

Influence of CrCl₃ in Sphene-Pink Pigments

Hyun-Soo Lee[†] and Byung-Ha Lee

Department of Materials Science & Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea
(Received April 7, 2008; Accepted May 9, 2008)

Sphene-Pink 안료에 미치는 CrCl₃의 영향

이현수[†] · 이병하

명지대학교 신소재공학과

(2008년 4월 7일 접수; 2008년 5월 9일 승인)

ABSTRACT

In high temperature ceramic glazes, a stable range of pink-red colors producing Cr₂O₃-SnO₂-CaO-SiO₂ pigments are factored by Cassiterite and Malayaite relationship with Cr₂O₃. The experiment described the effect of CrCl₃ by adding H₃BO₃ as a mineralizer to increase the formation of Malayaite crystal, substituting CrCl₃ instead of Cr₂O₃ in pigment as a chromophore. Synthesized pigments were analyzed by XRD, FT-IR, Raman Spectroscopy, UV and UV-vis. The result shows the differences in amount of crystal phases and oxidation state of Cr ion, which causes the color change. The melting point of CrCl₃ is lower than Cr₂O₃ which act as a mineralizer and makes the pigment synthesized in lower temperature at 1200°C. Holding 3 h firing at 900°C where the synthesize forms shows better effect of Malayaite crystal phases and increasing engaged effect of CrCl₃ where the color pigmentation is more defined than in Cr₂O₃.

Key Words : Malayaite, Sphene, CrCl₃, Pigment

1. 서 론

Cr₂O₃-SnO₂-CaO-SiO₂ 계열의 Sphene 구조의 pink 안료는 고온에서 안정한 pink-red색을 나타내므로 현대 세라믹스 산업에서 많이 사용 되어 지고 있다. SnO₂-CaO-SiO₂에 Cr₂O₃를 고용시켜 안료를 합성하여 유약에 첨가하면 purple부터 pink-red까지 다양한 발색이 나타나며 이것은 안료의 합성과정 중 고온에서 생성된 두 가지 결정 Cassiterite(SnO₂)와 Malayaite(CaSnSiO₅) 때문으로 보고되었다.¹⁾ 특히 Malayaite 결정에 Cr₂O₃가 고용이 되면서 pink-red 발색에 영향을 끼치는 것으로 알려져 왔다. 고용되는 Cr₂O₃는 대부분 Cr(III)와 Cr(IV)가 혼재되어있는 것으로 밝혀졌다. Cr이온의 산화상태는 소성온도가 높아질 때 변화되며 발색에 중요한 영향을 준다.²⁾

발색단으로 사용하는 Cr이온을 CrCl₃로 대체할 경우, CrCl₃은 1800°C 이상에서 용융되는 Cr₂O₃보다 상당히 낮은 1150°C에서 용융되므로, CrCl₃을 사용한 안료는 더 낮은 온도에서 합성되며, 고용되는 Cr이온의 산화상태가 달라짐을 보였다.

본 연구는 CaCr_{0.024}Sn_{0.985}SiO₅-2 (wt%)H₃BO₃ 조성을 기

본으로 Cr₂O₃를 CrCl₃로 대체한 경우 요구되는 최적의 합성조건을 찾고자 하였다. 특히 발색의 주된 요인이 되는 Malayaite 결정에 Cr₂O₃와 CrCl₃의 고용효과를 비교하고자 광화제의 양과 소성조건에 변화를 주어 안료에 미치는 결과를 나타내었다.

2. 실험 방법

2.1. 발색첨가물 CrCl₃의 대체효과

발색의 주요 원인이 되는 Malayaite의 결정에 Cr이온의 고용효과를 높이기 위해 조성에서 Cr₂O₃를 CrCl₃로 대체하였다. CrCl₃의 치환량은 Malayaite의 조성 CaSnSiO₅에 대한 Cr₂O₃의 최대의 고용량으로 나타난 0.02 mole을³⁾ 동량의 CrCl₃로 치환하여 비교하였다. 각 조성은 Table 1에 나타내었다.

2.2. 광화제의 첨가량 변화 효과

각 조성에 미치는 광화제의 영향을 알아보기 위해 Table 1의 L2와 O2 조성에 첨가되는 H₃BO₃의 양에 변화를 주어 합성하였다. 변화된 조성은 Table 2에 나타내었다.

Table 1과 2의 조성으로 합성된 시료는 900°C까지 5°C/min, 최고온도까지 3°C/min의 승온 속도로 승온 시켜 각각 1200°C, 1300°C에서 2시간 소성하였다. 안료의 합성을

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

Table 1. Composition of Samples with Cr₂O₃ and CrCl₃

Sample	Composition
L2	CaCr _{0.02} Cl ₃ Sn _{0.985} SiO ₅₋₂ (wt%)H ₃ BO ₃
L4	CaCr _{0.04} Cl ₃ Sn _{0.97} SiO ₅₋₂ (wt%)H ₃ BO ₃
O2	CaCr _{0.02} Sn _{0.985} SiO ₅₋₂ (wt%)H ₃ BO ₃
O4	CaCr _{0.04} Sn _{0.97} SiO ₅₋₂ (wt%)H ₃ BO ₃

Table 2. Samples Adding Different Amount of H₃BO₃

Sample	Composition
LH2	CaCr _{0.02} Cl ₃ Sn _{0.985} SiO ₅₋₂ (wt%)H ₃ BO ₃
LH4	CaCr _{0.02} Cl ₃ Sn _{0.985} SiO ₅₋₄ (wt%)H ₃ BO ₃
LH6	CaCr _{0.02} Cl ₃ Sn _{0.985} SiO ₅₋₆ (wt%)H ₃ BO ₃
OH2	CaCr _{0.02} Sn _{0.985} SiO ₅₋₂ (wt%)H ₃ BO ₃
OH4	CaCr _{0.02} Sn _{0.985} SiO ₅₋₄ (wt%)H ₃ BO ₃
OH6	CaCr _{0.02} Sn _{0.985} SiO ₅₋₆ (wt%)H ₃ BO ₃

위한 출발 원료로는 Cr₂O₃ (Duksan, 99%), CrCl₃ (Junsei, Extra pure), SnO₂ (Junsei, Chemical pure), H₃BO₃ (Duksan, 99.5%)를 사용하였다. 합성된 안료는 XRD, FT-IR로 분석한 후 석회유에 6 wt%씩 첨가하여 산화분위기에서 1260°C로 1시간 소성하였다. 합성된 안료와 적용된 유약의 발색을 UV 및 UV-vis로 분석하여 색상의 변화를 나타내었다.

2.3. 소성유지시간 변화 효과

Malayaite 결정이 800°C 부근에서 합성되기 시작하는 것으로 알려진 바와 같이, DTA 측정결과 반응이 나타나는 온도는 CrCl₃로 치환된 경우 720°C, Cr₂O₃로 치환된 경우는 740°C였다. 그리고 각각 800°C와, 870°C에서 약한 합성반응이 나타났다. CrCl₃로 치환한 시료의 경우 반응온도는 더 낮았으나 흡수밴드의 강도가 작으므로 Malayaite가 생성되는 온도 부근에서 Cr이온의 고용을 촉진시키기 위해 소성유지시간에 변화를 주었다. 조성과 소성 조건의 변화는 Table 3에 나타내었다.

