

Development of Black Color Spinel Pigment for High Temperature

Kwang-Ho Lee, Min-Soo Myung, and Byung-Ha Lee[†]

Department of Ceramic Engineering, Myoungji University, Yong-In 449-728, Korea

(Received March 5, 2007; Accepted May 15, 2007)

고온용 검정색 스피넬 안료의 개발

이광호 · 명민수 · 이병하[†]

명지대학교 신소재공학과

(2007년 3월 5일 접수; 2007년 5월 15일 승인)

ABSTRACT

This research studied the most suitable synthesis condition of mineral pigments of black spinel, which have a stable chromogenic characteristic also at a high temperature of 1400°C (it is not currently produced in the country) to meet not only functionality of ceramics but also an individual's aesthetic.

It was synthesized by the plastic synthetic method on the basis of basic formation of Fe₂O₃, Cr₂O₃, Quartz, Kaolin, CoO, MnO₂, and plasticity was made at 1500°C, 1550°C, 1600°C, 1650°C. We researched the most suitable condition of plasticity and composition which make crystallization of spinel system and chromogenic characteristic close to black in every composition. And for the experiment of application to Zirconia, after adding synthesized pigments to Zirconia and plasticizing them, we analyzed their color and property of matters. The most suitable synthesis conditions of mineral pigments of black spinel system require composition of Fe₂O₃-32.01%, Cr₂O₃-30.47%, Quartz-9.66%, Kaolin-18.53%, CoO-3.71%, MnO₂-5.62% and condition of plasticity kept for 1 h at 1600°C. When we added pigments synthesized in this way to Zirconia with 5 wt% and plasticized them at 1410°C, the result was that the degree of strength-32.6 kgf/mm², absorptance-0.108%, luminosity-L*:37.54, color-a*:1.31, b*:2.61 and their use suited for artificial jewelry or decoration Zirconia goods.

Key words : Black color, Pigment, Spinel, Zirconia

1. 서 론

세라믹스는 금속재료에 비해 내열성, 내마모성, 내식성 등이 우수한 구조재료로서 최근 들어 각종 악세사리와 고기능성 장식품 등에 많이 활용되어지고 있다. 여기에 소비자들은 좀 더 새롭고 참신한 디자인뿐만 아니라 개인마다의 다양한 미적 욕구를 충족시킬 수 있는 여러 가지 색상의 제품을 원한다.¹⁾ 하지만 아직 금속재료에 비해 제조단가가 높고 제조공정상의 변수들이 많아 새로운 제품 개발에 어려움을 겪고 있는 실정이다.²⁾

특히 세라믹스의 우수한 기계적, 화학적 특성을 그대로 유지하면서 다양한 색상을 나타내기 위해서는 그에 알맞은 안료의 개발이 필수적이다. 세라믹스의 제조공정 자체가 고온에서 이루어지고 있고 사용온도 또한 고온이기 때문에 고온에서의 안정성은 세라믹스 안료로 사용하기 위해서는 꼭 보장되어야 할 요소임이 틀림없다.

세라믹스의 안료로는 산화물이 대부분이고 고온에서 가

장 안정한 안료로는 spinel 구조를 형성하는 안료가 있다. 일반적으로 파인 세라믹스에 안료를 첨가하여 제조되어지기 때문에 공정과정에서의 안정성이 요구되는 고온용 안료로 사용하기 위해서는 spinel 구조를 갖는 안료가 적합하다.⁵⁾

Spinel계 무기안료의 합성을 위해서는 각종 무기산화물, 염화물 및 고령토와 규석을 출발원료로 하여 혼합한 후 안료의 종류와 사용 용도에 따라 소성온도 및 조성분위기를 달리해 주어야 원하는 최종제품에 사용할 수가 있다.

하지만, 현재 국내에서 생산되어지고 있는 안료들의 대부분이 1300°C 이하의 사용온도를 나타내고 있어 고온소성을 필요로 하는 세라믹스 제품에 응용하기에는 아직 미흡하며, 사용되는 고온용 안료의 대부분이 수입에 의존하고 있어 고온용 안료에 대한 많은 연구가 필요한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 zirconia와 alumina 등 고온소성용 세라믹스의 우수한 기능적 특성을 유지시키면서 장식 제품 및 구조재료용 부품으로서 소비자가 요구하는 색상을 나타내기 위한 연구의 일환으로 1400°C 이상의 고온에서도 안정한 발색을 하는 고온용 검정색 spinel계 안료의 최적 합성 조건을 규명하고자 하였다.

