

Synthesis of ZnO-Al₂O₃-Cr₂O₃ Pigments and Coloring in Glazes

Soo-Nyong Choi, Yong-Seok Lee, and Byung-Ha Lee[†]

Department of Materials Science & Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea
(Received March 25, 2008; Accepted May 7, 2008)

ZnO-Al₂O₃-Cr₂O₃ 계 안료 합성 및 유약에서의 발색

최수녕 · 이용석 · 이병하[†]

명지대학교 신소재공학과

(2008년 3월 25일 접수; 2008년 5월 7일 승인)

ABSTRACT

ZnAl_{1-x}Cr_xO₄ solid solutions were synthesized as pink pigments with and without mineralizer. The pigments were examined to optimize color development conditions of temperature and Cr₂O₃ contents. The characteristics of synthesized pigments were analyzed by XRD, XPS, FT-IR and UV-vis spectrophotometer. While samples without mineralizer fired at 1300°C, showed ZnAl₂O₄ and ZnCr₂O₄ spinel in XRD analysis. While samples with mineralizer resulted in ZnAl₂O₄. As a results, the pigments show pink color and most effective pink color was obtained at X=0.15 and 1250°C when mineralizer was used. The chromatic coordinates are L* 58.61, a* 24.48, and b* 9.60.

Key words : Pink pigments, Mineralizer ZnAl₂O₄

1. 서 론

도자기에 있어서는 적색을 발현하는 방법이 진사유약에 의하였고 그 외는 아주 보기 좋은 적색을 발현하는 방법이 없었는데 이제는 진사 유약 외에도 보기 좋은 적색을 발현하는 적색계 안료가 여러 가지 개발되어서 활용되게 되었다.^{11-13,18)}

카드뮴 셀레늄 적색 안료나 우란적색은 진사보다는 화려한 적색을 발현 할 수 있다.¹⁾ 그러나 카드뮴셀레늄 적색 안료는 고온에서 안정하지 못하여 높은 온도에서의 정색이 매우 어렵고 중금속이기 때문에 사용에 주의해야하며 안정성의 문제로 사용이 제한되어있어 그것에 대체되는 적색무기안료에 대한 연구가 요구된다.²⁾ Cr을 발색원으로 하는 적색무기안료의 모결정은 Corundum형, Rutile형, Spinel형, Ilmenite형, Perovskite형, Sphene형으로 알려져 있다.

비세렌, 비카드뮴계 적색 무기안료는 루비의 발색에 착안하여 α-알루미나(Corundum)나 ZnAl₂O₄ (Gahnite)에 소량의 Cr 이온을 고용시킨 크롬-알루미나계 핑크 안료, 알루미나에 소량의 Mn 이온을 고용시킨 망간-핑크 안료, Sphene에 소량의 Cr 이온을 고용시킨 크롬주석 핑크 안

료 등 이다.³⁾

크롬-알루미나계 핑크 안료는 일본의 경우 60년대부터 Atsushi Ohtsuka에 의한 연구가 있었다.^{11,12)} 최근 유럽에서는 안료 특성에 영향을 주지 않고 또한 환경에 유해한 Cr⁶⁺의 용출량을 최소화하는 연구가 행해지고 있다.⁴⁾

본 연구에서는 ZnO-Al₂O₃-Cr₂O₃계 핑크안료 합성에 있어 광화제를 사용하지 않은 경우와 광화제를 사용한 경우 최적의 핑크발색 조성과 온도를 알아보았다.

2. 실험 방법

2.1. 안료합성

ZnO-Al₂O₃-Cr₂O₃계 핑크 안료를 개발하기 위해 ZnO, Cr₂O₃, Al₂O₃ (Junsei, Japan, Chemical Pure), 광화제로 H₃BO₃ (Duksan, Korea)를 출발원료로 사용하였다.

ZnAl_{1-x}Cr_xO₄ 핑크 안료 합성은 X=0.2~0.4 사이일 때 가장 좋은 것으로 보고 되고 있다.¹¹⁾ 본 논문에서는 광화제를 사용하지 않은 조성(Table 1)과 광화제를 2 wt% 사용한 조성(Table 2)를 조합하여 산화분위기에서 1300 °C로 1시간 소성하였다. 또한 Cr₂O₃의 고용량이 합성조건에 따라 차이를 보이므로 Table 2의 H2, H3의 Cr₂O₃양을 세분화하여 각각 X=0.05~0.2까지 0.05씩 변화를 주고 H₃BO₃를 2 wt% 첨가하여(Table 3) 산화분위기에서 1200°C ~1300°C에서 1시간 소성하였다.

[†]Corresponding author : Byung-Ha Lee
E-mail : lbh@mju.ac.kr
Tel : +82-31-330-6461 Fax : +82-31-330-6457

Table 1. Prepared Compositions of Samples

Sample	Composition
3Z1	ZnAl ₂ O ₄
3Z2	ZnAl _{0.9} Cr _{0.1} O ₄
3Z3	ZnAl _{0.8} Cr _{0.2} O ₄
3Z4	ZnAl _{0.7} Cr _{0.3} O ₄
3Z5	ZnAl _{0.6} Cr _{0.4} O ₄
3Z6	ZnCr ₂ O ₄

Table 2. Prepared Compositions added H₃BO₃ (2 wt%)

Sample	Composition
3H1	ZnAl ₂ O ₄ +H ₃ BO ₃
3H2	ZnAl _{0.9} Cr _{0.1} O ₄ +H ₃ BO ₃
3H3	ZnAl _{0.8} Cr _{0.2} O ₄ +H ₃ BO ₃
3H4	ZnAl _{0.7} Cr _{0.3} O ₄ +H ₃ BO ₃
3H5	ZnAl _{0.6} Cr _{0.4} O ₄ +H ₃ BO ₃
3H6	ZnCr ₂ O ₄ +H ₃ BO ₃

Table 3. Prepared Compositions added H₃BO₃ (2 wt%)

Sample	Composition
CH1	ZnAl _{0.95} Cr _{0.05} O ₄ +H ₃ BO ₃
CH2	ZnAl _{0.9} Cr _{0.1} O ₄ +H ₃ BO ₃
CH3	ZnAl _{0.85} Cr _{0.15} O ₄ +H ₃ BO ₃
CH4	ZnAl _{0.8} Cr _{0.2} O ₄ +H ₃ BO ₃

2.2. 안료의 특성분석

소성온도에 따른 안료의 결정상 생성을 알아보기 위하여 X선 회절(XRD-7000, Shimadzu, Japan) 분석을 하였고, 핑크발색이 Cr³⁺에 의한 것인지 Cr⁴⁺에 의한 것인지 알아보기 위해 X선 광전자 분석(ESCA-2000 VG Microtech. Ltd, AlKa X-ray source=1486.6 eV)을 하였다. 기준은 C1s =284.6 eV를 취했다.

합성한 안료 내 결정상의 고용관계와 비정질 물질을 분석하기 위하여 안료들에 대한 FT-IR(IR Prestige-21, Shimadzu, Japan) 분석을 하였다. FT-IR의 측정은 KBr과 시료를 혼합하여 정제 성형기로 수 분간 압력을 주어 투명한 pellets으로 만든 후 transmittance mode로 측정하였으며, 측정범위는 300~2000 cm⁻¹로 resolution은 16 cm⁻¹로 했다.

2.3. 유약적용 실험

유약에서의 발색을 알아보기 위해 석회유, 석회-바륨유, 석회-마그네시아유, 아연유에 각각 합성된 안료 8 wt%를 첨가 하였다. 시험편은 백자소지이며 시유된 시험편은 전기가마에서 1250°C로 30분 소성한 뒤 자연냉각 하였다. 사용된 유약의 Seger formular는 다음과 같다.

(1) lime glaze

0.3264 KNaO
0.6588 CaO 0.404 Al₂O₃ 3.5526 SiO₂
0.0148 MgO
pigments 8 wt%

(2) lime-barium glaze

0.2969 KNaO
0.1567 CaO 0.7336 Al₂O₃ 4.6821 SiO₂
0.0185 MgO
0.5279 BaO
pigments 8 wt%

(3) lime-magnesia glaze

0.2185 KNaO
0.5211 CaO 0.4803 Al₂O₃ 4.5734 SiO₂
0.2604 MgO
pigments 8 wt%

(4) zinc glaze

0.1469 KNaO
0.3902 CaO 0.2215 Al₂O₃ 1.6557 SiO₂
0.0089 MgO
0.4540 ZnO
pigments 8 wt%

2.3.1. 안료의 색상분석

안료와 시유 소성된 시편의 색상과 반사율 측정은 UV-vis Spectrometer (UV-2401PC, Shimadzu, Japan)를 사용하여 측정하였으며, Munsell 색표시인 색상(H:Hue), 명도(V:Value), 채도(C:Chroma)와 L*, a*, b* 값으로 나타내었다.