2.4. 유약에서의 안료발색

합성된 안료는 석회유에 6 wt%씩 첨가하여 산화분위기에서 1260°C로 1시간 소성한 후 UV 및 UV-vis로 분석하

Table 3. Composition of Samples with Various Firing Schedule

N0.	Composition	Firing Schedule
LM-0	CaCr _{0.02} Cl ₃ Sn _{0.985} SiO ₅₋₂ (wt%)H ₃ BO ₃	900°C/0 h-1200°C/2 h
LM-3	CaCr _{0.02} Cl ₃ Sn _{0.985} SiO ₅₋₂ (wt%)H ₃ BO ₃	900°C/3 h-1200°C/2 h
LM-6	CaCr _{0.02} Cl ₃ Sn _{0.985} SiO ₅₋₂ (wt%)H ₃ BO ₃	900°C/6 h-1200°C/2 h
OM-0	CaCr _{0.02} Sn _{0.985} SiO ₅₋₂ (wt%)H ₃ BO ₃	900°C/0 h-1200°C/2 h
OM-3	CaCr _{0.02} Sn _{0.985} SiO ₅₋₂ (wt%)H ₃ BO ₃	900°C/3 h-1200°C/2 h
OM-6	CaCr _{0.02} Sn _{0.985} SiO ₅₋₂ (wt%)H ₃ BO ₃	900°C/6 h-1200°C/2 h

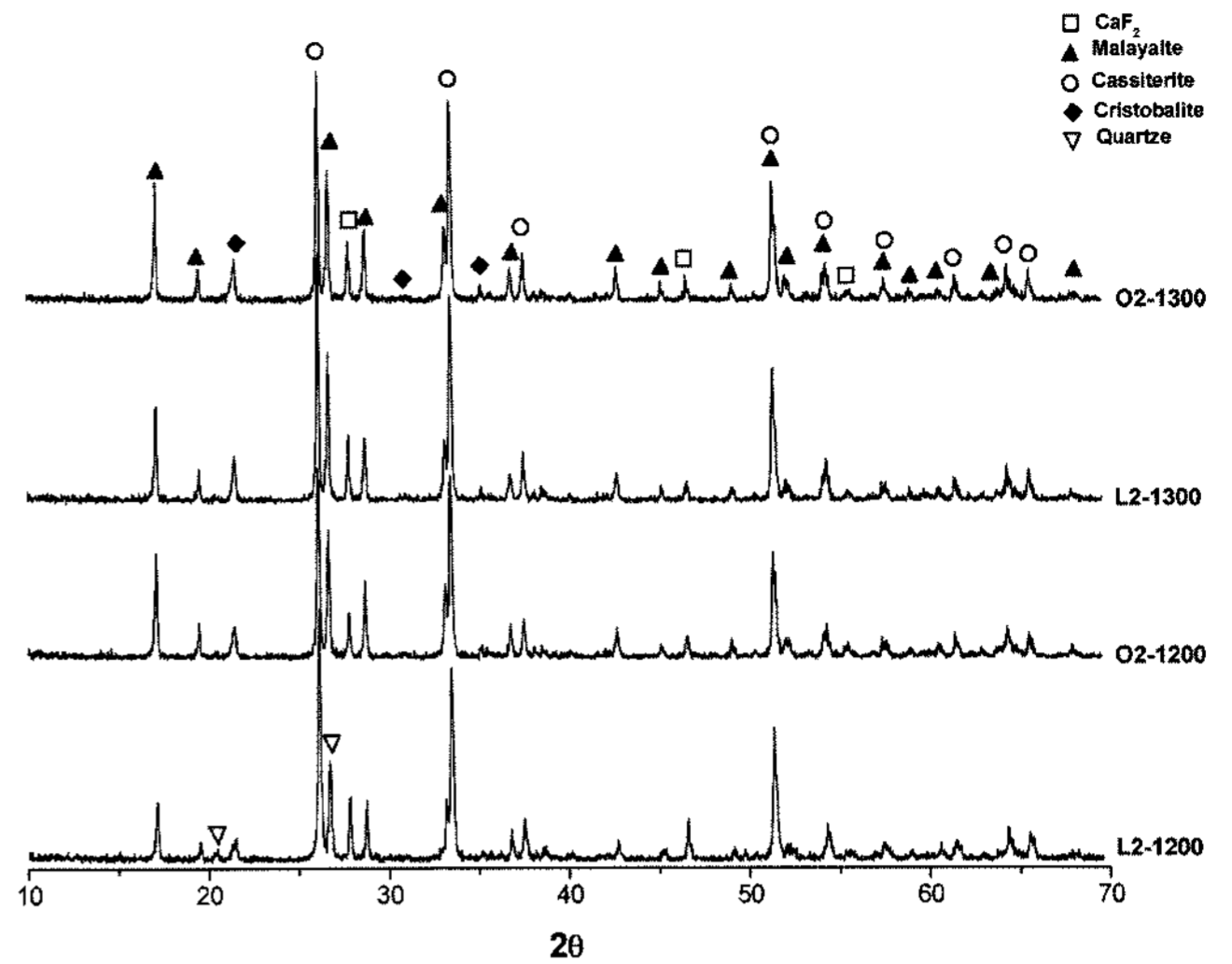


Fig. 1. XRD Patterns of samples L2 and O2 as Table 1, fired at 1200°C/ 2 h, 1300°C/ 2 h.

여 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. 발색첨가물 CrCl₃의 대체효과

Malayaite에 대한 Chromium의 고용효과를 높이기 위해 Table 1의 L2, O2와 같은 조성으로 치환되는 Cr₂O₃를 CrCl₃로 대체하였다. 조합된 시료는 각각 1200°C와 1300°C에서 2시간 소성하였다. 합성된 안료의 XRD 분석결과를 Fig. 1과 Fig. 2에 나타내었으며 Fig. 3에 FT-IR 분석결과를 나타내었다.

Fig. 1의 XRD 분석결과 나타나는 주결정은 Cassiterite였으며 Malayaite와 Cristobalite가 부 결정으로 공존하였다. 합성 후 생성되는 Malayaite의 양은 1200°C에서 소성 한 경우 Cr₂O₃가 치환된 O2에서 더 많이 생성되나 1300°C에서 소성한 경우 생성량에 큰 차이를 보이지 않았다. 2θ 값을 비교한 결과 Malayaite와 Cassiterite결정은 Cr₂O₃의

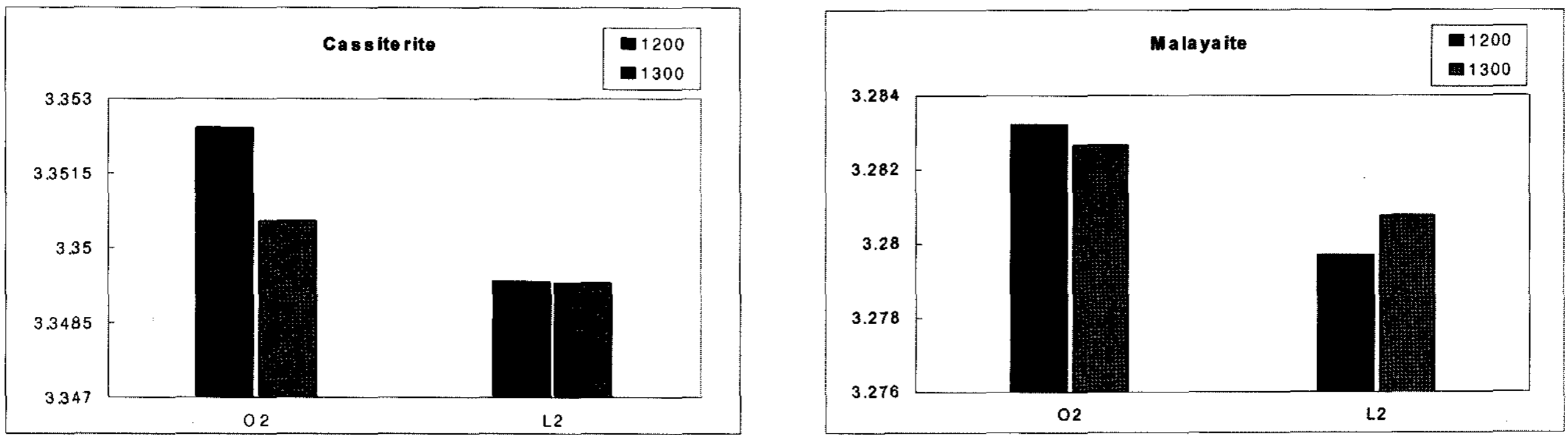


Fig. 2. *d* value changes of Malayaite and Cassiterite phases by temperature (fired at 1200°C/ 2 h, 1300°C/2 h) based on XRD for samples L2 and O2.

고용상태에 따라 약간씩 2θ 값이 바뀌어 결정의 *d* 값에 변화를 보였다. Cr(III)의 이온반경은 0.69(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. *d* 값의 변화는 Malayaite의 2θ=28.11~27.14°(2 0 0)면에서 보이는 값과 Cassiterite 2θ=26.28~26.58°(1 0 0)면에서 보이는 값으로 추정하였으며 표준 시료로서 사용된 CaF₂(1 1 1)면에서 나타나는 *d* 값을 기준으로 하였다. (*d*=3.15461 Å) Table 1에 나타낸 조성 L2와 O2의 시료를 1200°C와 1300°C에서 소성 후 각 결정에서 보이는 *d* 값 변화는 Cr 이온의 고용상태의 차이를 나타낸다. 이것을 Fig. 2로 나타내었다. Cr₂O₃를 사용하여 합성한 O2는 소성온도가 1300°C로 높아지면 Cassiterite의 *d* 값이 많이 작아져 Cr 이온의 고용이 증진됨을 보이고 Malayaite에도 약간의 고용이 증진됨을 보였다. 반면에 CrCl₃를 사용하여 합성한 L2는 소성온도가 1300°C로 높아질 때 Cassiterite의 *d* 값에 변화가 없어 고용량에 변화를 보이지 않았고, Malayaite 경우 오히려 *d* 값이 커져 Cr이온의 고용 한계를 지나친

것으로 나타났다.

