

## Preparation and Characterization of Black Zirconia Ceramics by Black Color Spinel Pigment

Kwang-Ho Lee<sup>†</sup>, Yong-Seok Lee, Joo-Seok Park\*, and Byung-Ha Lee\*\*

Booil Technology, Shi-hung 429-914, Korea

\*Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea

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

(Received February 29, 2008; Accepted April 23, 2008)

### 스피넬계 흑색 안료를 이용한 흑색 지르코니아 세라믹스의 제조 및 특성분석

이광호<sup>†</sup> · 이용석 · 박주석\* · 이병하\*\*

부일신소재

\*요업기술원 기술응용확산센터

\*\*명지대학교 신소재공학과

(2008년 2월 29일 접수; 2008년 4월 23일 승인)

#### ABSTRACT

The zirconia ceramics are widely used because of their excellent mechanical properties. Recently, many researches to make a colored zirconia was achieved to satisfy the individual aesthetic requirements. In this study, the synthesis of black-color spinel-based inorganic pigments which are stable above 1400°C and the fabrication of black-colored zirconia using the synthesized pigments are investigated. Inorganic pigments which have spinel structure and near black color were synthesized by a solid state reaction method using a Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO and NiO powder as a starting materials at 1600°C. Most of synthesized pigments were black colored spinel phases and single spinel phase was successfully synthesized at the composition range of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:25~35%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:45~55%, CoO:20% and NiO:6~10%. The black-colored zirconia was fabricated at 1410°C with the 5 wt% synthesized pigments and their properties were evaluated. The results showed that the strength value was more than 848 MPa, absorption rate was 0.1%, the brightness of color was L\*:40~42, the tone of color is a\*:0.2~0.8 and b\*:-1.1~2.4. As a result, the black-colored zirconia was suitable for a artificial jewelry or decoration zirconia goods.

**Key words :** Zirconia, Pigment, Black color, Spinel, Ceramics

#### 1. 서 론

고인성, 고내마모성, 고강도의 우수한 특성을 가진 지르코니아 세라믹스는 기계부품용 구조재료로서 주로 활용되어 왔다. 하지만 근래에 이르러 지르코니아 세라믹스는 좀 더 다양하고 폭넓은 용도로의 적용에 대한 필요성이 대두되게 되었고, 이에 산업에서뿐만 아니라 생활에 필요한 다양한 제품으로의 적용을 위한 많은 노력과 연구가 계속되어지고 있다. 이러한 노력의 결과로서 이미 지르코니아 칼, 가위 등의 각종 생활도구가 실제 우리의 생활에 이용되고 있고, 그 외에도 낚시대용 가이드 링, 라인 가이드 등의 제품, 우수한 연마가공성에 의한 고광택의 대체보석류로서 고가의 시계부품(베젤, 밴드) 등에도 적용되어 제품화되고 있다. 하지만 이러한 생활에 직접

사용되어지는 제품에 대하여 개개인의 미적 요구를 충족시키기 위한 다양한 색상 발현이라는 장식성이 요구되어 그에 따른 개발 노력도 다수 진행되어지고 있다.

다양한 색상의 지르코니아 세라믹스를 제조하기 위해서는 지르코니아가 가진 우수한 물리·화학적 특성에는 영향을 미치지 않고, 고온 소성에 있어서 색상을 그대로 유지할 수 있는 고온안정성이 보장된 고온용 무기안료의 개발이 필수적이다.

현재 세라믹스에 사용되는 대표적인 고온용 무기안료로서 스피넬계 안료가 있다. 고온에서의 스피넬 안료의 다양한 발색과 안정성을 확보하기 위한 연구<sup>1-15)</sup>는 국내외에서 오래전부터 진행되어져 칼라 세라믹스 제조에 적용되고 있다. 이 스피넬계 안료의 연구는 일본에서는 1950년대부터 새로운 무기안료 개발의 일환으로 야마구치, 타카하시, 오츠카 등에 의해 다양한 스피넬계 안료 연구<sup>1-5)</sup>가 진행되어 상당한 성과를 이루었고, 우리나라에서도 1970년대 MgO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 스피넬 안료의 생성반응에 관한

<sup>†</sup>Corresponding author : Kwang-Ho Lee  
E-mail : Booiltech@hanmail.net  
Tel : +82-31-432-6892 Fax : +82-31-432-6893

연구를 시작으로 다양한 색상의 무기안료에 대한 연구<sup>10-15)</sup>가 진행되었으나, 아직 고온용 안료 제조 기술의 확립은 미흡한 실정이다. 이 때문에 국내에서 생산되고 있는 안료의 대부분은 1300°C 이하에서 안정된 발색을 하는 저온용 안료로서 고온용 세라믹스 제품으로의 응용이 어렵고, 현재 산업적으로 사용되고 있는 고온 안료는 전량 수입에 의존하고 있어 다양한 색상의 고온용 안료 개발에 대한 연구개발은 반드시 필요하다.

또한 칼라 세라믹스를 제조하기 위해서는 안료의 개발뿐만 아니라 안료 첨가 시 제조공정의 확립도 필요하다. 첨가되는 안료의 종류와 사용용도에 따라 소성온도, 소성분위기 등이 달라지고, 본래의 세라믹스 특성에도 영향을 미치기 때문에 실험을 통해 각각의 소성조건에 따른 제품의 흡수율, 경도, 열전도율, 강도 등을 측정하여 최적의 소성조건을 확립하지 않으면 안 된다.

