

## Chrome 계 안료에 관한 연구

都 甲 守\*

### The Study on Cr-System Pigment

\*Kap-Soo Do

\*Kyung Puk Industrial Research Institute

#### Abstract

This study was carried out to obtain economically green and red purple pigment based on  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{P}_2\text{O}_5$  system by calcining the mixed material of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  and  $\text{P}_2\text{O}_5$  at various calcination conditions.

The composition of excellent color stain developed in this study is  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 1.5 \text{Al}_2\text{O}_3$  for green and  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 36-38 \text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  for red purple at  $1300^\circ\text{C}$  for 4 hours firing. By X-ray diffraction analysis, following fact was known;

1)  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 1.5 \text{Al}_2\text{O}_3$  pigment forming solid solution between  $\text{Cr}^{+++}$  and  $\text{Al}^{+++}$  at  $1300^\circ\text{C}$ , green color is more bright than others.

2) But the color of  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{P}_2\text{O}_5$  system pigment is due to form amorphous complex between  $\text{P}_2\text{O}_5$  and others for showing same X-ray patterns at various color conditions.

#### 1. 서 론

요업안료로 chrome 계 화합물을 이용한 green, pink, red color의 채색료 제조에 관하여 많은 연구가 행하여 졌다.<sup>1)~5), 14)</sup>

그러나 chrome 화합물 및 첨가제의 종류와 양에 따라 색상의 선명도, 소성조건의 복잡성, 제조의 경제성

등이 문제가 되어왔다. 저자는 이러한 문제점을 해결하고 우아한 하회구용 안료를 얻고자 chrome 화합물, aluminum 화합물 및 무정형인 phosphorus pentoxide ( $\text{P}_2\text{O}_5$ )를 사용하여 green, red purple color 안료를 제조하고 color and color difference meter로 측색하였다. 그리고 x-ray diffraction analysis를 통하여 정색 기구를 구명하였다.

Table 1. Chemical Composition of Ceramic Raw Material.

Composition Raw Material	Composition							
	Ig. Loss	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$
An-Yang Feldspar	0.20	67.25	19.82	0.52	0.52	0.40	8.41	0.40
Kym-Chun Silica	0.40	99.00	0.18	—	—	—	—	—
Chung-Ju Calcite	40.19	1.00	1.30	—	55.60	—	—	—
Hwa-Dong Kaolin	13.39	44.30	38.50	0.44	0.11	0.50	—	—
Kyul-Sung Talc	4.60	64.50	3.80	0.11	0.15	27.00	—	—
Mo-Wha Clay	10.20	45.80	38.24	0.22	0.56	—	—	—

<Unit %w>

\* 경북공업연구원

## 2. 실험

### 2-1 원료 시약

본 실험에 사용한 원료시약은 모두 일제 일급품으로 Cr-Compound는  $K_2Cr_2O_7$ ,  $Cr_2O_3$ 를 Al-compound는  $Al_2O_3$ ,  $Al(OH)_3$ 를 그의 첨가제로  $P_2O_5$ 를 사용하였다. 그리고 소지 및 유약원료는 Table 1과 같은 조성을 가지는 국산 원료를 사용하였다.

### 2-2 실험방법

실험은 크게 일차실험과 이차실험으로 나누었고 일차실험에서는 정색범위 및 소성조건을 구하고 이차실험에서는 그 소성조건에서 양호한 안료제조 및 유약적용 실험을 하였다. 안료제조실험은 조합원료 10 grs를 평탕하여 자체유발에서 습식혼합하여 건조시킨후 자체 도가니에 넣어 자동전기로(Lidberg HEVI-DUTY R 414-W, Max. Temp. 3000°F)에서 일정온도가 될때까지 약 7시간 서열하고, 그 온도에서 일정시간 유지시킨 다음 다시 서냉하였다. 소성후 냉각된 안료를 X-ray diffraction analysis로 정색기구를 구명하고 color and color difference meter (Toyo Rika Inst. CH-1 type)로 측색하여 색의 3속성에 의한 관용명을 붙였다. 이 안료를 습식분쇄와 동시에 미 반응물을 씻어내고 건조하였다.