[†]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 Kaolin and Silica Supplied by Hanheung Kaolin Co. and Puyeo Material Co.

	(wt %)									
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	MnO
Hanheung Kaolin	48.47	33.49	0.52	0.21	4.17	1.58	0.45	0.23	0.11	0.01
Pu Yeo Quartz	99.61	0.09	0.03	0.02	0.09	0.04	0.01	-	-	-

2. 실험 방법

2.1. 검정색 spinel 안료 개발

2.1.1. 출발원료

1400°C 이상의 고온에서도 안정한 발색을 할 수 있는 검정색의 spinel계 무기안료를 합성하기 위해 기본 원료로서 Fe₂O₃, Cr₂O₃, 규석, Kaolin, CoO, MnO₂를 사용하였다. 실험에 사용한 Fe₂O₃, Cr₂O₃, MnO₂(Duksan, Korea, 99%), CoO(Junsei, Japan, 99%)는 국내에서 시판되고 있는 시약급을 사용하였고, Kaolin은 한홍고령토 공급 분을, 규석은 부여소재(주) 공급 분을 사용하였으며 이들 Kaolin과 규석의 성분은 Table 1과 같다.

2.1.2. 안료의 제조

이들 원료를 사용하여 최적의 검정색 안료의 합성조건을 규명하기 위해 안료조합은 Y. Shiraki가 쓴 유약과 그 안료의 자료를 기본으로 하였다.⁴⁾ 안료의 조합은 Y. Shiraki의 조합비에서 kaolin과 규석 및 CoO의 양은 동일하게 하였고 Fe₂O₃와 Cr₂O₃의 양은 1:1 mole 비가 되게 하였다. 또한 사용되는 각각의 원료가 검정색 spinel계 안료의 합성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 Table 2와 같이 조합하였다.

Table 2의 실험에서는 Spinel 단일상이 합성되지 않아 Table 2의 BP 1 조합에 MnO₂의 양을 2~8%씩 변화시켜 보았다.(Table 3) 또한 Table 4에 나타난 바와 같이 Table 3의 BM 4 조합에 규석의 양을 16.6~0까지 변화시켜서 실험을 행하였다.

안료의 합성을 위하여 각각의 조성을 정확히 칭량해 에 탄을 첨가하여 마노유발에서 혼합하고 Dry Oven에서 60°C로 건조하였다. 이들 혼합 분말의 소성 후 색상 및 결정상을 알아보기 위하여 직경이 35 mm인 Disk형 몰드

Table 2. Compositions of Black Color Spinel Pigment Composites

	(wt %)					
	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Pu Yeo Quartz	Hanheung Kaolin	CoO	MnO ₂
BP 1	28.5	27.13	16.6	16.5	3.3	2
BP 2	28.5	27.13	16.6	16.5	3.3	-
BP 3	28.5	27.13	16.6	16.5	-	2
BP 4	28.5	27.13	16.6	-	3.3	2
BP 5	28.5	27.13	-	16.5	3.3	2

를 사용하여 건식 압축 가압 성형법으로 성형하였다. 소성은 Super Kanthal Furnace를 사용하여 700°C~1650°C까지 50°C간격으로 소성하였다. 이 경우 상온에서 900°C까지는 5°C/min로, 이후 최고온도까지는 3°C/min로 승온시켰으며, 최고온도에서 1시간 유지시킨 후 자연 로냉하였다.

2.1.3. 특성 분석

Tables 2, 3, 4와 같은 조합의 안료를 잘 혼합하여 준 후 열간 변화를 알아보기 위하여 DT-TGA 분석을 행하였다.

합성한 안료의 색상은 UV-vis Spectrometer(UV-2401PC, Shimadzu, Japan)를 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 황

Table 3. Composition of BP 1 by Changes MnO₂

	(wt %)					
	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Pu Yeo Quartz	Hanheung Kaolin	CoO	MnO ₂
BM 1	28.5	27.13	16.6	16.5	3.3	2
BM 2	28.5	27.13	16.6	16.5	3.3	3
BM 3	28.5	27.13	16.6	16.5	3.3	4
BM 4	28.5	27.13	16.6	16.5	3.3	5
BM 5	28.5	27.13	16.6	16.5	3.3	6
BM 6	28.5	27.13	16.6	16.5	3.3	7
BM 7	28.5	27.13	16.6	16.5	3.3	8