따라서 본 연구에서는 지르코니아 세라믹스의 우수한 특성을 그대로 유지시키면서, 다양한 색상을 가지는 구조재료 및 실용 제품으로의 용도를 넓히기 위한 연구의 일환으로, 먼저 1400°C 이상에서도 안정한 발색을 하는 고온용 흑색 스피넬계 안료를 제조하고, 이후 지르코니아와의 적용 실험을 통해 최적 제조 조건을 규명함으로써 곧바로 산업 적용이 가능한 흑색 지르코니아 세라믹스 제조 기술의 확보를 이루고자 하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 흑색 스피넬계 안료의 합성

#### 2.1.1. 안료의 제조

출발원료로서 시약급의 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO(이상 덕산, 한국, 99%)와 CoO(준세이, 일본, 99%)를 사용하여 지르코니아 세라믹스에 적용 가능한 흑색 스피넬계 안료를 합성하기 위한 조합을 하였다.

안료의 제조는 경제적인 면을 고려하여 고상법을 이용하여 조합을 하였다. 고온용 안료로 알려져 있는 (Co,Ni)O-(Cr,Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 스피넬 안료를 기인하여 각 원료의 함량을 변화시킨 조성으로서, 정확히 칭량하고 마노유발에서 습식혼합을 하였다. 이 후 혼합된 분말은 충분히 건조시키고 분쇄하여 325메시로 전통시킨 후, 알루미늄나 도가니에 담고 전기로로서 1600°C로 소성하여 안료를 합성하였다. 소성조건으로서 상온에서 900°C까지는 5°C/min로, 이후 최고온도까지는 3°C/min로 승온시켰으며, 1시간 유지시킨 후 자연 냉각하였다.

#### 2.1.2. 안료의 분석

합성된 안료의 결정상과 색상을 확인함으로써 안료로서의 특성을 확인하였다. 결정상의 분석은 합성된 분말을 분쇄하여 325메시 전통시킨 후, X선 회절분석기(XRD-7000, 시마쯔, 일본)로서 주사속도 5°/min의 조건으로 분

석하였다.

색상 분석은 자외선-가시광선 분광광도계(UV-2401PC, 시마쯔, 일본)로서 국제조명위원회(CIE:Commission Internationale de l'Eclairage) 표색계의 값(L\*, a\*, b\*)으로 분석하였다.

### 2.2. 지르코니아로의 적용 실험

#### 2.2.1. 시험편 제작 및 소성

합성된 각 조성의 흑색 안료를 지르코니아에 첨가하여 제조하였을 때의 변화 및 특성을 분석하여 최적의 제조조건을 확립하기 위하여, 먼저 지르코니아에 각 조성의 합성안료를 5 wt%씩 첨가시켜 볼밀에서 혼합시킨 후, 분무건조기를 이용하여 과립화하였다. 본 실험에서는 공업용의 부분안정화지르코니아(KZ-3YF, 교리츠, 일본)를 사용하여 조합을 하였다.

이후, 각 조성의 색상, 강도, 흡수율 등의 특성분석을 위한 시험편을  $\phi 35$  mm인 원형 몰드, 40×6×5 mm의 막대형 몰드를 사용하여 건식 압축가압성형법으로 제작하고, 소성하였다.

소성은 전기로에서, 상온에서 900°C까지는 5°C/min로, 이후 소성온도인 1410°C까지는 3°C/min로 승온시킨 후, 1시간 유지하는 조건으로 행하였다.

#### 2.2.2. 특성 분석

소성한 각 조성의 시험편의 색상분석은 자외선-가시광선 분광광도계(UV-2401PC, 시마쯔, 일본)를 이용하여 측정하였다.

강도 측정으로서는 만능시험기(Ez Test, 시마쯔, 일본)을 사용하여 0.5 mm/min의 하강속도로 KS L 1591의 3점 굽힘강도를 측정하였고, 흡수율은 KS L 3114에 의하여 측정하여 특성을 평가하였다. 또한 일본산 흑색 안료(카와무라, 일본)를 혼합한 시험편과의 물성을 비교하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 흑색 스피넬 안료의 합성

먼저 일본산 흑색 고온 안료(카와무라, 일본)의 조성을 분석해 본 결과, Table 1의 BP1-2와 같은 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=55:35:10의 조성을 보이고 있음이 확인되었다. 이를 기준으로 각각의 함량을 변화시켜 임의의 조성을 정하고 실험을 행하였다. 이때의 안료의 합성 온도는 A. Escardino들이 발표한 연구 논문<sup>7)</sup>을 참조하여 단일상의 스피넬상이 검출되었다고 보고된 1600°C로 고정하였다.

이와 같이 합성된 안료에 대한 색상, 채도, 명도 값을 알아보기 위하여 UV 분석을 행하였고, 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 전 조성에 걸쳐 명도는 35 정도의 값이 확인되었고, 색상은 무채색계열로서 짙은 회색에서 흑색 사이의 색상을 나타내고 있었다. 하지만 X선 회절분석에

**Table 1.** Compositions of Black Color Pigment Composites (BP1)

	(wt%)		
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
BP1-1	65	25	10
BP1-2	55	35	10
BP1-3	45	45	10
BP1-4	35	55	10
BP1-5	25	65	10
BP1-6	55	25	20
BP1-7	45	35	20
BP1-8	35	45	20
BP1-9	25	55	20

의한 결정상 분석에서는 각 조성 모두에서 스피넬상과 Cr<sub>1.3</sub>Fe<sub>0.7</sub>O<sub>3</sub>상이 관찰되어져 스피넬 단일상으로의 합성은 이루어지지 않았다.