3.1. 결과 및 고찰

3.1.1. XRD 분석

Table 1 조합에 따라 1300°C 소성된 시료의 XRD 측정 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 3Z-1은 ZnAl₂O₄, 3Z-6은 ZnCr₂O₄ 단일상이 나타났다.

ZnAl_{1-x}Cr_xO₄에서 X=0.1인 경우 단일상인 ZnAl₂O₄ spinel이 관찰되었으나 X=0.2~0.4인 조성에서는 ZnAl₂O₄, ZnCr₂O₄ spinel이 함께 관찰되었다.

Fig. 2는 Table 2의 1300°C 소성한 안료의 XRD 분석 결과이다. 3H-1은 ZnAl₂O₄, 3H-6은 ZnCr₂O₄이다. 다른 조성에서는 ZnAl₂O₄ spinel상이 나타났다.

Fig. 3은 Fig. 2의 spinel 결정 (4 4 0)면의 면간거리를 계산해 Al³⁺, Cr³⁺의 치환에 따른 값의 변화를 나타내었다. Fig. 2의 spinel의 (4 4 0)면에서 보여지는 저각도로의 shift는 Cr³⁺(6배위)의 이온반경은 0.69 Å, Al³⁺(4배위)의 이온반경은 0.51 Å이므로 Al³⁺→Cr³⁺의 고용에 의한 것임을 알 수 있다.

Fig. 4는 Table 3의 4가지 조성에서 CH1, CH3을 선택하여 1250°C, 1300°C, 1350°C로 소성하여 XRD 분석결과

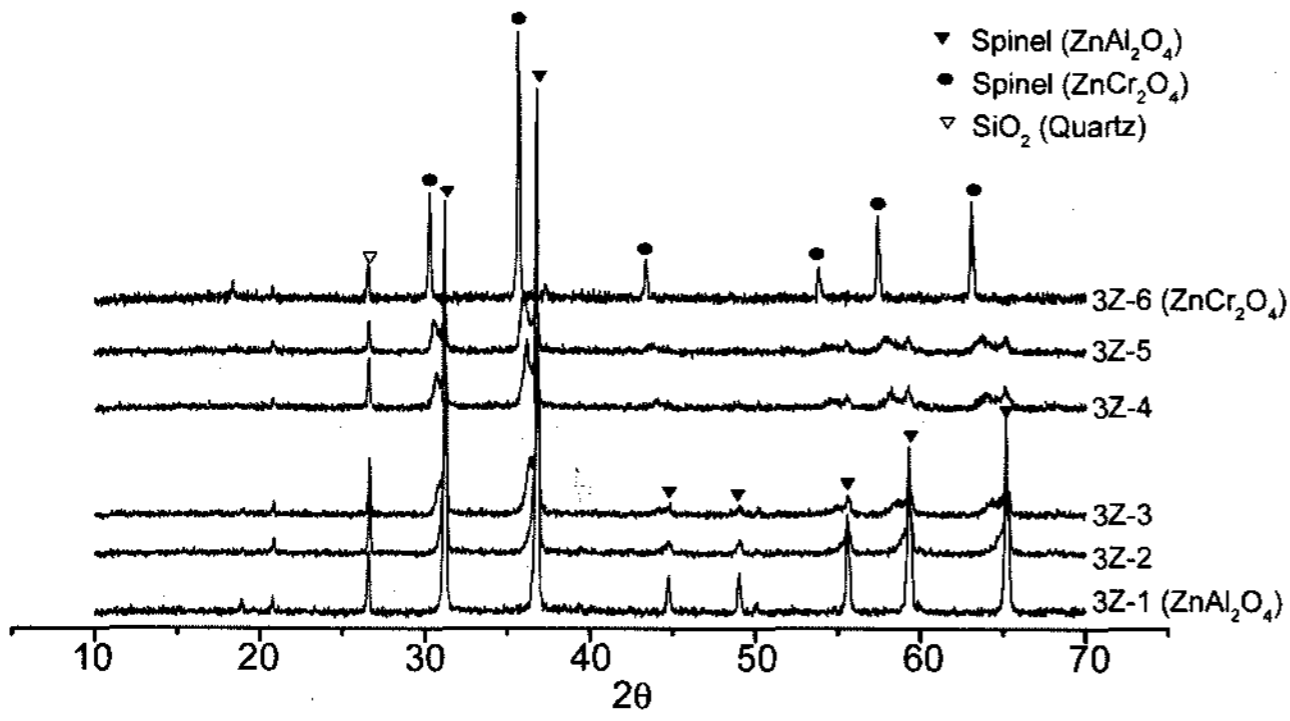


Fig. 1. Result of XRD patterns with ZnO-Al₂O₃-Cr₂O₃ system calcined at 1300°C/1 h.

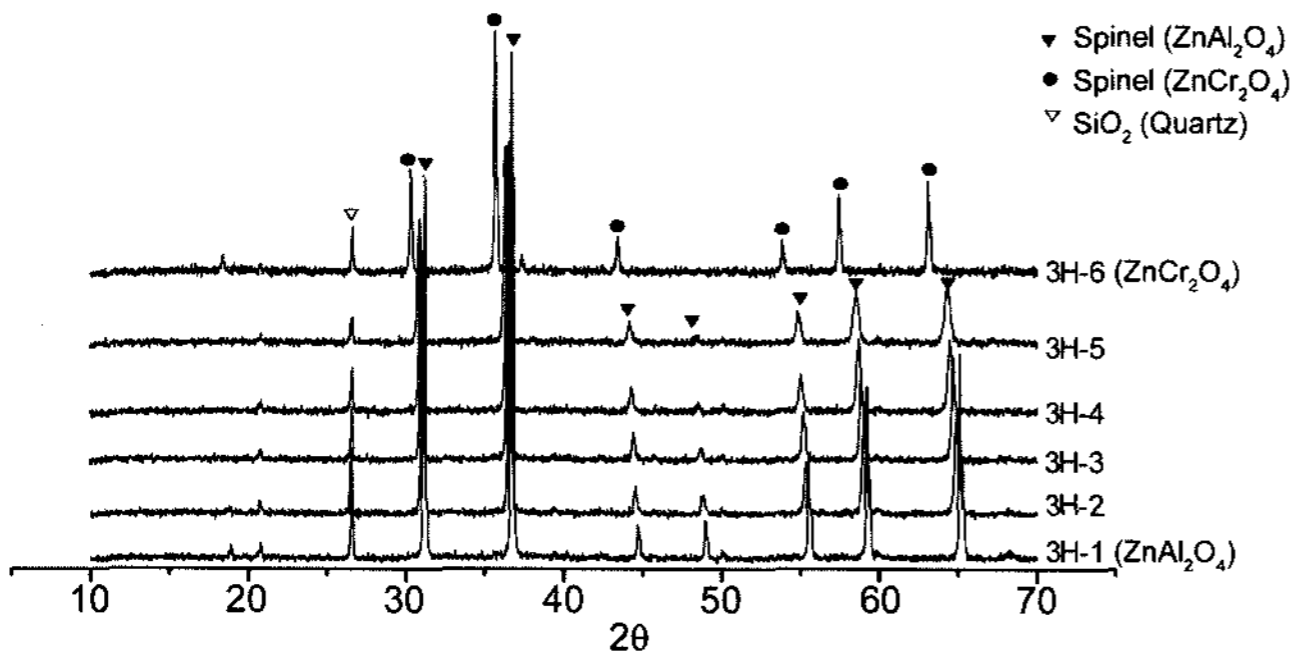


Fig. 2. Result of XRD patterns with ZnO-Al₂O₃-Cr₂O₃ system adding H₃BO₃ calcined at 1300°C/1 h.

