

## Synthesis of Cobalt Oxide Free Black Color Spinel Pigment

Jun-Ho Kim\*, Seong-Ho Lee, Man-Chul Suh\*, and Byung-Ha Lee<sup>†</sup>

Department of Material Science & Engineering, Myongji University, Yong-In 449-728, Korea

\*Department of Chemical Engineering & Biotechnology, Korea Polytechnic University, Si-Heung 429-793, Korea

(Received September 5, 2007; Accepted November 19, 2007)

### CoO가 첨가되지 않은 스피넬계 흑색안료의 합성

김준호\* · 이성호 · 서만철\* · 이병하<sup>†</sup>

명지대학교 신소재공학과

\*한국산업기술대학교 생명화학공학과

(2007년 9월 5일 접수; 2007년 11월 19일 승인)

#### ABSTRACT

Spinel pigments, developing black color in high temperature glazes at oxidation or reduction atmosphere, without CoO because of its high price were synthesized by solid solution method. Ten mixed compositions consisted of NiO, MnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were fired at 1250°C for 1h. The resulting pigments were characterized by using XRD, FT-IR, SEM and UV-vis spectrometer. Structure of the pigments are spinel and particles' shape are spherical or cubic. Glazed tiles containing 5 wt% pigments were fired at 1260°C and 1240°C in reduction atmosphere. Color in glazes were analyzed by UV-vis spectrometer. Colors of NiO 0.875·MnO 0.125·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.4875·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.50·Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.0125 mole% and NiO 0.875·MnO 0.125·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.3875·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.50·Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.1125 mole% in lime glaze showed black in oxidation, in reduction NiO 0.875·MnO 0.125·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.4875·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.50·Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.0125 mole% and NiO 0.875·MnO 0.125·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.4375·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.55·Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.0125 mole% showed black. In case of lime-barium glaze, NiO 0.875·MnO 0.125·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.3875·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.50·Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.1125 mole%, NiO 0.975·MnO 0.075·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.4375·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.50·Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.0625 mole% and NiO 0.925·MnO 0.075·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.4375·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.50·Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.0625 mole% showed black color in oxidation and NiO 0.875·MnO 0.125·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.3875·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.50·Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.1125 mole%, NiO 0.925·MnO 0.075·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.4375·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.50·Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.0625 mole% showed black one in reduction.

**Key words :** Cobalt oxide, Pigment, Spinel, Black color

### 1. 서 론

생활이 윤택해지고 다변화 되면서 도자기, Tile, 위생도기, 도료 등에 사용되는 안료의 색상도 점점 다양해지고 수요도 증가되고 있다 이중 현재 생산되고 있는 흑색 안료는 CoO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계,<sup>1)</sup> Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계,<sup>2,3)</sup> ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계,<sup>4)</sup> CoO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MnO<sub>2</sub>계,<sup>5)</sup> CoO-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>계<sup>6)</sup> 등과 같이 대부분이 CoO를 함유하고 있다. 하지만 산화코발트는 과거부터 산출량이 적고 원산지인 아프리카의 정치적 불안으로 인하여 고가의 금속산화물로 알려져 왔다. 따라서 안료를 연구하는 연구자나 안료 생산업체에서는 흑색안료 개발 시 CoO를 사용하지 않는 안료를 개발하고자 노력하여 왔다. 하지만 근본적으로 산화코발트를 사용하지 않은 흑색안료를 만들기 위해 두 가지의 중요한 조건이 요구된다. 첫째는 소성구동 시 안료를 사용한 유약에서의

안정성과 높은 착색력, 색의 세기 등이 요구되며, 두 번째는 CoO가 첨가하지 않은 흑색 안료를 대중적으로 이용할 수 있게 산화코발트를 첨가한 안료와 같은 특성을 가지는 것이 요구된다.<sup>7)</sup>

여기서 안료와 같은 특성을 가지는 것이란 spinel 구조를 가져야 하는데 특히 현재 생산되고 있는 각종 안료는 대부분이 산화소성 조건에 맞추어져 있어, 우리나라 전통 도자기와 같이 환원소성으로 소성하는 제품의 경우는 사용할 무기 안료가 별로 없는 실정이다.

따라서 본 연구에서 CoO를 사용하지 않음으로써 안료의 생산원가를 절감시키고 소성분위기에 영향을 받지 않는 흑색 무기안료를 개발하고자 한다.

