

Tialite계 세라믹 안료의 합성 및 유약에서의 발색

김연주 · 이병하[†]

명지대학교 신소재공학과

Synthesis of Tialite Ceramic Pigments and Coloring in Glazes

Yeon-Ju Kim and Byung-Ha Lee[†]

Department of Materials Science & Engineering, MyongJi University

(2011년 7월 11일 접수 : 2011년 7월 29일 최종수정 : 2011년 7월 29일 채택)

Abstract Al_2TiO_5 has a high refractive index and good solubility of the chromophore in the Al_2TiO_5 lattice, which allows this structure to be a good candidate for the development of new ceramic pigments. However, pure Al_2TiO_5 is well known to decompose on firing at 900~1100°C. However, this process can be inhibited by the incorporation of certain metal cations into its crystalline lattice. In this study, the synthesis of gray ceramic pigment was performed by doping cobalt on the Al_2TiO_5 crystal structure. The Al_2TiO_5 was synthesized using Al_2O_3 and TiO_2 , and doped with Co_3O_4 as a chromophore material. In order to prevent the thermal decomposition during the cooling procedure, MgO was added to samples by 0.05 mole, 0.1 mole, and 0.15 mole as a stabilizer. The samples were fired at 1500°C for 2 hours and cooled naturally. The crystal structure, solubility limit, and color of the synthesized pigment were analyzed using XRD, Raman spectroscopy, UV, and UV-vis. Al_2O_3 was available for the formation of CoAl_2O_4 , which should also be considered in order to explain the small amount of this phase detected in the sample with the higher Co^{2+} content (≥ 0.03 mole). It was found that the solubility limit of Co^{2+} in the Al_2TiO_5 crystal was 0.02 mole% through an analysis of Raman spectroscopy. Through the addition of a pigment with 0.02 mole% of Co^{2+} to lime-barium glaze, stabilized gray color pigments with 66.54, -2.35, and 4.68 as $\text{CIE-L}^*a^*b^*$ were synthesized.

Key words tialite, stabilizer, gray pigments.

1. 서 론

Tialite (Al_2TiO_5)는 Pseudobrookite group에 해당하는 결정구조로, 고온에서 안정하고 낮은 열팽창계수 등의 특징을 가지는 새로운 세라믹 구조로서 많은 연구가 행해지고 있다.¹⁻⁶⁾ 그러나 순수한 Al_2TiO_5 는 소성 후 냉각도중 출발재료인 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 과 TiO_2 으로 분해되는 열적인 불안정성을 가지고 있어 산업 응용에 많은 제약을 받고 있다.¹⁻⁵⁾ Al_2TiO_5 의 열분해를 야기시키는 원인은 Al^{3+} 이온과 Ti^{4+} 이온의 크기차이와 소성 시 c축 방향으로 결정구조가 왜곡, 변형되기 때문이다. 열분해를 억제하기 위하여 고용체를 형성시켜 구조적 변형을 완화시키는 방법이 많이 연구되고 있으며, 그 재료로 MgO , Fe_2O_3 , SiO_2 등이 있다.^{3,5)} 고용체를 형성시키는 방법 이외에 2차상으로 spinel, mullite 또는 Fe_2TiO_5 , $(\text{Al}, \text{Cr})_2\text{TiO}_5$, MgTi_2O_5 등의 고용체를 합성하여 열적으로 안정화시키는 방법이 연구되었다.⁷⁾

코발트는 안료합성에 쓰이는 대표적인 발색산화물로 소

량의 양으로도 강한 발색을 나타낸다. tetrahedral coordination을 갖는 경우 청색을 나타내며, octahedral coordination환경에서는 핑크색을 나타낸다. Co^{2+} 가 Al_2TiO_5 에 doping되는 경우에는 octahedral coordination을 갖기 때문에 핑크색의 안료로 합성된다. 하지만 합성된 안료를 유약에 적용하는 경우 회색을 나타낸다. 유약 내에서 회색을 보이는 것에 대해 M. Dondi¹⁾는 cobalt leaching⁸⁾에 의한 결과라고 예상했지만 이를 뒷받침할 정확한 원리가 규명되지 않았다고 연구된 바 있다.¹⁾