즉, Cr₂O₃를 치환한 안료의 적정 소성온도는 1300°C이고, 소성온도가 높아지면 Cr이온은 Cassiterite에 고용이 증진되는 것으로 나타났다. CrCl₃를 치환한 안료는 소성온도가 1300°C로 높아지면 결정 내 고용이 오히려 저하됨을 보여 적절한 합성온도는 1200°C로 나타났다.

Fig. 1의 XRD분석 결과 Malayaite의 결정은 고온에서 Cr₂O₃를 사용하는 경우 더 많이 생성되는 것으로 보이나 Fig. 2에서 나타낸 *d* 값에서 보이는 Malayaite 결정과 Cr 이온의 고용상태는 낮은 합성온도에서 CrCl₃를 사용하는 것이 더 효율적으로 나타났다.

Fig. 3의 FT-IR spectra에서 약 523, 575, 696, 804, 875, 927 cm⁻¹에서 나타나는 Malayaite 흡수밴드는^{5,6)} 1300°C로 소성한 O2와 1200°C로 소성한 L2에서 가장 큰 peak 강도를 보여 조성에 따라 합성온도가 달라짐을 보였다. L2의 경우 1300°C로 소성하면 Malayaite 주 밴드의 강도가 낮아져 Fig. 2에서 보이는 *d* 값 변화의 결과와 일치하였다.

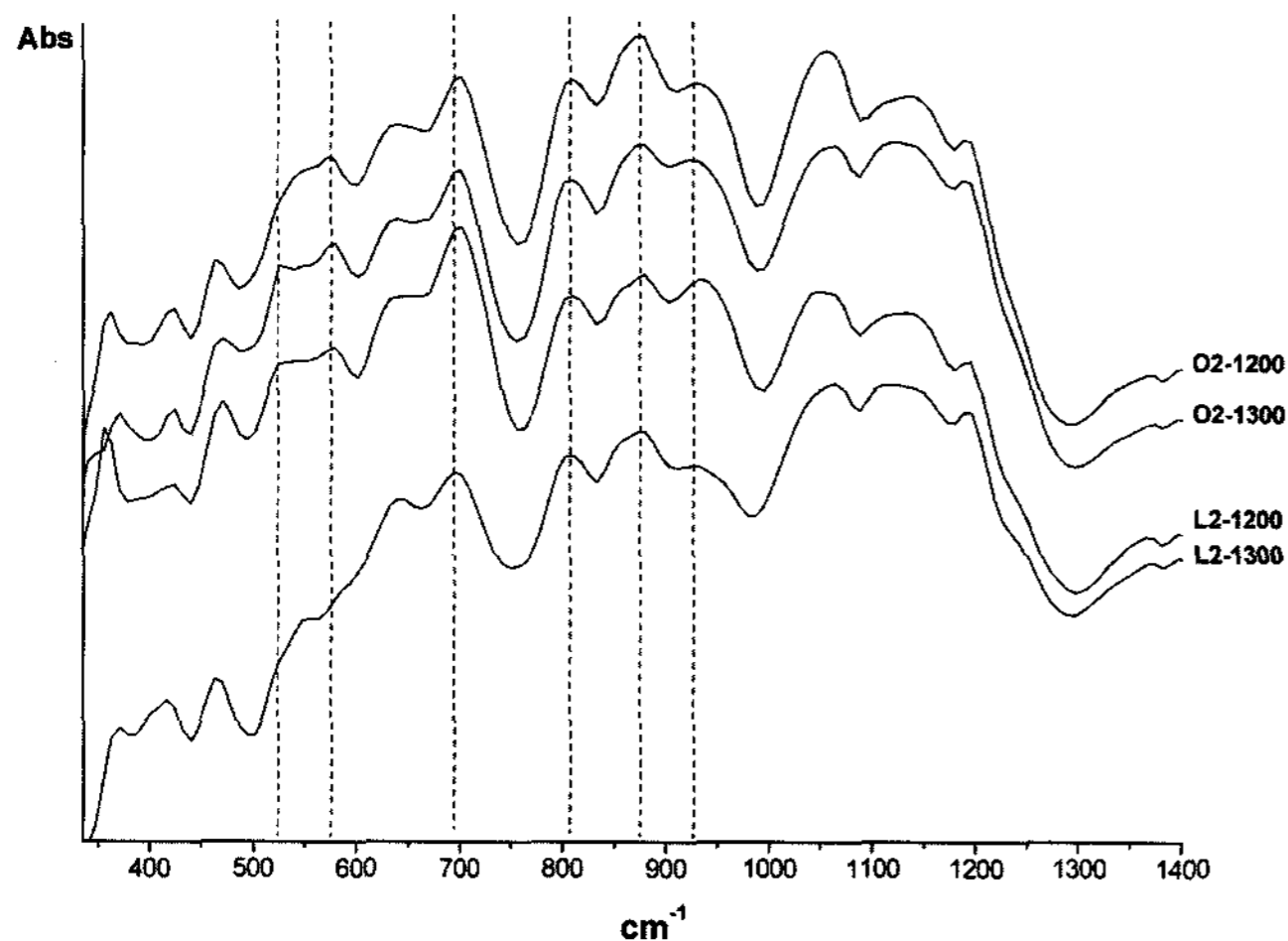


Fig. 3. FT-IR analysis of samples L2 and O2 as Table 1, fired at 1200°C/ 2 h, 1300°C/ 2 h.

3.2. 광화제 첨가량 변화효과

Sphene pink 안료발색에 주 영향을 미치는 Malayaite에 Cr₂O₃를 대체하여 반응성이 더 좋은 CrCl₃를 사용하면 더 낮은 온도에서 합성이 일어난다. 이러한 반응을 촉진시키기 위해 광화제 H₃BO₃의 첨가량에 변화를 주어 합성하였다. 합성 후 생성된 Malayaite와 Cassiterite결정의 변화를 측정하고 고용된 Cr이온에 의해 나타나는 안료와 유약에서의 발색을 비교하였다. 시료는 Table 2와 같은 조성으로 1200°C에서 2시간 유지하여 합성한 후 XRD로 측정하여 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4에서 보이는 XRD 분석결과 광화제 첨가량의 증가는 결정생성에 큰 영향을 주지 못하며, 오히려 첨가량이 6 wt% 이상이면 Malayaite 생성에 저하를 주었다. 합성된 안료와 유약에 적용된 안료의 발색을 알아보기 위해 석회유에 6 wt%씩 첨가하여 산화분위기에서 1260°C로