### 2. 실험 방법

#### 2.1. 흑색 spinel 안료 개발

##### 2.1.1. 출발원료

산화코발트를 첨가하지 않은 흑색 무기 안료를 합성하기 위하여 기본원료는 NiO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

<sup>†</sup>Corresponding author : Byung-Ha Lee

E-mail : lbh@mju.ac.kr

Tel : +82-31-330-6461 Fax : +82-31-330-6457

Table 1. Compositions of Black Color Spinel Pigment Composites

Sample Material	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
NiO	0.875	0.875	0.875	0.875	0.875	0.975	0.925	0.825	0.775	0.725
MnO	0.125	0.125	0.125	0.125	0.125	0.025	0.075	0.175	0.225	0.275
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.4875	0.4875	0.4375	0.4375	0.3875	0.4375	0.4375	0.4375	0.4375	0.4375
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.50	0.45	0.55	0.45	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.0125	0.0625	0.0125	0.1125	0.1125	0.0625	0.0625	0.0625	0.0625	0.0625

(mole %)

를 사용하였다.

실험에 사용한 NiO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Duksan, Korea, 99%)와 MnO(Alfa Aesar, England, 99%), Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Aldrich, USA, 99%)는 국내에서 시판되고 있는 시약급을 사용하였다.

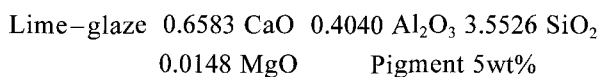
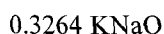
### 2.1.2. 안료의 합성

이들 원료를 사용하여 흑색 안료의 최적 합성 조건을 연구하기 위해 흑색 무기안료의 조합은 Table 1과 같이 하였다. 이 경우 조합비는 화학 양론적으로 spinel 조성비에 맞추어 주었다. 이 중 1~5번의 조성은 NiO, MnO의 조성비를 고정한 후 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 조성을 변화시켰으며 6~10번의 조성은 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 조성비를 고정한 후 NiO, MnO의 조성을 변화시켰다.

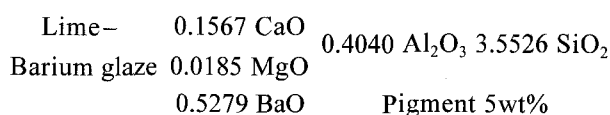
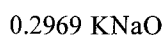
안료의 합성을 위하여 각각의 조성을 정확히 칭량해 에탄올을 첨가하여 마노유발에서 30분 동안 잘 혼합한 후 60°C로 유지된 Dry Oven에 넣어 건조하였다. 건조된 분말을 Alumina 도가니에 넣어 전기 가마를 사용하여 1250°C까지 소성하였다. 이 경우 상온에서 900°C까지는 5°C/min로, 이후 최고온도까지는 3°C/min로 승온시켰으며, 최고온도에서 1시간 유지시킨 후 자연 로냉하였다.

### 2.1.3. 유약에서의 안료의 색상

합성한 안료의 실용화를 위하여 직접 유약에 넣어 색 유약을 만들어 발색관계를 알아보고자 하였다. 이때 사용한 기본 유약은 식 (1)의 석회유약과 식 (2)의 석회 바륨 유약을 사용하였으며 합성된 안료의 첨가량은 5 wt%로 고정하였다 이와 같이 만든 유약을 초벌구이 한 백자 시험편에 시유하여 산화분위기에서는 1260°C로 환원분위기에서는 1240°C로 각각 소성하여 주었다.



(1)



(2)

### 2.1.4. 특성 분석

합성된 각각의 안료는 마노유발로 1차 분쇄를 한 다음 Rotate ring mill(RRG-120, Armstech industrial. co. Ltd, Korea)을 사용하여 미분쇄한 후 여러가지 특성 분석을 하였다. 분쇄된 각각의 안료의 결정상은 XRD(X-Ray Diffractometer, XRD-7000, Shimadzu, Japan)와 FT-IR(Fourier Transform-Infrared Spectroscopy, IR Prestige-21, Shimadzu, Japan)을 사용하여 분석하였다.

안료의 입경과 입형은 SEM(SEM-550, Shimadzu, Japan)을 사용하여 관찰하였다.

합성된 안료와 유약의 색상은 UV-vis Spectrometer(UV-2401PC, Shimadzu, Japan) 사용하여 국제조명위원회(CIE: Commission Internationale de l'Eclairage) 표색계의 값(L\*, a\*, b\*)으로 측정하였다. 이 CIE-L\*, a\*, b\* 표색계서 L\*은 명도, 백색(L\*=100)에서 흑색(L\*=0)을 나타내고, a\*는 녹색(-a\*)에서 적색(+a\*)을 나타내는 축이며, b\*는 청색(-b\*)에서 황색(+b\*)을 나타내는 축을 의미한다. 또한 Applied color system Inc. CIE Coordinates to Munsell notation conversion을 이용하여 X, Y, Z 삼자극치 값으로 색상명을 알아보았다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 흑색 spinel 안료의 합성

#### 3.1.1. XRD 분석

합성된 안료의 결정상을 알아보기 위하여 Table 1과 같이 혼합한 후 그 혼합물을 1250°C로 1시간동안 소성하여 XRD 분석하였다.