Table 4. Composition of BPM 4 by Changes Pu Yeo Quartz

	(wt %)					
	Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Pu Yeo Quartz	Hanheung Kaolin	CoO	MnO ₂
BPP 1	28.5	27.13	16.6	16.5	3.3	5
BPP 2	28.5	27.13	14.6	16.5	3.3	5
BPP 3	28.5	27.13	12.6	16.5	3.3	5
BPP 4	28.5	27.13	10.6	16.5	3.3	5
BPP 5	28.5	27.13	8.6	16.5	3.3	5
BPP 6	28.5	27.13	6.6	16.5	3.3	5
BPP 7	28.5	27.13	4.6	16.5	3.3	5
BPP 8	28.5	27.13	2.6	16.5	3.3	5
BPP 9	28.5	27.13	0	16.5	3.3	5

Table 5. Measurement Condition of XRD

Scan range	2 Theta 10°~70°
Scan speed	10 (deg/min)
X-ray target	Cu
X-ray voltage & current	30 kV(15mA)

색(+b*)을 나타내는 축을 의미한다.

700°C~1650°C에서 소성한 시료의 결정상을 확인하기 위하여 소성시험편을 분쇄하여 200 mesh 이하로 전통시켜 주었다. 결정상 분석은 XRD(X-Ray Diffractometer, XRD-7000, Shimadzu, Japan)을 사용하여 분석하였으며 XRD의 분석 조건은 Table 5와 같다.

2.2. 합성 안료의 Zirconia에 적용 실험

2.2.1. 시험편 제작 및 소성

합성된 검정색 안료를 Zirconia에 첨가하여 검정색 Zirconia 제품을 만들었을 경우 물성을 분석하기 위하여 Zirconia에 각각 5 wt%씩 첨가하여 마노유발에 에탄올과 함께 혼합하여 주었다. 소성한 Zirconia 제품의 소성, 색상, 굽힘강도, 흡수율을 알아보기 위해 각각 직경이 35 mm인 Disk형 몰드, 40×6×5 mm의 bar형 몰드, 직경이 17 mm인 disk형 몰드를 사용하여 건식 압축 가압 성형법에 의해 시험편을 제작하였다. 소성은 Siliconite Muffle Furnace에서 1410°C로 소성하였다. 소성 조건은 상온에서 900°C까지는 5°C/min로, 이후 1410°C까지는 3°C/min로 승온 시켰으며, 1410°C에서 1시간 유지시킨 후 자연 로냉하였다.³⁾

2.2.2. 특성 분석

소성한 시험편의 색상은 앞선 실험에서와 같이 UV-vis Spectrometer(UV-2401PC, Shimadzu, Japan)를 이용하여 측정하였다.

3점 굽힘강도는 UTM(Universal Testing Machine:Ez Test, Shimadzu, Japan)을 이용하여 0.5 mm/min의 속도로 KS 1591의 측정법을 기준으로 측정하였고, 흡수율은 KSL

3114에 의하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 검정색 Spinel 안료의 합성

3.1.1. DT-TGA 분석

Fig. 1은 Tables 2, 3, 4 조성의 DT-TGA 분석 결과이다. 조성의 변화에 관계없이 거의 비슷하게 나와 BP 1 조성 혼합물에 대한 결과만을 나타내었다. 그 결과 400°C~1100°C에서의 큰 폭의 흡열 peak는 결정수의 탈수에 의한 흡열 peak와 spinel상 및 Cr_{1.3}Fe_{0.7}O₃ 상의 생성에 기인한 흡열 peak이다.

3.1.2. XRD 분석

소성은 변화에 따른 결정상의 생성 관계를 알아보기 위하여 BP 1 조성의 혼합물을 700°C, 1000°C, 1150°C, 1400°C, 1500°C, 1550°C, 1600°C, 1650°C에서 1시간 동안 소성하여 XRD 분석 하였다.

그 결과 Fig. 2에서와 같이 700°C에서는 새로운 상의 생성이 없이 단지 사용한 원료인 Cr₂O₃, Fe₂O₃ 및 quartz의 peak만이 존재하였다. 1000°C부터 spinel상이 검출되기 시작하며 1150°C부터 1550°C까지 Cr_{1.3}Fe_{0.7}O₃ 결정이 존재하다가 1600°C부터 spinel 상으로 바뀌어 1600°C 이후부터 spinel 상과 미 반응 cristobalite만이 검출 되었다.⁶⁾ 이상의 결과 단일상의 spinel을 합성하기 위해서는 1600°C 이상의 소성온도가 필요하며 안료 조합 시 사용한 kaoline과 규석, MnO₂ 등은 spinel 생성에 필요한 mineralizer로서 작용함을 알 수 있다.

