

Spinel Pigment 의 生成反應에 관한 研究

李 應 相 · 朴 哲 元 · 黃 聖 淵

漢陽大學校 窯業工學科

(1975年 2月 4日 接受)

A Study on the Formation of Spinel Pigment (Green Pigment based on Magnesium-Chrome)

Eung-Sang Lee, Cheol-Won Park and Sung-Yun Hwang

Department of Ceramic Engineering, Han-Yang University

(Received Feb., 4, 1975)

ABSTRACT

This study was conducted to research the formation, color development and application for colored glazes of the spinel solid solutions of the green pigment.

On specimens prepared by calcining the oxide and basic carbonate mixture at 1250°C for 1.5 hour, the x-ray analysis, measurement of reflectance and the test of their stability as a glaze pigment were carried out. The results are summarized as follows

- 1) Each sample is composed of single spinel and not of mixture of spinel.
- 2) Formation of continuous solid solution, except for a few instances, pertaining to Vegard's law was confirmed by means of the x-ray analysis.
- 3) The more difference between absorption and reflectance lies, the lighter colors are. When the absorption occurs at the high-reflectance, the excitation purity becomes low. On the contrary when the absorption takes place at the low-reflectance, the excitation purity is higher.
- 4) Colors obtained in the $CdO-MgO-Cr_2O_3-Al_2O_3$ system, as the amounts of Al^{3+} increased, change from green through brown to pink, and the absorption peak shifts towards violet region.
- 5) An increase in Co^{2+} in the $CoO-MgO-Cr_2O_3-Al_2O_3$ system, changes the color from blue green to dark blue. The excitation purity is higher, and the absorption peak shifts towards regions.
- 6) Colors are green in the $NiO-MgO-Cr_2O_3$ and $CdO-MgO-Cr_2O_3$ systems in general, but in the $ZnO-MgO-Cr_2O_3$ system brilliant hue is not obtained.
- 7) According to the results of the colored glaze test, the spinels turn out to be stable as brilliant glaze pigment in the calcium-magnesia glaze.

1. 緒 論

窯業用 彩色料로서 高溫에서 安定한 Spinel 構造를

갖는 顔料가 要望된다.

Spinel 이란 ($MgAl_2O_4$ 또는 $MgO \cdot Al_2O_3$ 의 組成을 갖는 鑛物名이나) 一般적으로 AB_2O_4 혹은 $AO \cdot B_2O_3$ 와

같은 化學式으로 表示되며 人工의 合成할 수가 있다. AB_2O_4 의 式에서 A = 2價, B = 3價와 A = 4價, B = 2價의 두 종류가 있다. 2價의 金屬에는 Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 등이고 3價의 金屬은 Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , V^{3+} , In^{3+} 등이며 4價의 것으로는 Ti^{4+} , Sn^{4+} 등이 있다.

高溫에서 매우 安定하고 混晶生成能力이 좋음은 Spinel의 重要な 特性이며, 後者는 特別히 呈色에 要한 役割을 하여 美麗한 顔料의 合成을 可能하게 한다. 일단 生成된 Spinel 構造는 融劑나 其他 다른 添加劑에 依하여 약간 色이 變해질지언정 그 基本色相은 變하지 않는다³⁾.

그동안 새로운 無機顔料의 開發의 일환으로 Spinel 系 顔料로서는 1954年 YAMAGUCHI²⁰⁾가 Al^{3+} , Cr^{3+} , Sn^{4+} 를 含有한 Spinel에 대하여 鹽基性炭酸鹽의 一級 試藥을 使用하여 비교적 낮은 溫度인 1200°C에서 Spinel 顔料를 얻었으며, TAKAHASHI²¹⁾는 Ti-Spinel에 대하여, 또 OTSUKA^{1,2,22)}는 Co^{2+} , Ni^{2+} 를 置換固溶한 Ti-Spinel, Sn-Spinel, Ti-Sn 系 Spinel, Ti-Al 系 Spinel 및 Ti-Cr 系 Spinel에 對한 生成反應과 色에 對하여 報告한바가 있다. 이와같이 대개의 研究가 Ti 또는 Sn을 基本으로 한 Spinel 顔料의 製造 研究이었다.

本 研究는 高溫에서 安定하고 美麗한 發色을 나타내는 Green 系 Spinel 顔料를 開發할 目的으로 $MgO \cdot Cr_2O_3$ 를 基本組成으로 하고 이에 發色 ion인 Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} 를 Mg^{2+} 에 對하여 置換固溶한 Cr 系 Spinel에 對하여 다시 Cr^{3+} 를 Al^{3+} 로 置換하여 얻어진 Spinel에 對한 呈色の 變化와 結晶構造의 格子常數變化를 系統적으로 檢討研究한 것이다.

