



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0034126

(43) 공개일자 2016년03월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 31/00 (2006.01) C09C 1/00 (2006.01)

C09C 1/04 (2006.01) C09C 1/40 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0125281

(22) 출원일자 2014년09월19일

심사청구일자 2014년09월19일

(71) 출원인

창원대학교 산학협력단

경상남도 창원시 의창구 창원대학교 20(퇴촌동)

환경티씨 주식회사

경상남도 진주시 사봉면 산업단지로44번길 60

(72) 발명자

배동식

경상남도 창원시 성산구 원이대로 774, 304동

1104호 (상남동, 성원아파트)

손정훈

경상남도 김해시 율하1로 90, 603동 603호 (율하

동, 모아미래도2차아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인충정

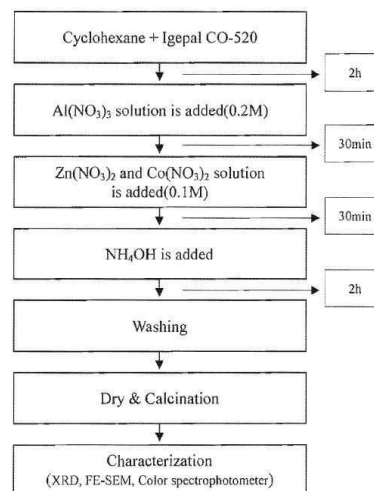
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 에멀전 공정에 의한 $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ 무기안료 나노분말의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 에멀전 공정에 의한 $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ 무기안료 나노분말의 제조방법에 관한 것으로서, 역-마이셀법에 의해 합성되어 Zn을 일정비율 함유한 나노 크기 입자의 $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ 조성으로 된 무기안료 분말을 제조하는 것을 특징으로 하며, Zn의 함유에 의해 종래 $Co_xAl_2O_4$ 무기안료보다 더욱 선명하고 푸른 청색을 발색하는 무기안료를 제조할 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

강현병

경상남도 김해시 월산로 82-15, 1305동 402호 (부곡동, 월산마을13단지장유1차푸르지오아파트)

정효근

경기도 안양시 동안구 시민대로 230, B 3504 (관양동, 평촌아크로타워)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2013-E-7232-010106

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 산학협력 선도대학 육성사업

연구과제명 고기능 구조용 이트리아 안정화 지르코니아 분말 제조공정 개발

기 여 율 1/1

주관기관 창원대학교 LINC사업단

연구기간 2013.05.09 ~ 2013.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

역-마이셀법에 의해 합성되어 Zn을 일정비율 함유한 나노 크기 입자의 $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ 조성으로 된 무기안료 분말을 제조하는 것을 특징으로 하는 에멀전 공정에 의한 $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ 무기안료 나노분말의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ 의 x 는 0.0~0.7인 것을 특징으로 하는 에멀전 공정에 의한 $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ 무기안료 나노분말의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

합성된 상기 무기안료 나노분말을 800~1200℃에서 2시간 동안 열처리하는 것을 특징으로 하는 에멀전 공정에 의한 $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ 무기안료 나노분말의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 무기안료 나노분말의 합성에 따른 공정변수인 R값(물과 계면활성제의 물 비율)을 4~8로 하는 것을 특징으로 하는 에멀전 공정에 의한 $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ 무기안료 나노분말의 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 공정변수 R=6에서 합성된 $Zn_{0.7}Co_{0.3}Al_2O_4$ 조성의 무기안료 나노분말을 1100℃에서 2시간 동안 열처리하는 것을 특징으로 하는 에멀전 공정에 의한 $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ 무기안료 나노분말의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 에멀전 공정에 의한 $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ 무기안료 나노분말의 제조방법에 관한 것으로서, 상세히는 역-마이셀법에 의해 Zn을 일정비율 함유한 $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ 무기안료 나노분말을 고온에서 열처리함으로써, 상기 열처리 조건과 Zn의 함유 등에 의해 무기안료의 특성이 향상되도록 한 에멀전 공정에 의한 $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ 무기안료 나노분말의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

최근 나노 재료는 우수한 물리·화학적 특성으로 인하여 연구가 활발히 진행중에 있으며, 그 중에서 나노 분말 분야는 특히 많은 관심을 끌고 있는데, 그 이유는 나노 분말 자체로도 이용가능하고, 분말 외에 다른 형태로 가공되거나 응용되어 적용할 수 있기 때문이다. 각종 크기의 여러 가지 형태로 성형을 한 뒤, 소결을 하여 벌크 형태로 응용 가능하고, 각종 기능성 코팅의 원료로 사용되기도 한다.