Al_2TiO_5 는 발색이온의 높은 고용성과 큰 굴절률을 가지고 있어 세라믹 안료로 적용 시 안정된 발색을 나타낼 수 있다.¹⁾ 본 연구에서는 합성된 Al_2TiO_5 가 냉각 시 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 TiO_2 으로 분해되는 현상을 억제하기 위하여 안정화제로 MgO 를 첨가하여 고온에서 안정한 회색 안료를 개발하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 출발원료

코발트가 doping된 Al_2TiO_5 회색안료를 합성하기 위해

[†]Corresponding author
E-Mail : lbh@mju.ac.kr (B. -H. Lee)

출발원료는 특급시약으로서 TiO₂ (JUNSEI, Japan, Extra Pure)와 Al₂O₃ (JUNSEI, Japan, Guaranteed Reagent)를 사용하였다. 발색단으로는 Co₃O₄ (JUNSEI, Japan, Chemical pure), 안정화제로서 MgO (JUNSEI, Japan, Extra Pure)를 사용하였다. 적절한 안정화제의 양을 알아보기 위하여 Al₂O₃와 TiO₂를 동 mole로 한 기본조성에 MgO를 각각 0.05 mole, 0.1 mole, 0.15 mole 첨가하여 알코올로 습식 혼합하였다. 안료를 합성하기 위하여 Al₂O₃와 TiO₂를 동 mole로 혼합한 후, MgO는 0.05 mole, CoO는 0.01~0.05 mole의 조성 범위 내에서 첨가하여 알코올로 습식 혼합하였다. 이들을 각각 900°C까지 5°C/min, 1500°C까지 3°C/min의 승온 속도로 하였고 최고온도에서 2시간 유지 했다.

2.2 특성분석 및 적용

Al₂TiO₅ 결정상의 생성과 분해 여부를 확인하기 위해 X-선 회절분석(XRD-7000, Shimadzu, Japan)을 하였다. 2θ 범위 10~70°에서 scanning rate 10°/m로 측정하였고 이때 step size는 0.2°로 하였다. 합성된 안료의 발색특성 및 코발트의 원자가를 확인하기 위하여 UV-vis spectrophotometer (2401-PC, Shimadzu, Japan)로 분석하였다. 합성된 안료를 석회바륨유에 적용하여 1260°C에서 소성한 샘플을 200~800 nm 범위에서 absorption mode로 측정하였다. 결과는 CIE-L*a*b* 표색계에 의해 U.V PC optical color analysis software (P/N 206-67449)를 사용하여 수치화하였다. 산화마그네슘 및 코발트가 Al₂TiO₅의 Raman spectra에 미치는 영향을 알아보기 위하여 Raman spectroscopy (Dimension-P2 Raman)로 분석하였다. Raman spectrum은 vector raman probe (RP532-US)를 사용하여 semiconductor 532 nm laser로 측정하였으며 spectral resolution은 3 cm⁻¹로 상온에서 실시하였다.

합성된 안료의 유약에서의 발색을 알아보기 위하여 석회바륨유약에 적용하였다.

사용된 석회-바륨유의 seger formular는 다음과 같다.