3.1.3. 검정색 Spinel 안료의 합성

Fig. 3은 Table 2의 각 조성을 1600°C로 소성한 후 조성에 따른 결정상의 변화를 XRD 분석을 통하여 나타낸 것이다. 그 결과 전조성에 걸쳐서 미 반응된 cristobalite peak가 존재하였다. 또한 모든 원료를 다 사용한 BP 1만 제외하고는 모든 조성에서 미 반응 Cr₂O₃의 peak도 존재

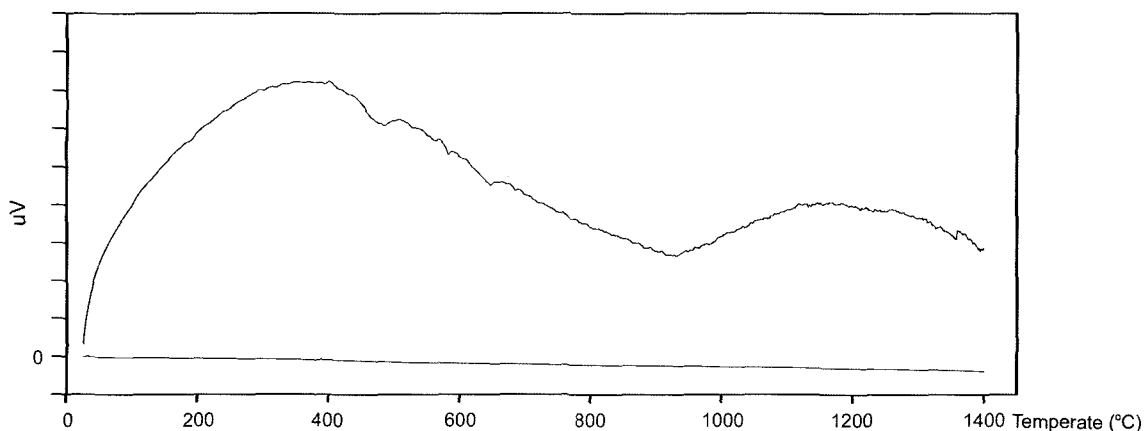


Fig. 1. TG-DTA curve of black color spinel pigment composition.

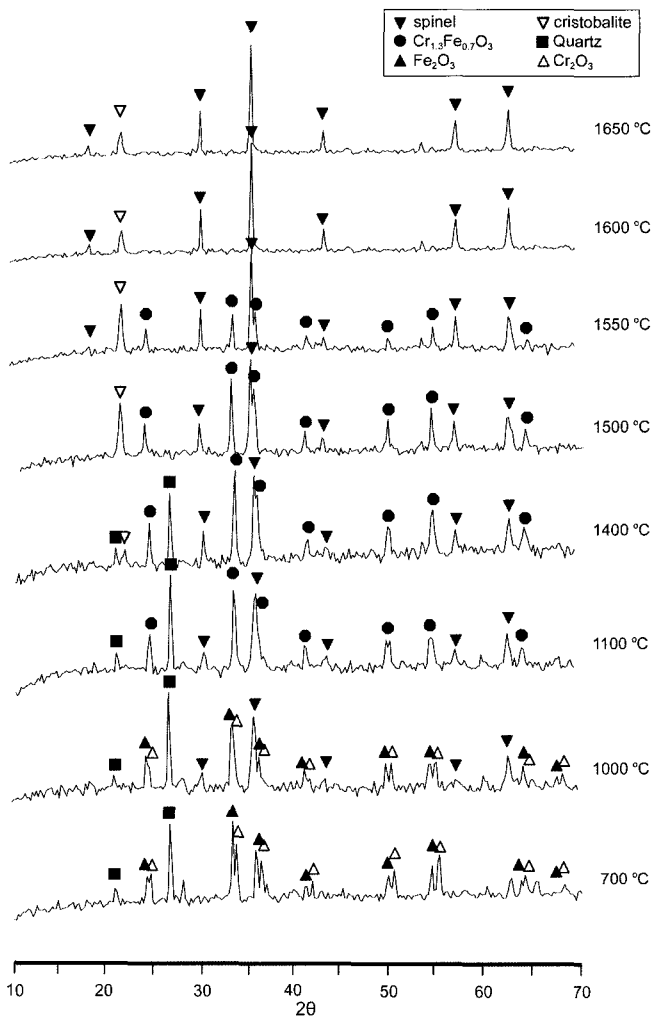


Fig. 2. XRD patterns of BP 1 composition at various calcination temperature.