소지 및 유약적용실험은 미분쇄한 요업원료를 습식 혼합후 성형하여 건조시킨 소지에 S.K. 7인 유약에 약 9%(wt)의 안료를 첨가시켜 만든 색유를 시유하여 유약소결온도(1230°C)에서 한시간 소성시켜 색상을 검토하였다. 사용한 소지 및 유약의 당량식은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \text{소지} : & \left. \begin{array}{l} 0.534 K_2O \\ 0.040 Na_2O \\ 0.213 CaO \\ 0.213 MgO \end{array} \right\} \left. \begin{array}{l} 6.82 Al_2O_3 \\ 0.12 Fe_2O_3 \end{array} \right\} 31.8 SiO_2 \\ \text{유약} : & \left. \begin{array}{l} 0.475 K_2O \\ 0.035 Na_2O \\ 0.400 CaO \\ 0.090 MgO \end{array} \right\} \left. \begin{array}{l} 1.04 Al_2O_3 \\ 0.01 Fe_2O_3 \end{array} \right\} 7.27 SiO_2 \end{aligned}$$

## 3. 실험결과

이상의 실험결과를 원료배합이 정색에 미치는 영향은 Table 2에, 소성조건이 정색에 미치는 영향은 Table 3에 2차실험결과는 Table 4에, 유약적용 실험결과는 Table 2~4에 표시하였다. Table 2에 의하면  $Cr_2O_3$ - $Al_2O_3$  계는 mole 비가 1:1.5 보다  $Cr_2O_3$ 의 양이 많은 범위에서는 viridian green color가 나타나  $Cr_2O_3$ 의 가격이  $Al_2O_3$  보다 비싸므로 양이 가장적은 1.0  $Cr_2O_3$  · 1.5  $Al_2O_3$  배합이 가장이상적이고  $K_2Cr_2O_7$ - $Al_2O_3$ - $P_2O_5$  계는  $Al_2O_3$ 의 양이 적을 경우에는  $K_2Cr_2O_7$ 의 단독소성에 의하여 생성된  $Cr_2O_3$ 의 색상인 green 색이 나타난다.<sup>(5)</sup>  $Al_2O_3$ 의 양이 증가함에 따라 적색에 나타나 mole 비가 1:17~20:1에서 깨끗한 red purple (Burgundy color)가 나타났다.  $K_2Cr_2O_7$  대신  $Cr_2O_3$ 를 사용하니 어두운 색상을 띄워 좋지 못한 결과를 얻었다. 소성조건의 영향은 뒷실험에서 좋은 결과를 보인 I-3 및 II-7, II-8을 사용하여 소성온도를 1200, 1250, 1300 및 1350°C로 소성시간을 2, 3, 4 및 6시간으로 변화시켰다.

그 결과는 Table 3에서와 같이 소성온도는 1300°C 이상이 양호하고 그 이하에서는 미 소결물질이 많았다. 소성시간은  $Cr_2O_3$ - $Al_2O_3$  계는 1300°C에서 유지시간에 따른 색상변화는 거의 없거나  $K_2Cr_2O_7$ - $Al_2O_3$ - $P_2O_5$  계는 1300°C에서 4시간 소성시킬 경우 가장 양호한 색상이 되었다.  $K_2Cr_2O_7$ - $Al_2O_3$ - $P_2O_5$  계에서 Al-Compound로  $Al_2O_3$  대신  $Al(OH)_3$ 를 사용하니 더욱 선명한 색상이 나타나 이차실험에서는  $K_2Cr_2O_7$ - $Al(OH)_3$ - $P_2O_5$  계를 취하여 정밀실험하였다. 그 결과는 Table 4와 같이 mole 비가 1:36~38:1( $Al_2O_3$  기준 1:18~19:1)에서 양호한 bright burgundy color를 얻었다. 안료의 적용성 실험도 좋은 결과를 얻었다.