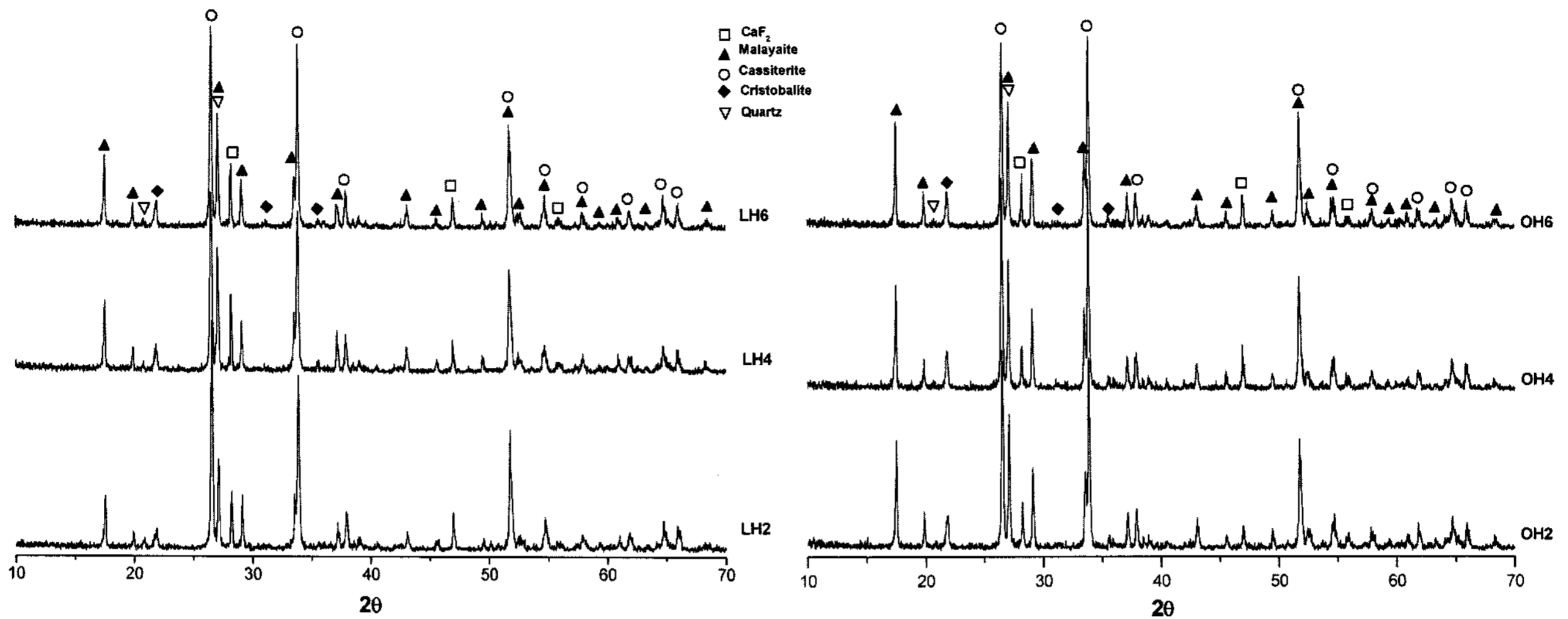


Fig. 4. XRD patterns of samples LH2, LH4, LH6 and OH2, OH4, OH6 as Table 2 at 1200°C/2 h.

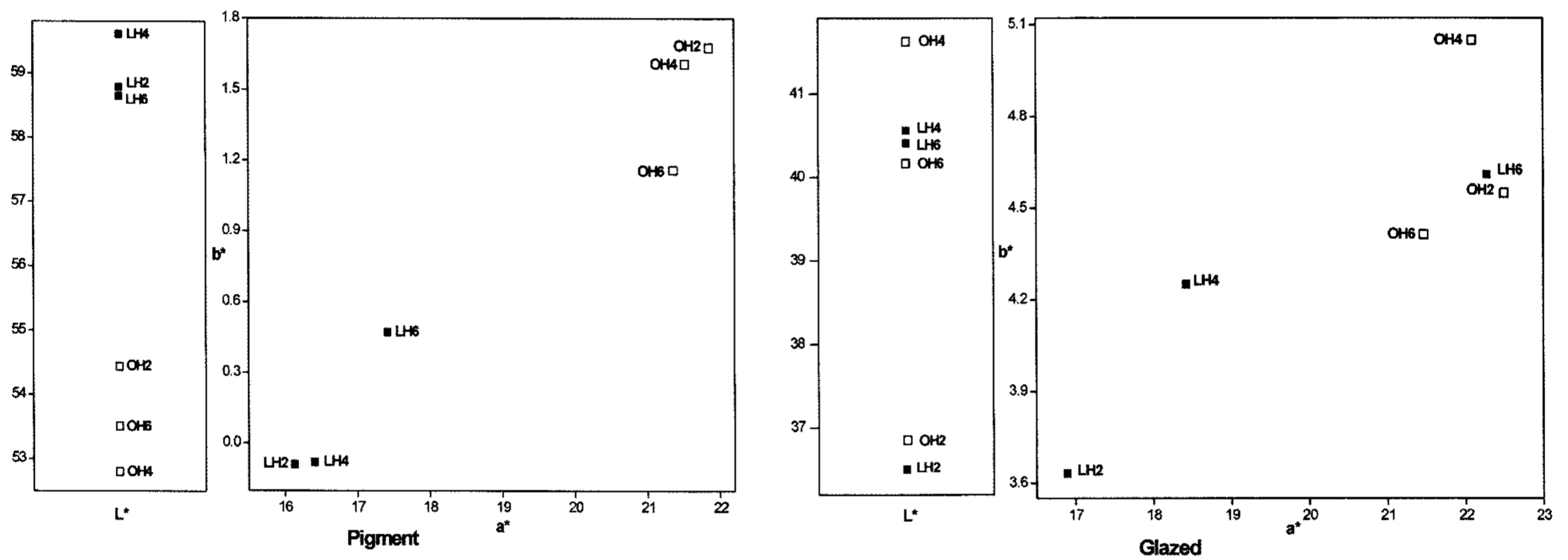


Fig. 5. CIE $L^*a^*b^*$ colourimetric parameters of pigment and glazed samples at 1200°C/2 h as Table 2 (LH2, LH4, LH6 and OH2, OH4, OH6).

1시간 소성하였다. 안료와 유약의 발색은 UV와 UV-vis로 측정하여 Fig. 5에 CIE $L^*a^*b^*$ 의 발색 값으로 Fig. 6에 UV-vis Spectra로 나타내었다.

UV 측정결과(Fig. 5) CrCl₃를 사용한 안료는 조성변화에 따라 매우 민감하게 발색하는 것으로 나타났다. 안료와 유약에 적용한 두 경우 모두 b^* 값이 가장 낮게 나타난 LH2가 가장 좋은 발색을 나타내었다. Cr₂O₃가 함유된 안료와 유약은 a^* 값이 커서 붉은 색조가 짙지만 b^* 값이 상대적으로 높아 동시에 노란 색조를 많이 보여 탁해졌으며, H₃BO₃의 함량이 많아질수록 유약 적용된 후 L^* 값이 더 커져 발색이 흐려짐을 보였다.

Fig. 6에 나타난 UV-vis 측정결과 합성된 안료의 흡수밴드는 CrCl₃를 치환한 경우와 Cr₂O₃를 치환한 경우에 따라 차이를 보였다. Malayaite 결정의 주 발색요인으로 알려진⁷⁾ 520 nm에서 나타나는 흡수밴드는 Tanabe-Sugano의

diagram, $^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{1g}(F)$ 에 의한 것으로^{2,8)} 안료에서는 Cr₂O₃를 치환한 OH 경우 더 큰 강도를 보였으나 유약에 적용 후에는 LH2의 강도가 더 크게 나타났다. H₃BO₃의 함량이 2 wt% 이상으로 증가되면 LH, OH 모두 흡수밴드의 강도가 낮아져 합성되는 안료의 조성에 일정량 이상의 광화제가 첨가되면 발색의 저하를 가져옴을 알 수 있었다.

3.3. 소성온도 유지변화

CrCl₃와 Cr₂O₃ 두 원료에 의한 합성온도의 차이를 알아보기 위해 Cr 함량을 증가시킨 Table 1의 L4, O4의 조성을 1200°C까지 DTA 측정 하였다.

Fig. 7에서 보이는 DTA 결과 예상한 바와 같이 CrCl₃가 치환된 L4가 더 낮은 온도에서 합성이 일어나기 시작하는 것을 알 수 있었다. Malayaite가 생성되기 시작하는

