4.4, b* 값은 17.44로 다른 조성과 비교할 때 황색 영역으로 약간 치우친 L*a*b* 측정값을 보이고 있다.

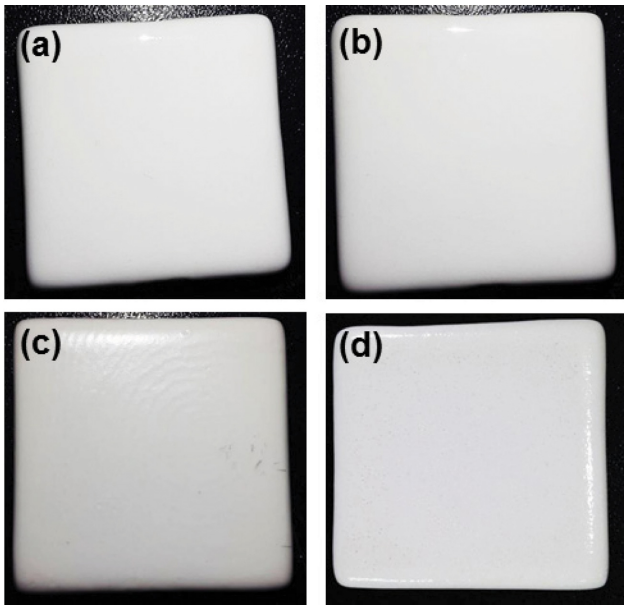

Fig. 4. Optical images of glazed (a) MgO (b) Al_2O_3, (c) $MgAl_2O_4$, (d) CeO_2 ceramic pigments.

Table 2
CIE L*a*b* colourimetric parameters of glazed MgO, Al_2O_3, $MgAl_2O_4$, CeO_2 ceramic pigments

	L	a*	b*
MgO (glazed)	94.18	0.21	4.57
Al_2O_3 (glazed)	94.34	0.23	4.53
$MgAl_2O_4$ (glazed)	95.04	0.33	3.73
CeO_2 (glazed)	91.78	–0.12	7.67

White 세라믹 안료의 조성별 유약 적용 시 화학적 안정성을 확인하기 위해 투명유와 혼합 후 1250°C에서 열처리 공정을 진행한 결과를 Fig. 4와 Table 2에 나타내었다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 투명유와 혼합되어 열처리된 MgO, Al_2O_3, $MgAl_2O_4$, CeO_2 세라믹 안료는 모두 육안 상으로 흰색을 나타내는 것을 확인하였으며, 투명유와 혼합된 MgO 세라믹 안료의 L* 값은 94.18, a* 값이 0.21, b* 값은 4.57로 나타났고, Al_2O_3 분말의 경우 L* 값은 94.34, a* 값이 0.23, b* 값은 4.53를 나타냈다. $MgAl_2O_4$ 분말의 L* 값은 95.04, a* 값이 0.33, b* 값은 3.73을 나타냈고, CeO_2 분말의 경우 L* 값은 91.78, a* 값은 –0.12, b* 값은 7.67로 측정되었다. 유약과 혼합된 후 모든 조성의 white 세라믹 안료의 L* 값이 20

www.kci.go.kr

이상 증가하였으며, CeO_2를 제외한 조성에서는 b* 값의 증가를 관찰할 수 있었다. CeO_2 세라믹 안료는 초기 황색 영역으로 다소 치우친 L*a*b* 측정값을 보였으나 열처리 공정 후 다른 조성에 비해 b* 값의 감소가 상대적으로 크게 나타나는 것을 알 수 있다.