이에 Table 1의 조성에 좀 더 흑색의 발현을 도모하고 단일상의 스피넬 결정을 얻기 위하여 흑색의 발현에 관여한다고 알려져 있는 NiO를 각각 5%, 10% 첨가한 Table 3의 조성으로서 색상과 상변화를 관찰하였다. 이 조성범위에 있어서의 색상 변화의 분석 결과를 Table 4에 나타내었다. 모든 조성에서 색상은 Table 1의 조성과 비슷한 짙은 회색과 흑색에 가까운 색상을 나타내었다. 결정상 분석에서도 BP2-1에서 BP2-10까지의 조성에서는 스피넬상과 함께 Cr<sub>1.3</sub>Fe<sub>0.7</sub>O<sub>3</sub>상이 혼재되어 있음이 확인되었으나, BP2-11과 BP2-12에서는 단일상의 스피넬 상만이 나타나 흑색 안료로의 활용이 가능할 것으로 판단되었다.

Table 5는 스피넬 단일상을 나타낸 BP2-11과 BP2-12 조성을 기준으로 짙은 회색이었던 색상을 좀 더 흑색의 색상을 발현시키는 안료의 최적의 조성을 찾고자 NiO의 양과 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 양을 변화시키면서 색상과 결정상의

**Table 3.** Compositions of Black Color Pigment Composites (BP2) (The Changes of NiO in BP1 composition)

	(wt%)			
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO
BP2-1	65	25	10	5
BP2-2	45	45	10	5
BP2-3	25	65	10	5
BP2-4	55	25	20	5
BP2-5	35	45	20	5
BP2-6	55	55	20	5
BP2-7	65	25	10	10
BP2-8	45	45	10	10
BP2-9	25	65	10	10
BP2-10	55	25	20	10
BP2-11	35	45	20	10
BP2-12	25	55	20	10

변화를 확인하였다.

Table 5의 조성에 대한 색상분석을 행하고 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 명도는 전 조성에서 32 정도의 값이 확인되었고, 채도도 a\*:0.1~1.0, b\*:-1.0~3.0의 무채색의 영역으로서 흑색 안료로 사용하기에 적합할 것으로 보여졌다.

또한 Table 5의 조합들을 1600°C, 1시간 소성한 다음 생성된 결정상들을 확인하기 위해 X선 회절분석을 행하고 Fig. 2에 그 결과를 나타내었다. BP3-1~4까지의 조성에서는 단일상의 스피넬상만이 생성되어짐이 확인되었다. 하지만 BP3-5~10의 조성에서는 스피넬상은 주상으로서 존재하고 있었으나 다시 미량이지만 Cr<sub>1.3</sub>Fe<sub>0.7</sub>O<sub>3</sub>상이 부상으로 나타나고 있었다.

따라서 본 실험에서는 BP2-11~12와 BP3-1~4의 조성이 무채색의 흑색을 나타내고 있으며, 결정상도 단일상의

**Table 2.** Result of UV and XRD Analysis of BP1 Composition

	UV Analysis			Color	XRD Analysis	
	L*	a*	b*		M.C.P	S.C.P
BP1-1	33.95	0.53	0.29	Dark gray	Cr <sub>1.3</sub> Fe <sub>0.7</sub> O <sub>3</sub>	Spinel
BP1-2	35.03	1.04	0.46	Dark gray	Cr <sub>1.3</sub> Fe <sub>0.7</sub> O <sub>3</sub>	Spinel
BP1-3	35.95	1.18	0.38	Dark gray	Cr <sub>1.3</sub> Fe <sub>0.7</sub> O <sub>3</sub>	Spinel
BP1-4	37.55	1.08	0.05	Dark gray	Cr <sub>1.3</sub> Fe <sub>0.7</sub> O <sub>3</sub>	Spinel
BP1-5	36.55	0.59	-0.89	Dark gray	Cr <sub>1.3</sub> Fe <sub>0.7</sub> O <sub>3</sub>	Spinel
BP1-6	33.76	0.42	-0.02	Dark gray	Cr <sub>1.3</sub> Fe <sub>0.7</sub> O <sub>3</sub>	Spinel
BP1-7	33.72	1.03	0.47	Dark gray	Cr <sub>1.3</sub> Fe <sub>0.7</sub> O <sub>3</sub>	Spinel
BP1-8	34.40	0.93	0.08	Dark gray	Spinel	Cr <sub>1.3</sub> Fe <sub>0.7</sub> O <sub>3</sub>
BP1-9	35.82	1.02	-0.41	Dark gray	Spinel	Cr <sub>1.3</sub> Fe <sub>0.7</sub> O <sub>3</sub>

\*CIE: Commission Internationale de l'Éclairage; luminosity (L\*), saturation (a\*, b\*)

\*M.C.P.: Main Crystalline Phase, S.C.P.: Secondary Crystalline Phase

**Table 4.** Result of UV and XRD Analysis of BP2 Composition

	UV Analysis			Color	XRD Analysis	
	L*	a*	b*		M.C.P	S.C.P
BP2-1	35.06	0.54	0.39	Dark gray	Cr <sub>1.3</sub> Fe <sub>0.7</sub> O <sub>3</sub>	Spinel
BP2-2	34.82	0.96	0.46	Dark gray	Cr <sub>1.3</sub> Fe <sub>0.7</sub> O <sub>3</sub>	Spinel
BP2-3	38.20	1.27	-0.34	Dark gray	Spinel	Cr <sub>1.3</sub> Fe <sub>0.7</sub> O <sub>3</sub>
BP2-4	33.89	0.42	-0.03	Dark gray	Cr <sub>1.3</sub> Fe <sub>0.7</sub> O <sub>3</sub>	Spinel
BP2-5	35.27	0.74	0.11	Dark gray	Spinel	Cr <sub>1.3</sub> Fe <sub>0.7</sub> O <sub>3</sub>
BP2-6	37.24	1.02	-0.45	Dark gray	Cr <sub>1.3</sub> Fe <sub>0.7</sub> O <sub>3</sub>	Spinel
BP2-7	34.93	0.57	0.18	Dark gray	Cr <sub>1.3</sub> Fe <sub>0.7</sub> O <sub>3</sub>	Spinel
BP2-8	35.60	0.88	0.43	Dark gray	Cr <sub>1.3</sub> Fe <sub>0.7</sub> O <sub>3</sub>	Spinel
BP2-9	37.49	1.12	-0.33	Dark gray	Spinel	Cr <sub>1.3</sub> Fe <sub>0.7</sub> O <sub>3</sub>
BP2-10	34.37	0.40	0.03	Dark gray	Cr <sub>1.3</sub> Fe <sub>0.7</sub> O <sub>3</sub>	Spinel
BP2-11	36.10	0.56	0.02	Dark gray	Spinel	-
BP2-12	36.68	0.89	-0.32	Dark gray	Spinel	-

