

## Synthesis of $Fe_2O_3$ - $CoO$ - $Cr_2O_3$ - $MnO_2$ Pigments and Coloring in Glazes

Kyung-Hyun Shin<sup>†</sup> and Byung-Ha Lee

Department of Materials Science & Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea  
(Received July 10, 2007; Accepted September 14, 2007)

### $Fe_2O_3$ - $CoO$ - $Cr_2O_3$ - $MnO_2$ 계 안료의 합성 및 유약에서의 발색

신경현<sup>†</sup> · 이병하

명지대학교 공과대학 신소재공학과  
(2007년 7월 10일 접수; 2007년 9월 14일 승인)

#### ABSTRACT

Synthesis and characterization of pigments by using  $Fe_2O_3$ ,  $CoO$ ,  $Cr_2O_3$  and  $MnO_2$  were undertaken. The resulting pigments were characterized by using XRD, SEM, FT-IR and UV-Vis spectrophotometer. The color of glazed tiles containing 6 wt% pigment changed from dark green to black depending on the compositions of used materials. Pigments were calcined with mixed materials at  $1350^\circ C$ , and the dark green and dark brown color were obtained. Pigments were used to determine possible interactions between a pigment and a glaze.

**Key words :** Color, Pigments, Solid state method, Spinel

#### 1. 서 론

Color는 여러 가지 ceramic products에서 중요한 특성이 다. 무기물질로서 color를 내는 가장 일반적인 방법은 ceramic matrix안에 insoluble colored crystalline phase를 분산시키는 것이다.<sup>2,4)</sup> 다시 말해 ceramic pigments로 제 공되는 결정상이 matrix에 그것의 color를 나타내는 것이다. 무기물질로써 ceramic pigments는 혼합 금속 산화물, opaque white oxides( $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ , etc.), 금속산화물( $Fe_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ , etc.)과 cadmium sulfoselenide 등이 있다.<sup>2,4)</sup> Ceramic pigments는 모든 안료의 특성으로서 요구되는 착색력 (tintorial strength)뿐만 아니라 소성 중에 만나게 되는 높은 온도와 corrosive environments 때문에 필요한 특성이 있다.<sup>3,4)</sup> 이것은 ceramic pigments가 매우 미세한 입자임 에도 불구하고 고온에서 매우 느린 속도로 용해되어야 하고, ceramics에 사용되는 모든 안료는 산화물 상태에서 안정성이 더 크기 때문에 cadmium pigments를 제외하고는 대부분이 산화물로 되어 있다는 것이다. 즉 유약 속에서 thermal stability, insolubility를 가져야 하며, 내화확성이 커야하고, 유약에서 결합을 만드는 가스(gas)를 발생하지 않아야 한다.<sup>3)</sup>

특히 도자기에 사용되는 안료는 적용하는 온도와 분위 기에 따라 제한을 갖는데<sup>1)</sup> 대부분의 안료가 제품의 소성 온도이하에서 분해되거나 휘발되므로 낮은 온도에서 사용한다. 이런 이유로 유상장식에 사용되는 안료는 유하안 료 또는 유약 및 소지의 착색제로 사용되는 것보다 훨씬 많은 종류가 있다. 또한 안료에 따라서는 유약이나 다른 안료와 소성 중 반응하여 변색되는 것이 있어 사용에 제 한을 받는다.

유약과 반응하지 않고 고온에서 원하는 색깔을 나타내 기 위해서는 안료를 가능한 한 불활성으로 해야 한다. 특 히 고 화도에서 사용하는 안료가 안정한 발색을 내기 위 해서는 안정한 spinel 구조를 갖는 것이 좋다. spinel은 고 온에서 안정하고 혼정생성능력이 좋은 것이 특성이며, 특 히 색의 발색에 중요한 역할을 하고 다양한 아름다운 색 을 내는 안료의 합성을 가능하게 하는 특징이 있다. Ceramic pigments의 분류는 과거에는 color, formation mechanism이나 용도(usage)에 의해 명명되고 분류되었으 나 지금은 DCMA(Dry Manufacturers' Association) Sys- tem에 의해 14개 종류 51개로 분류되고 있다.<sup>2,5)</sup> DCMA system은 결정구조에 근거한 분류이다. Spinel은 DCMA system에서 category XIII이고 이 안에는 20개가 있다.

안료에 대한 연구는 일본의 경우 60년대 초반에서 80 년대 초반까지 Atsushi Ohtsuka를 비롯해서 Kazuo Kita- mura, Kiyomitsu Kazama, Yuhichiroh Fujihashi 등의 연 구<sup>7-14)</sup>가 있었다. 본 연구에서는 고상법으로 안료를 합성

<sup>†</sup>Corresponding author : Kyung-Hyun Shin  
E-mail : shinsaem@naver.com  
Tel : +82-31-330-6461 Fax : +82-31-330-6457

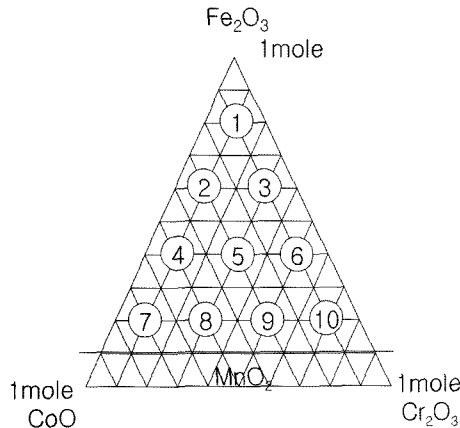


Fig. 1. Molar composition of samples.