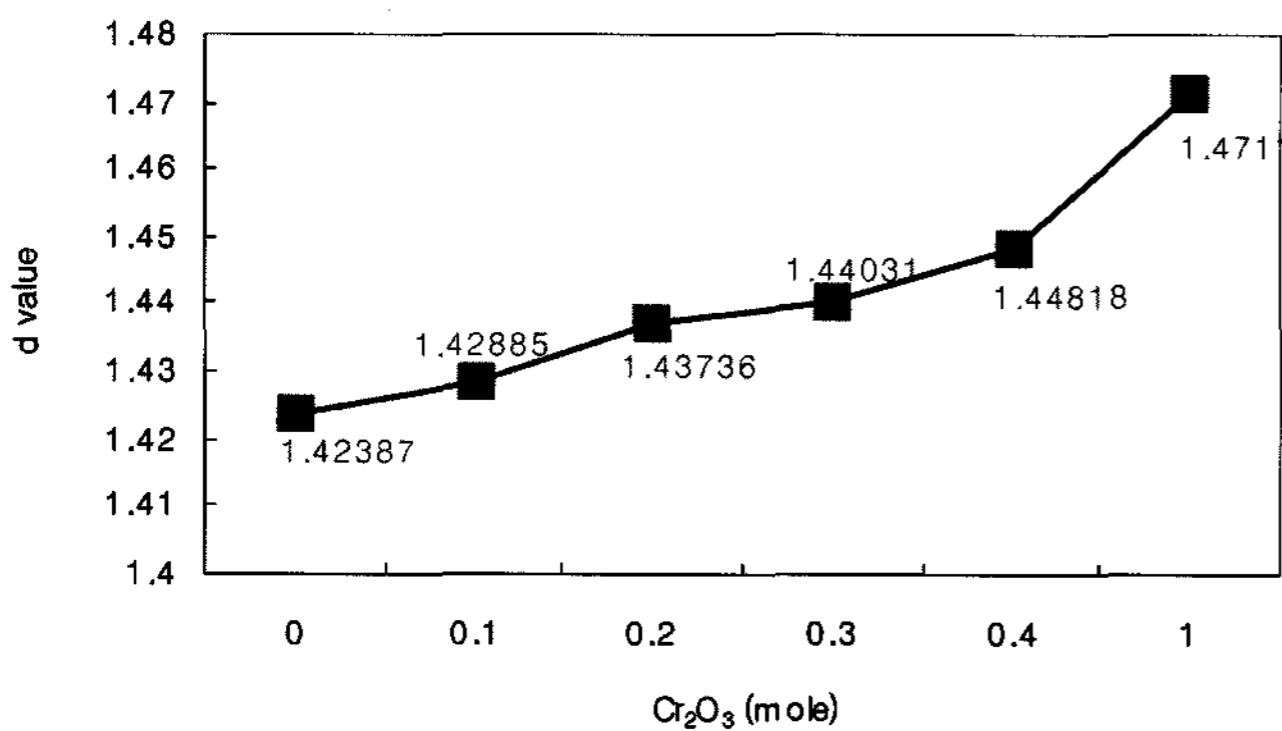


Fig. 3. d-values of spinel with ZnO-Al₂O₃-Cr₂O₃ system adding H₃BO₃ calcined at 1300°C/1 h.

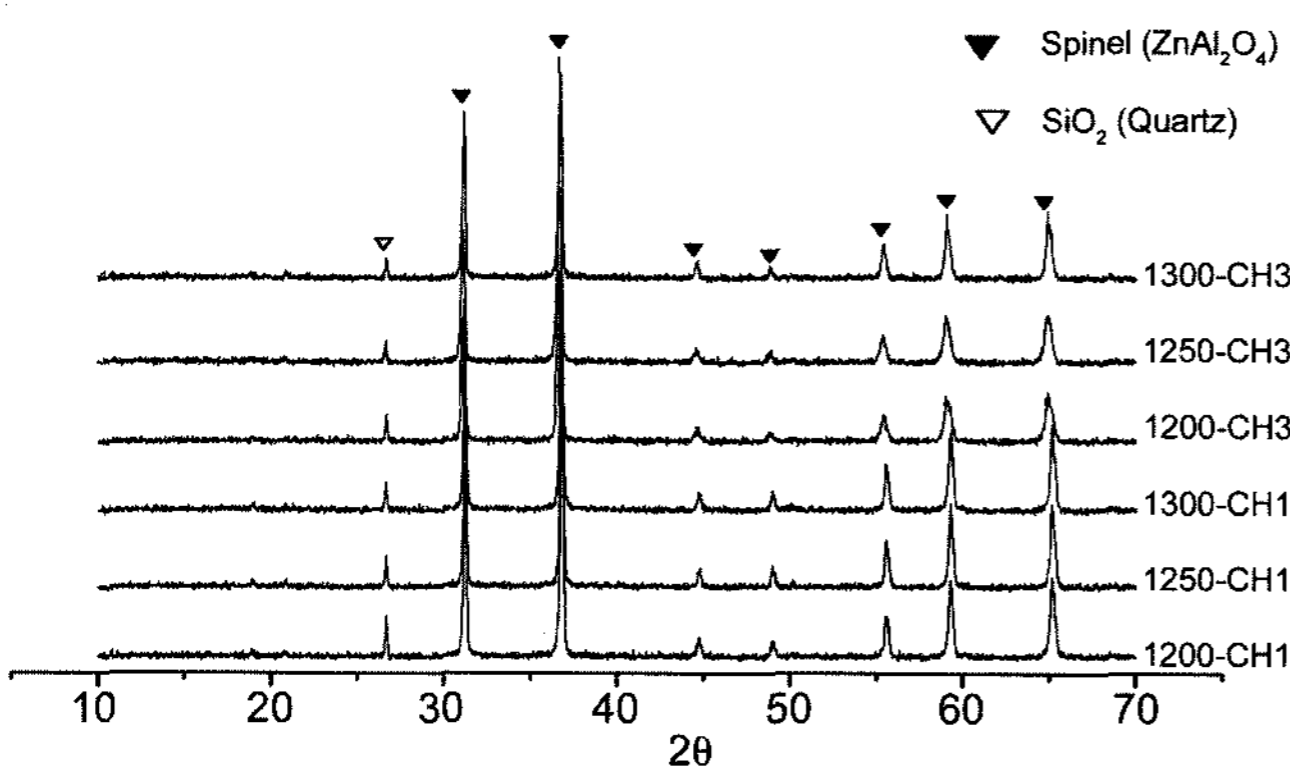


Fig. 4. Result of XRD patterns CH1, CH3 calcined at 1300, 1250, 1200°C/1 h.