최종적으로 디지털 프린팅 4원색인 CMYK 색상의 세라믹 안료들과의 화학적 안정성을 알아보기 위해 MgO, Al_2O_3, $MgAl_2O_4$, CeO_2 white 세라믹 안료와 CMYK 세라믹 안료를 혼합한 뒤 1250°C에서 열처리 공정을 진행하였다. Fig. 5~8에서 볼 수 있듯이 전체적으로 CMYK 세라믹 안료의 색상은 white 세라믹 안료와 혼합된 뒤 본래의 발색보다 명도가 증가한 결과를 보인다. 열처리 공정을 진행한 후에는 cyan, yellow, black 세라믹 안료의 경우 white 세라믹 안료와 혼합되어 열처리되더라도 발색도의 변화가 크게 관찰되지 않았지만, magenta 안료의 경우 MgO, Al_2O_3, $MgAl_2O_4$ 조성의 안료와 혼합되어 열처리를 거치면서 본래의 발색이 사라지고 백색에 가까운 발색을 보였다. 다만 magenta 세라믹 안료와 혼합된 CeO_2 안료만이 열처리 공정 후 초기 magenta 발색을 유지하였다. 또한 세라믹 잉크젯 프린팅 공정에서 필수적인 고온 열처리 공정 후에도 MgO, Al_2O_3, $MgAl_2O_4$, CeO_2 white 세라믹 안료 모두 시편의 표면에서 크랙과 같은 갈라짐 현상은 관찰되지 않아 열처리 공정에 따른 세라믹 안료의 입도 증가와 같은 미세구조의 변화는 크지 않은 것으로 확인되었다.

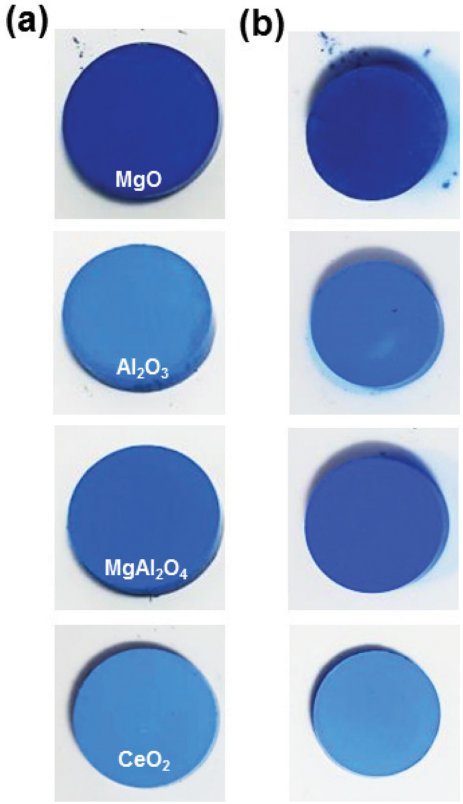

Fig. 5. Optical images of cyan ceramic pigment mixed with MgO, Al_2O_3, $MgAl_2O_4$, CeO_2 ceramic pigments (a) before and (b) after firing process.

Fig. 5~8의 결과를 정량적으로 분석하기 위해 CMYK 세라믹 안료와 white 세라믹 안료의 혼합 및 열처리 공정 전후에 측정된 CIE L*a*b* 값을 Table 3에 나타내었다. Fig. 5에 나타낸 cyan 세라믹 안료의 열처리 전후 색상 변화는 MgO를 혼합한 경우 L*a*b* 값이 각각 24.38, –8.22, –20.39에서 55.82, –3.11, –22.19로 변하였고, Al_2O_3는 31.80, –9.22, –18.95에서 65.16, –3.87, –37.35를 나타내었다. 또한 $MgAl_2O_4$는 29.50, –8.42, –18.95에서 60.29, 3.18, –45.26으로 변하였고, CeO_2의 경우 67.93, –12.33, –23.56에서 64.72, –8.43, –34.39로 변하였다. CeO_2 세라믹 안료을 제외한 모든 조성에서 열처리 공정 후 L* 값의 증가가 두드러지게 나타났

Table 3
CIE L*a*b* colourimetric parameters of MgO, Al_2O_3, $MgAl_2O_4$, CeO_2 ceramic pigments mixed with CMYK ceramic pigments before and after firing process