그 결과 1번에서 10번까지의 조성 모두 다른 상의 생성 없이 spinel 상만 검출되었다.

이 경우 합성된 안료는 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 또는 NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 spinel이 혼재 되어 있거나 이들이 서로 고용되어 단 일상을 이루고 있는 것으로 판단된다. 이 중 조성 6~10번 조성은 NiO의 양을 MnO로 치환한 것으로 Fig. 2에서와 같이 MnO의 양이 증가함에 따라 격자정수 값도 증가함을 알 수 있다.

안료와 유약과의 반응성을 조사하기 위하여 각각의 유약에 5 wt%의 안료를 첨가하여 만든 유약을 시유 후 소

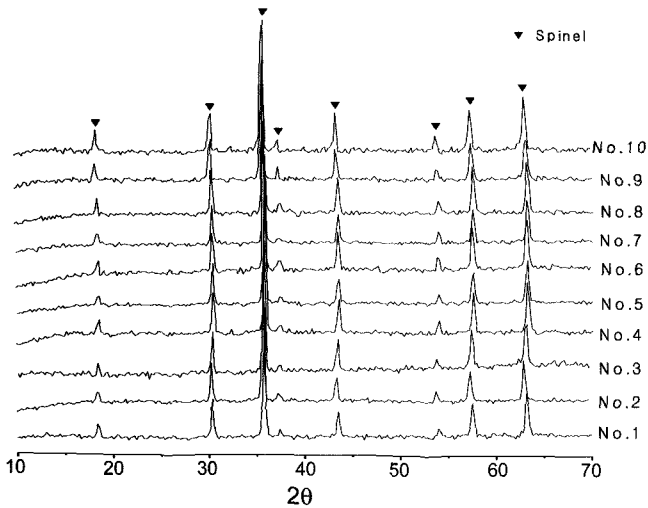


Fig. 1. XRD patterns of prepared pigments at 1250°C.

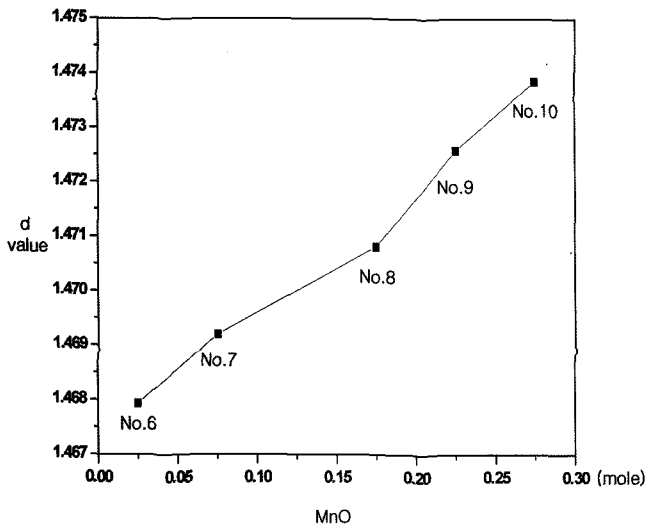


Fig. 2. d-value in composition No.6~No.10 depending on MnO mole ratio. <Inter-planar distance (440)>

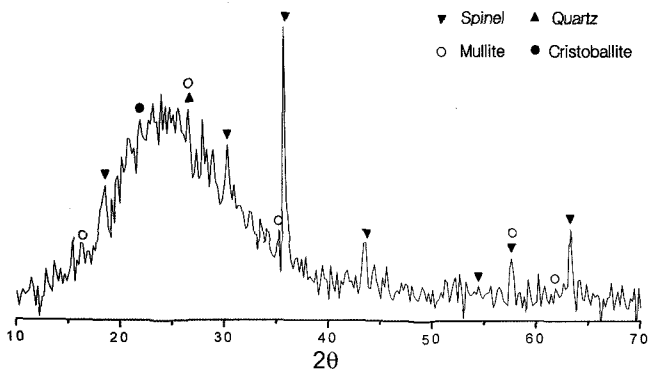


Fig. 3. XRD patterns of glaze.