0.1224 KNaO		
0.5220 CaO	0.4237 Al ₂ O ₃	2.7663 SiO ₂
0.0116 MgO		
0.3440 BaO		

석회바륨유약에 6wt% 첨가하여 시유한 시편의 소성은 1260°C에서 30분 동안 유지한 후 방냉하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 안정화제 첨가량 변화

Al₂TiO₅는 냉각과정에서 TiO₂와 α-Al₂O₃로 분해가 일어나 이를 방지하기 위한 안정화제로 MgO를 사용하였다. MgO의 안정화제로서의 효과와 최적의 첨가량을 알아보기

Table 1. Samples adding different amount of MgO.

sample	composition
AT	Al ₂ TiO ₅
ATM0.05	Al ₂ TiO ₅ + 0.05 mole MgO
ATM0.1	Al ₂ TiO ₅ + 0.1 mole MgO
ATM0.15	Al ₂ TiO ₅ + 0.15 mole MgO

위하여 첨가하지 않은 조성과 각각 0.05mole, 0.1 mole, 0.15 mole첨가한 조성을 1500°C로 소성하였다(Table 1). 소성한 시료의 XRD분석 결과를 Fig. 1에, Raman spectroscopy분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. XRD측정 시 합성된 시료에 표준 시료로 NaF를 10wt%씩 첨가, 혼합하였다.

Fig. 1의 XRD분석결과 안정화제를 사용하지 않은 AT 조성은 일부 Al₂TiO₅가 분해되어 α-Al₂O₃와 TiO₂가 존재하였다. ATM0.05에서는 Al₂TiO₅의 분해는 급격히 감소하여 α-Al₂O₃와 TiO₂의 peak intensity가 줄어드는 것으로 Al₂TiO₅결정상의 분해를 억제하는데 효과가 있는 것을 보였다. 그러나 ATM0.1부터 2차상인 MgAl₂O₄가 생성되기 시작하여 Al₂TiO₅와 spinel구조의 MgAl₂O₄가 혼상으로 존재하였다. XRD분석결과에서의 α-Al₂O₃와 TiO₂의 Intensity ratio의 변화 확인하기 위하여 NaF를 표준 시료로 하여 계산하였다. NaF의 2θ = 56.1° (220)면에서 보이는 Intensity값과 TiO₂ 2θ = 27.446° (110)면, α-Al₂O₃ 2θ = 35.152° (104)면에서 보이는 Intensity를 비교하여 free 상태로 존재하고 있는 TiO₂와 α-Al₂O₃비율을 알아보았다. 표준시료와 free TiO₂, α-Al₂O₃의 Intensity ratio를 비교한 결과는 다음과 같다. MgO를 첨가하지 않은 AT조성의 경우, NaF : TiO₂ = 1 : 3.73, NaF : α-Al₂O₃ = 1 : 1.77의 Intensity ratio를 보였다. MgO를 첨가한 조성은 ATM0.05는 NaF : TiO₂ = 1 : 0.55, NaF : α-Al₂O₃ = 1 : 0.53, ATM0.1은 NaF : α-Al₂O₃ = 1 : 0.56, ATM0.15는 NaF : α-Al₂O₃ = 1 : 0.66의 Intensity ratio를 보였다. MgO를 첨가하지 않은 조성에 비해 전체적으로 미반응의 TiO₂와 α-Al₂O₃의 비율이 낮아지는 것으로 MgO가 Al₂TiO₅의 안정화제로서 작용하는 것을 확인하였다. 하지만 ATM0.1, ATM0.15조성의 경우 미반응 α-Al₂O₃의 비율이 다시 증가함을 보여 MgO의 최적 첨가량은 0.05 mole임을 알 수 있었다.

Raman spectroscopy측정 시 Al₂TiO₅의 특성밴드 위치는 440 cm⁻¹, 900 cm⁻¹이며,⁹⁾ MgAl₂O₄의 특성밴드 위치는 311 cm⁻¹, 409 cm⁻¹, 670 cm⁻¹, 727 cm⁻¹, 770 cm⁻¹이다.¹⁰⁾ Fig. 2에서 ATM0.1 조성부터 2차상인 MgAl₂O₄가 생성됨에 기인하여 Al₂TiO₅의 밴드형태가 변화하는 것을 확인할 수 있다. 305 cm⁻¹에서 MgAl₂O₄에 의한 peak이 생성되었으며 350~500 cm⁻¹와 650~950 cm⁻¹범위에서 Al₂TiO₅와 2차상인 MgAl₂O₄가 혼상으로 존재함에 의해 밴드의 형태가 비대칭적으로 변했다. 이로써 MgO의 최적 첨가량은

