

Colouring Effect of Malayaite Formation and Synthesis Sphe-ne-Pink Pigment

Hyun-Soo Lee[†] and Byung-Ha Lee

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

(Received February 21, 2008; Accepted March 25, 2008)

Sphe-ne-Pink 안료합성 및 Malayaite 결정이 발색에 미치는 영향

이현수[†] · 이병하

명지대학교 신소재공학과

(2008년 2월 21일 접수; 2008년 3월 25일 승인)

ABSTRACT

This paper described the study of a sphe-ne-pink pigment based on $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2\text{-CaO-SiO}_2$ system exhibits stable pink-red color at high temperature. This study is focused on the optimization of the synthesis parameter such as temperature and holding time for the formation the Malayaite crystal. Malayaite crystal is sensitively influenced by the synthesizing temperature, maintaining time and contents of substituting chromium. The crystal phases formed at different temperatures exhibits various color. The optimum temperature is suggested at 1300°C for 2 h and substituting contents of Cr for Sn is 0.01 mole. The maximum substituting contents is 0.02 mole based on analysis results by XRD, FT-IR, SEM and UV-vis.

Key words : Malayaite, Sphe-ne, Pigment, Pink

1. 서 론

Cr_2O_3 는 발색제로써 사용 할 때에 유약에 Cr_2O_3 와 SnO_2 와 함께 사용할 경우 Pink-red로 발색하며 고온에서도 안정적으로 유지되므로 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2\text{-CaO-SiO}_2$ 계열의 세라믹스 유약의 안료로 많이 활용된다. 이러한 유약은 현재까지 세라믹스 산업에서 cadmium을 함유하지 않고 1300°C 까지 사용 가능한 붉은 계열의 안료로서 유일한 대안으로 주목 받고 있다.¹⁾ $\text{SnO}_2\text{-CaO-SiO}_2$ 조성으로 이루어진 안료는 Sphe-ne 구조로 합성 시 생성되는 Malayaite (CaSnSiO_5)와 Cassiterite (SnO_2) 두 결정상이 Cr_2O_3 를 고용하여 보라부터 갈색까지 다양한 발색을 나타내는 것이다.²⁾ 이때 주로 고용되는 Cr_2O_3 는 대부분 Cr(III)와 Cr(IV)가 혼재되어 있는 것으로 밝혀졌으며 특히 Cr(IV)영향으로 Malayaite는 적갈색으로 Cassiterite는 주로 보라(purple, violet)계열로 발색하는 것으로 알려져 왔다.³⁾

본 연구는 $\text{CaCr}_{0.04}\text{Sn}_{0.97}\text{SiO}_5\text{-H}_3\text{BO}_3(2\text{ wt}\%)$ ⁴⁾ 조성을 기본으로 최적의 Pink-red로 발색하는 안료의 합성조건을 얻고자 하였다. 발색의 주된 요인이 되는 Malayaite 결정이 최적적으로 생성온도를 알아보기 위해 선정된 조성의 시료를 소성온도, 유지시간에 변화를 주어 합성하였다. 또한,

최적의 합성조건에서 가장 양호한 Pink로 발색하는 조성을 규명하고자 Cr_2O_3 의 치환 량에 미세한 변화를 주어 결정에 미치는 영향과 발색을 나타내었다.

2. 실험 방법

2.1. $\text{SnO}_2\text{-CaO-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 계 안료 소성 온도변화

발색의 주요 원인이 되는 Malayaite의 결정이 최적적으로 생성되는 온도와 분해되는 온도를 알아보기 위해 Table 1의 조성 중 XRD상 단독으로 Cr_2O_3 의 결정이 나타나지 않고, Cr_2O_3 의 최대 고용량으로 알려진 0.04 mole로 치환한 2H 시료를⁴⁾ 900°C 까지 $5^\circ\text{C}/\text{min}$, 1500°C 까지 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 승온 시켜 각각 600°C , 800°C , 1000°C , 1200°C , 1300°C , 1400°C , 1500°C 에서 3시간 소성하였다. 안료의 합성을 위한 출발 원료로는, Cr_2O_3 (Duksan, 99%), SnO_2 (Junsei, Chemical pure), H_3BO_3 (Duksan, 99.5%)를 사용하였다. 합성된 안료는 XRD, FT-IR로 분석한 후 석회유에 6%씩 첨가하여 산화분위기로 1260°C 에서 1시간 소성하였다. 합성된 안료와 적용된 유약의 발색은 UV-VIS로 분석하여 색상의 변화를 분석하였다.

2.2. $\text{SnO}_2\text{-CaO-SiO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 계 안료 소성 유지시간변화

Malayaite 결정이 최적적으로 생성되고 최상의 발색으로 나타나는 유지시간을 알아보고, 이 때 Cr_2O_3 가 Malayaite 결정에 미치는 영향을 알아보기 위해 Table 1의 조성을

[†]Corresponding author : Hyun-Soo Lee
E-mail : veronica713@hanmail.net
Tel : +82-31-330-6461 Fax : +82-31-330-6457

Table 1. Compositions of Samples

Sample	Stoichiometry - 2(wt%)H ₃ BO ₃
2H	CaCr _{0.04} Sn _{0.97} SiO ₅ - 2(wt%)H ₃ BO ₃
3H	CaCr _{0.16} Sn _{0.88} SiO ₅ - 2(wt%)H ₃ BO ₃

Table 2. Compositions of Samples with Different Amount of Sn-Cr

Sample	Stoichiometry - 2(wt%)H ₃ BO ₃
1A	CaCr _{0.01} Sn _{0.9925} SiO ₅ - 2(wt%)H ₃ BO ₃
2A	CaCr _{0.02} Sn _{0.9850} SiO ₅ - 2(wt%)H ₃ BO ₃
3A	CaCr _{0.03} Sn _{0.9775} SiO ₅ - 2(wt%)H ₃ BO ₃
4A	CaCr _{0.04} Sn _{0.9700} SiO ₅ - 2(wt%)H ₃ BO ₃
5A	CaCr _{0.05} Sn _{0.9625} SiO ₅ - 2(wt%)H ₃ BO ₃
6A	CaCr _{0.06} Sn _{0.9550} SiO ₅ - 2(wt%)H ₃ BO ₃

동일 승온 속도로 1300°C까지 소성한 후 1300°C에서 각 2시간, 3시간, 6시간, 12시간, 24시간 유지시켰다. 합성된 안료는 XRD, SEM, FT-IR로 나타난 결정상과 변화를 분석하고, 발색을 알아 보기위해 석회유에 6%씩 첨가하여 산화분위기로 1260°C에서 1시간 소성하였다.