[0003]

그리고 일정한 색상을 발색하는 분말도 있는데, 고유한 색상을 나타내는 분말을 총칭하여 무기안료라 한다. 이 무기안료 분말은 물이나 기타 용매에 용해되지 않는 물질로써 우수한 내열성, 내화학적 등의 특성이 있으며, 점

토, 페인트, 도자기, 타일, 유리, 각종 세라믹 제품 등의 색상을 표현하는데 많이 응용되고 있다.

[0004] 여러 가지 무기안료 중에서 스피넬(spinel) 구조를 가지는 무기안료는 화학적 안정성이 특히 뛰어난 것으로 알려져 있다. 스피넬 구조는 AB_2O_4 의 일반식을 가지며, A^{2+} 이온이 4면체 위치에 위치하고, B^{3+} 이온이 8면체 위치에 위치한다. A 자리와 B 자리에 여러 가지 원소들을 치환하면 다양한 색깔의 안료를 얻을 수 있고, 동일한 성분의 안료라도 합성되는 입자의 사이즈나 열처리 온도에 따라 다양한 발색을 한다고 보고되고 있다.

[0005] 이러한 무기안료 분말을 제조하는 방법으로는 고상법, 졸-겔법, 수열합성법, 역-마이셀법 등 다양한 방법들이 보고되고 있다. 여러 가지 방법 중에서 역-마이셀법은 물과 기름이 함께 존재하면 서로 섞이지 않고 상이 분리되는 현상을 이용하여 구형의 물 액적을 만들어서 나노분말을 합성하는 방법으로, 공정변수인 R값(계면활성제와 물의 비율), 반응온도, pH 등의 인자를 조절하여 간단한 방법으로 세라믹 분말을 합성할 수 있는 장점이 있다.

[0006] 이와 같은 역-마이셀법에 의해 합성된 청색계 무기안료를 대표하는 재료로 잘 알려진 $CoAl_2O_4$ 가 있는바, 현재까지 상기 $CoAl_2O_4$ 무기안료보다 더욱 선명하고 푸른 청색을 나타내는 무기안료는 없는 것으로 알려져 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 한국 공개특허공보 제10-2002-0073849호
(특허문헌 0002) 한국 공개특허공보 제10-2004-0093911호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 상기한 바와 같은 제반 문제점을 개선하기 위해 안출된 것으로서, 그 목적은 역-마이셀법으로 일정범위 내의 공정변수 R값에서 Zn을 함유한 나노 크기의 $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ 무기안료 분말을 합성하고 이를 고온에서 열처리함으로써, 일정한 R값과 및 열처리 조건 및 Zn의 함유량에 따라 더욱 선명하고 푸른 청색으로 되어 무기안료 특성이 향상되도록 하는 에멀전 공정에 의한 $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ 무기안료 나노분말의 제조방법을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위해 본 발명의 에멀전 공정에 의한 $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ 무기안료 나노분말의 제조방법은, 역-마이셀법에 의해 합성되어 Zn을 일정비율 함유한 나노 크기 입자의 $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ 조성으로 된 무기안료 분말을 제조하는 것을 특징으로 하고 있다.

[0010] 또 상기 $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ 의 x는 0.0~0.7인 것이 바람직하다.

[0011] 또 합성된 상기 무기안료 나노분말을 800~1200℃에서 2시간 동안 열처리하는 것이 바람직하다.

[0012] 또 상기 무기안료 나노분말의 합성에 따른 공정변수인 R값(물과 계면활성제의 물 비율)을 4~8로 하는 것이 바람직하다.