		MgO		Al_2O_3		$MgAl_2O_4$		CeO_2	
		Before firing	After firing	Before firing	After firing	Before firing	After firing	Before firing	After firing
Cyan	L	24.38	55.82	31.80	65.16	29.50	60.29	67.93	64.72
	a*	–8.22	–3.11	–9.22	–3.87	–8.42	3.18	–12.33	–8.43
	b*	–20.39	–22.19	–18.95	–37.35	–18.95	–45.26	–23.56	–34.39
Magenta	L	47.80	94.40	45.90	94.83	46.10	91.93	72.83	57.01
	a*	17.75	–0.20	12.71	1.21	13.68	3.34	17.71	17.65
	b*	1.52	4.02	1.15	0.15	1.88	–0.02	0.32	0.38
Yellow	L	56.70	91.50	57.29	97.25	55.03	94.81	94.46	84.72
	a*	0.25	–4.26	–0.15	–3.70	0.63	–5.11	–2.99	6.97
	b*	34.27	33.59	26.30	17.54	31.33	28.87	28.64	20.60
Black	L	39.71	41.28	7.79	45.97	17.12	50.30	39.71	41.28
	a*	0.60	–0.23	1.30	–0.09	1.21	–3.48	0.60	–0.23
	b*	1.17	–2.55	4.09	11.74	3.41	2.75	1.17	–2.55

www.kci.go.kr

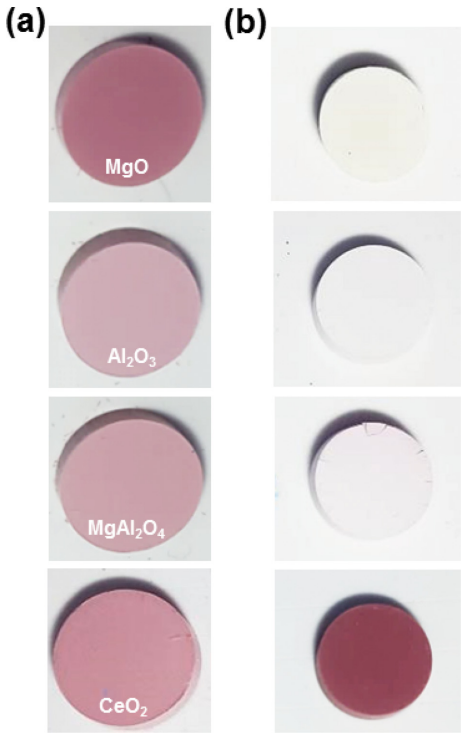

Fig. 6. Optical images of magenta ceramic pigment mixed with MgO, Al_2O_3, $MgAl_2O_4$, CeO_2 ceramic pigments (a) before and (b) after firing process.

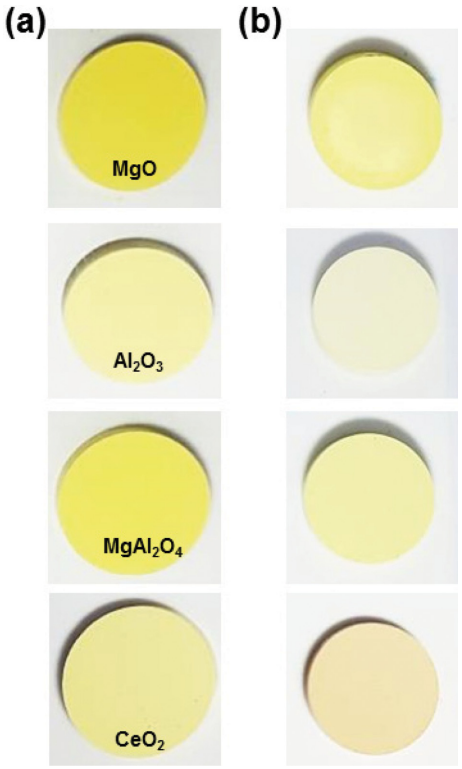

Fig. 7. Optical images of yellow ceramic pigment mixed with MgO, Al_2O_3, $MgAl_2O_4$, CeO_2 ceramic pigments (a) before and (b) after firing process.