2.3. SnO₂-CaO-SiO₂-Cr₂O₃ 계 안료 조성 변화

본 연구의 조건에서 SnO₂-CaO-SiO₂-Cr₂O₃계 Sphene pink 안료에서 최상의 발색 효과를 갖는 Cr₂O₃의 고용량을 알아보기 위해 Table 2와 같이 Cr₂O₃의 치환 량을 각각 0.01 mole 부터 0.06 mole까지 0.01 mole씩 세분화 하여 최적의 조건으로 합성하였다. 합성된 안료의 결정상과 변화를 알아보기 위해 XRD, FT-IR 로 분석하고 Cr₂O₃의 고용한계와 이에 따른 발색결과를 UV-VIS 분석하였다.

유약에 합성된 안료는 석회유에 6%씩 첨가하여 산화분위기로 1260°C에서 1시간 소성한 후 UV-vis로 분석하여 색상의 변화를 나타내었다.

2.4. 유약에서의 안료발색

합성된 안료는 석회유에 6%씩 첨가하여 산화분위기로 1260°C에서 1시간 소성한 후 UV-VIS로 분석하여 색상의 변화를 나타내었다. 사용된 석회유의 조성은 Seger 식으로 나타내었다.

$$\begin{aligned}
 &0.3264 \text{ KNaO} \\
 &0.6588 \text{ CaO} \quad 0.4040 \text{ Al}_2\text{O}_3 \quad 3.5526 \text{ SiO}_2 \quad (1) \\
 &0.0148 \text{ MgO}
 \end{aligned}$$

3. 결과 및 고찰

3.1. SnO₂-CaO-SiO₂-Cr₂O₃ 계 안료 소성 온도변화

발색의 주요 원인이 되는 Malayaite 결정이 최적으로 생성되고 분해되는 온도를 알아보았다. Table 1의 조성 중

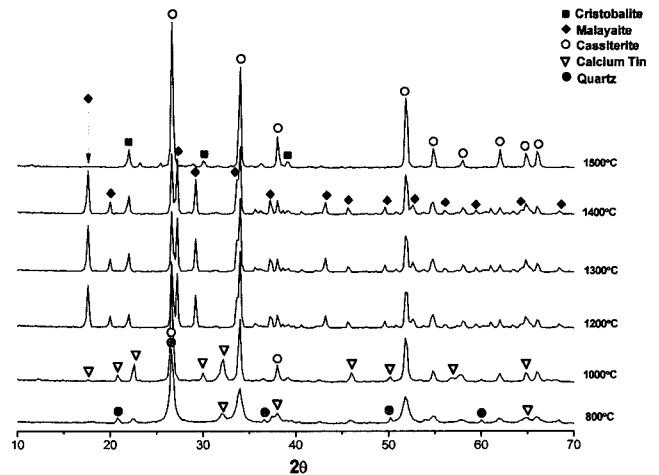


Fig. 1. XRD patterns of 2H at 800°C, 1000°C, 1200°C, 1300°C, 1400°C, 1500°C / 3 h.

XRD상 단독으로 Cr₂O₃의 결정이 나타나지 않고, 최대 고용량 알려진 0.04mole로 치환한 2H 시료를 각각 800°C, 1000°C, 1200°C, 1300°C, 1400°C, 1500°C에서 3시간 동안 소성하여 합성한 안료의 XRD 분석 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

Fig. 1의 XRD 분석 결과 1000°C까지 소성한 시료에서는 Malayaite의 결정이 나타나지 않고, Calcium Tin 결정이 생성된다. Malayaite의 결정은 1200°C에서부터 나타나기 시작하며 1400°C까지 유지되고 1500°C에서는 급격히 분해되어 Cristobalite와 Cassiterite 결정만 남는다. Cassiterite결정은 Malayaite의 결정보다 더 높은 온도까지 유지되며 Cassiterite와 Cr₂O₃의 합성온도는 Malayaite와 Cr₂O₃의 합성온도 보다 높은 것으로 보인다.

동일한 시료를 FT-IR 분석하여 Fig. 2에 나타내었다. FT-IR spectra에서 나타나는 Malayaite의 밴드는 560 cm⁻¹, 675 cm⁻¹, 807 cm⁻¹, 900 cm⁻¹이며 Cassiterite의 밴드는

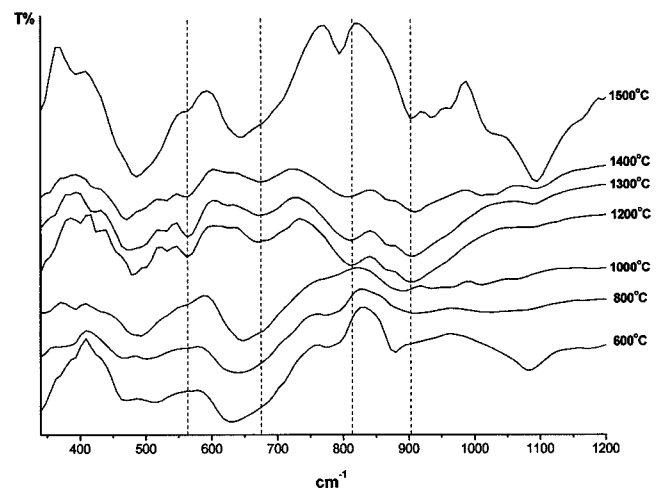


Fig. 2. FT-IR spectra of 2H at 600°C, 800°C, 1000°C, 1200°C, 1300°C, 1400°C, 1500°C.