Table 4. Results of the Second Experiments Fired at 1300°C for 4 hrs. for  $K_2Cr_2O_7$ - $Al(OH)_3$ - $P_2O_5$  System.

Code No.	Mixing Mole Ratio			Name of Color	Note	Application
	$K_2Cr_2O_7$	$Al(OH)_3$	$P_2O_5$			
W-1	1	(17)※ 34	1	Burgundy	8.5 R P $\frac{2.0}{3.0}$	—
-2	1	(18) 36	1	Bright burgundy	9.0 R P $\frac{4.0}{5.0}$	Excellent (Magenta)
-3	1	(19) 38	I	"	"	Excellent (Magenta)
-4	1	(20) 40	1	"	9.0 R P $\frac{2.0}{4.2}$	Excellent (Bright bur.)
-5	1	(21) 42	1	Dull burgundy	8.0 R P $\frac{2.0}{3.2}$	—

( )※ Equivalent to  $Al_2O_3$

Table 2. Effects of Mixing Composition on Color (Calc. cond. (Temp, Holding Time)  
I (1200°C, 3 hrs) II. III (1300°C, 3 hrs)

Code No.	Mixing Mole Ratio			Name of Color	Note	Application
	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			
I -1	1	4		Sprout	7.0G Y $\frac{7.5}{4.5}$	
-2	1	3		Sprout	7.0G Y $\frac{8.0}{5.0}$	
-3	1	1.5		Light viridian	8.0G $\frac{3.0}{4.0}$	Excellent(viridian green)
-4	1	1		"	8.0G $\frac{3.2}{4.2}$	
-5	1.5	1		"	8.0G $\frac{4.0}{5.0}$	
-6	3	1		"	8.0G $\frac{4.0}{5.2}$	
-7	4	1		"	8.0G $\frac{5.2}{6.2}$	
III -1	1	20	1	Dark red purple	—	
-2	1	23	1	Red purple	7.0R P $\frac{3.0}{4.0}$	Dull
-3	1	25	1	Dark red purple	—	

Code No.	Mixing Mole Ratio			Name of Color	Note	Application
	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			
II -1	1	1	1	Yellow green	Clinker	
-2	1	4	1	Dark purple	—	
-3	1	7	1	Rhodamine purple	3.0R P $\frac{4.0}{5.2}$	
-4	1	10	1	"	3.0R P $\frac{5.0}{10.0}$	
-5	1	13	1	"	5.0R P $\frac{4.0}{9.0}$	
-6	1	15	1	"	7.0R P $\frac{2.0}{3.0}$	
-7	1	17	1	Burgundy	8.0R P $\frac{2.0}{3.1}$	Excellent (Bright burgundy)
-8	1	20	1	"	8.5R P $\frac{4}{5}$	
-9	1	23	1	Light burgundy	—	

Table 3. Effect of Calcining Temperature and Holding Time.

Test No.	Sample code	Holding Time (hr)	Calcination Temperature (°C)			
			1200°C	1250°C	1300°C	1350°C
1	I -3	3	Light viridian	Light viridian	Viridian green	Dark viridian green
2	"	4			Viridian green	
3	"	6			Viridian green	
4	II -7	2			Dull burgundy	
5	"	3	Rhodamine purple	Dull burgundy	Burgundy (8.0R P $\frac{2.0}{3.1}$ )	Burgundy
6	"	4			Deep burgundy (8.0R P $\frac{6.0}{5.0}$ )	
7	"	6			Deep burgundy ( " )	
8	II -8	2			Dull burgundy	
9	"	3	Rhodamine (2.5R P $\frac{3.0}{6.0}$ )	Dull burgundy	Burgundy (8.5R P $\frac{4.0}{5.0}$ )	Burgundy (8.5R P $\frac{2.0}{3.1}$ )
10	"	4			" (8.5R P $\frac{7.0}{6.0}$ )	
11	"	6			" (8.5R P $\frac{7.0}{6.0}$ )	

## 4. 고 찰

Chrome 계 안료가 배합 및 소성조건에 따라 여러가지 color 를 나타내는데 이들 경색기구를 구명하고자 X-ray diffraction analysis 를 하였다. 이때 작동조건은 다음과 같다.