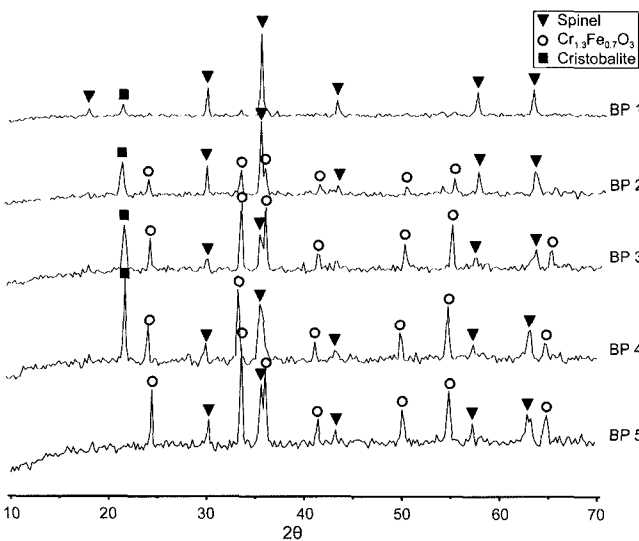


Fig. 3. XRD patterns of Table 2 composition calcined at 1600°C.

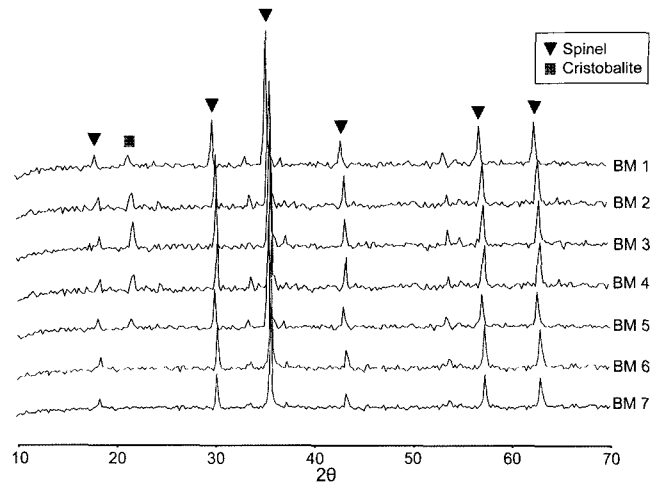


Fig. 4. XRD patterns of Table 3 composition added MnO₂ 2~8% calcined at 1600°C.

하였다. 이것으로 단일상의 spinel 안료를 합성하기 위해서는 Fe₂O₃, Cr₂O₃, 규석, Kaolin, CoO, MnO₂를 모두 사용하여야 함을 알 수 있다.⁷⁻⁹⁾ 또한 미 반응된 cristobalite가 존재하지 않게 하기 위해서는 mineralizer로 작용하는 MnO₂의 양을 변화시켜 볼 필요가 있음을 알 수 있다. 그래서 Table 2의 BP 1 조합에서 다른 원료의 조성은 고정한 후 MnO₂의 함량만을 Table 3에서와 같이 2%에서 8%까지 변화시켜 보았다.

Table 3의 안료 조합들을 1600°C에서 1시간 소성한 후 생성된 결정상을 분석하기 위하여 XRD 분석하였으며 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 그 결과 전조성에 걸쳐서 미 반응 Cr_{1.3}Fe_{0.7}O₃의 결정은 존재하지 않았으나 BM 1~BM 5의 조성에서 미 반응 cristobalite peak가 존재하였다. 그러나 MnO₂가 7%이상 첨가된 BM 6과 BM 7의 조합에서는 미 반응 원료는 존재하지 않고 spinel의 단일상만 존재하였다.

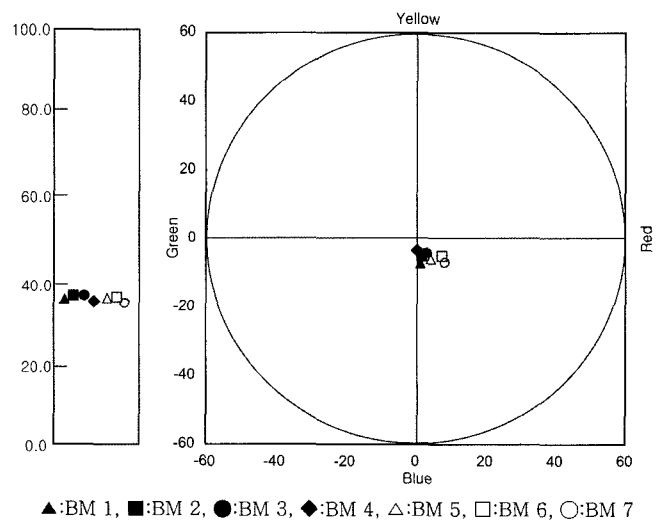


Fig. 5. UV analysis of Table 3 composition.