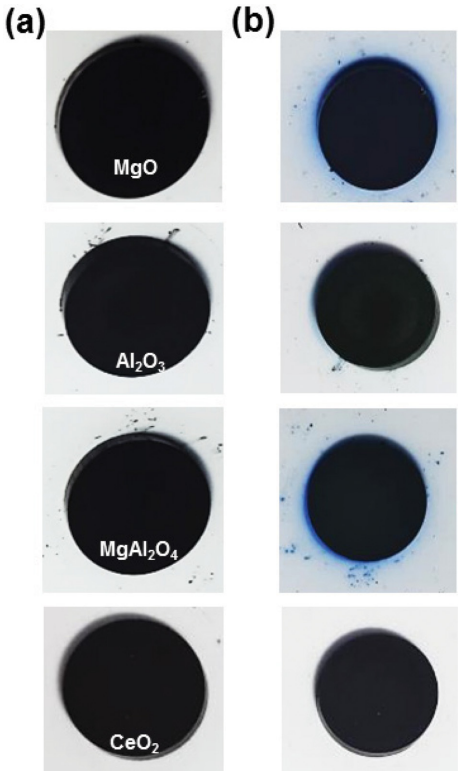

Fig. 8. Optical images of black ceramic pigment mixed with MgO, Al_2O_3, $MgAl_2O_4$, CeO_2 ceramic pigments (a) before and (b) after firing process.

으며, CeO_2의 경우 L* 값이 소폭 감소하였다. a* 값의 경우 모든 조성에서 양의 방향으로 이동하였고, b* 값은 모두 음의 방향으로 변하였다.

Fig. 6에 나타낸 magenta 세라믹 안료의 열처리 전후 색상 변화는 MgO를 혼합한 경우 L*a*b* 값이 각각 47.80, 17.75, 1.52에서 94.40, −0.20, 4.02로 변하였고, Al_2O_3는 45.90, 12.71, 1.15에서 94.83, 1.21, 0.15를 나타내었다. 또한 $MgAl_2O_4$는 46.10, 13.68, 1.88에서 91.93, 3.34, −0.02으로 변하였고, CeO_2의 경우 72.83, 17.71, 0.32에서 57.01, 17.65, 0.38로 변하였다. Magenta 색상의 경우 MgO, Al_2O_3, $MgAl_2O_4$와 혼합한 샘플이 열처리 후 L* 값이 두드러지게 증가하여 거의 백색에 가까운 발색도를 나타내었고, CeO_2만이 L* 값이 감소하였다. a* 값의 경우 모두 음의 방향으로 이동하였고, b* 값은 MgO와 CeO_2가 양의 방향, Al_2O_3, $MgAl_2O_4$은 음의 방향으로 이동하였다.

Fig. 7의 yellow 세라믹 안료에 대한 열처리 전후 색상 변화는 MgO를 혼합한 경우 L*a*b* 값이 각각 56.70, 0.25, 34.27에서 91.50, −4.26, 33.59로 변하였고, Al_2O_3는 57.29, −0.15, 26.30에서 97.25, −3.70, 17.54를 나타내었다. 또한 $MgAl_2O_4$는 55.03, 0.63, 31.33에서 94.81, −5.11, 28.87으로 변하였고, CeO_2의 경우 94.46, −2.99, 28.64에서 84.72, 6.97, 20.60으로 변하였다. 열처리 후 L* 값은 CeO_2 조성을 제외한 모든 조성에서 증

www.kci.go.kr

가하였고, a* 값은 MgO, Al_2O_3, $MgAl_2O_4$ 조성에서는 음의 방향으로 이동하고, CeO_2의 경우 양의 방향으로 이동한 것으로 측정되었다. b* 값의 경우 MgO, Al_2O_3, $MgAl_2O_4$ 조성에서는 음의 방향으로 이동하고, CeO_2 조성에서는 양의 방향으로 이동하였다.

Fig. 8에 나타낸 black 세라믹 안료의 열처리 전후 색상 변화는 MgO를 혼합한 경우 L*a*b* 값이 각각 39.71, 0.60, 1.17에서 41.28, –0.23, –2.55로 변하였고, Al_2O_3는 7.79, 1.30, 4.09에서 45.97, –0.09, 11.74를 나타내었다. 또한 $MgAl_2O_4$는 17.12, 1.21, 3.41에서 50.30, –3.48, 2.75으로 변하였고, CeO_2의 경우 39.71, 0.60, 1.17에서 41.28, –0.23, –2.55으로 변하였다. 열처리 공정 후 L* 값은 모두 증가하는 결과를 보였고, a* 값은 모두 음의 방향으로 이동하였다. b* 값의 경우 MgO, $MgAl_2O_4$, CeO_2 조성에서는 음의 방향으로 이동하였고, Al_2O_3 조성에서만 양의 방향으로 이동하는 것으로 나타났다.