[0013] 또 상기 공정변수 R=6에서 합성된 $Zn_{0.7}Co_{0.3}Al_2O_4$ 조성의 무기안료 나노분말을 1100℃에서 2시간 동안 열처리하는 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0014] 본 발명의 에멀전 공정에 의한 $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ 무기안료 나노분말의 제조방법에 의하면, 종래 $CoAl_2O_4$ 무기안료보다 더욱 선명하고 푸른 청색을 발색하는 무기안료를 제조할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0015]

도 1은 본 발명에 따른 역-마이셀의 에멀전 공정에 의한 $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ 나노입자 합성의 실험 순서도

도 2는 R값(물과 계면활성제 몰 비율): (a) R=4, (b) R=6, (c) R=8의 공정변수로 1100℃에서 2시간 동안 열처리(calcination)한 $Zn_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_4$ 나노입자의 XRD 패턴

도 3은 다양한 열처리(calcination) 온도: (a) 800℃, (b) 900℃, (c) 1000℃, (d) 1100℃ 및 (e) 1200℃와 R=8에서 합성된 $Zn_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_4$ 나노입자의 XRD 패턴

도 4는 다양한 조성: (a) $CoAl_2O_4$, (b) $Zn_{0.3}Co_{0.7}Al_2O_4$, (c) $Zn_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_4$, (d) $Zn_{0.7}Co_{0.3}Al_2O_4$ 및 (e) $ZnAl_2O_4$ 에 따라 1200℃에서 2시간 동안 가열된 후에 R=8에서 합성된 $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ 나노입자의 XRD 패턴

도 5는 R값(물과 계면활성제 몰 비율): (a) R=4, (b) R=6, (c) R=8의 공정변수로 1100℃에서 2시간 동안 열처리(calcination)한 $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ 나노입자의 FE-SEM 이미지

도 6은 다양한 열처리(calcination) 온도: (a) 800℃, (b) 900℃, (c) 1000℃, (d) 1100℃ 및 (e) 1200℃와 R=8에서 합성된 $Zn_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_4$ 나노입자의 FE-SEM 이미지

도 7은 다양한 조성: (a) $CoAl_2O_4$, (b) $Zn_{0.3}Co_{0.7}Al_2O_4$, (c) $Zn_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_4$, (d) $Zn_{0.7}Co_{0.3}Al_2O_4$ 및 (e) $ZnAl_2O_4$ 에 따라 1200℃에서 2시간 동안 가열된 후에 R=8에서 합성된 $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ 나노입자의 FE-SEM 이미지

도 8은 R=4, 6, 8과 다양한 열처리(calcination) 온도에서 합성된 $Zn_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_4$ 나노입자의 미세조직 사진과 표색계(CIE $L^*a^*b^*$)

도 9는 열처리(calcination) 후 다양한 조성과 R=8에서 합성된 $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ 나노입자의 미세조직 사진과 표색계(CIE $L^*a^*b^*$)

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016]

이하, 본 발명에 따른 에멀전 공정에 의한 $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ 무기안료 나노분말의 제조방법의 바람직한 실시예를 첨부한 도면을 참조로 하여 상세히 설명한다. 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 하며 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위하여 제공되는 것이다.

[0017]

도 1은 본 발명에 따른 역-마이셀의 에멀전 공정에 의한 $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ 나노입자 합성의 실험 순서도를 도시한 것이다.

[0018]

도 1의 실험 순서도에 따른 본 발명의 $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ 무기안료 나노분말의 합성을 위한 실험공정은 다음과 같다.

[0019]