**Table 5.** Compositions of Black Color Pigment Composites (BP3)

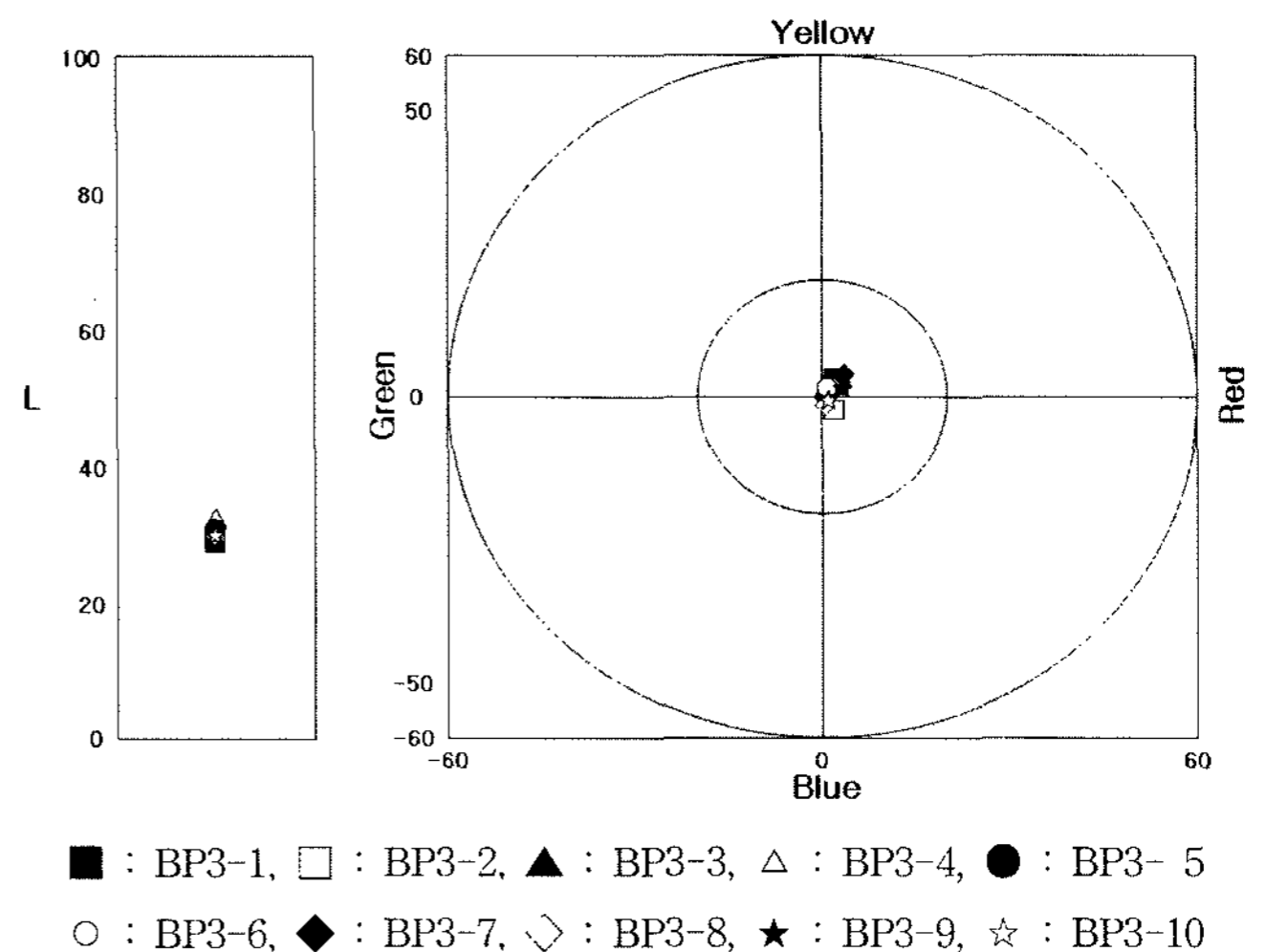
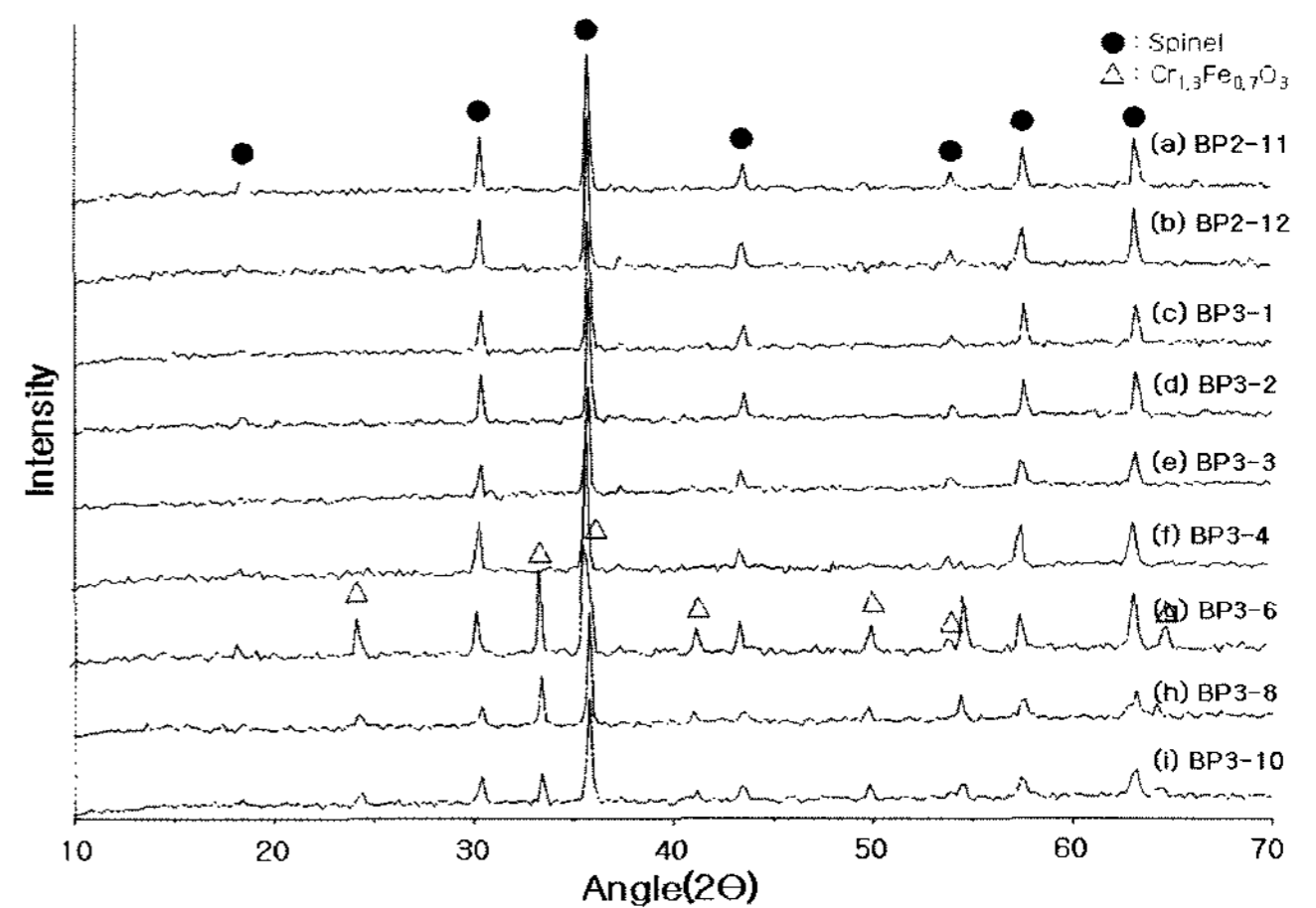
	(wt%)			
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO
BP3-1	35	45	20	6
BP3-2	35	45	20	8
BP3-3	25	55	20	6
BP3-4	25	55	20	8
BP3-5	20	60	20	6
BP3-6	20	60	20	8
BP3-7	15	65	20	6
BP3-8	15	65	20	8
BP3-9	10	70	20	6
BP3-10	10	70	20	8