성하여 XRD 분석을 행하였다. 그 결과 Fig 3에서와 같이 첨가된 안료에 의한 spinel상이 주 결정상으로 나타났고, 유약에 의한 cristobalite와 소지와 유약간의 반응으로 인

한 mullite가 일부 생성되었다.

### 3.1.2. FT-IR 분석

합성된 안료의 결정상과 원자와 분자간의 결합관계를 알아보기 위해서 FT-IR(Fourier Transform-Infrared Spectroscopy, IR Prestige-21, Shimadzu, Japan) 분석을 행하였다.

Table 1의 조성에 의하여 합성될 수 있는 Spinel상은  $NiFe_2O_4$ ,  $NiCr_2O_4$ ,  $NiMn_2O_4$  세 가지 종류이고 이들은 서로 용이하게 고용할 수 있다. 이와 같이 합성된 spinel상 결정들은 결정구조가 거의 비슷하여 XRD 분석결과로는 분석할 수 없다. 따라서 Fig. 1의 XRD 분석결과 10가지 안료 모두 spinel상으로 나타났지만 이들이 단일상의 spinel상인지 아니면 2가지 종류의 spinel상이 공존하는 것인가를 알아보기 위하여 FT-IR 분석을 하였다. Fig. 4은 합성된 안료의 FT-IR 분석 시 transmit spectra으로 분석한 것이고 Fig. 5는 absorbance spectra으로 바꾸어 나타낸 것이다.

그 결과 1, 2, 4, 5번의 안료의 경우 Ni-ferrite 이외에 다른 ferrite의 absorbance spectrum이 나타나지 않은 것으로 보아 NiO 대신에 MnO가,  $Fe_2O_3$  대신에  $Cr_2O_3$  또는  $Mn_2O_3$  쪽으로 가는 고용된 단일상의 spinel임을 알 수 있다. spinel 구조는 두개의 다른 양이온의 형태를 가지고 있는 cubic 구조이다.<sup>8)</sup> 이 cubic 형태 안에 하나의 위치에서는 4개의 oxygen ion을 갖고 있는 완벽한 4면체를 가지고 있으며 이것은 단위 cell안에 8개가 차지하고 있다. 또 다른 위치에서는 8개의 oxygen ion을 갖고 있는 약간 비틀어진 8면체이며 이것은 단위 cell안에 16개가 차지하고 있다. 그러므로 화학식으로는  $A_8B_{16}O_{32}$  또는  $AB_2O_4$ 이다.<sup>9)</sup>

spinel 구조를 이루려면 이온의 크기와 전하의 보충이 있어야 한다.

일반적으로  $AB_2O_4$  화합물의 이온반경은  $0.06 < r_A < 0.1 \mu m$  이고  $0.055 < r_B < 0.1 \mu m$  인데  $Mn^{2+}$ 의 이온반경은  $0.08 \mu m$  이고,  $Ni^{2+}$ 의 이온반경은  $0.069 \mu m$  이어서  $Mn^{2+}$ 와  $Ni^{2+}$ 의 ionic size의 차이가  $0.011 \mu m$ 로 거의 나지 않으며 Mn, Ni 모두 전하도 같은 2가의 원소이다.<sup>10)</sup>

그러므로  $Ni^{2+}$ 를  $Mn^{2+}$ 로 대체할 수 있는 이유도 이 때문이다. 그러나  $Cr_2O_3$ 의 함량이 가장 많은 3번 안료만은  $890 \text{ cm}^{-1}$ 에서 새로운 absorbance spectrum이 나타났다. 이는 Ni-Ferrite보다 Ni-Cr ferrite가 격자정수가 적어 원자 상호간의 작용이 커지기 때문에 high frequency 쪽으로 shift 되어 나타난 것이다. 이 경우 Ni-ferrite의 양보다 Ni-Cr ferrite의 양이 적어 absorbance spectrum은 약하게 나타났다. 이와 같은 결과로 3번 안료의 경우는 Ni-ferrite 이외에 Ni-Cr ferrite가 공존함을 알 수 있다.