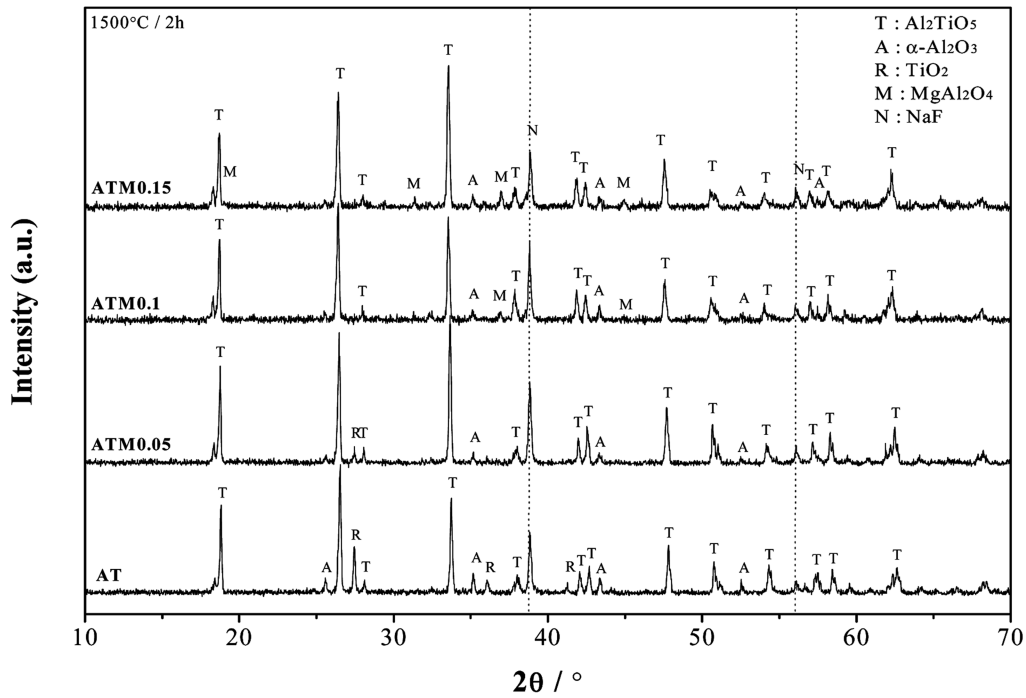


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of samples AT, ATM0.05, ATM0.1 and ATM0.15 as Table 1 fired at 1500°C/2h.