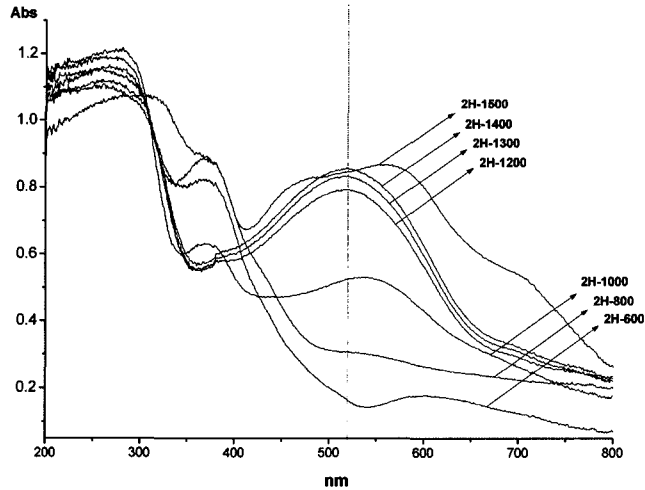


Fig. 3. UV-VIS spectra of 2H at 600°C, 800°C, 1000°C, 1200°C, 1300°C, 1400°C, 1500°C.

470 cm^{-1} , 630 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} 로 알려져 있다.^{5,6)} 특히 800°C에서 합성된 안료부터 900 cm^{-1} 와 560 cm^{-1} 에서 Malayaite 주 밴드의 흔적이 나타나기 시작했다. XRD 측정결과 1200°C 이상에서 생성되는 것으로 나타나지만 Malayaite의 결정은 더 낮은 온도에서 부터 형성되기 시작하는 것으로 보인다. Malayaite 결정은 1200~1400°C 내에 최적의 생성상태를 보였다. 1200°C 합성안료는 425 nm에서 Cr_2O_3 를 완전히 고용하지 못한 밴드와, 510 nm에서 SiO_2 의 밴드, 610 nm에서 Cassiterite 밴드를 약하게 보였고, 1400°C 합성안료는 1020 nm에서 Cassiterite의 밴드를 보이며 전체적인 결정도가 낮아짐을 보여 안료 내에 Malayaite 결정이 생성되는 최적의 합성온도 온도는 1300°C로 나타났다.

Fig. 3에서 보이는 합성된 안료의 UV-VIS 측정결과 1200~1400°C에서 안정한 Pink-red 발색의 경향을 보였다. 이것은 1200~1400°C에서 Malayaite 결정상태가 안정적으로 나타났던 XRD, FT-IR의 결과와 동일한 결과임을 나타낸다. Malayaite가 안정하게 생성된 1200°C, 1300°C, 1400°C 합성안료에서 나타내는 520 nm의 흡수밴드는 Tanabe-Sugano의 diagram, $^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{1g}(F)$ 에 의한 것으로^{7,8)} Malayaite 결정의 주 발색요인으로 나타났다. 발색에 영향을 주는 Cr_2O_3 는 Cr(III), Cr(IV)가 혼재된 것으로 나타나지만³⁾ 주로 520 nm에서 보이는 Malayaite 결정에 고용된 Cr(IV)이온결합에 의해 생성되는 것으로^{7,8)} 알려져 있다. Malayaite 결정이 안정적으로 합성되지 못하거나 분해된 경우 안료의 발색은 SnO_2 와 Cr_2O_3 의 고용에 의해 나타났다. FT-IR 결과 Malayaite 결정과 Cr_2O_3 의 고용된 상태가 안정적으로 나타난 1300°C, 1400°C 합성안료와 분해가 일어난 1500°C 합성안료를 안료를 유약에 적용한 발색 값을 Fig. 4에 나타내었다.

각 온도에서 합성된 안료는 결정의 생성상태에 따라 발

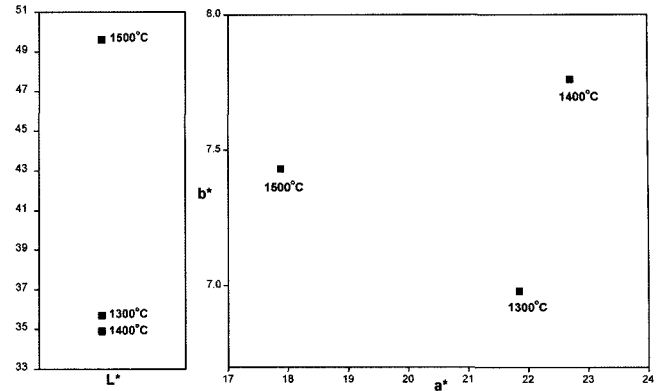


Fig. 4. CIE $L^*a^*b^*$ colourimetrics parameters of glazed pigment 2H calcined at 1300°C, 1400°C, 1500°C / 3 h.

색의 차이를 보였다. Cr_2O_3 가 결정에 고용될 때 Malayaite에서는 Red로, Cassiterite에서는 Violet으로 발색하는 것으로 알려진 것과 같이³⁾ Malayaite가 많이 생성된 온도 1300°C, 1400°C 합성안료는 Pink-red 계열로 Cassiterite에 Cr_2O_3 가 고용된 것으로 보이는 1500°C 합성안료는 Violet 계열로 발색하였으며 1300°C 합성안료가 최상의 발색을 보였다.