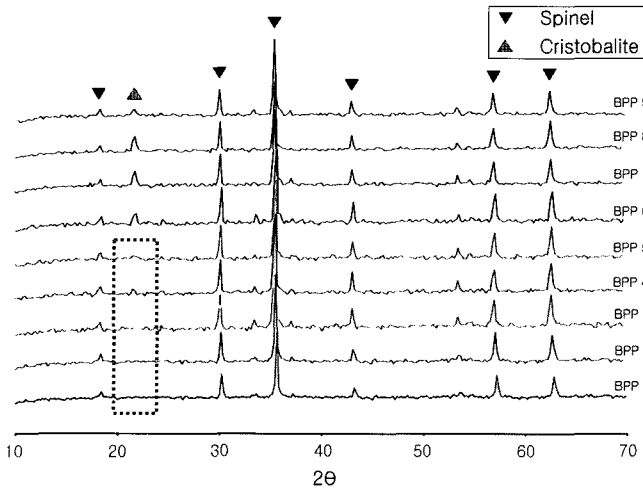


Fig. 6. XRD patterns of Table 4 composition added quartz 16.6~0% calcined at 1600°C.

이와 같이 합성된 안료의 색상, 채도, 명도값을 알아보기 위하여 UV 분석을 하였으며 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 그 결과 명도값은 모든 조성이 37 전후로 비슷하게 나타났고 색상과 채도값은 BM 3, 4만이 검정색에 가깝게 나타났다. 하지만 XRD 분석 결과 spinel 단일상으로 나타난 BM 6, 7 안료는 MnO₂의 과다 첨가로 붉은 색을 띄는 검정색으로 나타나 흑색 안료로 사용하기에는 부적합 하였다.

검정색을 띄며 XRD 분석 결과 spinel의 단일상을 나타내는 안료를 합성하기 위해서 UV 분석시 붉은색을 나타내지 않으며 가장 검정색에 가까운 BM4의 조성을 기준으로 규석의 함량을 Table 4와 같이 16.6%에서 0까지 변화시켜 보았다.

Table 4의 안료 조합들을 1600°C에서 1시간 소성한 다음 생성된 결정상들을 알아보기 위하여 XRD 분석을 행하였으며 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 그 결과 Table 4의 조합에서 규석의 첨가량이 8.6% 이하일 때부터 미반응 cristobalite peak가 검출되지 않고 단일상의 spinel이 합성됨을 알 수 있었다. 이와 같이 합성된 안료에 대한 색상, 채도, 명도값을 알아보기 위하여 UV 분석을 행하였고 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 그 결과 명도값은 BPP 5 조성만 제외하고는 38로 같게 나타났다. 색상과 채도값은 앞의 Fig. 5와는 달리 붉은색을 나타내는 안료는 합성되는 않았으며 합성된 모든 안료는 검정색 안료로 사용하기에 적합한 값을 나타내었다.

이로서 단일상의 spinel로 이루어진 검정색상의 안료를 합성하기 위해서는 Fe₂O₃-32.01%, Cr₂O₃-30.47%, 규석-9.66%, Kaolin-18.53%, CoO-3.71%, MnO₂-5.62%의 조성으로 만든 조합물을 1600°C 이상으로 소성하여 주어야만 가능함을 알 수 있다.

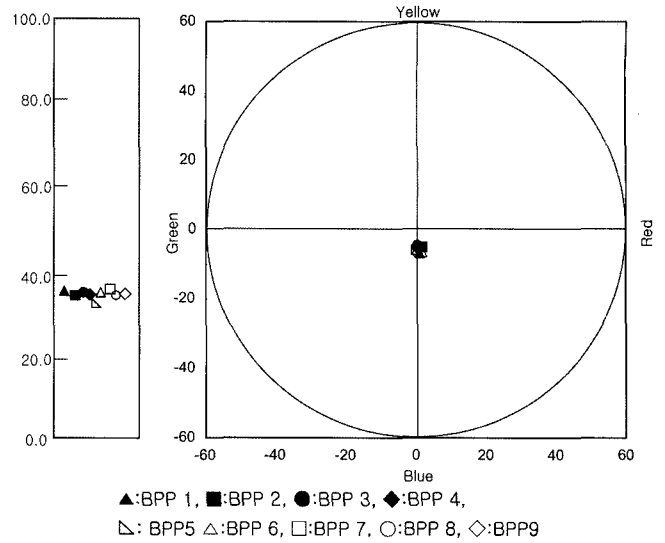


Fig. 7. UV analysis of Table 4 composition.