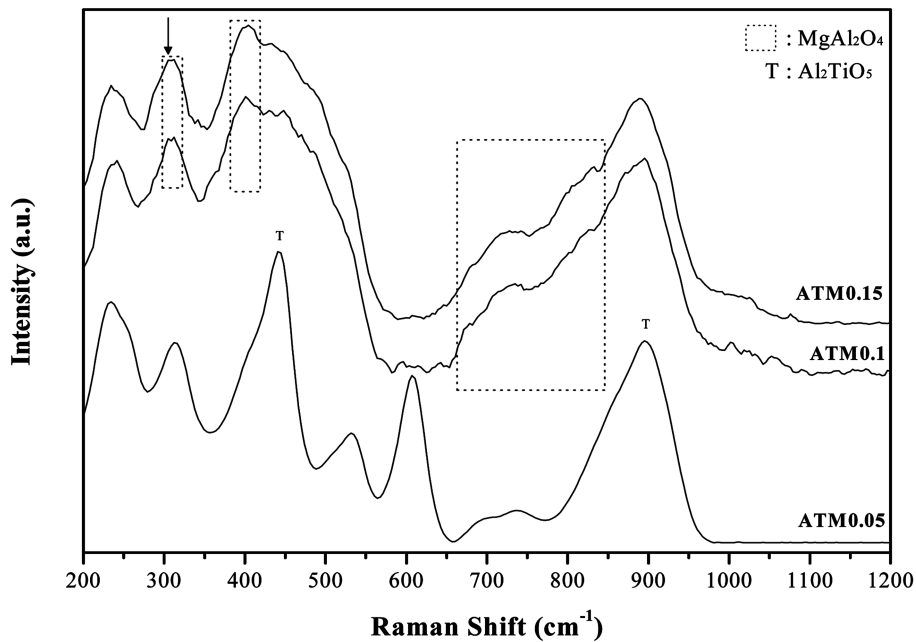


Fig. 2. Raman spectroscopy analysis of samples ATM0.05, ATM0.1 and ATM0.15 as Table 1 fired at 1500°C/2h.

0.05 mole임을 알 수 있으며 이는 XRD 측정결과와도 일치하였다.

2차상으로 $MgAl_2O_4$ 가 합성되는 경우, 안료의 발색에 영향을 미치는지 알아보기 위하여 Table 1 조성에 코발트를 각각 0.02 mole씩 doping하여 1500°C에서 2h 동안 소성하였다. 합성한 안료를 석회바탕유약에 적용하여 시유한 시편의 UV 분석결과를 Fig. 3에 나타내었다. 색상의 분석을

확인하기 위하여 U.V PC optical color analysis software를 사용하여 수치화한 결과 ATM0.05의 $L^*a^*b^*$ 값은 각각 66.54, -2.35, 4.68으로 회색의 발색을 보였으나, ATM0.1부터 b^* 값이 (-)로 낮아지면서 청색의 발색을 보였다.

Fig. 1, 2, 3의 결과를 통해 Al_2TiO_5 의 안정화에 기여하는 동시에 회색 안료의 발색에 영향을 미치지 않는 MgO의 첨가량은 0.05 mole임을 확인하였다.

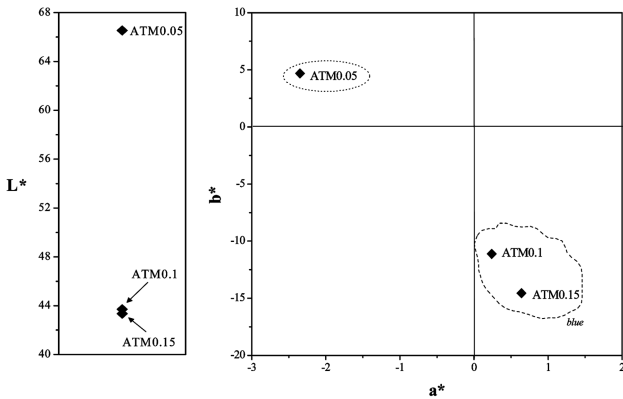


Fig. 3. CIE- $L^*a^*b^*$ colourimetric parameters of glazed samples as Table 1.

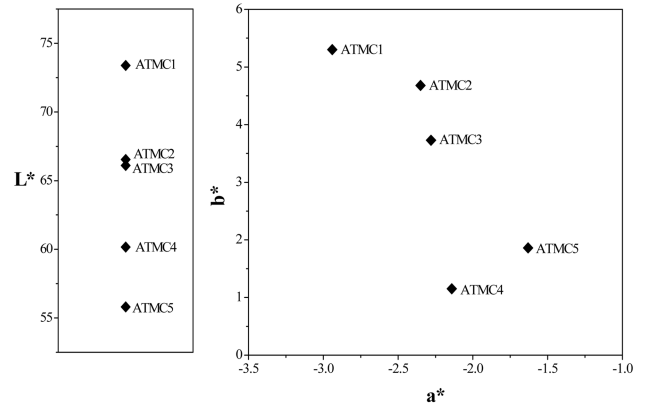


Fig. 5. CIE- $L^*a^*b^*$ colourimetric parameters of glazed samples as Table 2.