안료의 조성에서 NiO를 MnO로 치환한 6~10번 안료의 경우 MnO양의 증가에 대한  $625 \text{ cm}^{-1}$ 에 나타나는 Ni-ferrite의 주된 spectrum이 MnO의 고용으로 인하여 MnO의 특성 spectrum인  $615 \text{ cm}^{-1}$  쪽으로 이동함을 알 수 있다.<sup>11,12)</sup>

이것으로 10가지 조성의 안료 중 3번 조성의 안료만이

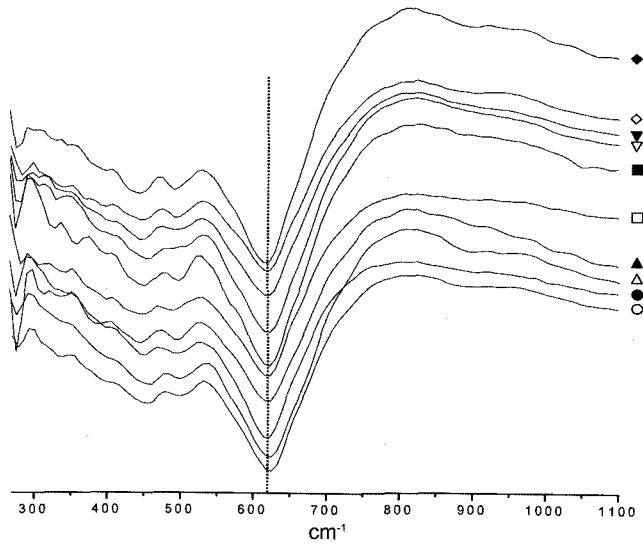


Fig. 4. FT-IR transmit spectra patterns of prepared pigments at 1250°C.

(○:1, ●:2, △:3, ▲:4, □:5, ■:6, ▽:7, ▼:8, ◇:9, ◆:10)

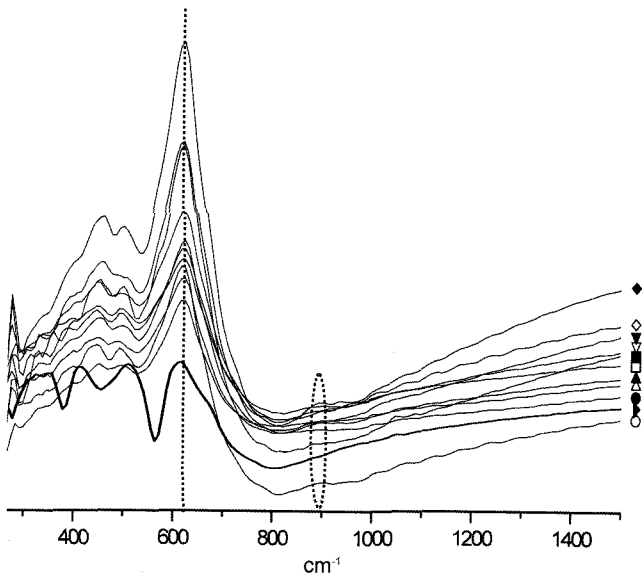


Fig. 5. FT-IR absorbance spectra patterns of prepared pigments at 1250°C.

(○:10, ►:MnO-1250°C, ●:2, △:4, ▲:1, □:9, ■:7, ▽:8, ▼:6, ◇:5, ◆:3)

2가지 종류의 spinel상이 공존하며 나머지 9가지 안료는 서로 고용된 단일상의 spinel으로 이루어져 있음을 알 수 있다.

3.1.3. SEM 분석

합성된 안료입자의 입형과 크기를 알아보기 위하여 SEM (SEM-550, Shimadzu, Japan) 분석을 하였다. Fig. 6에서와 같이 SEM 관찰 결과 10가지 조성의 모든 안료의 입형은 전형적인 spinel 구조를 나타내는 cubic 형태를 이루고 있다.