하고, 합성된 안료들의 유약에서의 발색을 연구하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 안료의 합성

도자기 유약용 안료를 합성하기 위해 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Hanil Chem., Korea, first grade), CoO(Junsei, Japan, chemical pure), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Duksan, Korea, 99%), MnO<sub>2</sub>(Duksan, Korea, practical grade)를 출발원료로 사용하였다.

안료 합성을 위해 Fig. 1과 같이 모든 조합비에서 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 조합 양에서 MnO<sub>2</sub>를 0.1 mole 대체하여 조합하였다.

조합된 시료는 마노유발에서 에틸 알콜을 넣어 고르게 혼합한 후 건조했다. 건조된 시료는 알루미늄 도가니에 넣어 뚜껑을 덮고 전기 가마로 1350°C에서 1.5시간 소성한 후 노냉하였다. 소성된 안료는 분쇄하여 #325 체를 전 통 시켰다.

### 2.2. 안료의 특성분석

조합된 시료의 안료합성 과정에서의 열간 변화를 알아보기 위해 TG-DTA(DTG-60H, Shimadzu, Japan)를 행하였으며, 소성된 안료의 결정상 생성 여부를 알아보기 위해 X-선 회절분석(X-ray Diffractometer, XRD-7000, Shimadzu, Japan)을 시행하였다. 합성한 안료내의 결정상의 고용관계와 비정질 물질을 분석하기 위하여 FT-IR분석을 행하였다. FT-IR 분석은 Kbr pellets을 만들어 IRPrestige-21(Shimadzu, Japan)을 사용하여 transmittance mode로 측정하였다. resolution은 16 cm<sup>-1</sup>로 했다. 또한 합성된 안료의 입형과 입경을 알아보기 위하여 SEM(scanning electron microscopy, SS-550, Shimadzu, Japan)관찰을 행하였다. 합성된 안료의 유약적용에 의한 발색을 알아보기 위하여 UV-vis spectrophotometer(2401-PC, Shimadzu, Japan)를 이용하여 시험편의 색상을 측정하였다.

### 2.3. 유약 적용 실험

합성된 안료의 발색실험을 위해 석회유, 석회마그네시아유, 석회바륨유 조합에 합성된 안료 6 wt%를 첨가(Seger formular로 표시)하였다. 이와 같이 만든 유약을 4×5 cm 백자시험편에 각 조성 당 2개씩 시유하였다. 시유된 한조의 시험편은 전기 가마 (siliconite furnace)에서 1260°C로 1시간 소성한 뒤 노냉 하였다. 소성 조건은 900°C까지는 5°C/min, 900~1260°C까지는 3°C/min로 하였다. 다른 한조는 1240°C에서 가스 가마로 소성을 하였다. 사용된 유약의 Seger formular는 다음과 같다.

1) lime-glaze

0.3264 KNaO 0.4040 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3.5526 SiO<sub>2</sub>

0.6588 CaO 0.0019 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

0.0148 MgO pigments 6wt%

(1)

2) lime-magnesia-glaze

0.2172 KNaO 0.4220 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3.8362 SiO<sub>2</sub>

0.5104 CaO 0.0033 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

0.2725 MgO pigments 6wt%

(2)

3) lime-barium-glaze

0.2969 KNaO 0.7336 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 4.6821 SiO<sub>2</sub>

0.1567 CaO 0.0181 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

0.0185 MgO pigments 6wt%

0.5279 BaO

(3)

#### 2.3.1. 색상분석

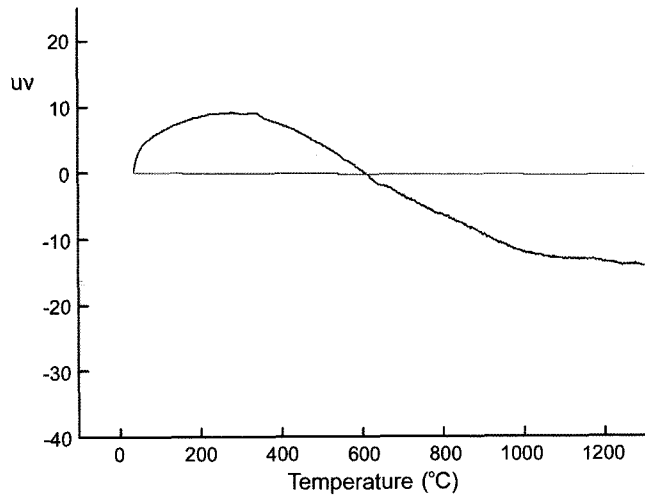
합성된 안료의 유약적용에서 나타나는 색상분석을 위해서는 먼셀(Muncell) 색 표시인 색상(H:hue), 명도(V:value), 채도(C:chroma)로 나타내었으며, 국제조명위원회(CIE:Commission Internationale de l'Eclairage)가 추천하는 CIE-L\*a\*b\*표색계의 값을 사용하였다. L\*은 백색(L\*=100)에서 흑색(L\*=0)를 나타내는 색의 명암 정도이다. a\*는 녹색(-a\*)에서 적색(+a\*)을, b\*는 청색(-b\*)에서 황색(+b\*)을 나타내는 축이다. 시험편의 색상은 UV-vis spectrophotometer를 이용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