위와 같이 측정된 L*, a*, b* 값을 이용하여 색차(Color Difference)를 산출하여 나타내었다. 색차를 나타내는 ΔE^*_{ab} 값은 아래의 식으로부터 계산되었다[14].

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

CMYK 세라믹 안료와 white 세라믹 안료의 고온 및 화학적 안정성을 정량적으로 분석하기 위해 열처리 공정 전후의 색차를 Fig. 9에 나타내었다. Cyan 안료에 MgO를 혼합한 경우 열처리 전후 색차는 31.90, Al_2O_3는 색차는 38.47, $MgAl_2O_4$는 42.13, CeO_2는 11.95로 각각 계산되었고, magenta 안료에 MgO를 혼합한 경우 열처리 전후 색차는 50, Al_2O_3는 50.27, $MgAl_2O_4$는 47.02, CeO_2는 15.82로 나타났다. Yellow 안료의 경우 MgO, Al_2O_3, $MgAl_2O_4$, CeO_2 white 세라믹 안료와 혼합하여 열처리 후 색차는 각각 35.1, 41.06, 40.27, 16.08로 측정되었으며 black 안료의 경우 38.96, 33.52, 39.09, 4.12로 열처리 전후의 색차가 확인되었다. 모든 결과에서 CeO_2 세라믹 안료가 CMYK 세라믹 안료와 혼합된 뒤 고온 열처리 공정이 진행되더라도 전체적인 발색도가 가장 변하지 않고 본래의 발색도가 잘 유지되는 것을 정량적으로 확인하였다.

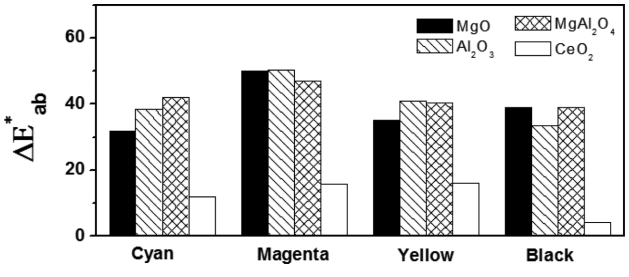

Fig. 9. Color difference evaluation of cyan, magenta, yellow, black ceramic pigment mixed with MgO, Al_2O_3, $MgAl_2O_4$, CeO_2 ceramic pigments before and after firing process.

4. 결 론

본 연구에서는 세라믹 잉크젯 프린팅용 white 세라믹 안료의 고온 및 화학적 안정성에 대해 분석하였다. White 세라믹 안료의 조성으로 MgO, Al_2O_3, $MgAl_2O_4$, CeO_2를 선정하여 미세 구조를 분석하였고, 유약 반응성 및 고온 열처리 전후의 발색 안정성을 분석하였다. CeO_2 세라믹 안료가 약 100~200 nm 크기의 구형 입자 형상으로 균일하고 응집 현상이 없는 미세 구조를 보여 향후 디지털 프린팅 공정에 적용 시 가장 원활한 토출성을 확보할 수 있을 것으로 판단되며, MgO, Al_2O_3, $MgAl_2O_4$, CeO_2의 4가지 조성의 세라믹 안료 모두 유약과의 반응성은 관찰되지 않았다. 잉크젯 프린팅 공정의 적용 가능성을 알아보기 위해 디지털 4원색인 CMYK 세라믹 안료와 혼합 후 열처리 공정을 진행한 결과 cyan, yellow, black 세라믹 안료의 경우 white 세라믹 안료와 혼합되어 열처리 되더라도 발색도의 변화가 크게 관찰되지 않았지만, magenta 색상의 경우에는 CeO_2를 제외한 MgO, Al_2O_3, $MgAl_2O_4$ 세라믹 안료와 혼합되었을 때 고온 열처리 공정에서 발색 안정성이 유지되지 못하였다. 최종적으로 CeO_2 세라믹 안료는 CMYK 발색 세라믹 안료와 혼합되었을 때 다른 조성의 white 세라믹 안료에 비해 가장 낮은 열처리 공정 전후의 색차를 나타내어 우수한 고온 및 화학적 안정성을 갖춘 디지털 프린팅용 세라믹 안료로 가능성이 큰 것을 확인하였다.