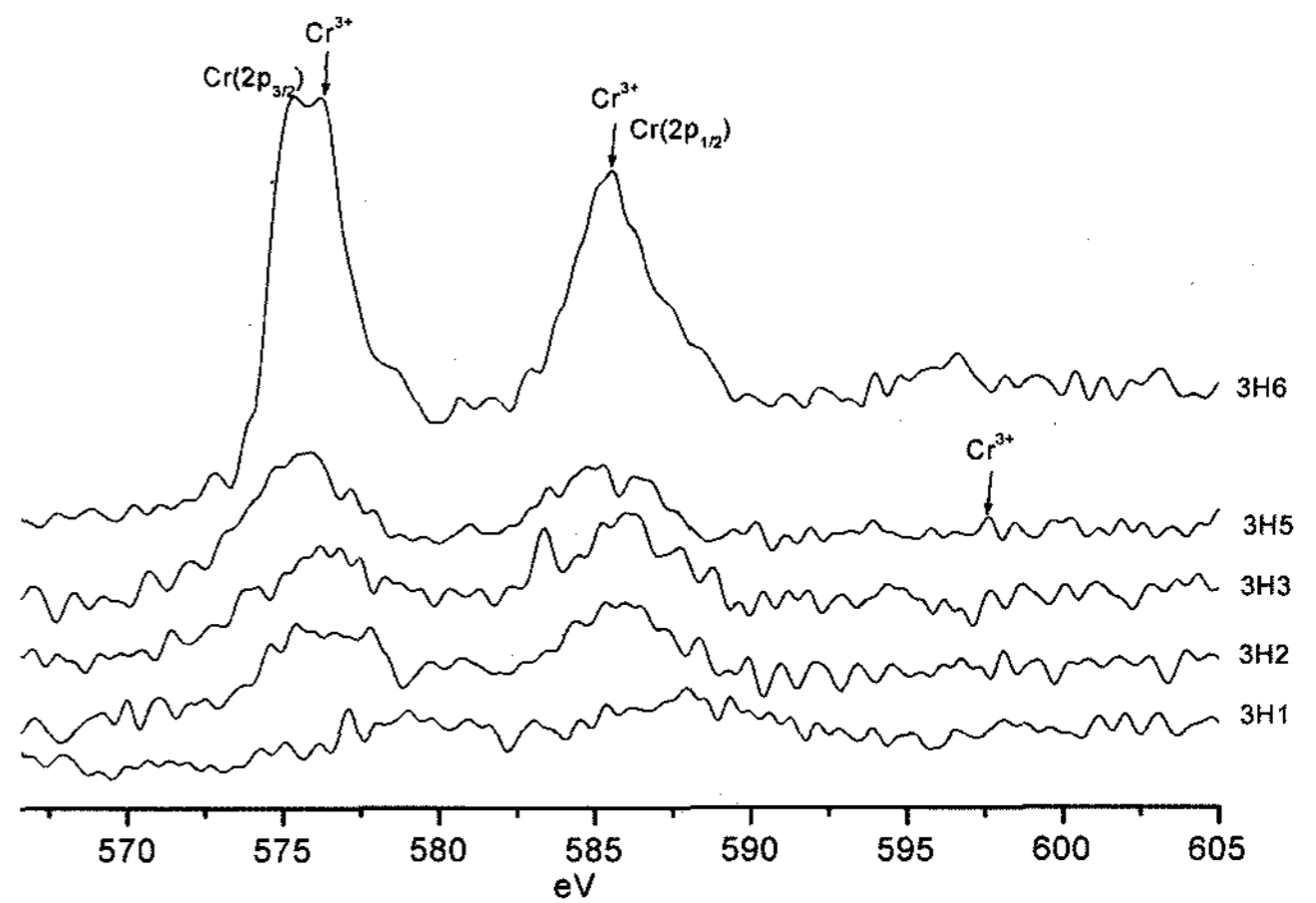


Fig. 5. XPS spectra of Cr2p with ZnO-Al₂O₃-Cr₂O₃ system adding H₃BO₃ calcined at 1300°C/1 h.

이다. 그 결과 1300-CH1 sample의 결정상이 좋게 나타났다. 이 때 X=0.05이다.

3.1.2. XPS 분석

Fig. 5는 Table 2의 조합에 의한 합성안료의 XPS 측정 결과이다. 3H1은 ZnAl₂O₄ spinel이고, 3H6은 ZnCr₂O₄ spinel을 나타낸 것이다.

Cr₂O₃가 첨가된 결과를 Cr₂O₃가 첨가되지 않은 3H1의 결과와 비교해 보면 3H5 sample에 표시한 Cr2p peak 옆의 약 597.5 eV 정도에서 satellite가 관찰되는 것으로 Cr의 satellite는 Cr³⁺의 unpaired 전자에 의해서 발생되므로 satellite의 관찰로 Cr³⁺가 존재함을 말할 수 있다.^{13,14} Cr2p 영역의 peak를 정렬해 보면 Cr₂O₃의 함량이 증가할수록 peak의 위치가 high band 쪽으로 이동하는 경향이 있음을 확인할 수 있다. Zn(Al,Cr)₂O₄ spinel에서의 Cr₂O₃의 가수는 Cr(III)임을 알 수 있다.^{13,16}

3.1.3. FT-IR 분석

합성된 안료에 존재하는 결정상과 원자 또는 분자 간의 결합 관계를 알아보기 위하여 FT-IR 분석을 하였다. 측정

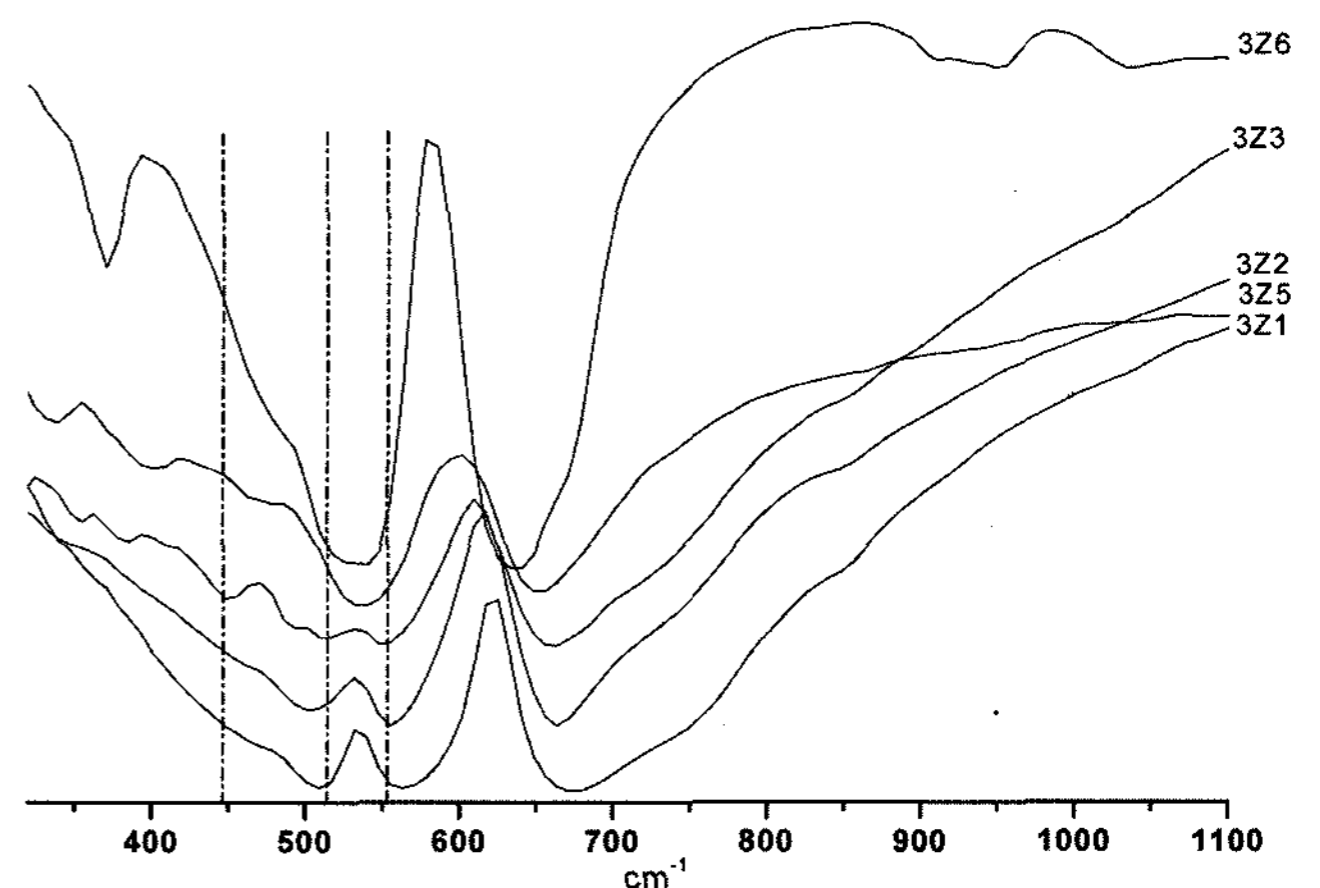


Fig. 6. FT-IR transmittance spectra of synthesized pigments with ZnO-Al₂O₃-Cr₂O₃ system calcined at 1300°C/1 h.