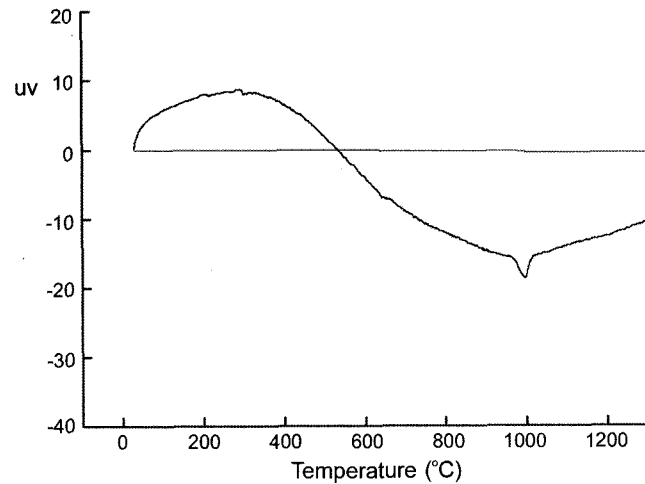
### 3.1. TG-DTA

조합된 시료의 안료합성 과정에서의 열간 변화를 알아보기 위해 Fig. 1의 조합 10개를 1300°C까지 TG-DTA한 결과 단일 spinel이 생성되는 경우와 spinel 이외의 hematite, iron-chromium oxide, chromium-iron oxide, eskolaite 등이 주결정상이고 spinel이 2차상으로 나타나는 두 가지로 분류 되었다(Fig. 2).

Fig. 2(a)는 1350°C로 소성한 안료를 XRD 분석한 결과 spinel 이외의 다른 상이 주결정상으로 존재하는 경우가



(a)



(b)

Fig. 2. Thermogravimetric(TG) and differential thermal analysis(DTA) curves obtained for samples, (a) sample3, (b) sample7.

고 1, 3, 6, 10번 조합이 여기에 속하였다. Fig. 2(b)는 spinel 단일 상만 존재하는 경우로써 2, 4, 5, 7, 8, 9번 조합이 이에 속하였다. 단일 spinel이 생성되는 시료의 경우는 1000°C 부근에서 spinel의 생성으로 인한 흡열 피크가 크게 나타났다. spinel이 2차상으로 동정되는 경우의 시료에서는 spinel의 생성량이 적고 생성반응이 서서히 일어

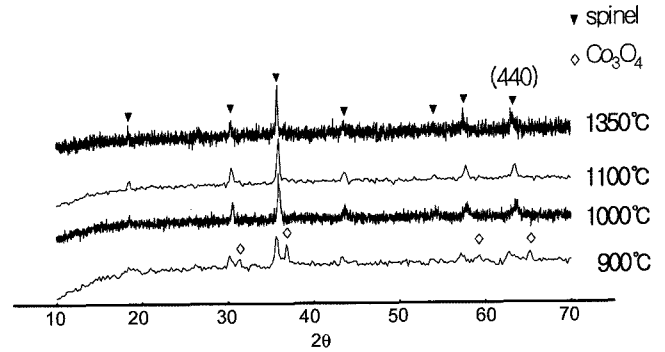


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of sample 7 obtained on calcining in air for 1.5 h at 900°C, 1000°C, 1100°C and 1350°C.

나기 때문에 1000°C 부근에서의 peak는 나타나지 않고 완만한 곡선을 나타내었다.

### 3.2. XRD 분석

소성된 안료의 결정상 생성 여부를 알아보기 위해 X-선 회절분석을 행하였다. Fig. 1의 조합에 따라 합성된 안료의 XRD 측정 결과를 Table 1에 나타내었다. 합성된 안료의 결정상은 단일 결정상을 보이는 2, 4, 5, 7, 8, 9번이 spinel상이고 1, 3, 6, 10번은 compound와 spinel이 함께 동정되었는데 spinel은 2차상이고 각각 hematite, iron-chromium oxide, chromium-iron oxide, eskolaite가 주 결정상이었다. CoO가 10 mole% 함유되어 있는 조합은 spinel상이 2차상으로 나타났지만 CoO가 30 mole% 이상 함유된 조합은 모두 단일 spinel을 합성할 수 있었다.