스피넬만이 생성되어, 이 영역의 조성이 고온용 안료로 사용하기에 적합하다고 판단되어, 지르코니아 세라믹스에 직접 첨가함으로써 흑색 발현에 대해 확인하고 이 때의 최적의 제조 조건을 확립해 보고자 하였다.

### 3.2. 합성된 안료의 지르코니아 적용 실험

세라믹스 색상의 다양화는 내구성, 고강도 등의 세라믹스가 가진 우수한 특성을 그대로 유지하면서, 훨씬 다양한해진 개개인의 미적 요구를 충족시킬 수 있기 때문에 산업재료 뿐만 아니라 생활용품, 장식제품 등에 다양하게 응용되어질 수 있다. 하지만 일반적으로 세라믹스에 안료를 첨가함에 따라 물성은 변화한다. 다시 말해 첨가되는 안료에 따라 제조 조건이 달라지기 때문에 각각의 최적 제조 조건에 대해 확인하지 않으면 안 된다.

본 연구에서도 기존의 지르코니아의 물성은 그대로 유

**Fig. 1.** Result of UV analysis of BP3 composition.**Fig. 2.** XRD patterns of BP2-11~12 and BP3-1~10 compositions.

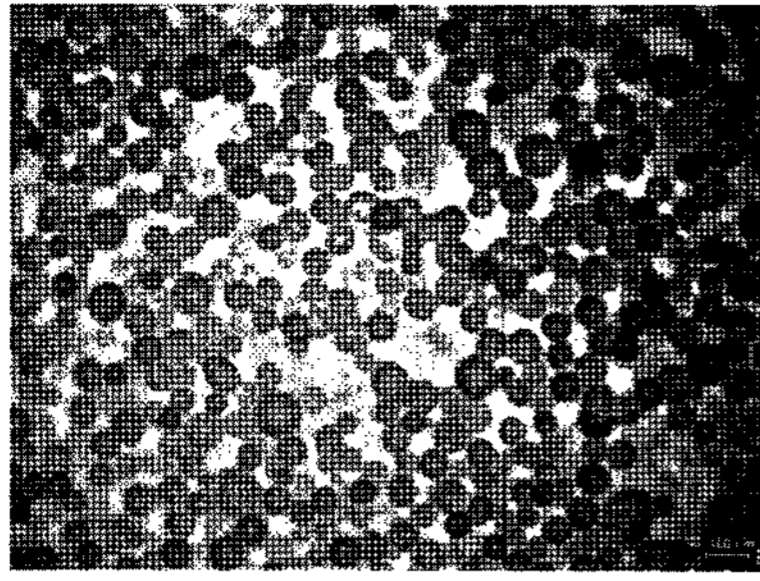


Fig. 3. Photographs of black color zirconia granule.