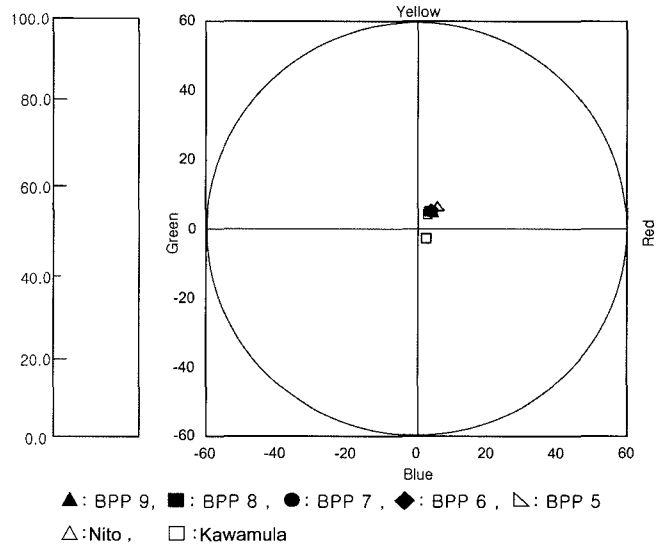


Fig. 8. UV analysis of compounds that add each composition 5% to ZrO₂.

3.2. 합성된 안료의 Zirconia에 적용 실험

1600°C에서 합성하였을 경우 spinel 단일상으로 나타났고 UV 분석 결과에서도 검정색상 안료로 분석된 Table 4의 4가지 조성의 안료를 zirconia에 사용하였을 경우 소결한 zirconia의 물성을 저하시키지 않으면서 원하는 검정색 zirconia 소결제품이 만들어지는지를 확인하기 위한 실험이다. 즉, Table 4의 BPP 5~9번 조성의 조합물을 1600°C로 소성하여 합성한 다음 이것을 분쇄하여 325 mesh 체를 전통시켜 주었다. 이들 안료 5가지와 일본제품 안료 2가지(니토사, 가와무라사)를 zirconia에 각각 5 wt%씩 첨가하여 잘 혼합한 후 disk형과 bar형으로 성형한 후 1410°C에서 1시간 동안 소성하였다.

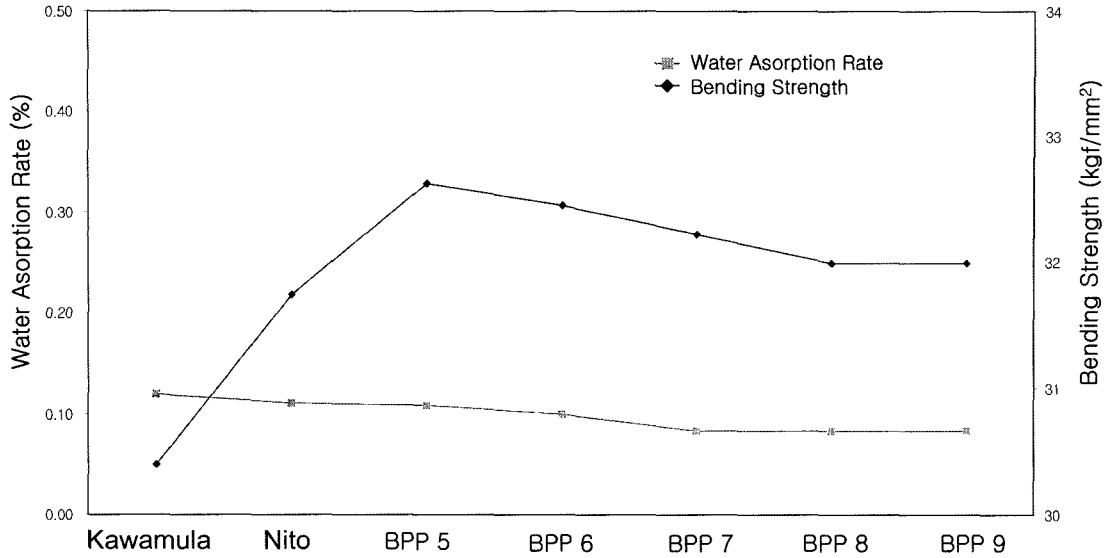


Fig. 9. Water absorption and bending strength of compounds that add each composition 5% to ZrO₂.