CoO의 함량이 10 mole%인 시료들은 hematite,  $(Fe_{0.6}Cr_{0.4})_2O_3$ ,  $Cr_{1.3}Fe_{0.7}O_3$ , eskolaite 등의 결정이 주결정상으로 나타나고 spinel은 2차 결정상으로 존재 하지만 CoO의 함량이 높아지면 spinel 생성을 용이하게 함을 알 수 있었다.

Fig. 3은 CoO의 함량이 가장 많은 조합으로 소성온도 변화에 따른 spinel 결정상의 생성관계를 알아보았다. spinel 결정은 900°C부터  $Co_3O_4$ 와 함께 검출되다가 1000°C 이상부터는 spinel 단일 상만 검출되었다.

Fig. 4는 단일상인 spinel의 (4 4 0)면의 면간거리를 계산해 산화물간의 치환에 따라 값이 어떤 경향을 보이는지 그림으로 표시한 것이다. a방향 2, 4, 7번의 경우 면간 거리는 각각 1.48670 Å, 1.48442 Å, 1.47513 Å이고 7, 8,

Table 1. Phase of Pigments by XRD Analysis

samples	primary phase	second phase	samples	primary phase	second phase
1	hematite	spinel	6	$Cr_{1.3}Fe_{0.7}O_3$	spinel
2	spinel		7	spinel	
3	$(Fe_{0.6}Cr_{0.4})_2O_3$	spinel	8	spinel	
4	spinel		9	spinel	
5	spinel		10	eskolaite	spinel

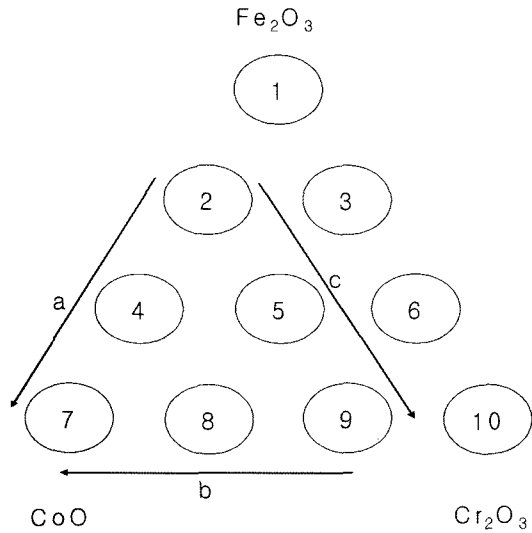


Fig. 4. Direction of downward value of spinel's interplanar distance(440).

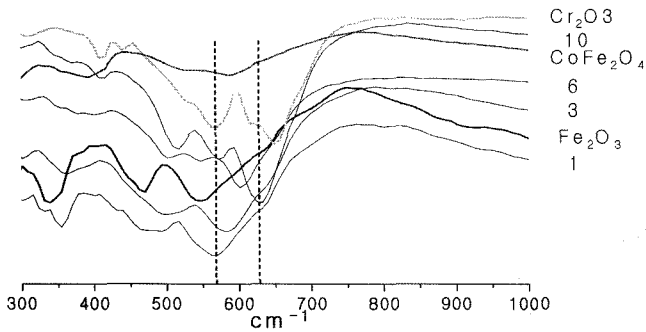


Fig. 5. FT-IR spectra for synthesized pigments Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>):Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) calcined at 1350°C, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> calcined with equimole ratio CoO and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 1350°C.

9번의 경우는 각각 1.47513 Å, 1.48179 Å, 1.48457 Å이었으며 2, 5, 9번의 경우는 각각 1.48670 Å, 1.48569 Å, 1.48457 Å이었다. XRD 측정결과에서 보았듯이 안료조합에서 CoO를 30 mole% 이상 사용하면 단일상의 spinel이 생성되었다. CoO의 양을 증가함에 따라 단일상의 spinel 생성뿐만 아니라 생성된 spinel의 면간거리도 작아졌다.

### 3.3. FT-IR

합성된 안료 내에 존재하는 결정상과 원자 또는 분자간 결합 관계를 알아보기 위하여 FT-IR 분석을 하였다. 각 합성 안료들의 특성은 300-1000 cm<sup>-1</sup>에서 변화를 나타내었다(Figs. 5, 6, 7, 8). Fig. 5는 XRD 분석 결과 단일상이 아닌 spinel이 2차상으로 동정되는 조합인 1, 3, 6, 10번의 안료 IR spectra를 나타내었다. CoO와 MnO<sub>2</sub>가 10 mole%로 고정된 상태에서 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 가장 많은 조합인 1번에서 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 양이 가장 많은 10번 조합까지 mole ratio로 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 치환해 간 경우이다. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 양

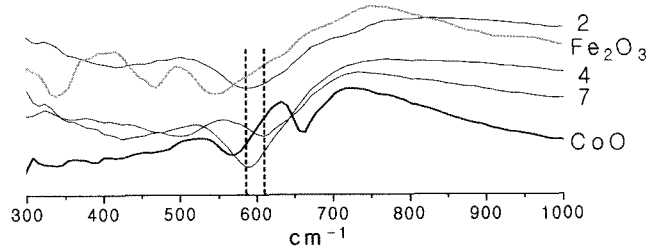


Fig. 6. FT-IR spectra for synthesized pigments CoO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:CoO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcined at 1350°C.