3.2. SnO_2 -CaO- SiO_2 - Cr_2O_3 계 안료 소성시간 변화

소성온도를 1300°C로 고정한 후, 유지시간을 2, 3, 6, 12, 24시간으로 변화했을 경우 합성된 안료의 결정상과 발색변화를 연구하였다. 시료의 조성은 Table 1에 나타낸 2H와 같으며 각 유지시간에 따라 합성한 후 XRD, FT-IR, SEM으로 결정상의 변화를 분석하고, 합성된 안료의 발색은 UV-VIS로 측정 하여 분석하였다. 2H 조성으로 온도 유지 시간을 달리하여 합성한 안료의 XRD 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Malayaite 결정은 유지시간이 길어질수록 지속적으로 생성되는 것으로 나타났으며 3시간 유지 이후 Cristobalite 결정의 peak이 2 θ 값이 약 28.5°, 31.4°, 36.2°, 47°에서 나타나 유지시간이 길어질수록 커졌다. Malayaite 결정량이 증가됨에도 불구하고 합성된 안료의 발색은 유지시간이 길어질수록 나빠짐을 보였다. 안료의 발색은 Fig. 6에 나타내었다.

합성된 안료는 2시간 유지한 경우 가장 밝고 붉은 색조가 강하게 나타났으며 12시간, 24시간으로 유지 시간이 길어지면 채도가 크게 떨어지고 b^* 값이 커졌다. Cr_2O_3 에 의한 결정상과 발색의 변화로 예상되나 2H 조성 내 Cr_2O_3 의 치환량이 적어 분석이 어려우므로 Cr_2O_3 의 치환량이 많은 3H를 조성의 시료로 비교 분석 하였다. Fig. 5에 보이는 XRD 측정결과 유지 시간이 길어질수록 2 θ 값이 24.45°, 33.6°에서 보이는 Cr_2O_3 결정이 점차 증가하고, Cristobalite 결정도 함께 증가했으나 Malayaite 결정의 생성량은 점차 줄어드는 경향을 보였다. Fig. 7에 보이는 3H

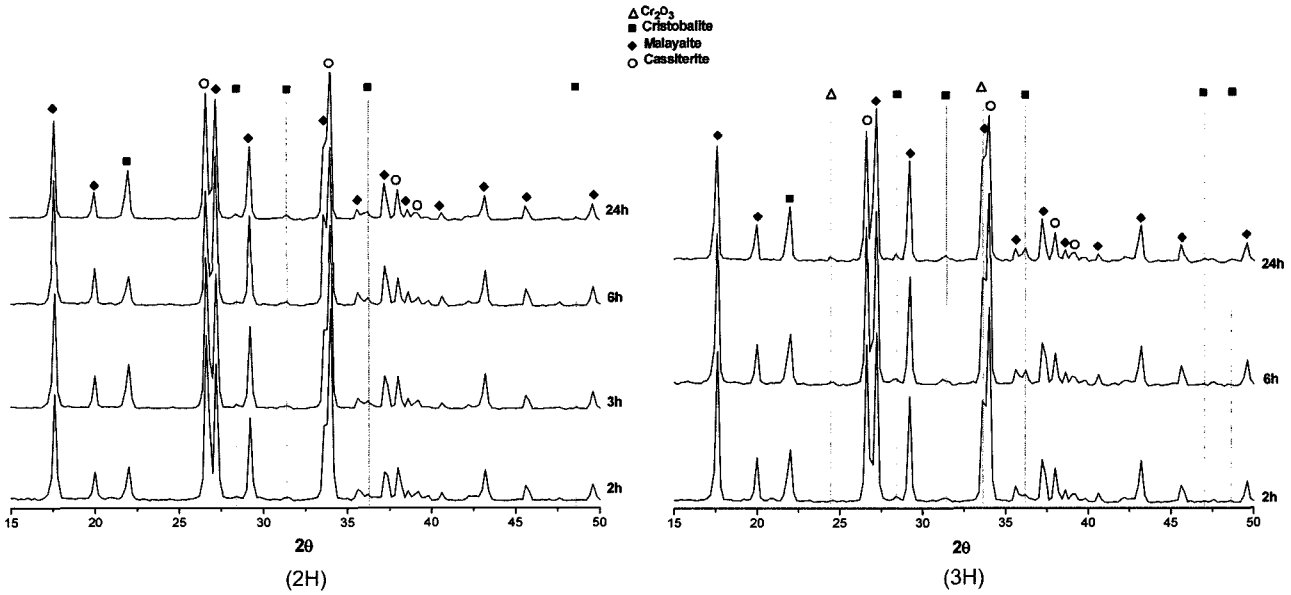


Fig. 5. XRD patterns of samples 2H, 3H at 1300°C / 2 h, 3 h, 6 h, 24 h.

의 FT-IR spectra에서도 XRD와 동일한 결과가 나타났다.

FT-IR spectra에서 보이는 900 cm⁻¹와 560 cm⁻¹는 Malayaite의 주 밴드로 유지시간이 증가할수록 급격하게 커져 Malayaite의 결정도가 좋아짐을 알 수 있었다. 24시간이 지나면 Cristobalite의 밴드가 크게 나타나 결정상의 변화가 나타나고 고용되었던 일부 Cr₂O₃가 결정 내에 존재하지 못하고 빠져나와 존재하는 것으로 나타났다. 잉여로 존재하는 Cr₂O₃의 양의 증가는 안료의 발색에 큰 영향을 끼친다. 이러한 현상은 Cr₂O₃의 함량과 유지시간이 길어질수록 증가하였다. 이것으로 Malayaite 결정이 최대로 생성되는 소성온도는 1300°C에서 2시간 소성하는 조건임을 알 수 있다

Malayaite의 생성량은 치환되는 Cr₂O₃의 양에 비례하여 증가하나 유지시간이 길어질수록 생성량이 약간 감소하는 경향을 보였고 발색의 변화를 가져왔다. Table 1과 같

은 시료의 조성변화와 소성 유지에 따른 결정의 변화 상태는 Fig. 8에 SEM으로 측정하여 나타내었다.