X-ray Diffractometer; Simadzu V · D-1

Filter; Ni

Cu $\alpha$ : 15~55°

Temperature; 18°C

Scam speed; 2 Deg./min.

Chart speed; 10 mm/min.

먼저 순수한  $\text{Al}_2\text{O}_3$  와  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  를 1300°C 에서 단독소성시켜 각각의 특성 peak 를 구하고<sup>(9)</sup> 1.0  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  · 1.5  $\text{Al}_2\text{O}_3$  안료의 소성조건 변화에 따른 회절곡선을 Fig. 1 에 표시하였다.

Fig. 상의 특성 peak 중  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  는 ①,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  는 ②로 표시하였다. 이 곡선에 의하면 1200°C 에서 3 시간 소성시킨 안료는  $\text{Al}_2\text{O}_3$  와  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  의 각각의 특성 peak 를 나타내는 것으로 보아 단순히 두물질이 섞여 있는 상태이고 1300°C 에서 소성시킨 경우에는 소성시간에 관계없이 각각의 특성 peak 와는 다른 위치에 제삼의 peak 를 나타내었다. 이는  $\text{Cr}^{+++}$  과  $\text{Al}^{+++}$  사이의 고용체형성에 의한 고용체의 결정 peak 라고 고찰된다. (Fig. 1, 2에 ③번 peak)<sup>(7)(8)</sup> 따라서  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  · 1.5  $\text{Al}_2\text{O}_3$

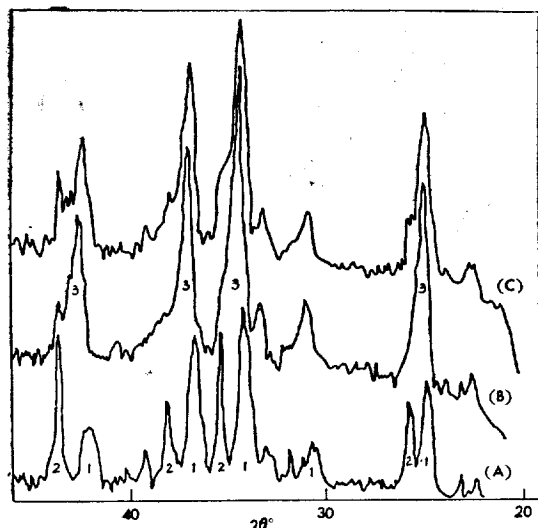


Fig. 1. X-ray Diffraction Diagrams of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  · 1.5  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Pigment at Various Calcination Conditions.

- (A) at 1200°C for 3 hrs.  
(B) at 1300°C for 3 hrs.  
(C) at 1300°C for 6 hrs.

를 1300°C 에서 소성할 때 고용체 형성에 의한 deep viridian green 을 얻었다. Fig. 2 에서는 혼합조성이 1.5  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ·  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1200°C, 3 hrs), 4  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ·  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1200°C, 3 hrs), 4  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ·  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (1300°C, 4 hrs)의 특성 peak