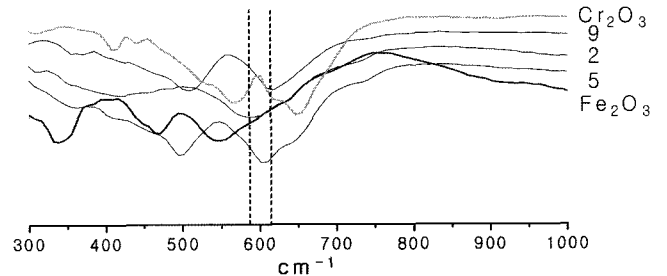
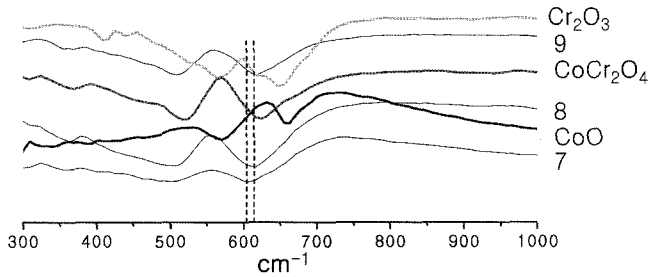


Fig. 7. FT-IR spectra for synthesized pigments Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcined at 1350°C.

이 많아질수록 IR bands가 오른쪽으로 shift됨을 나타냈다(점선으로 표시된 부분). 1번 조합의 intensive band(563.21 cm<sup>-1</sup>)는 안료조합 중 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 양이 가장 많은 10번에서는 632.65 cm<sup>-1</sup>에서 강한 band가 나타났다. 그림에서 우측의 IR band는 분자내의 결합을 나타낸 Fe=O, Cr=O의 IR band로서 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 치환됨에 따라 치환되는 mole비에 따라 우측으로 shift됨을 나타냈다. 500 cm<sup>-1</sup> 이하의 IR band는 결정상의 구조를 나타내는 것으로 XRD 측정결과에서 나타나는 주상과 제2상에 대한 생성을 확인할 수 있었다. 1번과 3번은 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 비슷한 spectra를 보이고 있으며 6번과 10번은 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 같은 spectra를 나타내었다. 이들의 제2상은 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>였고, 1번의 주상이 hematite이고 3번이 iron-chromium compound임을 볼 때 3번은 Cr이온이 hematite결정상안에 고용된 것이고, 6번과 10번의 경우는 10번의 주결정상이 eskolaite임을 확인되었고 10번과 비슷한 spectrum을 보이는 6번의 chromium-iron compound는 eskolaite 결정상안에 Fe 이온이 고용된 것으로 판단되었다. 2차상으로 동정되는 spinel의 IR band도 478.35 cm<sup>-1</sup>~516.92 cm<sup>-1</sup>부근에서 확인되었다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 IR band는 사용시료를 1350°C에서 소성하여 FT-IR을 측정하여 나타내었다.

Fig.6은 XRD에서 단일 상으로 동정된 spinel인 2, 4, 7번의 spectra를 나타내었다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 CoO로 치환된 경우인데 2번과 4번의 조합비에서는 IR band가 거의 동일하게 나타났으며 CoO의 mole ratio가 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>보다 월등히 많은 7번 조합에서 IR band가 오른쪽으로 shift했다. XRD 분석결과 생성된 spinel은 2번, 4번 모두 CoFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이고 7



**Fig. 8.** FT-IR spectra for synthesized pigments CoO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: CoO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcined at 1350°C, CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> calcined with equimole ratio CoO and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 1350°C.

번의 경우 CoO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이었다.

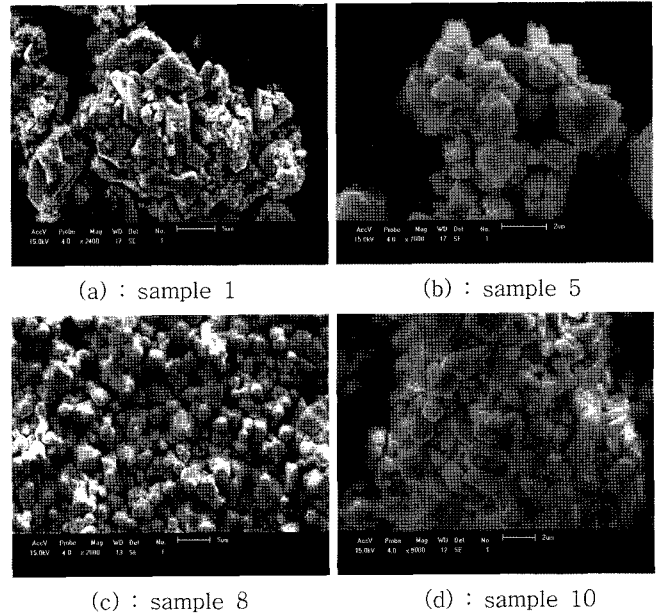
Fig. 7은 XRD 측정결과 단일 상으로 동정되는 spinel인 2, 5, 9번의 IR spectra를 나타내었다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 치환한 결과 IR band는 오른쪽으로 shift되었다. 분자간 결합을 나타내는 2번의 IR band는 586.36 cm<sup>-1</sup>, 5번은 601.79 cm<sup>-1</sup>, 9번은 617.22 cm<sup>-1</sup>에서 intensive band를 나타냈다. XRD분석결과 5번과 9번의 spinel은 FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>로 동정되었다.