측정결과 Figs. 6, 7의 결과와 같이 1300°C 소성온도에서는 소성시간이 길어지더라도 Malayaite의 결정이 주 결정상으로 존재하였다. 일부 Malayaite 결정의 입성장이 일어나기도 하지만 유지시간이 길어지면 지속적인 성장은 보이지 않고 반면에 결정입자가 작아졌다. 6시간 유지시킨 시료부터 부분적으로 결정이 녹아 뭉쳐지는 형태가 나타났다. 12시간 유지 이상에서는 Cr₂O₃의 결정이 많이 나타나 Cr₂O₃의 결정이 기존의 Malayaite 결정에서 빠져나오는 것으로 확인되어 Fig. 6의 XRD 결과와 일치하였다. 조성 내에 Cr₂O₃의 함량이 과량으로 많아지면 Cr₂O₃가 광

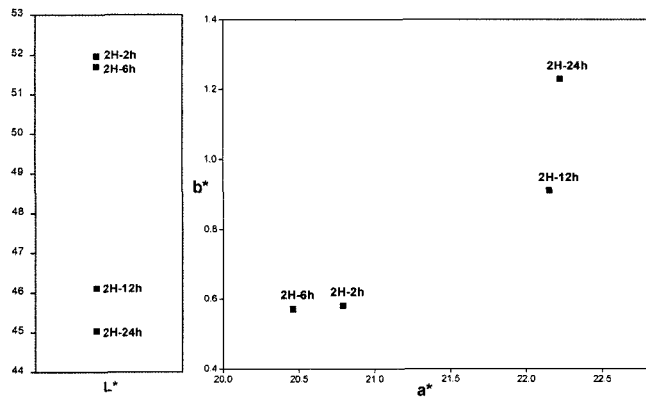


Fig. 6. CIE L*a*b* colorimetric parameters of pigment 2H calcined at 1300°C for 2 h, 6 h, 12 h, 24 h.

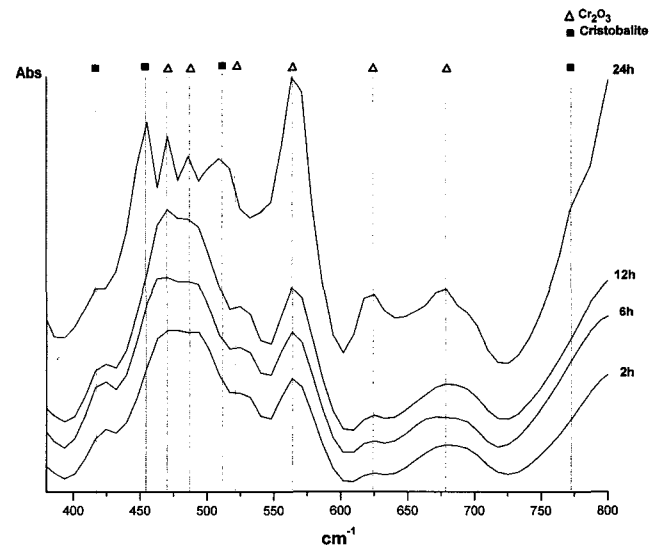


Fig. 7. FT-IR spectra of 3H at 1300°C for 2 h, 6 h, 12 h, 24 h.

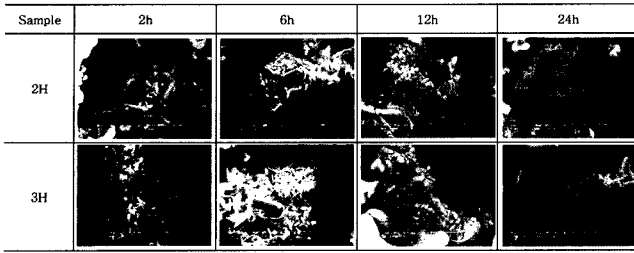


Fig. 8. SEM images of the samples 2H, 3H at 1300°C / 2 h, 6 h, 12 h, 24 h.

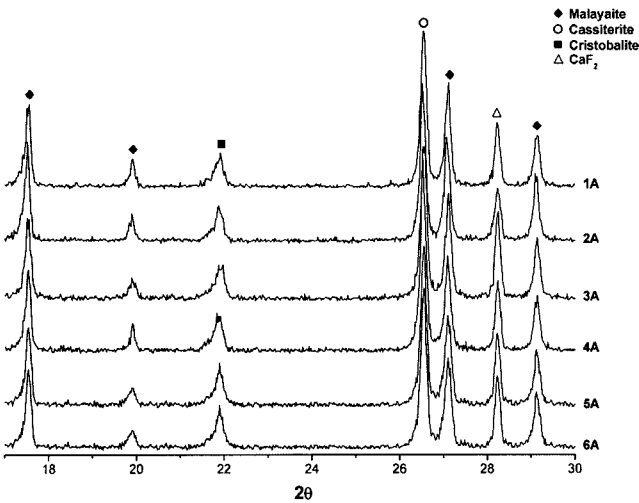


Fig. 9. XRD patterns of sample 1A, 2A, 3A, 4A, 5A, 6A at 1300°C / 2 h.