용매인 Cyclohexane(99.9+% DEAJUNG) 50mℓ에 계면활성제인 Igepal CO-520(poly oxyethylene nonylphenyl ether, SIGMA-ALDRICH)을 20.05g 첨가하였다. $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Zinc ni trate hexahydrate, SIGMA-ALDRICH) 수용액, $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Cobalt(II) nitrate hexahydrate, DAEJUNG) 수용액, $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (Aluminum nitrate nonhydrate, SIGMA-ALDRICH) 수용액을 합성하고자 하는 조성비($Zn/Co/Al=1-x:x:2$)에 맞게 3.25~6.5mℓ 첨가한 후, 촉매인 NH_4OH (25.0~28.0%, DAEJUNG)를 2.5~5mℓ 첨가하여 충분히 교반하였다. 실험의 공정변수인 $R=[물]/[계면활성제]$ 의 비율을 조정하여 마이크로 에멀전의 크기를 제어할 수 있고, 최종합성물인 $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ 의 크기를 제어할 수 있다. 최종합성물인 상기 $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ 을 에탄올을 이용하여 5회 세척한 뒤 100℃에서 24시간 건조하였다. 건조된 분말을 열처리 온도에 따른 특성을 알아보기가 800~1200℃에서 2시간 동안 열처리하였다. 합성된 $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ 무기안료 나노분말의 미세구조는 전계 방사형 주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscopy, CZ/MIRA I LMH)을 이용하여 관찰하였고, 결정구조는 XRD(X-ray diffraction, MiniFlex II, Rigaku)을 이용하여 측정하였다. 합성된 안료의 색상은 Color spectrophotometer(ColorMate, SCINCO)를 이용하여 측정하였고, 국제조명위원회(CIE)의 표색계(L^*, a^*, b^*)를 기준으로 분석하였다. CIE 색 공간에서 L^* 값은 색의 명도($L^*=0$ 검은색, $L^*=100$ 흰색)을 나타내며, a^* 값은 빨강과 초록($+a^*=$ 초록색, $-a^*=$ 빨강색)을 나타내고, b^*

값은 노랑과 파랑($-b^*$ =파랑색, $+b^*$ =노랑색)을 나타낸다.

[0020] 다음은 상기한 바와 같은 본 발명의 제조방법에 의해 합성된 $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ 무기안료 나노분말의 특성에 대해 설명하기로 한다.

[0021] 도 2는 합성된 $Zn_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_4$ 분말의 R값(물과 계면활성제의 몰 비율)에 따른 XRD 분석결과이다. 도 2에 도시한 바와 같이, 모든 조건에서 단일상의 스피넬 피크(Spinel peak)가 나타났다. 도 3은 $Zn_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_4$ 분말의 열처리 온도에 따른 XRD 분석결과이다. 도 3에 도시한 바와 같이, 열처리 온도가 증가할수록 분말의 결정성이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 도 4는 합성된 $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ 분말의 조성에 따른 XRD 분석결과이다. 도 4에 도시한 바와 같이, 합성된 분말에 Zn 함량이 증가할수록 결정성이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 다음의 수학적 식 1인 Scherrer 방정식을 이용하여 결정의 크기를 계산하였다.

수학적 식 1

$$d = 0.9 \frac{\lambda}{BC \cdot \cos \theta}$$

[0022]

[0023] 다음의 표 1에는 합성된 $Zn_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_4$ 분말의 공정변수인 R값에 따른 결정의 크기를 계산하여 나타내었다.

표 1

	(a)	(b)	(c)
FWHM (311)	0.31488	0.33407	0.39487
Crystal size (nm)	26.32	24.81	20.99

[0024]

[0025] *R값(물과 계면활성제 몰 비율): (a) R=4, (b) R=6, (c) R=8의 공정변수로 1100℃에서 2시간 동안 열처리(calcination)한 $Zn_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_4$ 나노입자의 결정 사이즈

[0026] 상기의 표 1에서 보는 바와 같이, R값이 증가하면 결정의 크기는 감소하는 결과를 얻었다.

[0027] 다음의 표 2에는 합성된 $Zn_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_4$ 분말의 열처리 온도에 따른 결정의 크기를 계산하여 나타내었다

표 2

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
FWHM (311)	0.9959	0.76593	0.54425	0.38737	0.25038
Crystal size (nm)	8.32	10.82	15.23	21.39	33.10

[0028]

[0029] *다양한 열처리(calcination) 온도: (a) 800℃, (b) 900℃, (c) 1000℃, (d) 1100℃ 및 (e) 1200℃와 R=8에서 합성된 $Zn_{0.5}Co_{0.5}Al_2O_4$ 나노입자의 결정 사이즈

[0030] 상기의 표 2에서 보는 바와 같이, 열처리 온도가 증가할수록 결정의 크기가 증가하는 것을 알 수 있었다.