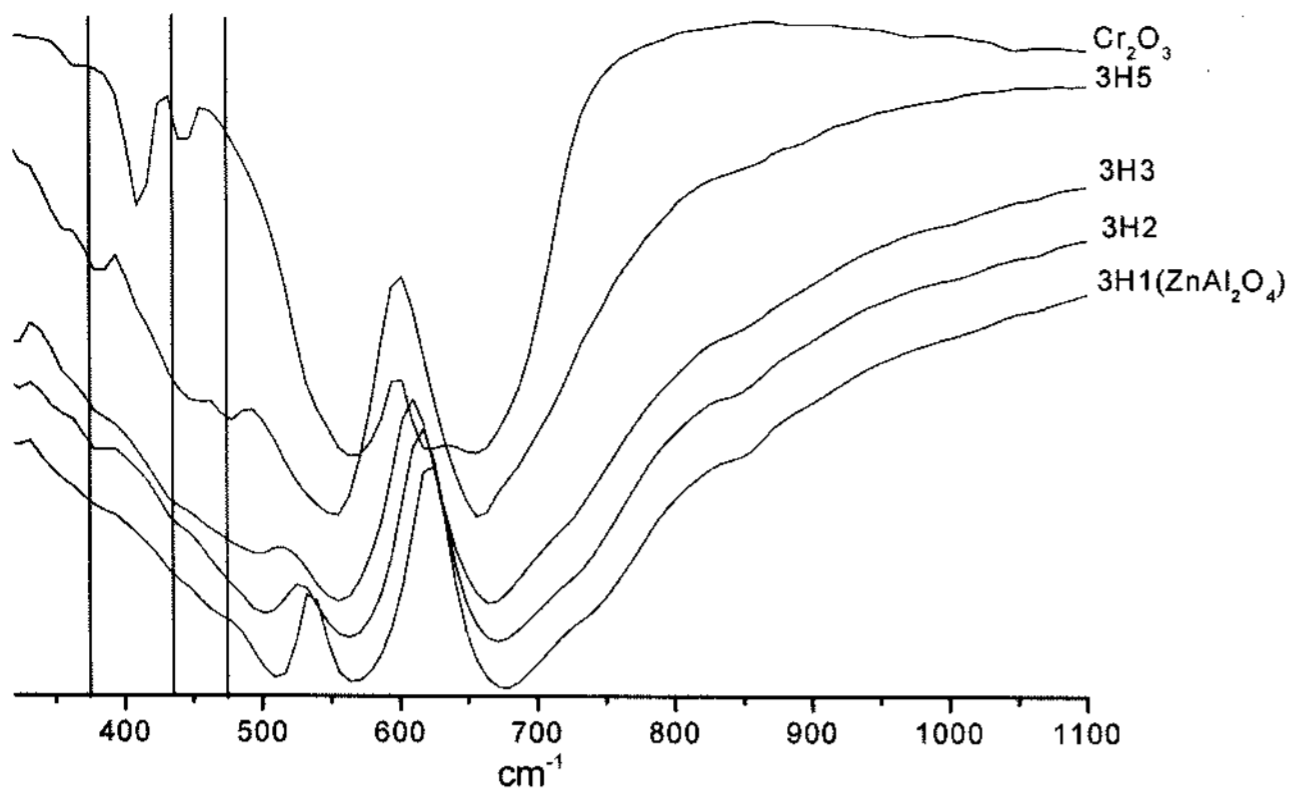


Fig. 7. FT-IR transmittance spectra of synthesized pigments with ZnO-Al₂O₃-Cr₂O₃ system adding H₃BO₃ calcined at 1300°C/1 h.

결과를 Figs. 6, 7에 transmittance spectra로 나타내었다.

Fig. 6은 Table 1에 의한 조합으로 소성한 안료의 IR-spectra이다.

3Z1에는 ZnAl₂O₄ spinel의 특성밴드가 509.21, 563.21, 671.23 cm⁻¹에 나타나며 3Z2에서도 동일한 위치에서 보여지며, 이는 XRD 결과와도 일치하였다. 3Z3의 경우 344.69, 385.16, 407.60 489.37, 510.36, 550.25 cm⁻¹에서 ZnAl₂O₄ spinel, ZnCr₂O₄ spinel의 공존으로 인한 밴드가 나타났다. 3Z5의 경우 Cr₂O₃의 함량이 증가할수록 ZnCr₂O₄ spinel (3Z6) 특성밴드 514.16 cm⁻¹~550 cm⁻¹와 동일한 밴드를 보이고 있다. Fig. 1의 XRD 결과와도 일치하였다.

Fig. 7은 Table 2에 대한 IR-spectra이다. 3H1에 나타난 433.78, 509.21, 563.21, 671.23 cm⁻¹의 밴드는 ZnAl₂O₄ spinel 특성 밴드이다. 3H2, 3H3,에서는 Cr₂O₃의 함량이 증가할수록 Cr₂O₃ 특성밴드인 407, 435, 555, 625 cm⁻¹ band의 영향으로 인해 378, 410.36, 435 cm⁻¹에서 밴드가 나타났다.¹⁷⁾ X=0.4인 3H5는 Cr₂O₃ 특성밴드 영향으로 352, 379, 473 cm⁻¹에서 강한 밴드가 나타났다.

Fig. 8은 Table 3의 CH1, CH3을 선택하여 1300°C, 1250°C, 1200°C로 소성한 IR-spectra 결과이다. X=0.05인 CH1에 나타난 457.75 cm⁻¹의 흡수밴드는 ZnAl₂O₄

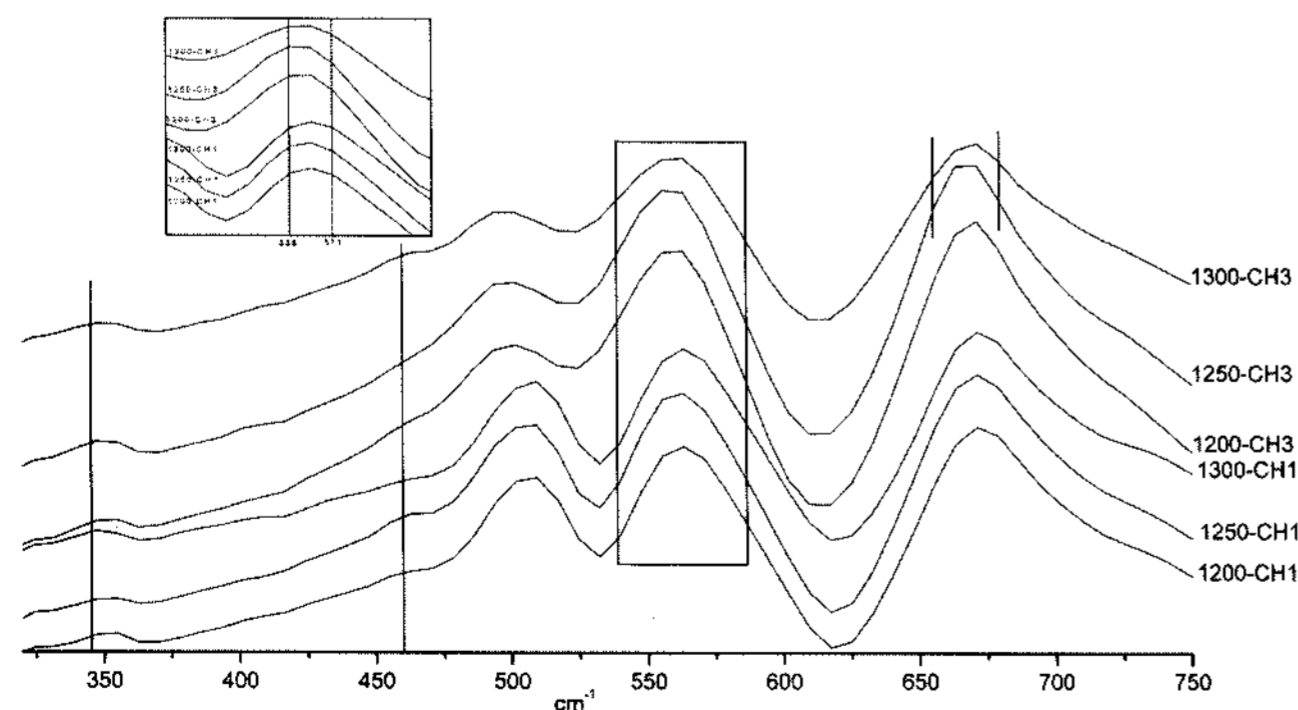


Fig. 8. FT-IR absorbance spectra of CH1, CH3 calcined at 1200°C, 1250°C, 1300°C/1 h.

spinel의 흡수밴드이고, X=0.15인 CH3에서는 나타나지 않았다. 346 cm⁻¹에 나타난 밴드는 Cr₂O₃의 특성밴드로 CH1보다 CH3에서 나타났다. 박스부분에 나타난 Al₂O₃ 흡수밴드는 571 cm⁻¹, Cr₂O₃의 특성밴드는 555 cm⁻¹이다.¹⁷⁾ CH3의 경우 Al₂O₃ 함량이 줄어들고 Cr₂O₃의 함량이 증가한 조성으로 Cr₂O₃의 특성밴드인 555 cm⁻¹ 밴드가 높아지는 것을 볼 수 있다. 1300°C 소성한 안료 CH3의 경우 457.75 cm⁻¹의 ZnAl₂O₄ spinel 특성밴드가 나타났으며 Cr₂O₃의 특성밴드인 555 cm⁻¹ 밴드는 낮아지고 652, 679 cm⁻¹에서 Cr₂O₃ 단독밴드가 나타나면서 650~680 cm⁻¹의 밴드가 넓어지는 변화를 보였다. Cr₂O₃가 단독으로 나타나지 않는 최적의 합성온도는 1250°C로 보여진다.