화제 역할을 하여 발색과 관계없이 Malayaite량이 일부 증가하나 유지시간이 길어질수록 Cr₂O₃가 Malayaite 결정 내에서 빠져나와 Malayaite 결정에 변화를 주고 크기에 영향을 주는 것으로 보인다.⁹⁾

3.3. SnO₂-CaO-SiO₂-Cr₂O₃ 계 안료 조성변화

Malayaite에 대한 Chromium의 고용량은 0.03~0.044 mole로 알려져 있다.^{1,10)} Cr₂O₃의 고용량은 합성조건에 따라 차이를 보이므로 본 실험조건에서 최적의 Cr의 고용량과 고용한계를 알아보기 위해 Table 2의 조성으로 Cr₂O₃의 치환량을 0.01~0.06 mole로 세분화 한 후 최적의 소성조건으로 합성하고 분석한 결과를 Fig. 9에 나타내었다. XRD

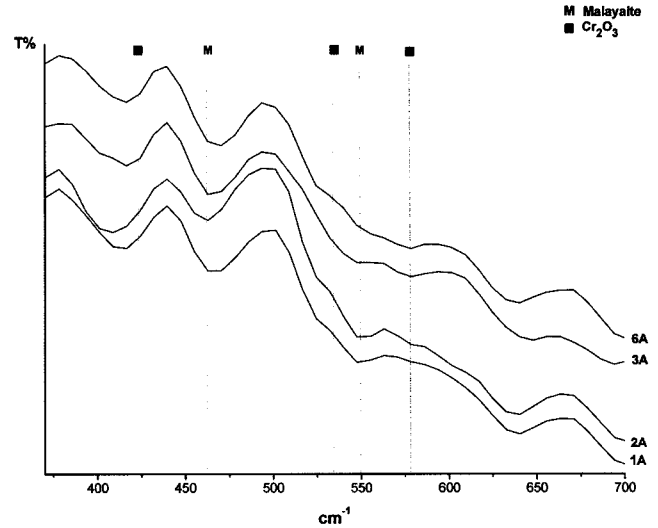


Fig. 11. FT-IR spectra of 1A, 2A, 3A, 6A at 1300°C / 2 h.

에 나타나는 결정의 비교를 위해 CaF₂를 표준 시료로 사용하였다.

조성 내 SnO₂ 대신 치환되는 Cr₂O₃양의 변화는 극히 미세하여 XRD상에서는 조성의 차이에 따라 결정상의 큰 차이를 보이지 않았으나 Malayaite 결정과 Cassiterite 결정의 경우 Cr₂O₃의 증가에 따라 약간씩 2θ 값이 이동되어 결정의 d 값에 약간의 변화를 보였다. Chromium, Cr(III)의 이온반경은 0.069(Å), Cr(IV)의 이온반경 0.55(Å)이며 Sn(IV)의 이온 반경 0.83(Å) 보다 작아 결정 내 Sn 8면체에 Cr이온이 치환되는 경우 결정의 수축이 일어나⁴⁾ 2θ 값은 커지고 d 값은 작아진다. Malayaite의 2θ=28.11~27.14°(200)면 에서 보이는 값과 Cassiterite 2θ=26.28~26.58°(100)면에서 보이는 d 값 변화는 Fig. 10에 나타내었다. 두 결정 모두 Cr₂O₃가 0.02 mole 치환된 조성에서 가장 큰 변화를 보여 고용한계로 나타났다. 표준 시료로서 사용된 CaF₂ (111)면에서 나타나는 d 값을 기준으로 하였다(d=3.15461).

Fig. 11에 나타낸 Table 2의 FT-IR 측정결과는 다음과 같다. 조성 내 Cr₂O₃의 치환 량이 늘어날수록 Malayaite에 Cr₂O₃가 고용되어 나타나는 약 470, 552 cm⁻¹의 밴드가 3A 조성부터는 나타나지 않았다. 약 424, 535, 577 cm⁻¹에서 Cr₂O₃의 밴드가 단독으로 나타나면서 Cr₂O₃를 고용

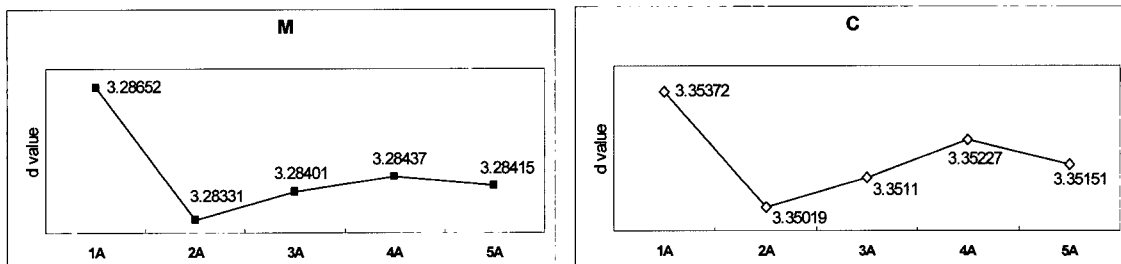


Fig. 10. d value changes of Malayaite- M and Cassiterite- C for Samples 1A, 2A, 3A, 4A, 5A by XRD.

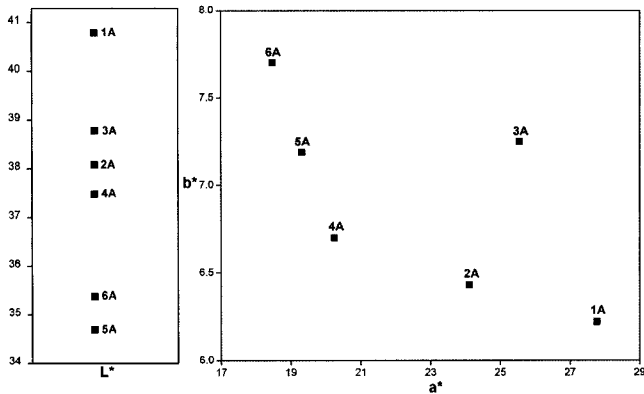


Fig. 12. CIE $L^*a^*b^*$ colorimetric parameters of glazed pigment of 1A, 2A, 3A, 4A, 5A, 6A.

하여 나타났던 Malayaite 밴드는 일부 이동되거나 생성된 Cr_2O_3 의 밴드로 나타나는 변화를 보였다.^{5,6)} Cr_2O_3 밴드가 단독으로 나타나지 않고 Cr_2O_3 고용량이 최대인 조성은 0.02 mole 치환된 2A시료로 나타나 XRD 결과와 일치하였다.