[0031] 다음의 표 3에는 합성된 $Zn_{1-x}Co_xAl_2O_4$ 분말의 각 조성에 따른 결정의 크기를 계산하여 나타내었다.

표 3

	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)
FWHM (311)	0.27344	0.36065	0.3874	0.46716	0.77795
Crystal size (nm)	30.31	22.98	21.39	17.74	6.97

[0032]

[0033]

*다양한 조성: (a) CoAl_2O_4 , (b) $\text{Zn}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{Al}_2\text{O}_4$, (c) $\text{Zn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$, (d) $\text{Zn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_2\text{O}_4$ 및 (e) ZnAl_2O_4 에 따라 1200℃에서 2시간 동안 가열된 후에 R=8에서 합성된 $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ 나노입자의 결정 사이즈

[0034]

상기의 표 3에서 보는 바와 같이, Zn의 조성이 증가할수록 결정의 크기가 감소하는 것을 알 수 있었다.

[0035]

다음은 합성된 분말의 미세구조를 알아보기 위하여 FE-SEM 분석을 실시하였다.

[0036]

도 5는 합성된 $\text{Zn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$ 분말의 R값에 따른 미세구조 사진을 나타내었다. 수십나노 크기를 가지는 구형의 무기안료 나노분말이 합성되었음을 확인할 수 있었다. 도 6은 합성된 $\text{Zn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$ 분말의 열처리 온도에 따른 미세구조 사진을 나타내었다. 열처리 온도가 증가할수록 입자의 크기가 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 도 7은 합성된 $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ 분말의 조성에 따른 미세구조 사진을 나타내었는데, Zn 함량이 증가할수록 입자의 크기가 점점 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 도 8은 합성된 $\text{Zn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Al}_2\text{O}_4$ 분말의 R값과 열처리 온도에 따른 CIE $L^*a^*b^*$ 값을 나타내었다. 각 조건별로 L^* 값은 18.01~44.59, a^* 값은 -18.95~13.51, b^* 값은 -65.91~10.06의 색을 나타내었다. 열처리 온도가 증가할수록 선명한 청색으로 발색하는 것을 확인할 수 있었다. 도 9는 합성된 $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ 분말의 조성과 열처리 온도에 따른 분말의 색상과 CIE $L^*a^*b^*$ 값을 나타내었다. 각 조건별로 L^* 값은 14.19~98.00, a^* 값은 -15.44~15.78, b^* 값은 -63.61~1.21의 색을 나타내었다. Zn 함량이 증가할수록 L^* 값이 증가하여 색상이 밝아지고, 열처리 온도가 증가할수록 색깔이 점차 선명한 청색으로 변화하는 것을 관찰할 수 있었다. Zn이 일정량 첨가된 샘플에서 청색계 무기안료를 대표하는 재료로 잘 알려진 CoAl_2O_4 보다 더욱 선명하고 푸른 청색(낮은 b^* 값)을 확인할 수 있었다.

[0037]