지하면서 흑색의 지르코니아 제품을 제조하기 위해 각 소결 조건에 따른 제품의 색상, 강도, 흡수율 등의 특성을 분석하여 최적의 제조 조건을 확립하고자 하였다.

합성된 흑색 안료 중 단일상의 스피넬을 형성하고 흑색을 발현한 BP2-11, BP2-12 조성과 BP3-1~4의 6가지 조성을 5 wt%씩 지르코니아 분말과 혼합시킨 후, 건식압축성형을 위해 분무건조기로서 과립화하여 성형 분말을 준비하였다. 이때의 과립화 조건으로서는 모든 조성에 관계없이 고형체의 양과 수분의 비를 65:35로 하여 혼합하고, 분무건조실 내부온도 200°C, 외부온도 140°C, 분무기의 회전속도를 10000 rpm으로 하였을 때, 60 μm 정도의

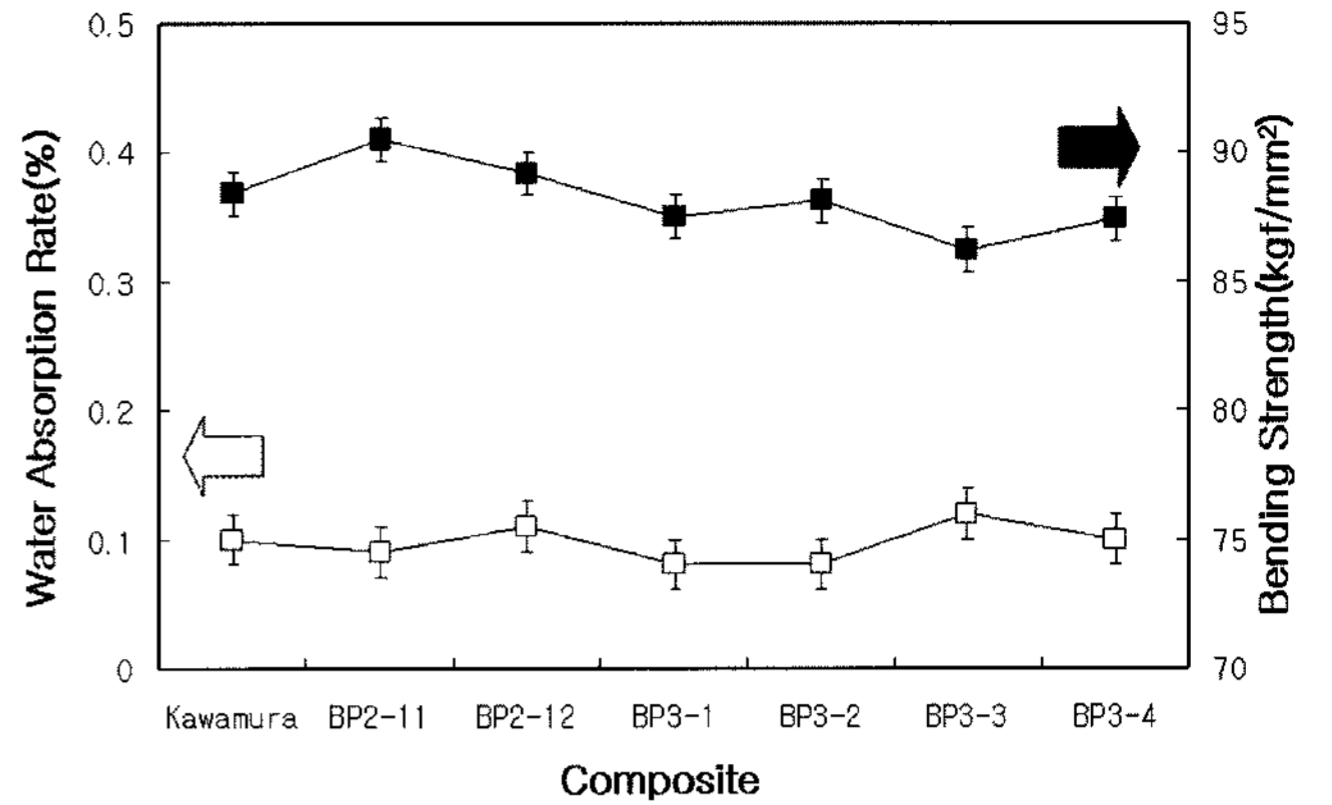


Fig. 6. Water absorption and bending strength of the zirconia ceramics with 5 wt% black color pigment of each composition when sintered at 1410°C for 1 h.

균질한 구형의 입자가 얻어졌다. Fig. 3에 이 때의 BP2-12 조성의 흑색 지르코니아 분말의 현미경 사진을 보인다.

이 후 이 분말을 이용하여 원형과 막대형의 몰드로서 성형하고 1410°C에서 1시간 소성, 유지한 후 자연 냉각하는 방법으로 소결체를 제조하였다.