합성된 시료를 유약에 적용한 경우의 발색의 UV-vis 측정된 CIE $L^*a^*b^*$ 값을 Fig. 12에 나타내었다. a^* 값은 유약과 안료 모두 1A가 가장 높게 나타났으며 Cr_2O_3 의 함량이 커질수록 감소하였다. Cr_2O_3 함량이 커질수록 L^* 값과 a^* 값이 감소하는 경향을 보여 가장 맑고 밝은 Pink 발색 시료는 Cr_2O_3 의 함량이 가장 작은 1A로 나타났다. 최적의 발색은 Cr_2O_3 의 함량이 최대로 고용된 경우는 아님을 알 수 있었다.¹⁾

Fig. 13에서는 안료와 안료의 유약적용 후 나타나는 UV-vis spectra를 비교하여 발색에 주 영향을 주는 흡수 밴드를 나타내었다. 발색의 원료로써 Chromium은 Cr(III)와 Cr(IV)가 함께 생성되어 반응하는 것으로 알려져 있다.³⁾

Fig. 13에서 보이는 안료의 UV-vis 측정결과 발색의 주 흡수 밴드는 Fig. 3에서 나타난 바와 같이 520 nm에서 나타나는 밴드로 Malayaite 결정에 고용된 Cr(IV)이온결합에 의해 생성되는 것으로^{7,8)} 알려져 있다. 380 nm 보이는 흡수 밴드는 Malayaite와 Cr(III) 이온결합에 의해 생성된 것으로^{7,8,10)} 모든 조성에서 매우 작은 밴드로 나타나 발색에서 큰 차이를 보이지 않았다. 합성된 안료를 유약에 적용한 경우 Cr(IV)와 주변에 Cr(III)가 혼재되어 나타나는 520 nm의 밴드^{7,8)}에서는 큰 변화가 없으나, Cr(III)에 의해 나타나는 380 nm 밴드가 확연히 커졌다. Table 2와 같은 조성 1A와 2A에서 나타나는 변화는 치환되는 Cr_2O_3 의 양과 고용되는 Cr(III)의 증가에 의한 것으로 보이며 b^* 값의 변화로 노랑 색조가 나타났다.

Cr_2O_3 의 고용 한계를 넘지 않은 조성으로 합성된 안료는 유약발색에서 매우 안정하게 나타났으나 고용 한계를 넘는 조성 3A~6A에서 나타나는 380 nm 밴드는 안료 내에 잉여로 존재하는 미고용 Cr(III)가 유약에 반응하여 나타난 것으로 보여 진다. Cr(III)의 증가로 인해 유약에서 보이는 변화는 b^* 값이 증가하고, L^* 값과 a^* 값은 감소하여, 채도가 낮아지고 노랑 색조가 증가함을 알 수 있었다.

4. 결 론

Sphene Pink 안료의 합성에서 Pink 발색에 주 영향을 미치는 Malayaite 결정의 합성에 있어서 소성온도와 유지 시간, 고용되는 Cr_2O_3 의 양은 매우 중요하며 각 요소는 결정과 발색에 큰 영향을 미친다.

1. $CaSnSiO_5 - 2(wt\%)H_3BO_3$ 조성에서 Malayaite 결정은 1200~1400°C의 온도에서 안정한 생성을 보이며 최적의 생성 온도는 1300°C이고 1500°C에서 Malayaite의 결정은 분해된다.

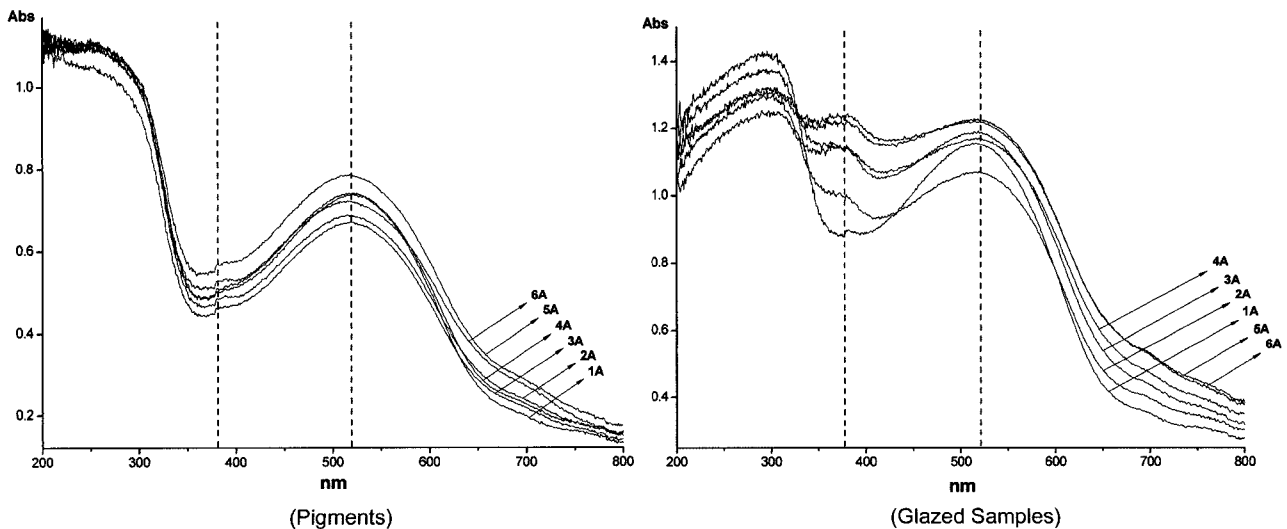


Fig. 13. UV-VIS spectra of pigments and glazed samples 1A, 2A, 3A, 4A, 5A, 6A.

2. SnO₂-CaO-SiO₂-Cr₂O₃ 계열의 안료합성 시 Malayaite를 생성시키는 최적의 합성조건은 900°C까지 5°C/min, 1300°C까지 3°C/min의 승온 속도로 1300°C에서 2시간 소성하는 것이다. 2시간 이상 유지시키면 Malayaite 결정 내에 고용되었던 Cr₂O₃가 빠져나와 안료의 발색에 영향을 미친다.