3.1.4. UV-vis spectroscopy 분석

Cr₂O₃는 Cr³⁺로 존재하는 것이 일반적이거나 Cr⁴⁺도 함께 존재하는 것으로 알려져 있다. Cr³⁺의 색상은 purple red, red brown, brown이고, Cr⁴⁺의 색상은 reddish purple 이다.³⁾ 본 실험의 경우 XPS 분석에 의해 Cr₂O₃가 Cr³⁺로 존재하는 것을 확인하였다. Cr³⁺인 경우, 아연스피넬(Gahnite: ZnOAl₂O₃) 등에 약간 고용하고 있을 때는 루비(Al₂O₃)와 마찬가지로 pink가 된다고 보고 되고 있다.⁵⁾

Tanabe-sugano 이론에 의하면 ⁴A_{2g} → ⁴T_{1g}(F), ⁴A_{2g} → ⁴T_{2g}(F) 가시광선 영역, ⁴A_{2g} → ⁴T_{1g}(P) 자외선 영역으로 Cr³⁺에 의해 생성된 것으로 알려져 있다.^{4,6,7,9,10)} 246, 380, 460, 520, 600 nm에는 Cr³⁺에 의한 흡수밴드이다.⁶⁾

Fig. 9는 Table 2의 조성으로 합성한 안료와 이를 아연 유약에 적용한 것의 UV-vis 측정 결과이다.

안료 H2, H3, H4, H5에 나타난 핑크발색은 431 nm, 542 nm의 흡수밴드에 기인하는 것이다.⁴⁾ 686~725 nm 나타난 밴드는 Cr³⁺의 밴드로 H3, H4, H5에서는 안료발색에 큰 영향을 주지 않지만 유약에서는 Cr₂O₃의 특성밴드로 peak intensity 차이를 볼 수 있으며 이것이 유약발색에 영향을 주는 것으로 볼 수 있다.⁸⁾

Fig. 10은 Table 3의 조성으로 합성한 안료의 UV-vis 결과이다. 1200°C, 1250°C, 1300°C에서 431 nm, 542 nm의 흡수밴드에 의한 pink 발색은 X=0.15에서 높은 intensity로 나타났으며 안정한 pink 발색의 경향을 보였다. 유약 적용에서도 이것을 확인 할 수 있었다.

3.1.5. 색상측정

Table 1의 조성으로 합성한 안료를 아연유약에 8 wt% 첨가하여 전기 가마로 1250°C에서 30분간 소성한 결과를 Table 4에 나타내었다. 그 결과 광화제를 사용하여 유약에 적용한 결과보다 a*, b* 값이 낮게 나타나 좋은 핑크발색을 얻을 수 없었다. Table 2의 조성으로 합성한 안료를 각각 네가지의 기본유약에 8 wt% 첨가하여 전기 가마로 1250°C에서 30분간 소성하였다. 소성한 시험편의 유약 색상은 Applied color system Inc. CIE coordinates to Muncell notation conversion을 이용하여 색상명을 Tables

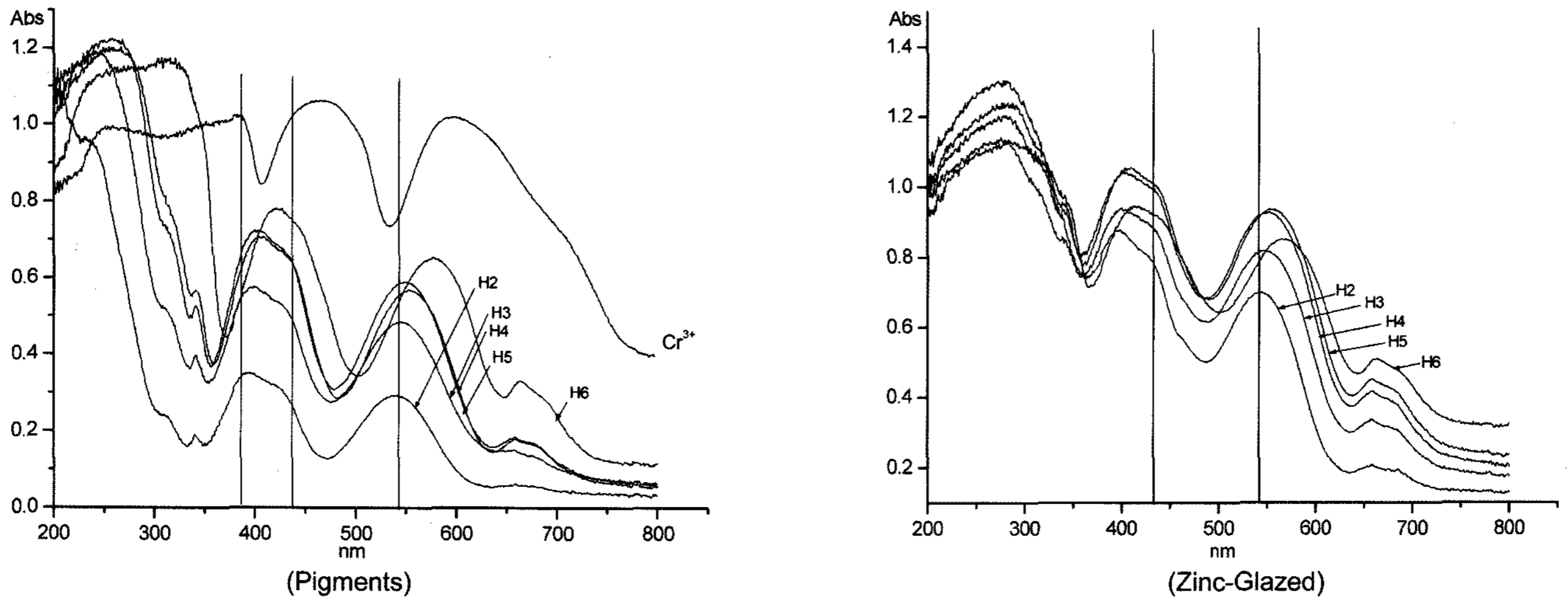


Fig. 9. UV-vis spectra of synthesized pigments with ZnO-Al₂O₃-Cr₂O₃ system adding H₃BO₃ calcined at 1300°C/1 h.

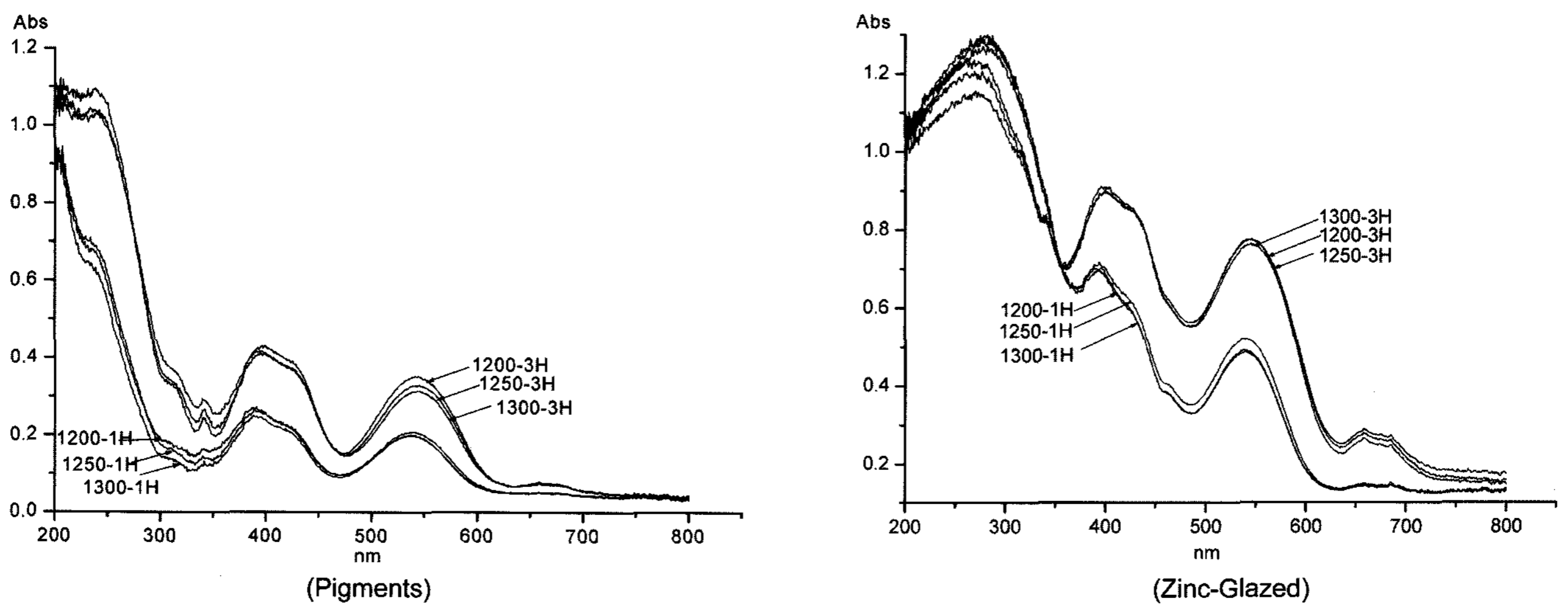


Fig. 10. UV-vis spectra of CH1, CH3 calcined at 1200°C, 1250°C, and 1300°C/1 h.