Fig. 6에서 관찰한 결과 대부분의 spinel 결정들은 0.8~

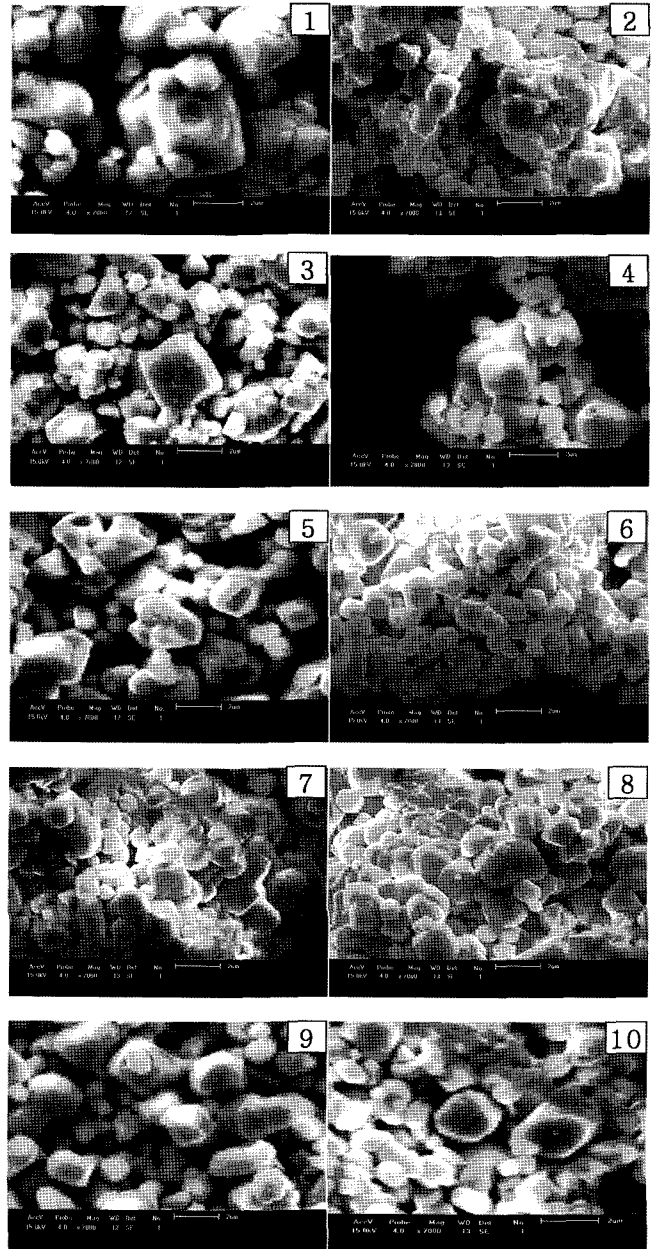


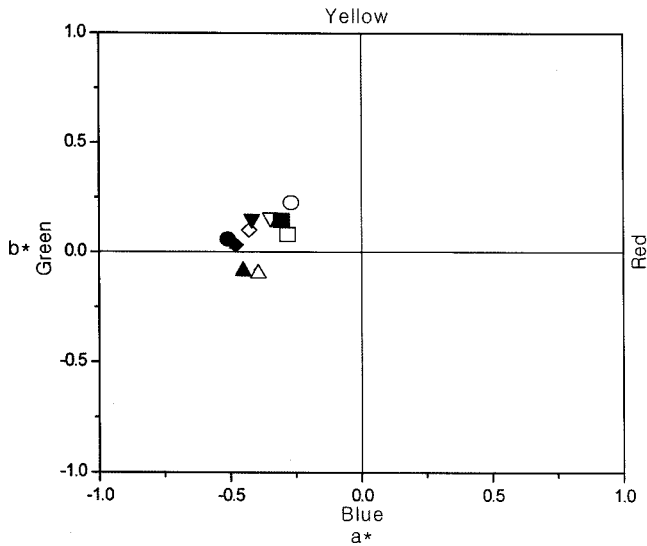
Fig. 6. SEM images of prepared pigments at 1250°C.

1.3 μm의 크기를 보이고 있다. 이들 중 MnO의 양이 점점 증가하는 6번 조성에서 10번 조성으로 갈수록 spinel 결정의 크기가 점점 커짐을 알 수 있다.

3.1.4. UV 분석

합성된 안료의 색상, 채도, 명도값을 알아보기 위하여 UV 분석을 하였으며 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다.

UV 분석 결과 조합비 변화에 따라서 안료 색상에도 영향을 미치는 것으로 볼 수 있다. 합성된 안료 1번 조성에서 10번 조성까지는 명도값  $L^*$ 이 30.07~32.00 범위에 있었으며  $a^*$ : -1.30~-0.28,  $b^*$ : -0.09~2.05로 나타났다. 그 중 6~10번 안료는 NiO의 양은 감소하고, MnO 양은 증



**Fig. 7.** UV Analyzing of prepared pigments.  
 (○:1, ●:2, △:3, ▲:4, □:5, ■:6, ▽:7, ▼:8, ◇:9, ◆:10)

가되는 조성이다. MnO 함량이 증가할수록 안료 색이 검정계열 범주에 속하면서 녹색선상 쪽으로 이동 하였으며 Munsell-HV/C 값으로는 N 2.9~N 3.0, X, Y, Z 삼자극치 값으로 알아본 색상명은 Dark gray로 나타났다.

유약에서의 안료의 색상을 알아보기 위하여 식 (1)의 석회유약과 식 (2)의 석회바륨유약에 합성안료를 각각 5 wt% 씩 첨가하여 초별구이 시험편에 시유하여 산화분위기로 1260°C에서 또는 환원분위기로 1240°C에서 1시간 동안 유지하여 주었다. 소성한 시험편에 대한 UV 분석결과를 Table 2와 Table 3에 나타내었다.