이렇게 제조된 소결 시험편의 색상을 UV로서 색상 분석을 하고, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 그 결과 명도

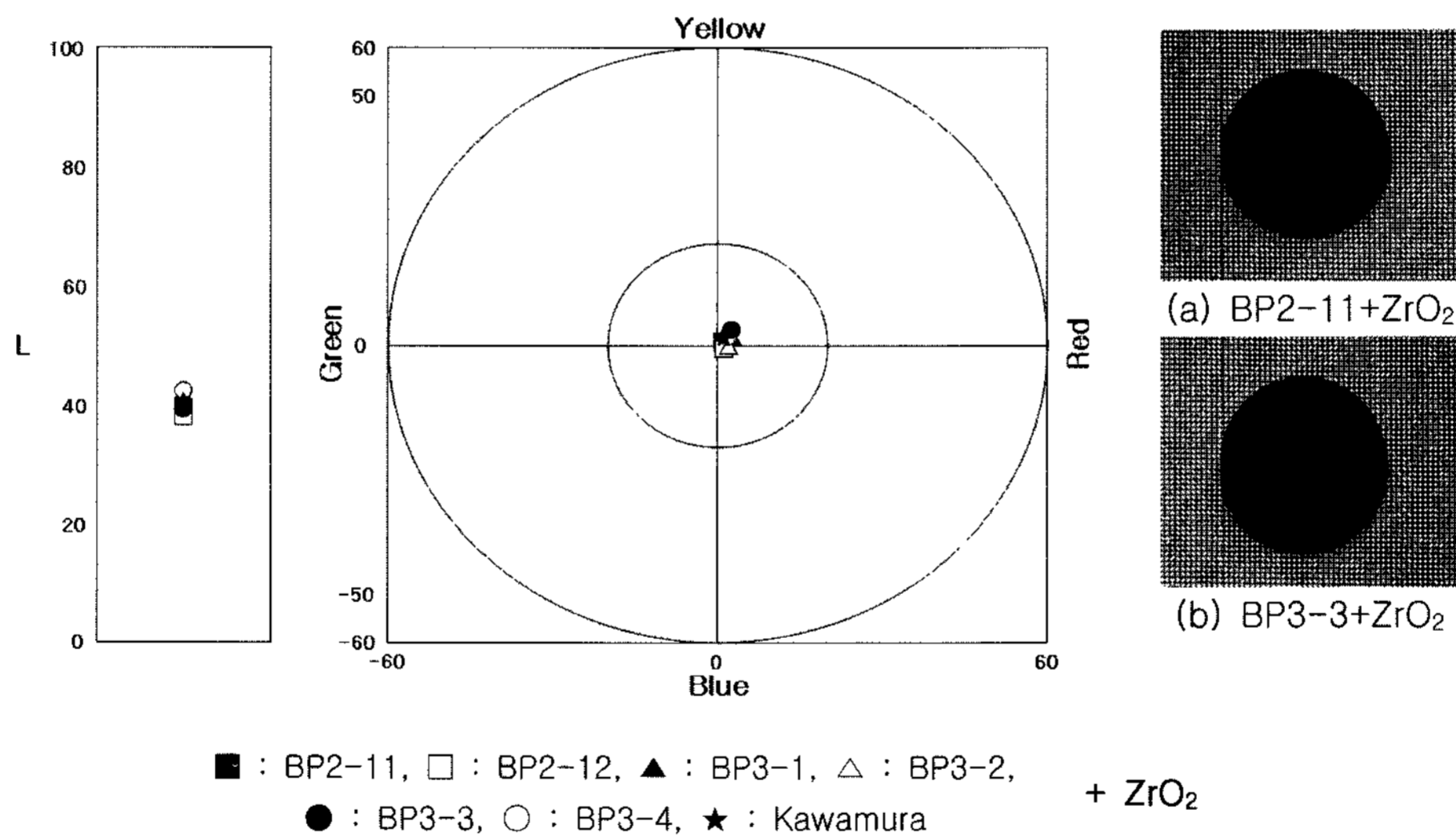


Fig. 4. UV analysis of the zirconia ceramics with 5 wt% of each black pigment composition when sintered at 1410°C for 1 h.

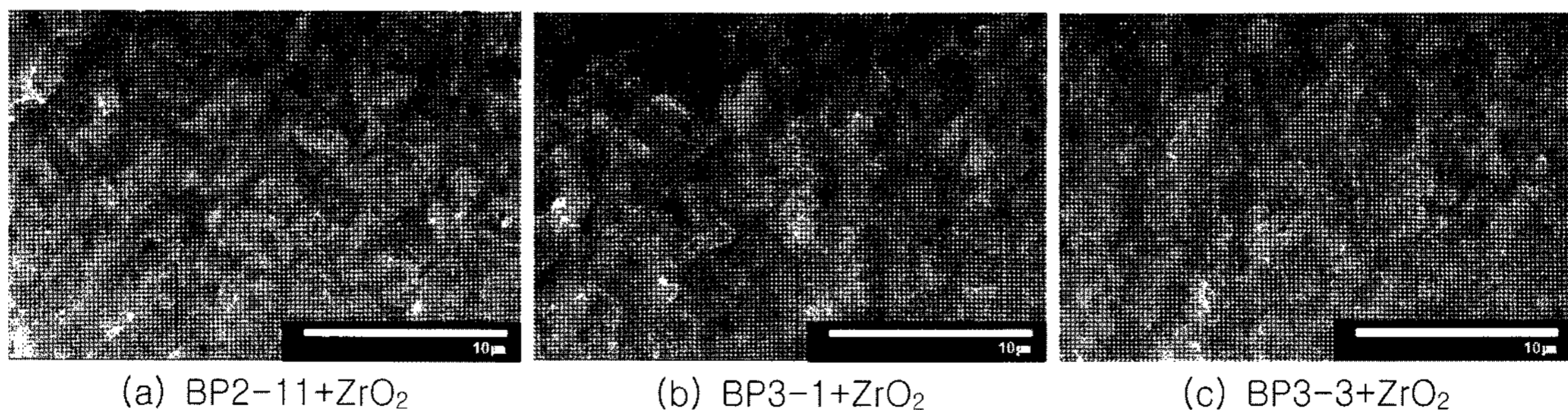


Fig. 5. SEM analysis of the zirconia ceramics with 5 wt% of each black pigment composition when sintered at 1410°C for 1 h.