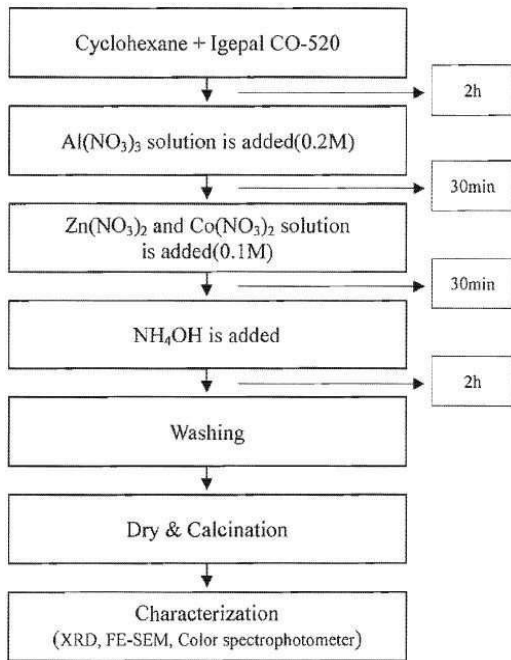
이와 같이 본 발명의 제조방법에 따라 역-마이셀법으로 합성된 나노 크기의 $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ 무기안료 분말의 XRD 측정결과 단일상의 스피넬 피크가 관찰되었고, 열처리 온도가 증가할수록 결정의 크기는 증가하였으며, Zn 함량이 높아질수록 결정의 크기는 감소하는 경향을 나타내었다. FE-SEM 분석을 통하여 미세한 구형의 입자가 형성되었음을 관찰할 수 있었다. 또한 Zn 첨가량이 증가할수록 밝은 색상을 발색하였으며, Zn이 첨가된 조성에서 CoAl_2O_4 보다 더욱 선명하고 푸른 청색을 확인할 수 있었다. 따라서 상기한 R값과 열처리 온도 및 Zn의 함량을 고려하였을 때, R=6과 1100℃의 열처리 온도 및 $\text{Zn}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{Al}_2\text{O}_4$ 조성의 조건에서 선명하고 푸른 청색을 발색하는 무기안료의 특성이 최대한 발휘하는 것으로 확인할 수 있었다.

[0038]

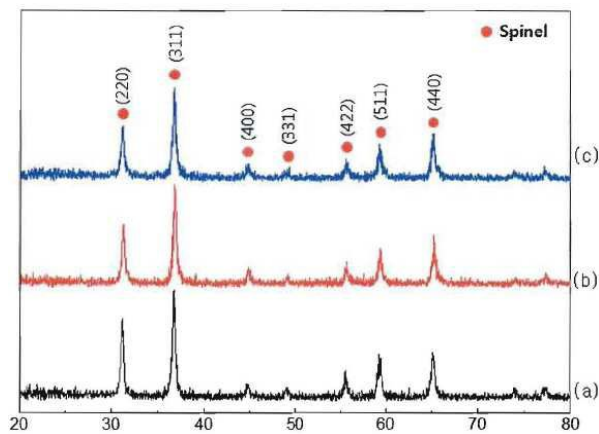
이상과 같이 본 발명에 따른 에멀전 공정에 의한 $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ 무기안료 나노분말의 제조방법에 대해서 예시한 도면을 참조로 하여 설명하였으나, 본 명세서에 개시된 실시예와 도면에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 기술사상의 범위 내에서 당업자에 의해 다양한 변형이 이루어질 수 있음은 물론이다.