Fig. 8은 XRD 측정결과 단일상이 동정되는 것으로 CoO를 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 치환했을 때의 IR spectra를 나타내었다. 분자간 결합을 나타내는 IR band의 shift는 7번(609.51 cm<sup>-1</sup>)에서 8번(617.22 cm<sup>-1</sup>)으로 약간 있었고 8번에서 9번으로는 shift가 일어나지 않았다. 구조를 나타내는 IR band에서 약간의 shift를 보여 차이를 보였다. 7번과 8번은 XRD 분석결과 CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>로 동정되었다.

합성된 안료 중에 단일 spinel의 생성은 세 가지로 구분되었다. 2번과 4번은 CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 5번과 9번은 FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 7번과 8번은 CoCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>이었다. 합성된 안료의 생성된 결정상은 XRD와 IR 분석을 통해 일치함이 확인 되었으며, 동정된 spinel의 종류가 IR spectra를 통해서도 확인되었다. spinel은 equilibrium temperature의 함수로써 spinel 구조에서 다른 배위를 갖는 양이온들의 분포가 여러 가지 상을 결정하는 것이고, 평형조건에서 이들 모든 전이는 가역적이고 second order “reconstructive transition of disorder”로서 분류될 수 있는 것<sup>7)</sup>이다. 같은 형태의 spinel이라도 이들 spinel이 complete spinel이 아니고 조합비에 따라 각 산화물의 고용량이 다른 mixed spinel이기 때문에 FT-IR의 측정결과와 XRD분석결과에서 보여 지는 상들의 shift가 이를 말해주는 것이다.

### 3.4. SEM 관찰

합성안료의 입형과 입경을 알아보기 위해 SEM 관찰을 하였다. 미세구조는 Fig. 9와 같으며 결정의 형태와 입자 크기가 다르다. 입자의 형태는 XRD에서 hematite가 주상으로 나타나는 1번의 경우(Fig. 9. a)는 판상과 주상이 주로 보이며 입경은 10 μm 이하의 크기를 보인다. Spinel이



**Fig. 9.** SEM image of the synthesized pigments.

주 결정상인 5번과 8번의 경우는 육면체와 판상이 주로 나타났다. 입자의 크기는 5 μm 이하를 보였다. Eskolaite이 주결정상인 10번의 경우는 주상, 판상, 구형 등이 나타났다. 입자크기는 일반적으로 5 μm 이하의 크기를 보였다. 단일 상을 보이는 spinel의 경우 조합비에 따라 입자의 형태나 크기가 다양하게 나타난다. 5번의 경우(Fig. 9(b)) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 세 산화물이 같은 mole 비로 조합되어 소성된 것으로 결정상은 주로 판상과 육면체를 보이는데 8번의 경우(Fig. 9(c))는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 적고 CoO의 함량이 많은 조합으로 결정상의 모습은 육면체와 면이 깎인 구형에 가까운 육면체가 많이 보인다. 또한 단일상의 경우는 비교적 고른 입자크기를 보이는데 비해 2개의 상이 동정되는 경우는 입자간의 크기차가 크게 나타났다.

### 3.5. 색상 측정

합성된 안료를 각각의 유약에 6 wt% 첨가하여 시험편에 2개씩 시유하여 한개는 전기 가마로 1260°C에서 1시간 소성하고 다른 한개는 가스가마에서 1240°C로 소성하였다. 소성한 시험편의 유색상은 UV-vis spectrometer (2401-PC, Shimadzu, Japan)로 측정하여 먼셀(Muncell) 색 표시인 색상(H:hue), 명도(V:value), 채도(C:chroma) 및 CIE-L\*a\*b\*표색계의 값L\*a\*b\*로 표시하였고, Applied color system Inc. CIE coordinates to Muncell notation conversion을 이용하여 색상 명을 나타내었다. Tables 2~4에 나타난 것과 같이 먼셀(Muncell) 색 표시인 색상에서의 black은 매우 제한적이거나 CIE 표색계에 의한 삼자극치를 이용한 색상명은 많은 영역에서 black으로 나타났다.