3.2 조성변화 및 고용관계

Table 2 조성의 시료를 1500°C에서 2h동안 소성한 안료의 Raman분석결과를 Fig. 4에 나타내었다. Raman spectroscopy 측정 시 나타나는 Al_2TiO_5 의 특성밴드는 440 cm^{-1} , 900 cm^{-1} 이며⁹⁾ Co^{2+} 의 특성밴드는 198 cm^{-1} , 480 cm^{-1} , 519 cm^{-1} , 619 cm^{-1} , 690 cm^{-1} 이다.¹¹⁾ Fig. 4에서 ATMC3부터 400 cm^{-1} 범위에서 나타나는¹¹⁾ $CoAl_2O_4$ 의 spinel 특성밴드

Table 2. Composition of Co-doped Al_2TiO_5 system (unit: mole).

sample	Al_2O_3	TiO_2	MgO	CoO
ATMC1	0.95	0.95	0.05	0.01
ATMC2	0.95	0.95	0.05	0.02
ATMC3	0.95	0.95	0.05	0.03
ATMC4	0.95	0.95	0.05	0.04
ATMC5	0.95	0.95	0.05	0.05

가 강해지는 것을 확인할 수 있다. 이는 Al_2TiO_5 내에 Co^{2+} 가 doping되면 2개의 Al^{3+} site에 Co^{2+} 1개와 Ti^{4+} 1개가 치환되어 전기적 중성상태를 유지하려고 하여 그 결과 치환되어 빠져 나온 Al^{3+} 은 Co^{2+} 와 결합하여 $CoAl_2O_4$ 를 생성하기 때문이다.¹⁾ 또한 ATMC4부터 590 cm^{-1} 에서 잉여로 존재하는 Co^{2+} 에 의한 특성밴드가 강해지는 것을 볼 수 있다. doping된 Co^{2+} 이온이 다른 이온과 결합하여 2차상을 생성하는 것과 Co^{2+} 이온이 미반응 상태로 존재하는 것은 고용한계범위를 지나친 것을 의미한다.¹²⁾ 결과적으로 Al_2TiO_5 결정 내에 고용될 수 있는 Co^{2+} 의 한계량은 0.02 mole인 것을 알 수 있다.

1500°C에서 2h동안 합성한 안료를 석회바륨유약에 넣어 1260°C로 소성한 시편의 유약 색상을 UV로 측정하였다. Fig. 5 분석결과에서 모든 조성의 시편은 회색을 나타냈다. Co^{2+} 의 첨가량이 증가할수록 L^* 값과 b^* 값이 감

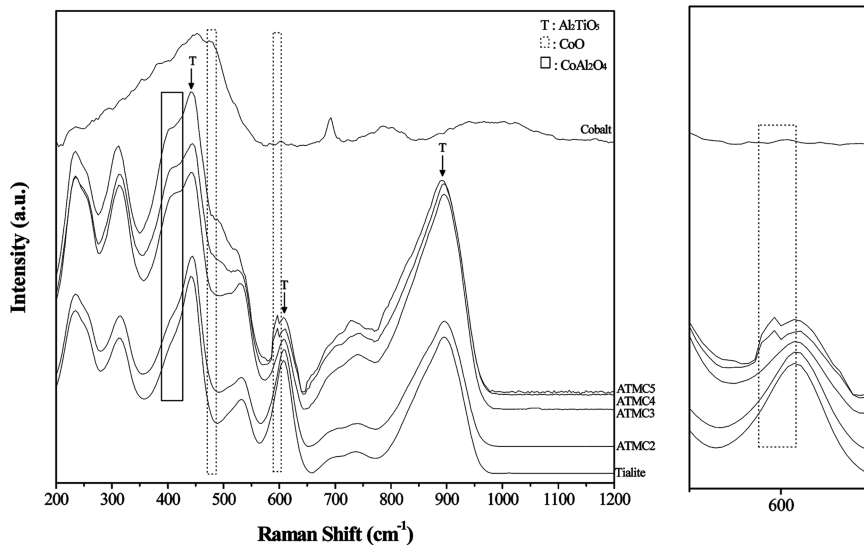


Fig. 4. Raman spectroscopy analysis of samples ATMC2, ATMC3, ATMC4 and ATMC5 as Table 2 fired at 1500°C/2h.