도면

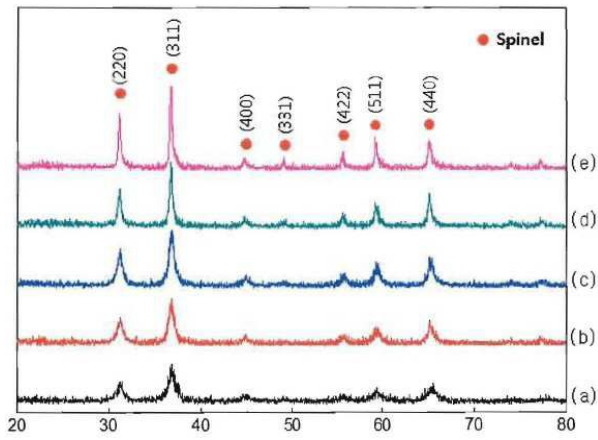
도면1



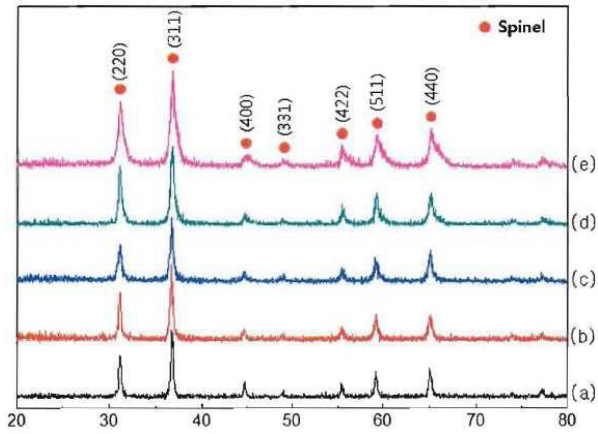
도면2



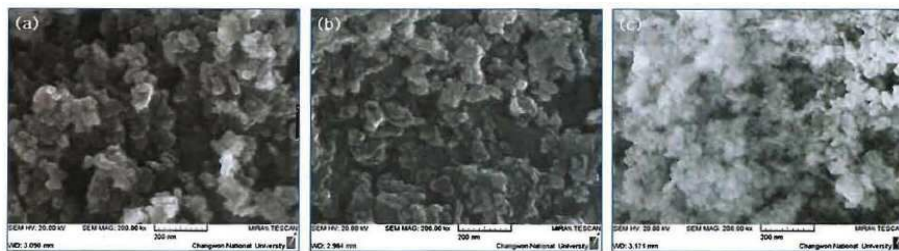
도면3



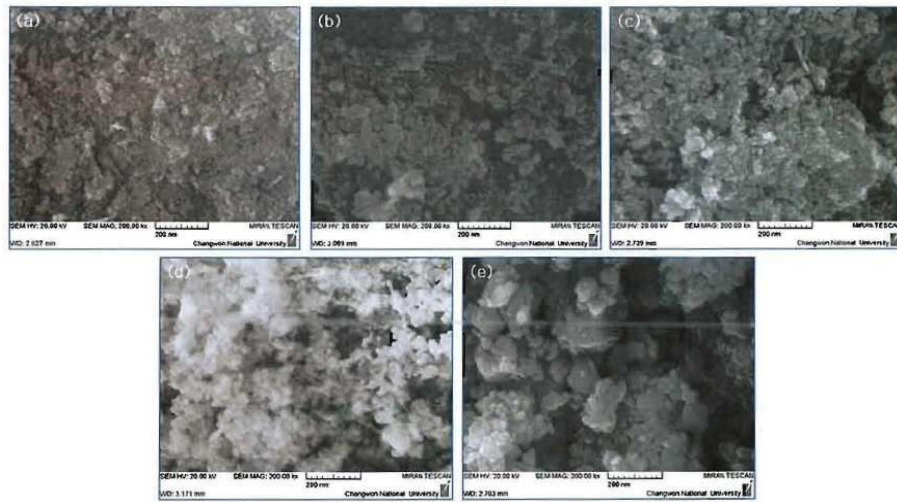
도면4



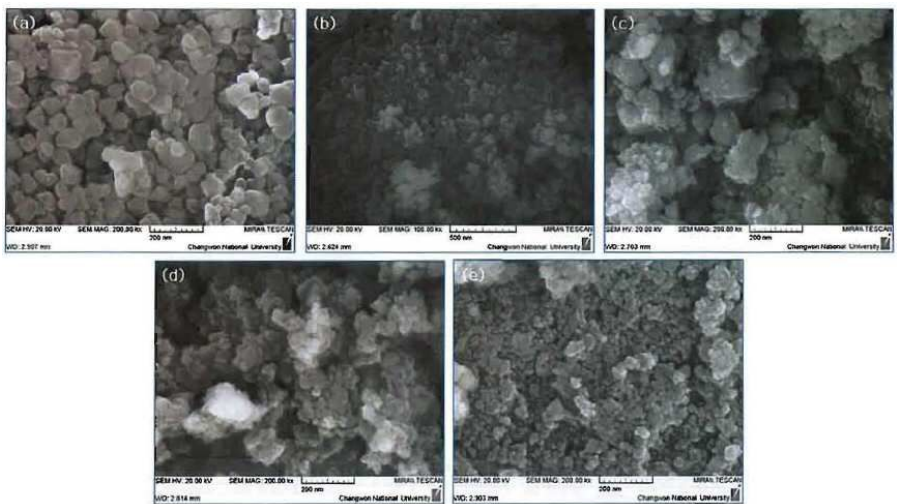
도면5



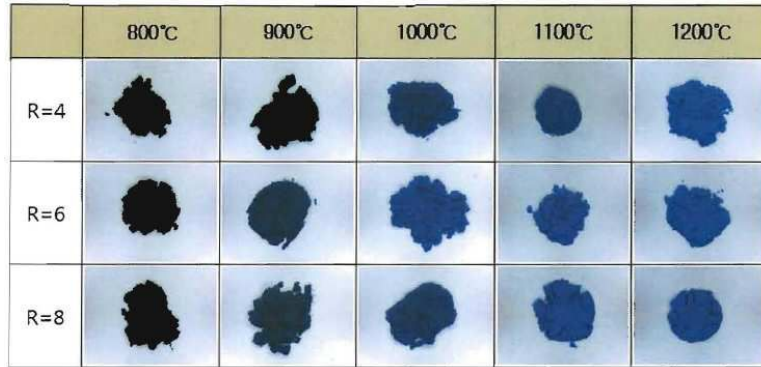
도면6



도면7

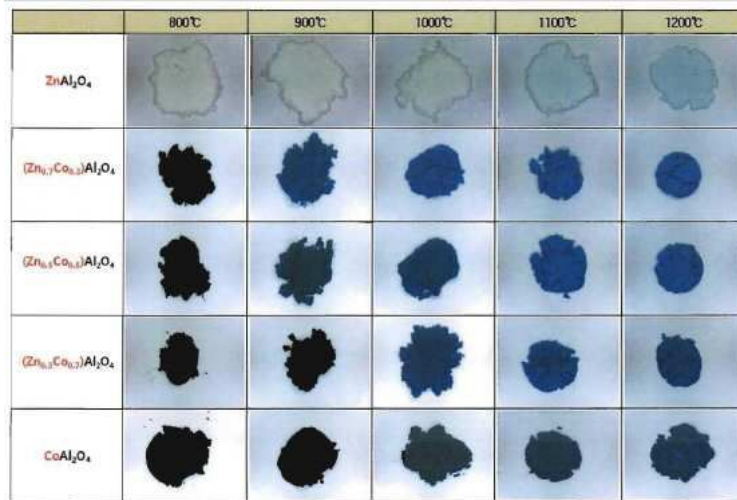


도면8



	800℃			900℃			1000℃			1100℃			1200℃		
R=4	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
	18.12	-11.26	10.06	25.06	-18.95	-11.98	34.84	-4.99	-46.98	38.98	5.90	-59.21	41.32	12.18	-63.88
R=6	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
	18.01	-10.83	7.38	32.37	-14.24	-32.03	36.62	3.96	-55.15	42.52	13.51	-65.91	44.08	9.83	-62.01
R=8	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
	20.59	-11.29	0.97	30.99	-12.81	-29.40	34.75	-5.47	-42.78	40.13	10.61	-61.70	44.59	10.15	-61.54

도면9



	800℃			900℃			1000℃			1100℃			1200℃		
ZnAl ₂ O ₄	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
	98.00	-0.35	-0.61	97.48	-0.55	-0.38	97.70	-0.78	-1.07	92.83	-2.97	-8.20	88.17	-4.09	-10.74
(Zn _{0.7} Co _{0.3})Al ₂ O ₄	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
	32.12	-15.12	-3.97	39.74	-7.97	-38.01	39.96	3.15	-52.97	46.33	11.12	-63.61	48.52	6.04	-57.62
(Zn _{0.5} Co _{0.5})Al ₂ O ₄	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
	20.59	-11.29	0.97	30.99	-12.81	-29.40	34.75	-5.47	-42.78	40.13	10.61	-61.70	44.59	10.15	-61.54
(Zn _{0.3} Co _{0.7})Al ₂ O ₄	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
	15.13	-11.89	1.21	24.46	-15.44	-22.07	29.69	-4.40	-41.29	35.35	15.78	-62.66	36.78	14.58	-61.63
CoAl ₂ O ₄	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*	L*	a*	b*
	14.19	-6.73	-1.53	22.41	-15.22	-11.28	26.88	-10.70	-26.74	33.15	-4.57	-39.50	34.79	-0.46	-43.34