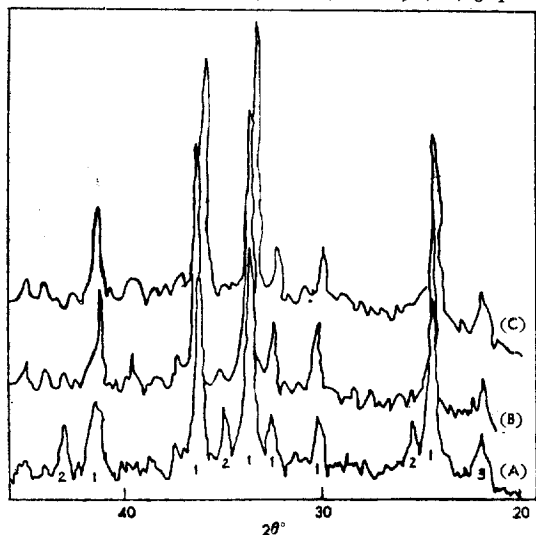


Fig. 2. X-ray Diffraction Diagrams of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  System Pigment.

- (A) 1.5  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ·  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Cal. con. 1200°C 3 hrs)  
(B) 4  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ·  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Cal. con. 1200°C 3 hrs)  
(C) 4  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ·  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Cal. con. 1300°C 4 hrs)

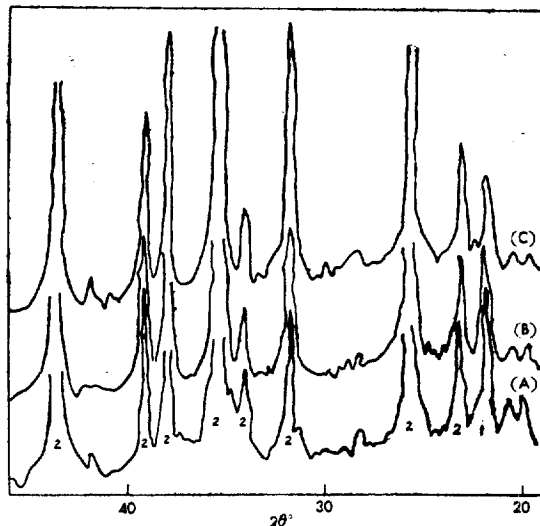


Fig. 3. X-ray Diffraction Diagrams of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{P}_2\text{O}_5$  System Pigment.

- (A)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  · 23  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ·  $\text{P}_2\text{O}_5$  (Cal. con. 1200°C 3 hrs weak green)  
(B)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  · 17  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ·  $\text{P}_2\text{O}_5$  (Cal. con. 1300°C 4 hrs burgundy color)  
(C)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  · 40  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ·  $\text{P}_2\text{O}_5$  (Cal. con. 1300°C 4 hrs bright burgundy)

인데 여기에서는 고용체 형성이 완전하지 않다는 것을 보여주고 있다. 다음  $K_2Cr_2O_7-Al_2O_3-P_2O_5$  계의 정색 기구를 알코자 각각 색상이 다른  $K_2Cr_2O_7 \cdot 17Al_2O_3 \cdot P_2O_5$  ( $1300^\circ C$ , 4 hrs, red purple, burgundy color)와  $Cr_2O_3 \cdot 23Al_2O_3 \cdot P_2O_5$  ( $1200^\circ C$ , 3 hrs, light green) 및  $K_2Cr_2O_7 \cdot 40Al(OH)_3 \cdot P_2O_5$  ( $1300^\circ C$ , 4 hrs, red purple, bright burgundy color)를 분석하여 Fig. 3과 같은 결과를 얻었다. 여기에서 보논바와 같이 각각의 회절곡선은 대부분이  $Al_2O_3$ 의 특성 peak인 ② 위치에 동일하게 나타나므로 결정구조의 차이점은 발견할 수 없다. 따라서 이들은 무정형인  $P_2O_5$ 와  $Cr_2O_3$  및  $Al_2O_3$ 와의 무정형 착화물의 형성에 의하여 정색된다고 고찰된다.<sup>(1)</sup>