감사의 글

본 논문은 산업통상자원부에서 지원하는 글로벌전문기술개발사업(10059003)으로 수행된 연구 결과입니다.

References

[1] D. Gardini, M. Dondi, A.L. Costa, F. Matteucci, M. Blosi and C. Galassi, “Nano-sized ceramic inks for drop-on-demand ink-jet printing in quadrichromy”, J. Nanosci. Nanotechnol. 8 (2008) 1979.

[2] I. Fasaki, K. Siamos, M. Arin, P. Lommens, I. Van-Driessche, S.C. Hopkins, B.A. Glowacki and I. Arabazis, “Ultrasound assisted preparation of stable water-based nanocrystalline TiO_2 suspensions for photocatalytic applications of inkjet-printing films”, J. Appl. Catal. A: Gen. 411-412 (2012) 60.

[3] J.H. Kim, H.G. Noh, U.S. Kim, W.S. Cho, J.H. Choi

www.kci.go.kr

and Y.O. Lee, "Recent advances in the ink-jet printing ceramic tile using colorant ceramic-ink", J. Kor. Ceram. Soc. 50 (2013) 498.
[4] H.M. Smith, "High performance pigments", E.B. Faulkner and R.J. Schwartz (Weinheim: Wiley-VCH, Germany, 2002) p. 13.
[5] R.A. Eppler and D.R. Eppler, "Glazes and glass coatings" (Westervile: American Ceramic Society, 2000) 142.
[6] R.A. Eppler and D.R. Eppler. "On the relative stability of ceramic pigments", J. Ceram Eng and Sci Proc. 18 (1997) 139.
[7] B.R. Son, D.H Yoon, J.H. Kim, K.S. Han, W.S. Cho and K.T. Hwang, "Synthesis of $(Co,Mg)Al_2O_4$ and $(Ni,Mg)Al_2O_4$ blue ceramic nano pigment by polymerized complex method", J. Kor. Ceram. Soc. 50 (2013) 510.
[8] J.K. Kar, R. Stevens and C.R. Bowen, "Processing and characterisation of various mixed oxide and perovskite-based pigments for high temperature ceramic colouring application", J. Alloys. Compd. 461 (2008) 77.
[9] S. Ahmadi, A. Aghaei and B.E. Yekta, "Synthesis of Y(Al,Cr)O red pigments by co-precipitation method and their interactions with glazes", J. Ceram. Int. 35 (2009) 3485.
[10] W.J. Lee, H.J. Hwang, J.H. Kim, W.S. Cho and K.S. Han, "Synthesis and characterization of thermally stable pink-red inorganic pigment for digital color", J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol. 24 (2014) 169.
[11] P. Lunakova, M. Trojan, J. Luxova and J. Trojan "$BaSn_{1-x}Tb_xO_3$: A new yellow pigment based on a perovskite structure", J. Dyes. Pigm. 96 (2013) 264.
[12] T.H. Kim, H.J. Hwang, J.H. Kim, K.T. Hwang and K.S. Han, "Effct of Bi and Zr addition on yellow colour properties of environment friendly ceria-based pigments", J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol. 24 (2015) 153.
[13] J.H. Lee, H.J. Hwang, J.H. Kim, K.T. Hwang and K.S. Han, "Effect of chrome substitution on coloration characteristice of black ceramic pigments", J. Kor. Ceram. Soc. 51 (2014) 505.
[14] H. Yungevis and E. Ozel, "Effect of the milling process on properties of $CoFe_2O_4$ pigment", J. Ceram. Int. 39 (2013) 5503.

www.kci.go.kr