2. 實驗方法

2-1 試料의 調整

$MgO-Cr_2O_3$ 系 Spinel 顔料로서 $xCoO \cdot (1-x)MgO \cdot Cr_2O_3$, $xCdO \cdot (1-x)MgO \cdot Cr_2O_3$, $xNiO \cdot (1-x)MgO \cdot Cr_2O_3$, $xZnO \cdot (1-x)MgO \cdot Cr_2O_3$, $MgO \cdot (1-x)Cr_2O_3 - xAl_2O_3$ 系에서 $x=0.1, 0.5, 0.9$ mole 比로 置換한 組成으로 하고 $xCoO \cdot (1-x)MgO \cdot Cr_2O_3$ 와 $xCdO \cdot (1-x)MgO \cdot Cr_2O_3$ 系만을 다시 Cr_2O_3 를 Al_2O_3 로서 0.1, 0.5, 0.9 mole 比로 置換시켰다.

實驗에 使用한 藥品은 全部 一級試藥이며 CoO , MgO , NiO , ZnO 는 各鹽基性炭酸鹽을, Al_2O_3 원으로는 수산화알루미늄, Cr_2O_3 와 CdO 는 酸化物을 使用하였다.

試料調合量 約 20g가 되겠끔 각기 秤量하여 濕式으

로 充分히 混合하고 乾燥後 Kanthal을 發熱體로 한 電氣爐中에서 1250°C까지 加熱한 後 所定溫度에서 1時間 30分 維持시켰다. 溫度調節은 magnet 斷續方式에 依한 自動溫度調節器에 依해 일정하게 維持시켰다. 加熱後 爐冷하여 얻어진 顔料粒度 44 μ 이하가 되게 agate mortar로 微粉碎하였다.

上記의 燒成溫度는 예비실험에서 소경의 mole 比로 조합된 試料를 1000, 1100, 1250, 1350°C로 燒成하여 얻어진 顔料에 對하여 Spinel 生成여부를 調査하기 위하여 X-線廻折分析을 施行한 結果 1000°C 燒成 Sample에서는 混合 Spinel peak가 일부 있었고 1100~1350°C에서 單一 Spinel peak를 볼수 있었다. 1250°C에서는 一般的으로 低溫에서 보다 明도가 높고, 純度(excitation purity)가 낮은, 均一하고 좋은 色相을 얻을수 있었으며 油藥에 對하여도 安定성이 좋았으므로 鹽基性 炭酸鹽 試藥을 使用한 試料에 對하여는 1250°C로 燒成함이 適當하다고 判斷되어 本研究에서는 燒成溫度를 1250°C로 固定하여 試驗하였다.

2-2. 測定方法

A) 自記式 X-線發生裝置(日本 SHIMADZU Co, Unit TYPE VD-1)에 依하여 $2\theta=15^\circ \sim 65^\circ$ 의 範圍를 high scanning speed(2degree/min)로 X-線分析을 하여 單一 Spinel의 生成을 觀察하고, 또 그의 格子定數의 精密測定을 行하였다. 格子定數의 測定은 이 系의 Spinel peak인 (511)面의 回折 peak $2\theta=54^\circ \sim 58^\circ$ 範圍에서 low scanning speed(0.25degree/min)로 행하였고 高純度 Si(99.999%)의 回折 peak [$d=1.638 \quad 2\theta=56.1^\circ(\alpha_1)$]로서 補正하였다.

B) 手動式 分光分析器[Color Eye D-1(I. D. L)]에 依하여 400~700m μ 間에 對하여 20m μ 간격으로 分光反射 曲線을 求하여 組成에 依한 分光吸收의 變化를 檢討하고 또 測色の 結果를 C. I. E 表示法(K. S. A 0061참조)에 따라 HARDY¹³⁾의 "HANDBOOK OF COLORIMETRY"의 色度座標에 依하여 主波長 $\lambda d(m\mu)$, 純度 Pe(%), 明度 Y(%)를 求하여 各已 그 値로서 表示하였다.

3. 實驗結果

試料組成의 表示에 있어서 Table, Fig. 에는 다음과 같은 略號를 使用하였다. $CoO : Co$, $NiO : N$, $ZnO : Z$, $CdO : Cd$, $MgO : M$, $Cr_2O_3 : C$, $Al_2O_3 : A$

예 : 0.1 $CoO \cdot 0.9 MgO \cdot Cr_2O_3$ 의 組成은 $Co_{0.1}M_{0.9}C$ 와 같이 表示했다.

3-1. X-線分析

Table 1. Composition and colors of spinel pigment.