## 5. 색상측정

실험에서 얻어진 채색료들의 색상을 과학적으로 나타내기 위하여 측색하였다. 색상측정기기로는 color and color difference meter를 사용하였고, 측색방법은 측색기를 사용하여 X, Y, Z 3 자극치를 측정하고 이 수치로  $x = \frac{X}{X+Y+Z}$ 와  $y = \frac{Y}{X+Y+Z}$ 를 계산하여 색의 3속성곡선 및 도표<sup>(10)</sup>에서  $H \frac{V}{C}$  (H:색상, V:명도, C:채도)를 찾아서 색명을 색의 3속성에 따른 관용명을 붙였다.<sup>(12)</sup>  $K_2Cr_2O_7 \cdot 34Al(OH)_3 \cdot P_2O_5$ 를  $1300^\circ C$ 에서 4시간 소성시켜 만든 안료의 측색을 예로 들겠다. 측색기를 사용하여 Y, X, Z 자극치를 측정하여 y, x를 다음과 같이 계산하였다.

$$Y=19.37 \quad y = \frac{Y}{X+Y+Z} = \frac{19.37}{68.50} = 0.2828$$

$$X=24.63 \quad x = \frac{X}{X+Y+Z} = \frac{24.63}{68.50} = 0.3595$$

$$Z=24.50$$

이 x, y 값으로 색의 3속성도표<sup>(10)</sup>에서 색의 삼속성치  $[8.5RP \frac{2.0}{3.0}]$ 을 얻었다. 또 KS. A0011에 의하여 관용명이 burgundy color임을 알았다.

## 6. 결 론

이상의 실험과 고찰을 통하여 아래와 같은 결론을 얻었다.

1)  $Cr_2O_3-Al_2O_3$  계 안료는 고용비(mole)가 1:1.5로  $1300^\circ C$ 에서 고용체를 형성하여 더욱 선명한 viridian green color를 안료로 얻을 수 있다.

2)  $K_2Cr_2O_7-Al_2O_3-P_2O_5$  계 안료는 배합비(mole 비)가 1:17~19:1 일때  $1300^\circ C$ 에서 4시간 소성할 경우 양호한 burgundy color를 얻었다.

3)  $Al_2O_3$  대신  $Al(OH)_3$ 를 사용하면 더욱 색상이 선명하다.

4) X-ray pattern에 의하면  $K_2Cr_2O_7-Al_2O_3-P_2O_5$  계 안료는  $P_2O_5$ 와  $Cr_2O_3$  및  $Al_2O_3$ 와의 무정형 착화물 형성에 의하여 정색된다고 고찰된다.

5) 값싼  $Al_2O_3$ 를 첨가제로 사용하여 경제적으로 하회구용 안료제조가 가능하며 소지적용효과도 좋다.

※ 본 연구의 X-ray 분석에 많은 지도를 해주신 경북대학교 김 종택박사님께 감사를 드립니다.

## Reference

- 1) 山口悟郎, 富浦煌詞: 窯協, 62, 111~114 (1954).
- 2) 日本窯業協會編: “日本窯業總覽” p175~178, 技報堂 (1963).
- 3) 日本窯業協會編: “窯業工學 Handbook” p1806~1807, 技報堂 (1966).
- 4) 朴客浣, 梁重植: 窯業會誌, No. 2, Vol. 5. 103~110 (1968).
- 5) 日本窯業協會編: “窯業工學 Handbook” p1098~1099, 技報堂 (1966).
- 6) 日本窯業協會編: “日本窯業總覽” p12, 技報堂 (1963).
- 7) 日本窯業協會編: “窯業工學 Handbook” p319, 技報堂 (1966).
- 8) 日本窯業協會編: “窯業工學 Handbook” p20, 技報堂 (1966).
- 9) 日本窯業協會編: “窯業工學 Handbook” p1947~1992, 技報堂 (1966).
- 10) KS. A 0062
- 11) KS, A 0061
- 12) KS, A 0011
- 13) 日本顔料技術協會編: “顔料便覽” p50~54. (1959).
- 14) A. S. Watts; Trans. Amer. Ceram. Soc., 72, 301~305 (1911).