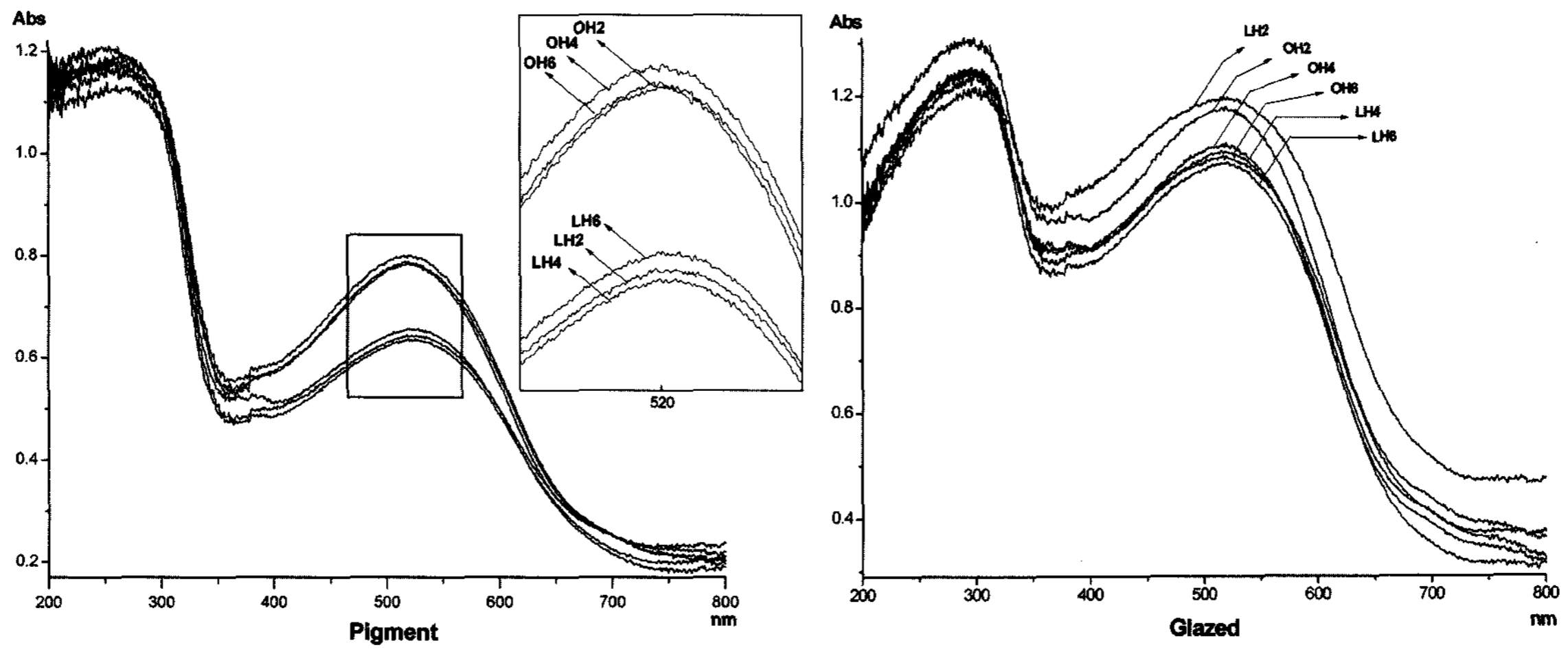


Fig. 6. UV-vis spectra of pigment and glazed samples at 1200°C/2 h as Table 2 (LH2, LH4, LH6 and OH2, OH4, OH6).

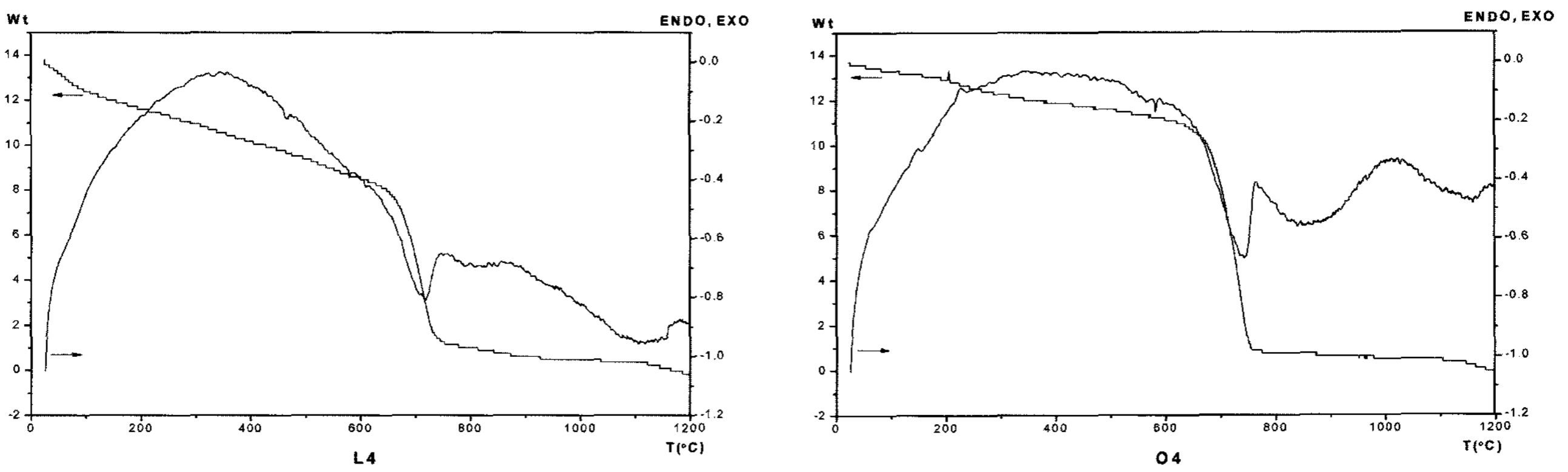


Fig. 7. DTA spectra of pigment L4, O4 as Table 1.

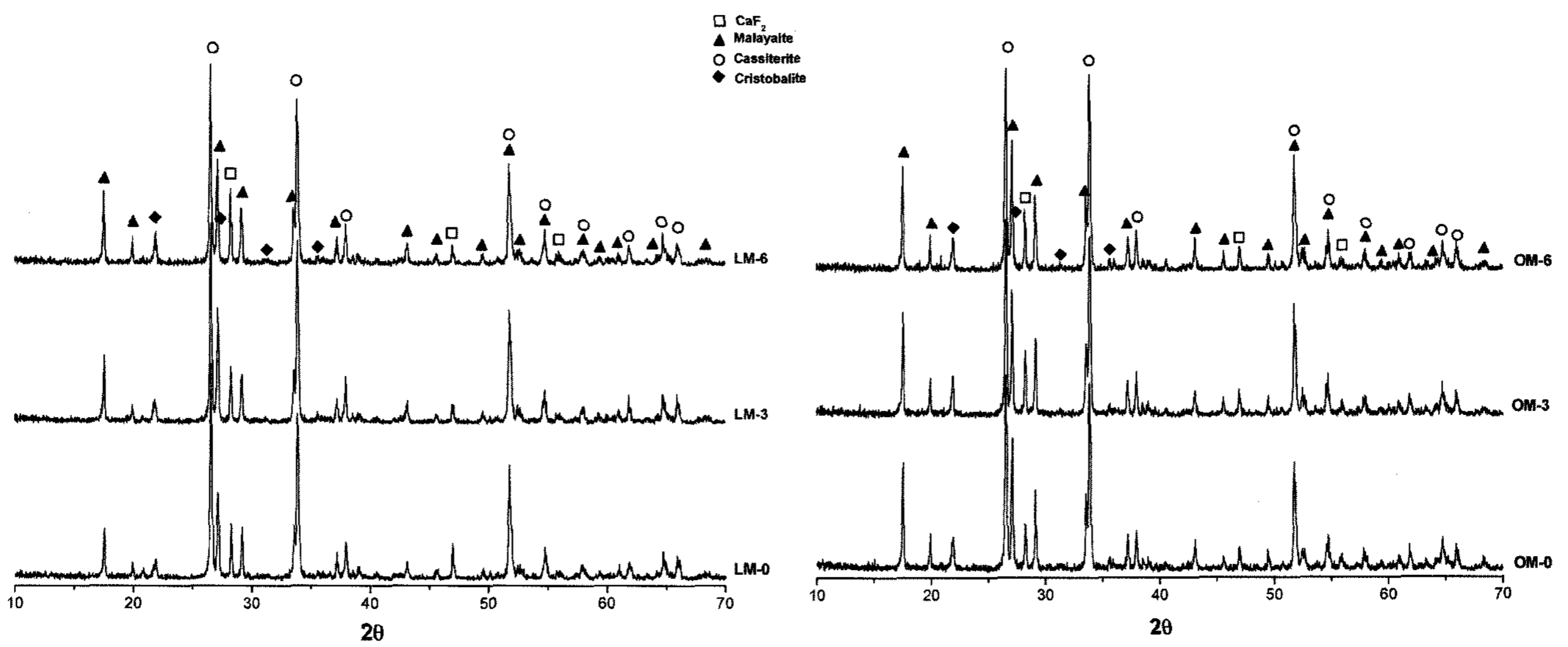


Fig. 8. XRD patterns of Table 2 with different maintaining time as Table 3 at 1200°C/2 h.