과량의 Cr₂O₃는 광화제로 작용하여 Malayaite 결정의 생성량을 증진시킨다. Cr₂O₃치환량과 소성 유지시간이 증가할수록 Malayaite 결정 내 고용되었던 Cr₂O₃는 빠져나오고 결정은 더욱 작아진다.

3. SnO₂-CaO-SiO₂-Cr₂O₃ 계열에 광화제로 H₃BO₃를 2 wt% 첨가한 조성의 안료합성 시 요구되는 Cr₂O₃의 최대 치환량은 0.02 mole이며, 유약적용에서 최적의 Pink로 발색하는 Cr₂O₃의 치환량은 0.01 mole이다. 1A와 달리 2A의 안료에서 Cr₂O₃의 고용량이 증가되어 나타나는 Cr(III)는 b* 값이 커져 적갈색의 색조가 나타나, Cr₂O₃의 최대 고용량은 최적의 발색이 아님을 보였다. UV-vis spectra에서 380 nm 나타내는 밴드는 Malayaite 결정과 Cr(III)에 의한 것으로, 안료에서의 발색 효과는 매우 작아 조성에 의한 차이를 크게 보이지 않았으나, 유약 적용 시 발색에 큰 영향을 주었다. 이것은 합성된 안료 내에 고용한계를 넘어 존재하는 유약과 잉여로 존재 하는 미 고용 Cr₂O₃-Cr(III)의 반응에 의한 것으로 나타났다.

Acknowledgment

이 논문은 2007년도 정부(과학기술부)의 재원으로 한국 과학재단의 지원을 받아 수행된 연구임. (No. R0A-2006-000-10442-0)

REFERENCE

1. G. Costa, M. J. Ribeiro, J. A. Labrincha, M. Dondi, F. Matteucci, and G. Cruciani, "Malayaite Ceramic Pigments Prepared with Galvanic Sludge," *Dyes and Pigments*, **78** [2] 157-64 (2008).
2. Xavier Faure, Anne Vanderperre, and Philippe Colombar, "Pink Pigment Optimization by Resonance Raman Spectroscopy," *J. Raman Spectrosc.*, **34** [4] 290-94 (2003).
3. Beatriz Julin, Hector Beltrn, Eloisa Cordoncillo, Purificacin Escribano*, JosVicente Folgado, Maria Vallet-Reg, and Rafael P. del Real, "A Study of the Method of Synthesis and Chromatic Properties of the Cr-SnO₂ Pigment," *Eur. J. Inorg. Chem.*, [10] 2694-700 (2002).
4. Cordoncillo E, del Rio F, Carda J, Llusar M, and Escribano P, "Influence of Some Mineralizers in the Synthesis of Sphene-Pink Pigments," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18** [8] 1115-20 (1998).
5. Frank J. Berry, Nicola Costanatini, and Lesley E. Smart, "Synthesis of Chromium-containing from Pigment Chromium Recovered from Leather Waste," *J. Waste Management*, **22** [7] 761-72 (2002).
6. Neil T. McDevitt and William L. Baun, "Infrared Absorption Study of Metal Oxides in the Low Frequency Region (700-240 cm⁻¹)," *J. Spectrochimica Acta.*, **20** [5] 799-808 (1964).
7. G. Monro's*, H. Pinto, J. Badenes, M. Llusar, and M. A. Tena, "Chromium(IV) Stabilisation in New Ceramic Matrices by Coprecipitation Method: Application as Ceramic Pigments," *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **631** [11] 2131-35 (2005).
8. A. Domnech, F. J. Torres, E. R de Sola, and J Alarcn, "Electrochemical Detection of High Oxidation States of Chromium(IV and V) in Chromium-Doped Cassiterite and Tin-Sphene Ceramic Pigmenting Systems," *Eur. J. Inorg. Chem.*, [3] 638-48 (2006).
9. F. M. Filho, A. Z. Simes, A. Ries, L. Perazolli, E. Longo, and J. A. Varela, "Dependence of the nonlinear electrical behavior of SnO₂-based varistors on Cr₂O₃ addition," *Ceram. Int.*, **33** [2] 187-92 (2007).
10. E. Lopez-Navarrete, A. Caballero, V. M. Oerab, F. J. Lzarob, and M. Ocaa, "Oxidation State and Localization of Chromium Ions in Cr-doped Cassiterite and Cr-doped Malayaite," *J. Acta Mat.*, **51** [8] 2371-81(2003).
11. Escribano Lopez P, Guillem Monzonis C, and Alarcon Navarro J, "Cr-SnO₂-CaO-SiO₂-Based Ceramic Pigments," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **63** pp. 12, 1492-94 (1984).
12. E. Lpez-Navarrete and M. Ocaa, "A Simple Procedure for the Preparation of Cr-doped Tin Sphene Pigments in the Absence of Fluxes," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **22** [3] 353-59 (2002).
13. E. Lpez-Navarrete, A. R. Gonzalez-Elipse, and M. Ocaa, "Non-conventional Synthesis of Cr-doped SnO₂ Pigments," *Ceram. Int.*, **29** [4] 385-92 (2003).
14. Ibrar Ayub, Frank J. Berry, Clive Johnson, David A. Johnson, Elaine A. Moore, Xiaolin Ren, and Hisham M. Widatallah, "Tin-, Titanium-, and Magnesium-doped a-Cr₂O₃: Characterisation and Rationalisation of the Structures," *Solid State Comm.*, **123** [3-4] 141-45 (2002).
15. M. A. Tena, S. Meseguer, C. Gargori, A. Fors, J. A. Badenes, and G. Monors, "Study of Cr-SnO₂ Cereamic Pigment and of Ti/Sn Ratio on Formation and Coloration of These Materials," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27** [1] 215-21 (2007).