그 결과 Table 2에서 석회유약의 경우 산화분위기로 소성한 유약에서 명도값  $L^*$ 은 16.15~26.31 범위에 있었으며  $a^*$ :0.1~0.82,  $b^*$ :-0.42~1.51로 나타났다. 그러나 환원분위기로 소성한 유약은 명도값  $L^*$ 은 19.24~30.11 범위에 있었으며  $a^*$ :-0.13~0.68,  $b^*$ :-0.04~1.67로 나타났다. 이 경우 합성한 안료를 석회유약에 사용하였을 경우 10 가지 안료 모두 흑색톤을 나타내지만 합성하고자 하는 흑색안료는 산화소성 분위기에서는 1번과 5번 안료가 환원

**Table 2.** UV Analyzing of Lime Glaze  
 < Oxidation >

Sample No.	$L^*$	$a^*$	$b^*$	(H) (V)/(C)	Color name
1	16.15	0.10	-0.42	N 1.6	Black
2	18.51	0.62	0.65	4.5YR 1.8/0.2	Black
3	20.29	0.46	-0.54	3.9P 2.0/0.1	Black
4	22.71	0.70	-0.15	4.7RP 2.2/0.1	Black
5	23.63	0.52	0.04	N 2.3	Black
6	23.34	0.57	0.05	0.3R 2.3/0.1	Black
7	17.62	0.72	0.15	4.5R 1.7/0.1	Black
8	23.32	0.58	0.51	2.3YR 2.3/0.1	Black
9	18.04	0.82	1.38	7.8YR 1.8/0.3	Black
10	18.42	0.72	1.51	8.8YR 1.8/0.3	Black

< Reduction >

Sample No.	$L^*$	$a^*$	$b^*$	(H) (V)/(C)	Color name
1	24.14	0.51	-0.04	N 2.4	Black
2	19.24	0.34	2.81	2.9Y 1.9/0.5	Black
3	27.28	0.34	0.15	N 2.7	Black
4	20.89	0.46	1.37	0.1Y 2.0/0.2	Black
5	26.39	0.29	0.71	8.6YR 2.6/0.1	Dark gray
6	23.35	0.68	1.29	6.5R 2.3/0.1	Black
7	25.51	0.20	1.24	1.9Y 2.5/0.2	Black
8	21.53	-0.13	2.55	5.1Y 2.1/0.4	Black
9	25.80	0.18	1.83	2.8Y 2.5/0.3	Dark gray
10	30.11	0.06	1.67	3.4Y 2.9/0.3	Dark gray

**Table 3.** UV Analyzing of Lime-barium Glaze  
 < Oxidation >

Sample No.	$L^*$	$a^*$	$b^*$	(H) (V)/(C)	Color name
1	22.77	0.43	-0.37	6.6P 2.2/0.1	Black
2	23.35	0.39	-0.49	3.2P 2.3/0.1	Black
3	24.27	0.53	-0.36	8.7P 2.4/0.1	Black
4	22.20	0.56	0.39	0.7YR 2.2/0.1	Black
5	23.56	0.47	-0.29	N 2.3	Black
6	23.56	0.47	-0.29	N 2.3	Black
7	25.35	0.40	-0.28	N 2.5	Black
8	23.52	0.55	0.29	8.0R 2.3/0.1	Black
9	24.94	0.55	0.15	2.9R 2.4/0.1	Black
10	25.13	0.71	0.12	6.3G 2.5/0.1	Black

< Reduction >

Sample No.	$L^*$	$a^*$	$b^*$	(H) (V)/(C)	Color name
1	22.72	0.46	-0.48	4.7P 2.2/0.1	Black
2	19.87	0.46	0.89	8.1YR 1.9/0.2	Black
3	20.01	0.18	0.52	N 2.0	Black
4	22.10	0.34	0.76	8.5YR 2.2/0.1	Black
5	20.48	0.06	1.87	4.0Y 2.0/0.3	Black
6	22.87	0.10	0.62	1.9Y 2.2/0.1	Black
7	25.49	0.25	0.29	N 2.5	Black
8	21.32	0.38	0.90	8.9YR 2.1/0.2	Black
9	26.02	0.14	0.79	1.6Y 2.5/0.1	Dark gray
10	21.48	0.34	0.39	N 2.1	Black

소성 분위기에서는 5번과 9번, 10번 안료가 적합하였다.

Table 4에서 석회 바륨유약의 경우 산화분위기로 소성하였을 때의 명도값  $L^*$ 은 22.77~25.35 범위에 있었으며  $a^*$ :0.39~0.71,  $b^*$ :-0.49~0.39로 나타났다.