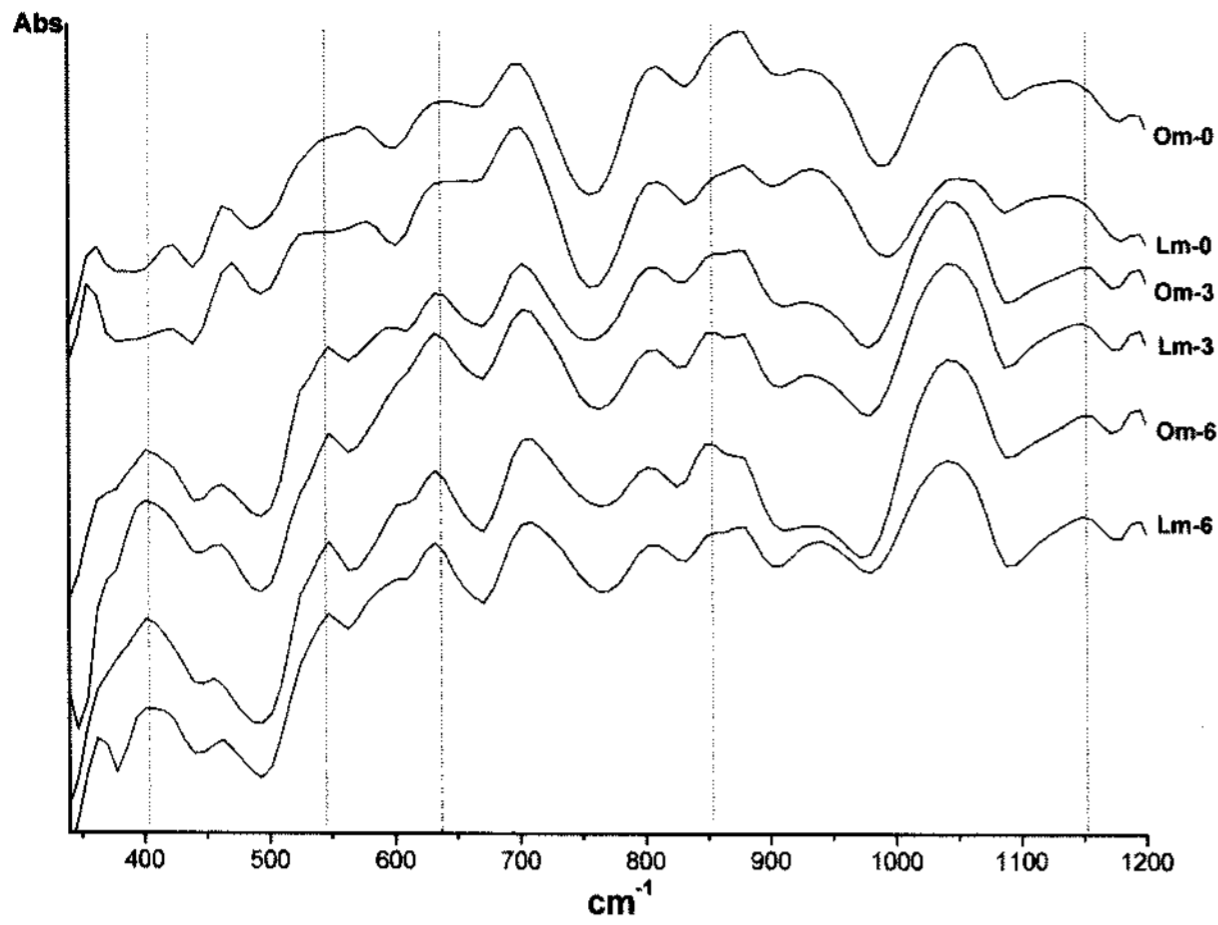


Fig. 9. FT-IR analysis of samples LM-0, LM-3, LM-6 and OM-0, OM-3, OM-6 as Table 3 at 1200°C/2 h.

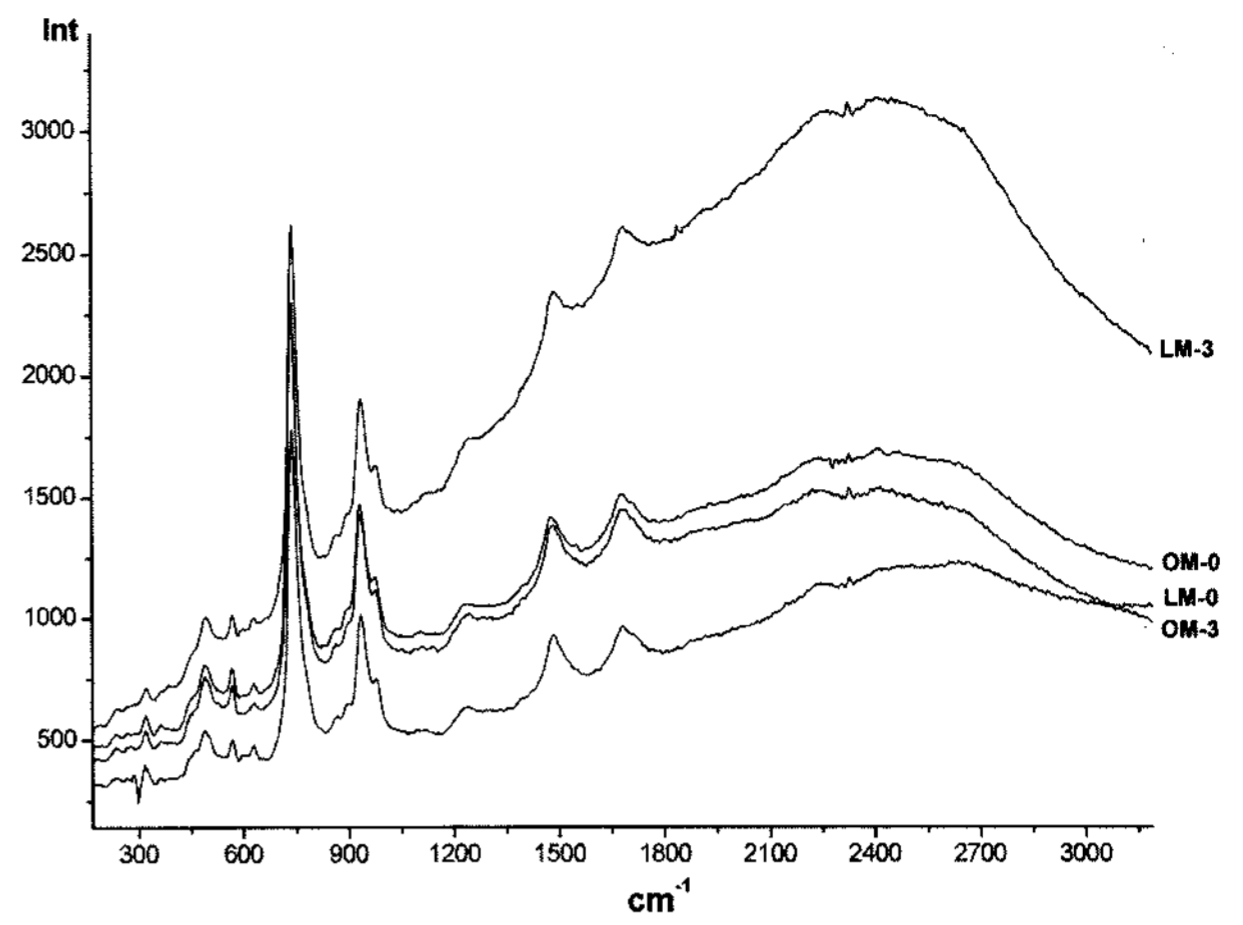


Fig. 10. Raman spectroscopy analysis of samples LM-0, LM-3 and OM-0, OM-3 as Table 3 at 1200°C/2 h.

온도는 800°C 부근으로 알려져 있으며³⁾ 합성반응은 L4의 경우 O4보다 낮은 온도에서 나타나지만 반응이 크게 일어나지 않음을 보였다. 생성되기 시작하는 결정에 Cr이온의 고용을 촉진시키고자 합성이 일어나기 시작한 후, 저온 900°C에서 각각 0시간, 3시간, 6시간 유지시키는 것으로 합성시간에 변화를 주었다. 시료의 조성과 소성유지시간의 변화는 Table 3에 나타내었다.

Table 3과 같은 조건으로 유지시간에 변화를 주어 합성한 안료의 XRD 측정결과를 Fig. 8에 나타내었다. Cr₂O₃가 치환된 경우는 중간 유지시간이 없는 OM-0가 가장 많은 Malayaite를 생성했고, CrCl₃가 치환된 경우는 900°C에서 3시간 유지시킨 LM-3가 가장 많이 생성됨을 보였다. 앞서 언급했던 광화제 첨가량에 따른 변화와 마찬가지로 CrCl₃가 치환될 경우 안료합성에 요구되는 조성 및 합성조건이 매우 좁게 나타났다.