Table 4. CIE L* a* b* Color Parameters of Zinc Glazed Tiles with Pigments Calcined at 1300°C/1 h as Table 1

Sample	L*	a*	b*	H	V	C	color
3Z2	58.55	24.98	11.67	4.1R	5.7	6.1	dark pink
3Z3	51.32	19.07	9.41	4.9R	5.0	4.5	grayish red
3Z4	47.70	13.71	7.82	6.4R	4.6	3.2	grayish red
3Z5	46.31	10.77	6.92	7.7R	4.5	2.5	grayish red
3Z6	50.79	5.93	7.61	2.9YR	4.9	1.8	light grayish reddish brown

Table 5. CIE L* a* b* Color Parameters of Lime Glazed Tiles with Pigments Calcined at 1300°C/1 h as Table 2

Sample	L*	a*	b*	H	V	C	color
3H2	61.50	4.47	18.12	9.2YR	6.0	2.9	Light grayish yellowish brown
3H3	56.08	5.45	16.43	8.3YR	5.4	2.8	Grayish yellowish brown
3H4	51.83	7.05	15.53	6.7YR	5.0	2.9	Light grayish brown
3H5	51.90	8.37	15.50	5.3YR	5.0	3.1	Light brown
3H6	47.80	-5.28	8.80	4.8GY	4.6	1.5	Grayish yellowish green

Table 6. CIE L* a* b Color Parameters of Lime-barium Glazed Tiles with Pigments Calcined at 1300°C/1 h as Table 2

Sample	L*	a*	b*	H	V	C	color
3H2	62.05	5.78	18.63	8.3YR	6.0	3.2	light yellowish brown
3H3	56.28	6.52	16.48	7.4YR	5.5	2.9	light grayish brown
3H4	53.96	7.31	15.65	6.4YR	5.2	2.9	light grayish brown
3H5	50.62	6.01	15.86	7.9YR	4.9	2.8	light grayish brown
3H6	44.95	-3.06	10.93	9.3Y	4.4	1.6	grayish olive

Table 7. CIE L* a* b Color Parameters of Lime-magnesia Glazed Tiles with Pigments Calcined at 1300°C/1 h as Table 2

Sample	L*	a*	b*	H	V	C	color
3H2	63.53	15.05	16.36	0.8YR	6.2	4.3	light reddish brown
3H3	57.11	15.92	16.09	0.4YR	5.5	4.4	light reddish brown
3H4	51.89	15.46	15.56	0.6YR	5.0	4.2	light reddish brown
3H5	50.55	14.32	15.24	1.2YR	4.9	3.9	light reddish brown
3H6	49.10	2.39	12.30	0.4Y	4.8	1.9	grayish yellowish brown

Table 8. CIE L* a* b Color Parameters of Zinc Glazed Tiles with Pigments Calcined at 1300°C/1 h as Table 2

Sample	L*	a*	b*	H	V	C	color
3H2	62.71	25.66	12.40	4.2R	6.1	6.4	dark pink
3H3	54.09	22.07	9.07	3.4R	5.3	5.2	grayish pink
3H4	49.0	20.28	7.57	3.1R	4.8	4.7	grayish red
3H5	48.28	16.18	7.28	4.3R	4.7	3.7	grayish red
3H6	49.52	4.22	7.28	5.2YR	4.8	1.4	light grayish brown

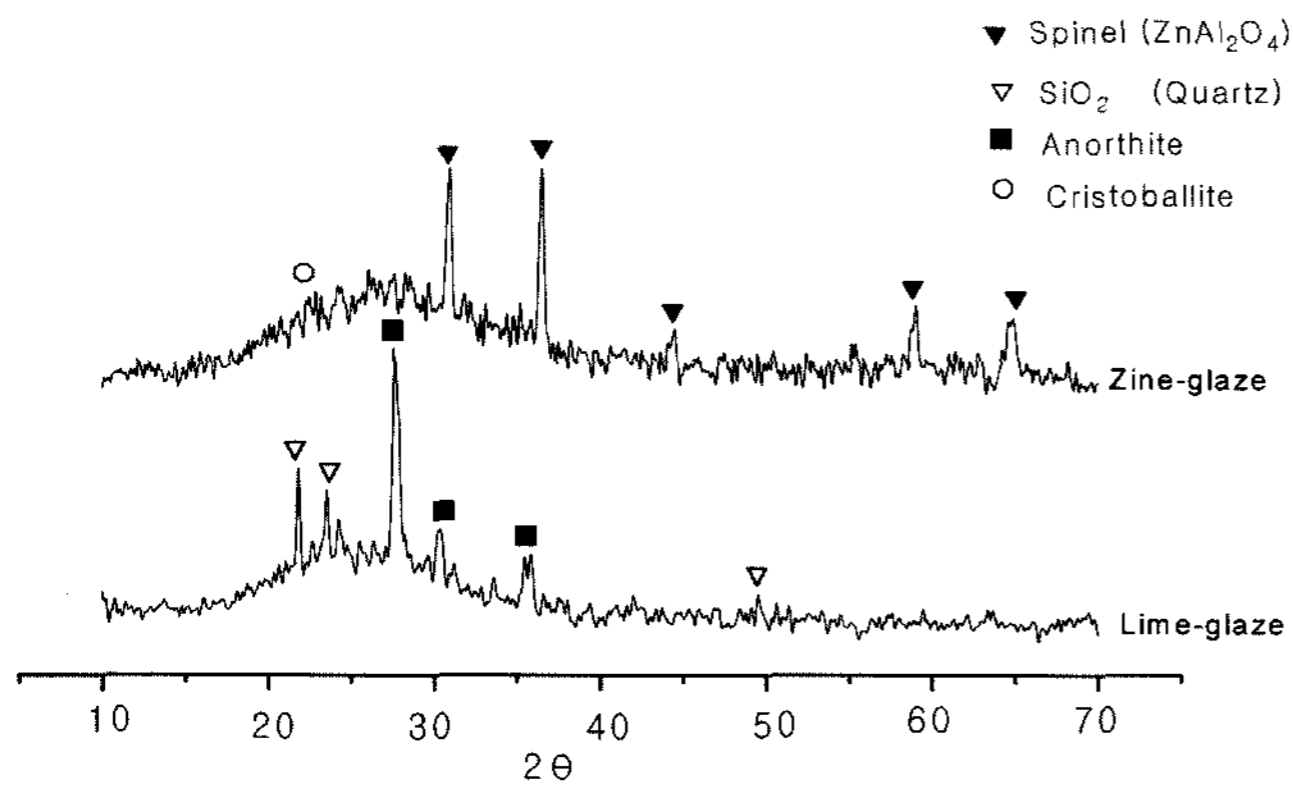


Fig. 11. XRD patterns of zinc and lime glazed samples.