환원소성 하였을 경우의 명도값  $L^*$ 은 19.87~26.02 범위에 있었으며  $a^*$ :0.06~0.46,  $b^*$ :-0.48~1.87로 나타났다.

석회 바륨유약의 경우도 석회유약과 마찬가지로 10가지 안료 모두 흑색톤을 나타내었으나 석회유약의 경우보다 색상이 보다 선명하게 나타났다. 소성분위기에 따른 영향을 보면 산화 분위기로 소성한 것 보다 환원 분위기로 소성한 것이 보다 짙은 흑색을 나타내었다. 그 결과 합성하고자 하는 흑색 안료는 산화분위기에서는 5, 6, 7번 안료가 환원 분위기에서는 4, 7, 10번 안료가 적합하였다.

#### 4. 결 론

가격이 비싼 CoO를 사용하지 않고 산화 또는 환원 소성 분위기에서 안정하게 사용할 수 있는 흑색안료를 개발하고자 NiO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 사용하여 1250°C에서 합성하였다.

그 결과

1. 산화분위기에서 석회유약에 적용할 수 있는 흑색 안료는 NiO 0.875·MnO 0.125·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.4875·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.50·Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.0125 mole%, 석회바륨유약에서 적용할 수 있는 안료는 NiO 0.875·MnO 0.125·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.3875·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.50·Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.1125 mole%과 NiO 0.975·MnO 0.075·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.4375·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.50·Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.0625 mole% 조성을 1260°C에서 합성하여 사용함으로써 Munsell-HV/C 값이 석회유약에서는 N 1.6이고 석회 바륨유약에서는 N 2.3인 흑색안료를 합성할 수 있었다.

2. 환원분위기에서 석회유약에 적용할 수 있는 흑색 안료는 NiO 0.875·MnO 0.125·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.4875·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.50·Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.0125 mole%, 석회바륨유약에서 적용할 수 있는 안료는 NiO 0.875·MnO 0.125·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.4375·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.55·Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.0125 mole% 조성을 1240°C에서 합성하여 사용

함으로써 Munsell-HV/C 값이 석회유약에서는 N 2.4이고 석회 바륨유약에서는 N 2.0인 흑색안료를 합성할 수 있었다.

3. 합성된 안료는 XRD와 FT-IR 분석 결과 조성에 관계없이 spinel 상을 나타냈으며, SEM 관찰결과 cubic 형태로 나타났다.

#### REFERENCE

1. Y. Shiraki, "Glaze and Pigment," *Deakwang*, pp. 684 (1980).
2. E. Ozel and S. Turan, "Production and Characterisation of Iron-chromium Pigments and Their Interactions with Transparent Glazes," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **23** [12] 2097-104 (2003).
3. A. Escardino, S. Mestre, A. Barba, V. Beltran, and A. Blasco, "Synthesis Mechanism of an Iron-Chromium Ceramic Pigment," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [1] 29-32 (2000).
4. X. Y. Wang, G. Q. Yang, Z. S. Zhang, L. M. Yan, and J. H. Meng, "Synthesis of Strong-magnetic Nanosized Black Pigment Zn<sub>x</sub>Fe<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>," *Dyes and Pigments*, **74** [2] 269-72 (2007).
5. K. H. Lee, M. S. Myung, and B. H. Lee, "Development of Black Color Spinel Pigment for High Temperature (in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **44** [5] 160-65 (2007).
6. D. S. Gouveia, L. E. B. Soledade, C. A. Paskocimas, E. Longo, A. G. Souza, and I. M. G. Santos, "Color and Structural Analysis of Co<sub>x</sub>Zn<sub>7-x</sub>Sb<sub>2</sub>O<sub>12</sub> Pigments," *Mater. Res. Bull.*, **41** [5] 2049-56 (2006).
7. R. A. Eppler, "Cobalt-Free Black Pigment," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **60** 562-65 (1981).
8. O. Muller and R. Roy, "The Major Ternary Structural Families," Springer-Verlag, New York, 1974.
9. R. A. Eppler, "Nickel Spinels," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **61** 847-50 (1982).
10. J. A. Duffy, "Bonding Energy Levels and Bands in Inorganic Solids," pp. 3, Longman Group, United Kingdom, 1990.
11. N. T. McDevitt and W. L. Baun, "Infrared Absorption Study of Metal Oxides in the Low Frequency Region (700-240 cm<sup>-1</sup>)," *J. Spectrochimica Acta.*, **20** 799-805 (1964).
12. R. A. Nyquist and R. O. Kagel, "Infrared Spectra of Inorganic Compounds," pp. 217, pp. 489, Academic Press, INC., New York, 1971.