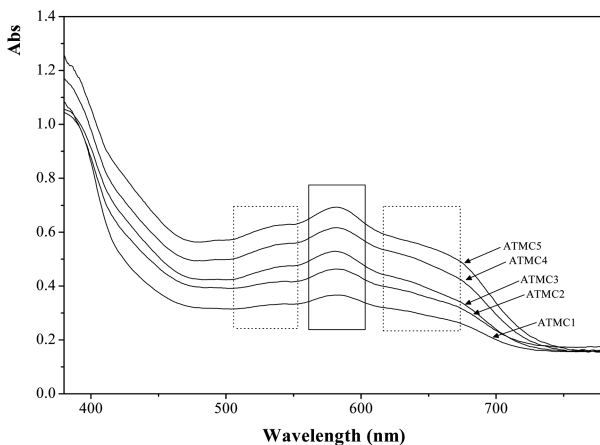


Fig. 6. UV-vis spectra of glazed samples at 1400, 1500°C/2h as Table 3.

소하였고, a^* 값은 증가하여 yellowish green에서 green색조를 띄는 회색을 나타냈다. ATMC4와 ATMC5는 free Co^{2+} 의 영향으로 b^* 값이 낮아짐과 동시에 채도가 낮아져 어두운 회색을 나타냈다. Al_2TiO_5 내 Co^{2+} 의 고용한계량인 0.02 mole% doping된 ATMC2조성 시편의 경우 CIE- $L^*a^*b^*$ 값이 각각 66.54, -2.35, 4.68으로 안정된 회색의 발색을 보였다.

코발트가 발색단으로 사용된 안료는 유약 성분에 대한 화학적 반응성과 Co^{2+} 이온의 배위 상태에 따라 발색 특성이 매우 달라진다. Co^{2+} 는 octahedral coordination보다 일갈리 성분에 대한 저항성과 소성온도에 의하여 크게 영향을 받지 않는 tetrahedral coordination으로 결합되는 것이 더욱 안정하다. 또한 tetrahedral coordination의 경우가 발색 특성 또한 우수하다고 보고되었다.⁸⁾ Fig. 7은 Table 2에 나타난 조성으로 합성한 안료를 석회바륨유약에 6wt% 첨가하여 시유한 시험편의 UV-vis측정결과이다. Co^{2+} 가 Al_2TiO_5 에 doping되면 octahedral site에 고용된다.¹⁾ octahedral coordination에서 Co^{2+} 이온에 대한 ligand field theory에 의해 3개의 흡수밴드를 갖는데 이 중 두 개의 스핀은 가시광 에너지와 일치하는 $v_2[{}^4T_1(F) \rightarrow {}^4A_1(F)]$, $v_3[{}^4T_1(F) \rightarrow {}^4T_1(P)]$ 전이로 발색과 관련이 있다. v_2 와 v_3 에 의한 밴드는 각각 570 nm, 490 nm에서 나타난다.⁸⁾ Fig. 7을 통해 570 nm부터 590 nm범위에서 강한 흡수밴드를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 하지만 보고된 문헌에 의하면 CoO와 MgO가 co-doping되는 경우 Co^{2+} 가 Al^{3+} site에 고용되는 것을 방해하고 Mg^{2+} 는 Al^{3+} 에 위치하여 spinel의 CoAl_2O_4 가 생성된다. 그 결과 tetrahedral coordination에 의한 흡수밴드가 함께 나타난다고 한다. tetrahedral coordination에서 Co^{2+} 이온에 대한 ligand field theory에 의해 3개의 흡수밴드를 갖는데 그 중 발색에 영향을 주는 것은