**Table 2.** Results of the Glazed Tiles Test in Lime-glaze

	H	V	C	L*	a*	b*	color	firing
Ca1		N1.6		16.73	0.40	-0.26	black	OF
	6.2RP	1.6	0.1	16.36	0.61	-0.14	black	RF
Ca2	1.9PB	1.3	0.2	13.35	-0.08	-1.07	black	OF
		N1.5		15.19	0.23	-0.24	black	RF
Ca3	6.3P	1.5	0.2	15.53	0.77	-0.70	black	OF
	6.2Y	2.2	0.2	22.36	-0.14	1.15	black	RF
Ca4	2.5PB	1.5	0.5	15.48	-0.10	-2.40	bluish black	OF
	9.6B	1.4	0.2	14.69	-0.19	-0.74	black	RF
Ca5	1.5B	2.5	0.5	25.78	-1.57	-1.20	dark gray	OF
	0.5BG	1.4	0.9	14.26	-3.46	0.12	greenish black	RF
Ca6	9.0BG	1.9	0.3	19.76	-0.84	-0.49	black	OF
	8.2GY	2.4	0.6	25.01	-2.02	1.90	dark grayish olive green	RF
Ca7	5.5PB	1.4	0.4	14.51	0.35	-2.00	black	OF
	4.1PB	1.5	0.9	15.06	0.31	-4.19	bluish black	RF
Ca8	5.4B	1.8	0.6	18.42	-1.49	-2.13	bluish black	OF
	5.7B	1.6	0.8	16.66	-1.80	-2.86	bluish black	RF
Ca9	6.0BG	1.7	1.5	17.49	-5.23	-1.92	blackish green	OF
	5.6BG	2.2	1.8	22.64	-6.84	-2.09	dark grayish green	RF
Ca10	4.6G	2.2	0.5	22.97	-1.63	0.59	black	OF
	2.8G	2.3	0.3	23.13	-1.11	0.54	black	RF

OF:oxidation firing, RF:reduction firing

**Table 3.** Results of the Glazed Tiles Test in Lime-magnesia-glaze

	H	V	C	L*	a*	b*	color	firing
Mg1	6.8YR	1.8	0.5	18.65	1.60	2.35	black	OF
	6.1P	2.0	0.2	20.54	0.63	-0.57	black	RF
Mg2	6.2PB	N2.0		20.22	0.44	-0.04	black	OF
		2.1	0.2	21.81	0.23	-1.10	black	RF
Mg3	7.0YR	2.0	0.9	21.00	2.53	4.18	dark grayish brown	OF
	7.3YR	1.8	0.6	18.54	1.68	2.67	dark grayish brown	RF
Mg4	4.8PB	1.9	0.3	19.32	0.14	-1.39	black	OF
	4.3PB	2.4	0.3	24.69	0.08	-1.61	black	RF
Mg5	5.9GY	1.9	0.3	19.20	-0.73	0.92	black	OF
	8.6G	2.0	0.2	20.81	-0.80	0.14	black	RF
Mg6	3.8Y	2.5	1.0	25.48	0.20	6.05	dark olive brown	OF
	4.4Y	2.1	0.9	21.61	0.01	5.53	dark grayish olive	RF
Mg7	3.4PB	2.2	0.5	22.55	0.00	-2.60	dark grayish blue	OF
	4.8PB	1.9	0.9	19.10	0.53	-4.60	bluish black	RF
Mg8	3.6B	2.1	0.7	21.63	-2.02	-2.07	dark grayish blue	OF
	9.1B	1.7	0.6	17.61	-0.86	-2.69	bluish black	RF
Mg9	2.3BG	2.1	1.5	21.78	-5.76	-0.32	dark grayish green	OF
	2.8BG	2.1	1.7	21.14	-6.50	-0.60	dark grayish green	RF
Mg10	9.6GY	2.8	1.6	28.47	-6.35	4.86	dark grayish green	OF
	0.2G	2.6	1.9	26.26	-7.38	5.08	dark grayish green	RF

OF:oxidation firing, RF:reduction firing

**Table 4.** Results of the Glazed Tiles Test in Lime-barium-glaze

	H	V	C	L*	a*	b*	color	firing
Ba1	8.6RP	2.1	0.1	21.84	0.69	-0.02	black	OF
		N2.0		20.36	0.18	0.14	black	RF
Ba2	3.2PB	1.7	0.3	17.40	-0.01	-1.42	black	OF
		8.2B		1.6	16.47	-0.35	-0.91	black
Ba3	0.3P	2.7	0.2	27.21	0.52	-0.95	dark gray	OF
		9.9Y		2.0	20.95	-0.78	2.35	black
Ba4	3.7PB	1.6	0.4	16.73	0.06	-1.84	black	OF
		2.5PB		1.6	16.61	-0.08	-1.61	black
Ba5	8.0B	2.0	0.3	20.64	-0.54	-1.18	black	OF
		4.4BG		2.1	21.88	-2.63	-0.55	dark grayish green
Ba6	7.4PB	2.0	0.2	20.49	0.35	-1.11	black	OF
		6.2GY		2.5	26.08	-1.70	2.14	dark greenish gray
Ba7	4.5PB	2.2	0.5	22.83	0.17	-2.23	black	OF
		5.0PB		1.9	19.45	0.46	-3.71	bluish black
Ba8	5.7B	1.8	0.7	18.15	-1.51	-2.33	bluish black	OF
		6.0B		1.7	17.17	-1.97	-3.26	bluish black
Ba9	2.0B	3.0	0.8	30.60	-2.80	-2.15	dark bluish gray	OF
		7.8BG		3.1	31.66	-5.15	-2.20	dark grayish green
Ba10	3.6G	2.6	0.1	26.63	-0.55	0.25	dark gray	OF
		7.8GY		2.3	23.27	-2.17	2.17	dark grayish olive green