값  $L^*$ 은 40~42 범위에 있었으며, 채도 값은  $a^*$ :0.2~0.8,  $b^*$ :-1.1~2.4로 나타났다. 이는 현재 수입되어 사용되고 있는 일본산의 흑색 안료를 첨가하여 제조한 시험편과 비교하였을 경우, 더 좋은 흑색을 나타내거나 또는 비슷한 결과를 보였다.

Fig. 5에 각 조성의 소성 후 측정된 BP2-11, BP3-1, BP-3의 파단면의 SEM 사진을 보인다. 미세구조 관찰에서와 같이 모든 조성에서 기공이나 결함 등은 관찰되지 않아 충분한 소결이 이루어져 있음을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 밀도, 흡수율과 강도의 분석 결과를 통해서도 확인되었다. 소결밀도는 전 조성에서 이론밀도의 약 98% 이상의 값을 나타내었고, Fig. 6에 보인 바와 같이 흡수율은 전 조성에서 모두 0.1% 이하로서 미세구조 분석 결과와 같이 양호한 소결성을 나타내는 것으로 보여졌다. 또한 강도 측정의 경우, 일본 카와무라의 흑색 안료를 첨가한 경우는 866 MPa로 측정되었으나, BP2-11의 경우는 887 MPa로서 더 좋은 값을 나타내었다. 또한 전 조성의 굽힘 강도는 평균 863 MPa를 나타내고 있어 구조용 및 장식용 지르코니아 제품으로서의 적용이 가능하다고 판단되었다.

#### 4. 결 론

다양한 색상을 가지는 지르코니아 세라믹스를 제조하기 위한 연구의 일환으로서, 먼저 1400°C 이상의 고온에서도 안정한 발색을 할 수 있는 흑색 스피넬계 무기안료를 합성하고, 적용 실험을 통하여 최적의 제조 조건을 조사한 결과는 다음과 같다.

1. 본 실험의 조성에서 1400°C 이상에서 안정하게 사용할 수 있는 스피넬 단일상의 흑색 무기안료를 합성하기 위한 최적의 조성은  $Cr_2O_3$ :25~35%,  $Fe_2O_3$ :45~55%,  $CoO$ :20%,  $NiO$ :6~10%이었다.

2. 단일상의 스피넬상이 합성된 흑색 안료의 UV 분석 결과, 명도  $L^*$ :약 32, 채도  $a^*$ :0.1~0.8,  $b^*$ :-1.0~2.6으로 흑색 안료로 사용하기에 적합하였다.

3. 단일상으로 합성된 흑색 안료를 지르코니아에 5 wt% 씩 첨가하여 1410°C 소성한 후 각종 물성을 평가한 결과, 색상 분석에서는  $L^*$ :40~42,  $a^*$ :0.2~0.8,  $b^*$ :-1.1~2.4로 흑색이 발현되었다. 또한 기계적 물성으로서 소성밀도는 약  $6.00 \text{ g/cm}^3$ , 흡수율은 0.1% 이하, 굽힘강도는 848~887 MPa

로 나타나 장식용 지르코니아 제품으로의 적용이 충분히 가능하다고 판단되었다.

#### REFERENCES

1. Y. Shiraki, "Glaze and Pigment," p. 684, Deakwang, 1980.
2. A. Ohtsuka and G. Takahashi, "Studies on Titanium Spinel Pigments," *J. Ceram. Assoc. Japan*, **67** [4] 139-41 (1959).
3. A. Ohtsuka, "Studies on the Pigments of Titanium-Tin and Aluminium-Chrome Spinel," *J. Ceram. Assoc. Japan*, **70** [4] 96-9 (1962).
4. A. Ohtsuka, "Research on Tin-Chrome Spinel Pigments Containing  $Co^{2+}$  and  $Ni^{2+}$  Ion," *J. Ceram. Assoc. Japan*, **80** [7] 285-99 (1972).
5. A. Ohtsuka and H. Haneda, "Formation and Color of the Spinel Solid Solution in  $CoO-ZnO-Al_2O_3-Cr_2O_3-SnO_2$  System," *yogyo-kyokai-shi*, **84** [2] 76-89 (1976).
6. R. A. Eppler, "Cobalt-Free Black Pigment," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **60** 562-65 (1981).
7. 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).
8. 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).
9. X. Y. Wang, G. Q. Yang, Z. S. Zhang, L. M. Yan, and J. H. Meng, "Synthesis of Strong-magnetic Nanosized Black Pigment  $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ," *Dyes and Pigments*, **74** [2] 269-72 (2007).
10. E. S. Lee, C. W. Park, and S. Y. Hwang, "A Study on the Formation of Spinel Pigment," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **12** [1] 25-32 (1975).
11. J. S. Lee and E. S. Lee, "Synthesis of Spinel Pigment on  $ZnO-Fe_2O_3$  System," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **26** [3] 188 (1989).
12. J. S. Lee and E. S. Lee, "Formation and Color of the Spinel Solid Solution in  $NiO-ZnO-Fe_2O_3-TiO_2-SnO_2$  System," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **28** [4] 305-14 (1991).
13. J. S. Lee and E. S. Lee, "Formation and Color of the Spinel Solid Solution in  $CoO-ZnO-Fe_2O_3-TiO_2-SnO_2$  System," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **28** [11] 897-907 (1991).
14. C. W. Park, J. S. Lee, and E. S. Lee, "Formation and Color of the Spinel Solid-Solution in  $ZnO-Fe_2O_3-TiO_3-SnO_2$  System," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **31** [2] 213-19 (1994).
15. Y. H. Baik, "Study on Synthesis of  $MgAlO_4$  Spinel and Characteristics," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **22** [6] 29-30 (1985).