소결 시험편의 명도, 색상, 채도값을 분석하기 위하여 UV 분석을 하였으며 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 그 결과 명도값 L*은 3.7~3.9 범위에 있었으며 색상과 채도값은 a*:1.3~1.4, b*:2.6~2.7로 나타나 합성한 안료를 사용한 제품을 현재 사용되고 있는 일본산 안료를 사용한 제품과 비교하였을 경우 더 좋은 검정색상을 나타내거나 또는 비슷하였다.

Fig. 9에서와 같이 모든 안료의 흡수율은 0.11% 이하로 양호하였다. 그러나 굽힘 강도의 경우 일본산 니토사와 가와무라사 안료를 첨가한 경우는 30.4와 31.4 kgf/mm²로 측정되었으나 BPP 5를 사용한 경우는 32.6으로 더 좋게 나타났다. 이상의 결과 인조보석이나 장식용 검정색상의 zirconia제품을 제조하기 위해서는 BPP 5번 조성 즉, Fe₂O₃-32.01%, Cr₂O₃-30.47%, 규석-9.66%, Kaolin-18.53%, CoO-3.71%, MnO₂-5.62%을 1600°C로 1시간 동안 하소한 다음 325 mesh 이하가 되도록 분쇄하여 사용하면 수입대체 효과를 볼 수가 있을 것으로 예상된다.

4. 결 론

1400°C 이상의 고온에서도 안정한 발색을 할 수 있는 검정색 spinel계 무기안료를 합성하기 위한 최적의 조성 조건과 소성조건에 대해 연구하였고, 또한 합성된 안료를 Zirconia에 직접 사용하여 흑색의 칼라 zirconia에 적용 실험을 해 보았다.

1. 1400°C 이상에서 안정하게 사용할 수 있는 spinel형 검정색 무기안료를 합성하기 위한 조성은 Fe₂O₃-32.01%, Cr₂O₃-30.47%, 규석-9.66%, Kaolin-18.53%, CoO-3.71%, MnO₂-5.62% 이며, 소성온도는 1600°C 이상이었다.

2. 합성한 안료의 UV 분석결과는 L*:38.45, a*:0.18,

b*:-2.33로 검정색 안료로 적합하였다.

3. 합성한 안료 5 wt%를 Zirconia에 첨가하여 1410°C에서 소성한 후 UV 분석한 결과 L*:37.54, a*:1.31, b*:2.61로 검정색 zirconia가 만들어 졌으며 물성값은 흡수율은 0.108%, 굽힘강도는 32.6 kgf/mm²로 나타나 일본제 안료를 사용한 것보다 인조 보석이나 장식용 zirconia 제품에 사용하기에 적합하였다.

REFERENCES

1. Y. Shiraki "Glaze and Pigment," Deakwang, pp. 685 (1980).
2. K.-H. Lee, "Development of Colored Zirconia Ceramics," pp. 1-3, 16-18, Myong-Ji Univ Graduate, 2003.
3. J.-S. Lee and E.-S. Lee, "Synthesis of Spinel Pigment on ZnO-Fe₂O₃ System(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **26** [2] 187-94 (1989).
4. D.-J. Kim, H.-L. Lee, and H.-J. Jung, "Effect of Surface Grinding on Low Temperature Degradation of 3Y-TZP(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **30** [2] 164-68 (1993).
5. Y.-H. Baik, "Study on Synthesis of MgAlO₄ Spinel and Characteristics(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **22** [6] 29-36 (1985).
6. Escardino-A, Mestre-S, Barba-A, Beltran-V, and Blasco-A, "Synthesis Mechanism of an Iron-Chromium Ceramic Pigment," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [1] 29-32 (2000).
7. C.-W. Park, J.-S. Lee, and E.-S. Lee, "Formation and Color of the Spinel Solid-Solution in ZnO-Fe₂O₃-TiO₃-SnO₂ System(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **31** [2] 213-19 (1994).
8. E.-S. Lee and J.-S. Lee "Formation and Color of the Spinel Solid Solution in CoO-ZnO-Fe₂O₃-TiO₂-SnO₂ System(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **28** [11] 897-907 (1991).
9. E.-S. Lee, C.-W. Park, and S.-Y. Hwang, "A Study on the Formation of Spinel Pigment(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **12** [1] 29-36 (1975).