FT-IR 측정결과(Fig. 9) 생성된 Malayaite에 Cr이온이 고용되어 나타나는 흡수밴드의 경우 LM-3가 약 400, 550,

638, 852 cm⁻¹에서 가장 큰 강도를 보였다. 특히 477, 800 cm⁻¹에서 보이는 밴드는 Cr(III)에 의한 것으로⁵⁾ 유지시간이 없는 Om-0, LM-0에 고용된 Cr이온에 Cr(III)가 많이 존재하는 것으로 나타났다. 705 cm⁻¹에서 보이는 밴드는 Cr(IV)에 의한 것으로⁵⁾ 안료합성 유지시간이 길어질수록 더 큰 peak 강도를 보여 중간 유지시간이 Cr이온의 산화수에 영향을 주는 것으로 나타났다.

Raman spectroscopy 측정결과 (Fig. 10) 모든 시료의 결정형성에 의한 원자간 결합으로 나타나는 peak 강도는 거의 비슷하지만 3시간 유지시킨 LM-3는 발색과 관련된 형광(fluorescence)에 의한 바탕선의 상승정도의 차이에서 가장 큰 흡수밴드를 보여 반응성이 좋음을 나타냈다. 이것은 합성된 LM-3의 발색과 상관관계가 있는 것으로 Fig. 9의 FT-IR 분석결과 및 Fig. 11에 나타낸 UV-vis 분석결과와 일치한다.

Fig. 11에서는 안료의 유약적용 후 나타나는 UV-vis spectra를 비교하여 발색에 영향을 주는 흡수 밴드를 나타

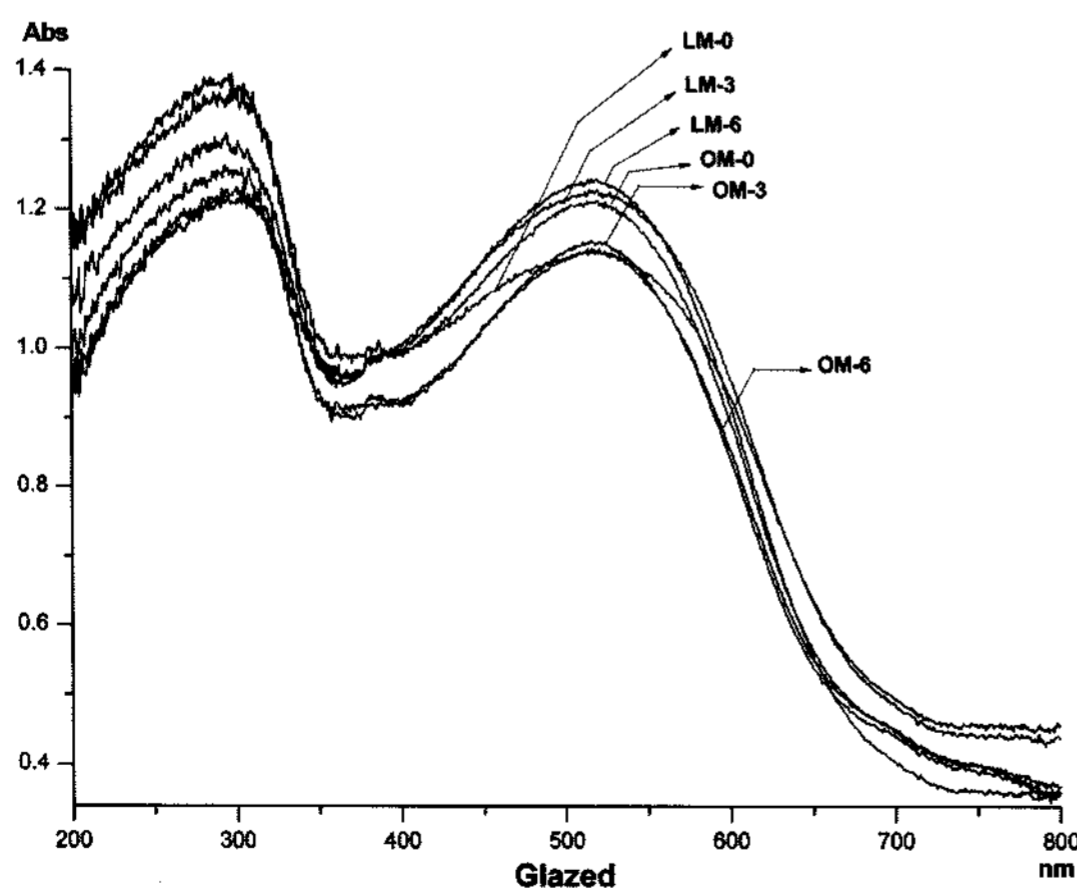
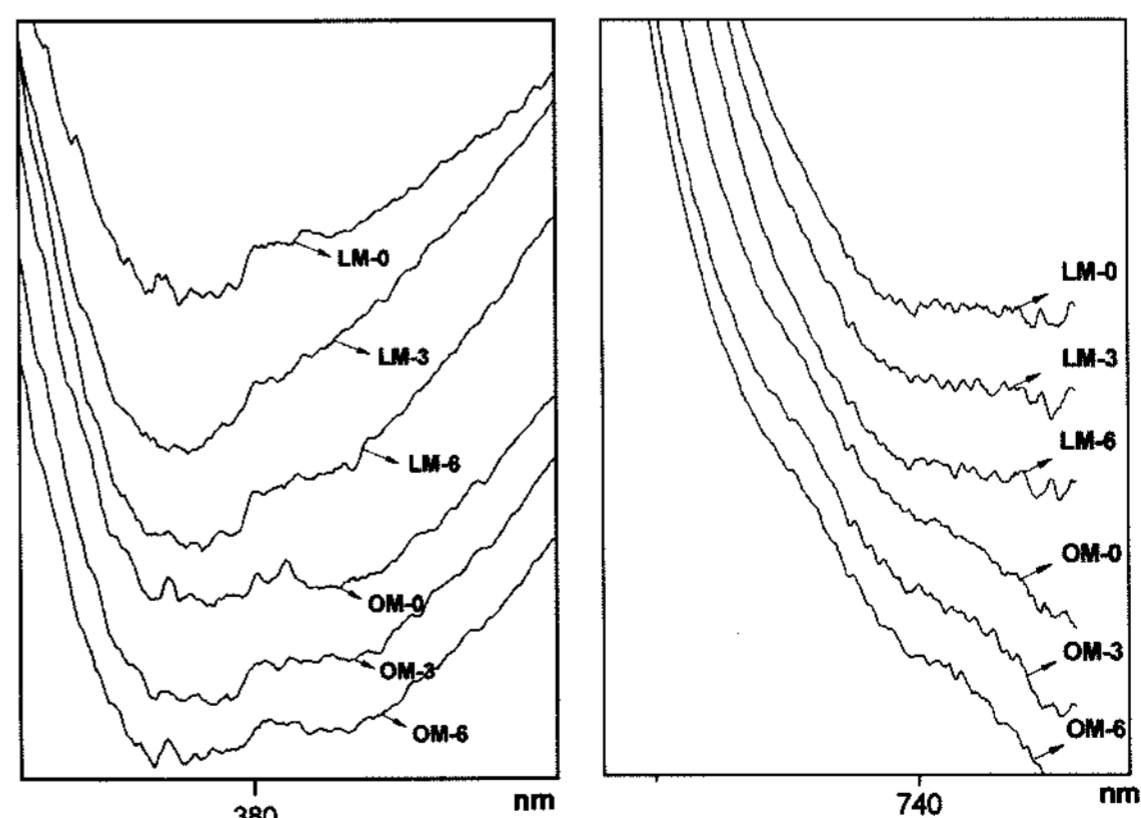


Fig. 11. UV-vis spectra of samples LM-0, LM-3, LM-6 and OM-0, OM-3, OM-6 as Table 3 at 1200°C/2 h.