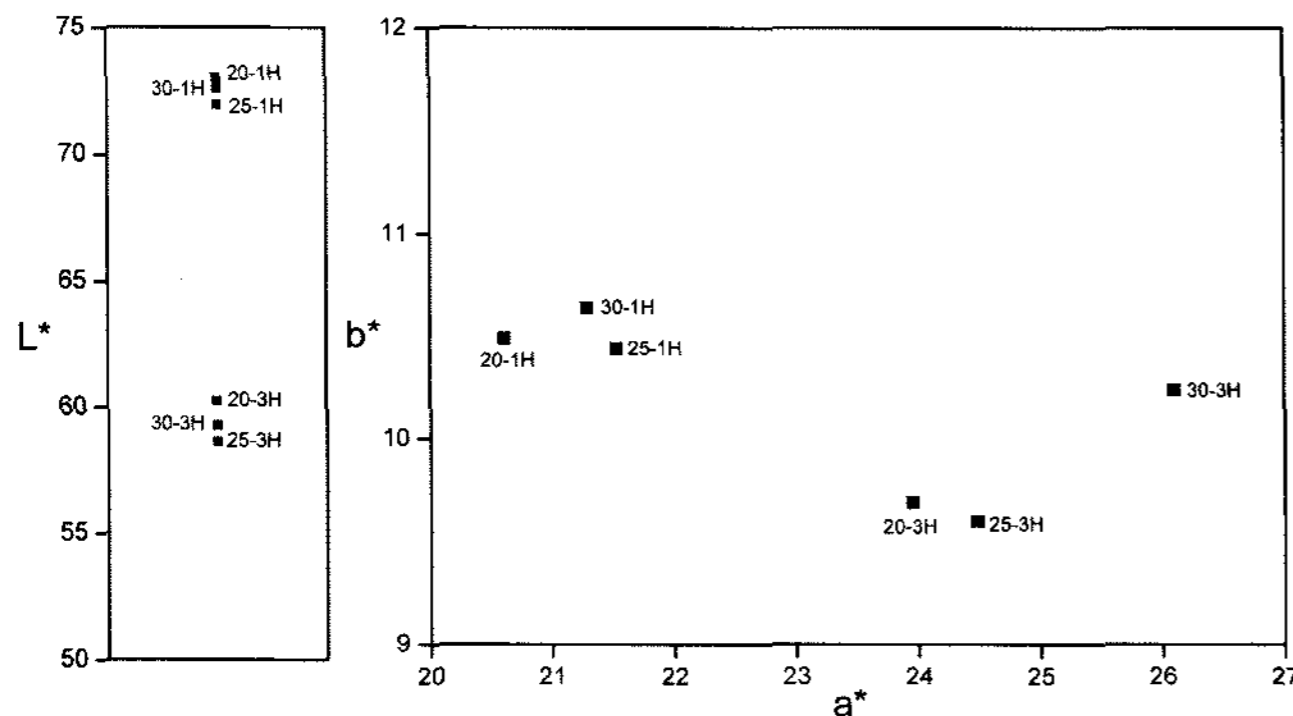


Fig. 12. CIE L* a* b colorimetric parameters of zinc-glazed pigments CH1, CH3 at 1200, 1250, and 1300°C/1 h.

5~7에 나타내었다.

고온에서 안료의 열적안정성을 확인하기 위해 석회유약과 아연유약에 소성안료를 8 wt% 첨가하여 만든 유약을 소성하여 XRD 분석을 행하였다(Fig. 11).

아연유약에서는 첨가된 안료의 spinel상이 주 결정상으로 나타났고 석회유에서는 spinel 분해로 인해 나타나지 않았다. 따라서 안료는 아연유에서 안정적으로 pink 발색을 하며 석회유에서는 spinel 분해로 인해 pink 발색이 되지 않는다. Fig. 12는 Cr₂O₃의 함량을 좀더 세분화하여 1200°C, 1250°C, 1300°C에서 소성한 안료의 유약 적용 결과를 나타내었다. ZnAl_{1-x}Cr_xO₄에서 X=0.15인 조성에서 높은 a*값이 나타났으며 그중에서 1250°C 소성한 안료의 유약적용 결과 L* 58.61 a* 24.48, b* 9.60으로 나타났다.

4. 결 론

Spinel형 모결정에 Cr 이온을 고용시킨 크롬-알루미나계 핑크 안료를 합성하였다. 광화제 H₃BO₃를 사용하지 않은 경우와 사용한 경우의 안료발색과 합성온도는 아래와 같다. 1. 광화제를 사용하지 않은 경우, 1300°C 소성한 안료의 XRD 측정결과는 ZnAl_{1-x}Cr_xO₄에서 X=0.1인 경우에만 단일상인 ZnAl₂O₄ spinel이 관찰되었다. X=0.2~0.4인 조성에서는 ZnAl₂O₄, ZnCr₂O₄ spinel이 함께 관찰되었다. 안료를 유약에 적용한 결과 a*, b* 값이 현저하게 낮아 좋

은 발색을 얻을 수 없었다.

2. 광화제를 2 wt% 사용한 경우, 1300°C에서 소성한 안료의 XRD 측정결과는 단일상인 $ZnAl_2O_4$ spinel이 나타났다. spinel의 (4 4 0)면에서 보여지는 저각도로의 shift는 Cr^{3+} (6 배위)의 이온반경은 0.69 Å, Al^{3+} (4 배위)의 이온반경은 0.51 Å이므로 $Al^{3+} \rightarrow Cr^{3+}$ 의 고용에 의한 것임을 확인 했다.

3. $ZnAl_{1-x}Cr_xO_4$ 핑크 안료 합성을 위한 X에 대한 값을 세분화하여 각각 $X=0.05 \sim 0.2$ 까지 0.05씩 변화를 주어 H_3BO_3 를 2 wt% 첨가하여 산화분위기에서 1300°C, 1250°C, 1200°C에서 1시간 소성한 결과 $X=0.2$ 일 때 고용한계이며, $X=0.15$ 합성온도는 1250°C일 때 최적의 pink 발색을 얻을 수 있었다. 안료의 유약적용 결과 CIE $L^* a^* b^*$ 측정값은 $L^* 58.61$, $a^* 24.48$, b^* 는 9.60, H V/C로는 2.9R 5.7/5.9로 나타났다.

Acknowledgment

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

REFERENCES

1. U. G. Lim, "A Study on the Internationalization of Traditional Technology in Korea-pottery," *Kor. Sci. Eng. Foun.*, 160-61 (1994).
2. Y. P. Park, "Introduction to Technical Pottery," pp. 1252-55, Korea Ceramic Industry Council, Seoul, 2003.
3. M. Kato, H. Unuma, and M. Takahashi, "Color Modification of Chromium-Tin Pink Pigment by Substitution of Ti for Sn," *J. Ceram. Assoc. Jap.* **108** [5] 478-81 (2000).
4. M. Martos, M. Martinez, E. Cordoncillo, and P. Escribano "Towards more Ecological Ceramic Pigments: Study of the Influence of Glass Composition on the Colour Stability of Pink Chromium-doped Ceramic Pigment," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27** 4561-67 (2007).
5. T. Hiroo, "Fondness for Pottery," p. 39, *Human & History*, TOKYO, 2000.
6. G. Monros, 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).
7. M.S.EL-Shahawi, "Chromium(III) Complexes of Naturally Occurring Ligand," *Spectrochimica Acta*, **51A** [2] 161-70 (1995).
8. M. Grinberg, D. L. Russell, K. Holliday, K. Wisniewski, and Cz. Koepke, "Continuous Function Decay Analysis of a Multi Site Impurity Activated Solid," *Optics Communications*, **156** 409-41 (1998).
9. G. Lorenzi, G. Baldi, F. Di Benedetto, V. Faso, and Luca A. P. Maurizio Romanelli, "HF2EPR Investigation of a Cr-bearing Gahnite Pigment," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **26** 125-29 (2006).
10. Cz. Koepke, K. Wisniewski, M. Grinberg, and G. H. Beall "Excited State Absorption in the Gahnite Glass Ceramics and its Parent Glass doped with Chromium," *Spectro. Acta Part A*, **54** 1725-34 (1998).
11. A. Ohtsuka, "Formation and Color of the Spinel Solid Solutions in CoO-ZnO- Al_2O_3 - Cr_2O_3 - Fe_2O_3 System," *J. Ceram. Assoc. Japan*, **81** [2] 49-63 (1973).
12. A. Ohtsuka and K. Kazama, "Formation and Color of the Spinel Solid Solutions in CoO-ZnO- Al_2O_3 - Cr_2O_3 - TiO_2 System," *J. Ceram. Assoc. Japan*, **84** [10] 457-69 (1976).
13. M. Kato, M. Takahashi, H. Unuma, and S. Suzuki, "Synthesis of Reddish Pink Pigment by Addition of Mg^{2+} into $(Al,Cr)_2O_3$ Corundum," *J. Ceram. Soc. Japan*, **107** [2] 181-83 (1999).
14. E. Ünveren, E. Kemnitz, S. Hutton, A. Lippitz, and W. E. S. Unger, "Analysis of Highly Resolved X-ray Photoelectron Cr 2p Spectra Obtained with a Cr_2O_3 Powder Sample Prepared with Adhesive Tape," *Surf. Interface Anal.*, **36** 92-5 (2004).
15. D. Chidambaram, Gary P. Halada, and Clive R. Clayton, "Development of a Technique to Prevent Radiation Damage of Chromate Conversion Coatings during X-ray Photoelectron Spectroscopic Analysis," *Applied Surface Science*, **181** 283-95 (2001).
16. T. Hiroo, "Science of Pottery Glazes," TOKYO, 1996.
17. R. A. Nyquist and R. O. Kagel, "Infrared Spectra of Inorganic Compounds," pp. 216-219, 488-489, Academic Press, INC. New York, 1971.
18. 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).