$v_3[{}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)]$ 전이에 의한 에너지로 540 nm, 590 nm 그리고 640 nm범위에서 흡수밴드가 나타난다.⁸⁾ Fig. 7에 나타난 UV-vis측정결과에서 octahedral coordination와 동시에 ATMC3부터 CoAl_2O_4 의 생성에 의해 tetrahedral coordination에 의해 500 nm부터 670 nm까지 넓은 영역에서 흡수밴드가 강해지는 것을 볼 수 있었다.

이러한 결과를 통해 Al_2TiO_5 에 고용될 수 있는 Co^{2+} 의 최적의 첨가량은 0.02 mole임을 Fig. 4, 5, 6를 통해 확인할 수 있었다.

4. 결 론

고상법을 사용하여 Al_2TiO_5 계 회색안료를 합성하였다.

1) 냉각 시 Al_2TiO_5 의 분해를 억제하기 위하여 Al_2O_3 , TiO_2 기본 조성에 안정화제로 MgO를 첨가하여 Al_2TiO_5 를 합성하는 경우 MgO의 최적의 첨가량은 0.05 mole이며 그 이상의 MgO가 첨가되는 경우 2차상으로 MgAl_2O_4 가 생성되었다.

2) 1500°C에서 2h동안 소성하여 회색안료를 합성하는 경우 Al_2TiO_5 에 고용될 수 있는 Co^{2+} 의 고용한계량은 0.02 mole이다.

3) 1500°C에서 2h 유지하여 합성한 안료를 석회바륨유약에 6wt% 첨가하여 시유한 시험편의 UV측정결과 전체적으로 gray발색을 나타냈다. Co^{2+} 가 고용한계량인 0.02 mole이 doping된 조성 시험편의 경우, $L^*a^*b^*$ 값은 각각 66.54, -2.35, 4.68으로 밝은 회색을 보였다.

감사의 글

이 논문은 2011년도 정부(과학기술부)의 재원으로 한국 과학재단의 지원을 받아 수행된 연구임(No. ROA-2006-000-10442-0).

참 고 문 헌

1. M. Dondi, T. S. Lyubenova, J. B. Carda and M. Ocana, J. Am. Ceram. Soc., **92**(9), 1972 (2009).
2. Y. Shen, Y. Z. Ruan and Y. Yu, Chinese J. Struct. Chem., **28**(2), 228 (2009).
3. G. Naderi, H. R. Rezaie, A. ShokuhFar, R. Naghizadeh and S. Atashgar, J. Ceram. Process. Res., **10**(1), 16 (2009).
4. R. D. Skala, D. Li and I. M. Low, J. Eur. Ceram. Soc., **29**, 67 (2009).
5. T. Korim, Ceram. Int., **35**, 1671 (2009).
6. C. H. Chen and H. Awaji, J. Eur. Ceram. Soc., **27**, 13 (2007).
7. S. W. Kim, H. J. Lee and H. L. Lee, J. Kor. Ceram. Soc.,

- 36(4)**, 425 (1999) (in Korean).
8. M. Llusar, A. Fores, J. A. Badenes, J. Calbo, M. A. Tena and G. Monros, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **21**, 1121 (2001)
 9. L. Bonhomme-Coury, N. Lequeux, S. Mussotte and P. Boch, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **2**, 371 (1994).
 10. H. Cynn, S. K. Sharma, T. F. Cooney and M. Nicol, *Phys. Rev. B*, **45(1)**, 500 (1992).
 11. M. N. Barroso, M. F. Gomez, L. A. Arrúa and M. C. Abello, *Chem. Eng. J.*, **158**, 225 (2010).
 12. J. W. Lee, B. S. So, H. Chung and J. H. Hwang, *Kor. J. Mater. Res.*, **18(3)**, 113 (2008).