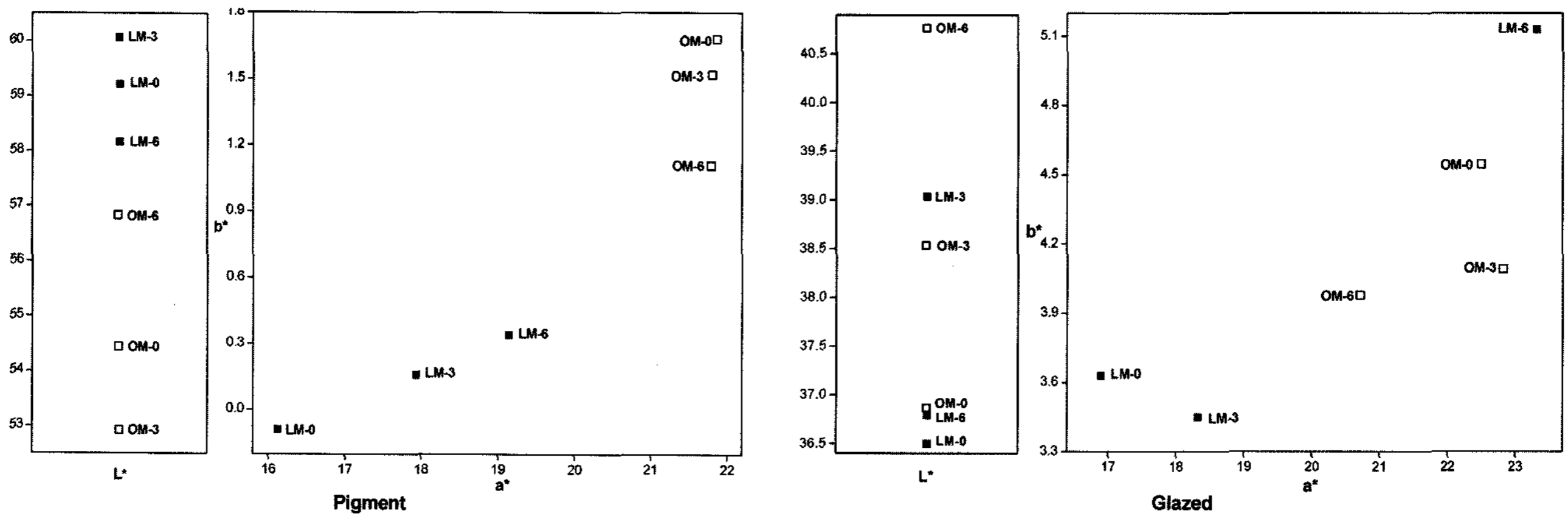


Fig. 12. CIE L*a*b* colourimetrics parameters of pigment and glazed samples as Table 3.

내었다. 발색단으로서 Cr이온은 Cr(III)와 Cr(IV)가 함께 생성되어 반응하는 것으로 알려져 있다.²⁾ UV-vis 측정결과 발색의 주요 흡수 밴드는 520 nm에서 나타나는 밴드로 Malayaite 결정에 고용된 Cr(IV)의 이온결합에 의해 생성^{2,8)} 되는 것과 같았다. 합성된 안료를 유약에 적용한 경우, 특히 유지시간이 없는 LM-0는 주요 발색요인으로 Malayaite 결정과 Tanabe-Sugano의 diagram에서 $^3A_{2g}(F) \rightarrow ^3T_{1g}(F)$ 의^{2,8)} Cr(IV)에 의해 나타나는 520 nm의 흡수밴드 이외에 $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g}(F)$, $^4A_{2g}(F) \rightarrow ^4T_{2g}$, $^4A_{2g} \rightarrow ^4T_{1g}(F)$ ^{7,9)}에 의한 380, 420, 600 nm에서 나타나는 Cr(III)에 의한 흡수밴드를 보여^{2,8)} 합성된 안료 내 고용된 Cr(III)의 양이 많음을 보였다. 유지시간을 변화시킨 LM-3는 520 nm의 밴드가 강하게 나타나 고용되는 Cr(IV)의 양이 많아짐을 보였다.

모든 OM 안료에서 보이는 740 nm의 밴드는 Cassiterite에 고용된 Cr(III)에 의한 밴드로^{2,8)} Cr₂O₃를 치환한 안료에서 Cassiterite에 고용되는 Cr(III)이온이 상대적으로 더 많음을 보였다. LM-3는 520 nm에서 Cr(IV)에 의한 흡수밴드^{2,8)}가 강하게 보이며 반면에 380 nm에서 보이는 Cr(III)이온의 밴드^{7,9)}가 가장 작게 나타나 고용되는 Cr(IV)의 양이 많음을 나타냈다.

UV 측정결과 (Fig. 12) Cr₂O₃를 치환한 OM의 안료는 Fig. 10과 Fig. 11에서 보이는 것과 같이 유지시간 변화에 따른 결정의 변화가 크지 않아 발색에서도 큰 변화를 보이지 않았다. 안료와 유약 적용 후 나타나는 발색 모두에서 소성유지시간이 길어질수록 L* 값이 커져 밝아지는 경향을 보였으며 b* 값이 낮아짐을 보여 고용되는 Cr(IV)의 양에 의한 발색의 차이로 나타났다. Fig. 11의 UV-vis 분석결과와 마찬가지로 CrCl₃가 치환된 안료는 소성온도와 유지시간에 민감한 영향을 받아 조건에 따른 발색의 차이가 매우 컸다. 유약에 적용된 최적의 안료는 LM-3이며 Malayaite에 Cr(IV)의 영향이 발색에 가장 큰 영향을 주는 것으로 나타났다.

4. 결 론

Cr₂O₃-CaO-SnO₂-SiO₂을 기본 조성으로 하는 pink-red 안료에서 Cr₂O₃를 CrCl₃로 대체하여 합성 시 나타난 결과는 다음과 같다.

1. CaCr_{0.02}Sn_{0.985}SiO₅의 조성에서 Cr₂O₃를 CrCl₃로 대체할 경우 발색제로서 Malayaite에 고용 효과가 촉진되어 합성 온도는 1200°C로 낮아지며 발색은 짙어진다.
2. 광화제 H₃BO₃의 최적의 첨가량은 2 wt%이다. 첨가량 증가에 따라 Malayaite 결정의 생성량은 일부 증가하나 6 wt% 이상에서는 Malayaite 생성이 오히려 감소하고 유약에서 발색이 저하된다.
3. Sphene-pink 안료합성에 CrCl₃를 사용할 경우 최적 합성조건은 산화분위기로 900°C에서 3시간 1200°C에서 2시간유지로 나타났다. 이때 Malayaite의 생성은 증가되고 증가된 Malayaite와 낮은 온도(1200°C)에서 Cr(IV)에 의한 고용반응이 더욱 촉진되어 합성 후 발색에 큰 영향을 주었다.
4. Cr₂O₃를 대체하여 CrCl₃로 치환한 안료는 합성온도가 낮고 발색이 우수하나 조성과 소성조건에 따라 큰 영향 받으므로 합성조건이 매우 좁다.

Acknowledgment

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

REFERENCE

1. E. Lopez-Navarrete, A. Caballero, V. M. Orerab, 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).

2. G. Monro's, H. Pinto, J. Badenes, M. Llusar, and M. A. Tena, "Chromium(IV) Stabilization in New Ceramic Matrices by Coprecipitation Method: Application as Ceramic Pigments," *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **631** [11] 2131-35 (2005).
3. H.-S. Lee, and B.-H. Lee, "Colouring Effect of Malayaite Formation and Synthesis Sphene-Pink Pigment," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **45** [3] 172-78 (2008).
4. E. Cordoncillo, F. del Rio, J. Carda, M. Llusar, and P. Escribano, "Influence of Some Mineralizers in the Synthesis of Sphene-Pink Pigments," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18** [8] 1115-20 (1998).
5. F. J. Berry, N. Costantini, and L. E. Smart "Synthesis of Chromium-containing from Pigment Chromium Recovered from Leather Waste," *J. Waste Management*, **22** [7] 761-72 (2002).
6. N. T. McDevitt and W. 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. B. Julián, H. Beltrán, E. Cordoncillo, P. Escribano, J. V. Folgado, M. Vallet-Reg, and R. 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).
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. P. L. Escribano, C. M. Guillem, and J. N. Alarcon, "Cr-SnO₂-CaO-SiO₂- Based Ceramic Pigments," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **63** [12] 1492-94 (1984).
10. 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] 157-164 (2008).
11. X. Faure, A. Vanderperre, and P. Colomban, "Pink Pigment Optimization by Resonance Raman Spectroscopy," *J. Raman spectrosc.*, **34** [4] 290-94 (2003).
12. 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).
13. 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).
14. E. Lpez-Navarrete, A. R. Gonzlez-Elipe, and M. Ocaa, "Non-conventional Synthesis of Cr-doped SnO₂ Pigments," *Ceram. Int.*, **29** [4] 385-92 (2003).
15. I. Ayub, F. J. Berry, C. Johnson, D. A. Johnson, E. A. Moore, X. Ren, and H. M. Widatallah, "Tin-, titanium-, and magnesium-doped a-Cr₂O₃: characterization and rationalization of the structures," *Solid State Communications*, **123** [3-4] 141-45 (2002).
16. M. A. Tena, S. Meseguer, C. Gargori, A. Fors, J. A. Badenes, and G. Monors, "Study of Cr-SnO₂ Ceramic Pigment and of Ti/Sn Ratio on Formation and Coloration of these Materials," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **27** [1] 215-21 (2007).