OF:oxidation firing, RF:reduction firing

#### 4. 결 론

전통 도자기유약에 사용할 수 있는 고온 소성용의 안정적인 안료를 합성하였다. Muncell 색 표시인 색상(H), 명도(V), 채도(C)로 표시되는 색상에서의 black은 매우 제한적이나 CIE 표색계에 의한 삼자극치를 이용한 색상은 많은 영역에서 black으로 나타났다. 합성안료의 유약 적용 발색과 결정상, 소성조건과의 관계를 아래와 같이 요약하였다.

(1) XRD 측정 결과 단일 상인 spinel이 생성되는 2, 4, 5, 7, 8, 9번 안료의 경우 유약에 적용하였을 때 나타나는 색상은 기본유약, 소성조건에 따른 큰 변화 없이 black에서 dark grayish green을 나타내었다.

(2) XRD 측정 결과 spinel이 2차상으로 나타나는 1, 3, 6, 10번의 안료를 사용한 유약에서 안료 발색은 black에서 dark gray, dark grayish olive green으로 나타났다.

(3) Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10 mole%, MnO<sub>2</sub> 10mole%인 조합 1, 2, 4, 7번은 CoO와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 mole ratio에 상관없이 black이 발색되었다. 그러나 CoO의 양이 70 mole% 이상이 되면 청색을 강하게 띠는 black이 되었다.

(4) Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 양이 50 mole% 이상 되는 9번과 10번의 경우 green의 발색이 강하게 나타났다. 특히 10번의 경우 석

회유에서는 black 발색을 나타냈다.

#### Acknowledgement

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

#### REFERENCES

1. Yoichi Shiraki, "Glaze and Pigment," pp. 711 (1968).
2. Aladar Burgyan and Richard A. Eppler, "Classification of Mixed-Metal-Oxide Inorganic Pigments," *Am. Ceram. Bull.*, **62** [9] 1001-03 (1983).
3. Emel Ozel and Servet Turan, "Production and Characterisation of Iron-chromium Pigments and Their Interactions with Transparent Glazes," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23** 2097-104 (2003).
4. M. F. Gazulla, M. P. Gomez, A. Barba, and S. Mestre, "Characterization of Chromium-containing Ceramic Pigments by XRF and XRD," *X-ray spectrom.* **33** 431-38 (2004).
5. A. Escardino, S. Mestre, A. Barba, M. Monzo, A. Blasco, and V. Beltran, "Colorimetric Study of Black(Fe,Cr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Pigment Synthesis Reaction: Relation between Chromatic

- Coordinates and Synthesis Conditions,” *British Ceramic Transactions*, **102** [6] 247-50 (2003).
6. R. K. Data and Rustom Roy, “Equilibrium Order-Disorder in Spinel,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **50** [11] 578-83 (1967).
  7. Atsushi Ohtsuka, “Studies on the Pigments of Titanium-Tin and Aluminium-chrome Spinel,” *J. Ceram. Assoc. Japan*, **70** [4] 110-13 (1962).
  8. Atsushi Ohtsuka, “Studies on the Formation and the Color Development of Magnesium-Zinc Titanium Spinel containing Co<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> ions,” *J. Ceram. Assoc. Japan*, **73** [8] 170-80 (1965).
  9. Atsushi Ohtsuka, “Research on the Titanium-Aluminum Spinel containing Co<sup>2+</sup> and Ni<sup>2+</sup> ions,” *J. Ceram. Assoc. Japan*, **74** [3] 68-83 (1966).
  10. Atsushi Ohtsuka, “Formation and Color of the Spinel Solid Solutions in CoO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System,” *J. Ceram. Assoc. Japan*, **81** [2] 49-63 (1973).
  11. Atsushi Ohtsuka and Yuhichiroh Fujihashi, “Formation and Color of the Spinel Solid Solutions in CoO-MgO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> System,” *J. Ceram. Assoc. Japan*, **82** [2] 114-25 (1974).
  12. Atsushi Ohtsuka and Kazuo Kitamura, “Formation and color of the Spinel Solid Solutions in CoO-ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> System,” *J. Ceram. Assoc. Japan*, **83** [7] 347-61 (1975).
  13. Atsushi Ohtsuka and Kiyomitsu Kazama, “Formation and color of the Spinel Solid Solutions in CoO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> System,” *J. Ceram. Assoc. Japan*, **84** [10] 457-69 (1976).
  14. Atsushi Ohtsuka, Osamu Kosugi, and Takamasa Ishigaki, “Formation and color of the Spinel Solid Solutions in CoO-ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> System,” *J. Ceram. Assoc. Japan*, **88** [2] 57-70 (1980).