No.	Composition	x	y	λd(mμ)	Pe(%)	Y(%)	Tint	a(Å)
1	MC	0.312	0.343	555	7.8	29.0	Strong Green	8.33
2	MC _{0.1}	0.356	0.368	576	26.0	39.2	Brown	
3	MC _{0.5}	0.377	0.386	577	36.5	25.1	Yellowish Brown	
4	MC _{0.9}	0.352	0.371	574	26.0	25.0	Grayish Brown	
5	Co _{0.1} M _{0.9} C	0.255	0.331	494	19.5	23.6	Bluish Green	8.338
6	Co _{0.5} M _{0.5} C	0.217	0.307	490	35.5	15.0	Bluish Green	8.336
7	Co _{0.9} M _{0.1} C	0.204	0.299	489	41.0	10.5	Strong Bluish Green	8.333
8	Cd _{0.1} M _{0.9} C	0.312	0.351	554	10.0	29.9	Strong Green	8.355
9	Cd _{0.5} M _{0.5} C	0.309	0.373	550	15.0	37.3	Light Green	8.467
10	Cd _{0.9} M _{0.1} C	0.316	0.40	555	24.0	29.3	Dull Green	8.614
11	MC _{0.9} A _{0.1}	0.314	0.344	558	8.5	35.4	Strong Green	8.332
12	MC _{0.5} A _{0.5}	0.347	0.359	576	21.5	39.0	Dull Brown	8.328
13	MC _{0.1} A _{0.9}	0.33	0.33	583	9.0	65.1	Light Pink	8.324
14	N _{0.1} M _{0.9} C	0.293	0.347	515	6.2	25.6	Green	8.333
15	N _{0.5} M _{0.5} C	0.293	0.365	527	9.7	12.9	Deep Green	8.332
16	N _{0.9} M _{0.1} C	0.309	0.390	550	19.7	11	Dark Green	8.329
17	Zn _{0.1} M _{0.9} C	0.313	0.345	556	8.5	26.9	Dull Green	8.346
18	Zn _{0.5} M _{0.5} C	0.392	0.38	581	39.0	16.6	Dull Brown	8.351
19	Zn _{0.9} M _{0.1} C	0.372	0.365	581	29.8	21.8	Dull Brown	8.346
20	Cd _{0.1} M _{0.9} C _{0.9} A _{0.1}	0.307	0.348	545	8.0	33.3	Green	8.349
21	Cd _{0.1} M _{0.9} C _{0.5} A _{0.5}	0.355	0.368	576	26.0	34.9	Dull Brown	8.338
22	Cd _{0.1} M _{0.9} C _{0.1} A _{0.9}	0.326	0.324	588	6.2	63.0	Light Pink	8.332
23	Cd _{0.5} M _{0.5} C _{0.9} A _{0.1}	0.279	0.423	538	24	53.2	Light Green	8.326
24	Cd _{0.5} M _{0.5} C _{0.5} A _{0.5}	0.315	0.356	557	12	41.8	Light Green	8.402
25	Cd _{0.5} M _{0.5} C _{0.1} A _{0.9}	0.321	0.316	620	3	46.4	Light Greenish Pink	8.326
26	Cd _{0.9} M _{0.1} C _{0.9} A _{0.1}	0.310	0.397	551	22	35.5	Light Green	8.532
27	Cd _{0.9} M _{0.1} C _{0.5} A _{0.5}	0.312	0.394	552	21.6	29.6	Light Green	8.505
28	Cd _{0.9} M _{0.1} C _{0.1} A _{0.9}	0.303	0.328	514	2.8	32.5	Light Bluish Green	8.4
29	Co _{0.1} M _{0.9} C _{0.9} A _{0.1}	0.256	0.327	493	19.5	27.3	Blue Green	8.341
30	Co _{0.1} M _{0.9} C _{0.5} A _{0.5}	0.301	0.35	532	7.2	26.8	Strong Green	8.333
31	Co _{0.1} M _{0.9} C _{0.1} A _{0.9}	0.317	0.359	558	13.5	28.6	Dull Green	8.324
32	Co _{0.5} M _{0.5} C _{0.9} A _{0.1}	0.212	0.298	489	38.0	18.4	Strong Greenish Blue	8.343
33	Co _{0.5} M _{0.5} C _{0.5} A _{0.5}	0.255	0.332	494	19.5	14.6	Blue Green	8.315
34	Co _{0.5} M _{0.5} C _{0.1} A _{0.9}	0.237	0.245	478	34.6	18.6	Light Blue	
35	Co _{0.9} M _{0.1} C _{0.9} A _{0.1}	0.196	0.289	488	44.5	10.5	Blue Green	8.338
36	Co _{0.9} M _{0.1} C _{0.5} A _{0.5}	0.225	0.316	491	31.8	10.2	Dull Bluish Green	8.343
37	Co _{0.9} M _{0.1} C _{0.1} A _{0.9}	0.22	0.228	478	42.8	7.5	Dark Blue	

※ x, y : Chromaticity coordinates

本實驗에서는 標準試料인 MgO·Cr₂O₃를 MgO·0.1Cr₂O₃, MgO·0.5Cr₂O₃, MgO·0.9Cr₂O₃까지 變化시켜 본 結果 MgO·Cr₂O₃만이 Fig. 1에서와 같이 單一 Spinel 이었다.

MgO-Cr₂O₃, MgO-Cr₂O₇-Al₂O₃, NiO-MgO-Al₂O₃, ZnO-MgO-Cr₂O₃, CoO-MgO-Cr₂O₇-Al₂O₃, CdO-MgO-

Cr₂O₃-Al₂O₃ 系의 X-線分析과 單一 Spinel 의 格子常數 值(a)를 Table 1에, 組成에 따른 格子常數의 變化를 Fig. 10에 圖示하였다.

3-2. 分光分析

標準試料인 MgO·Cr₂O₃의 分光反射曲線을 Fig. 2에 圖示하였으며 試料의 組成變化에 對하여 C. I. E 表示

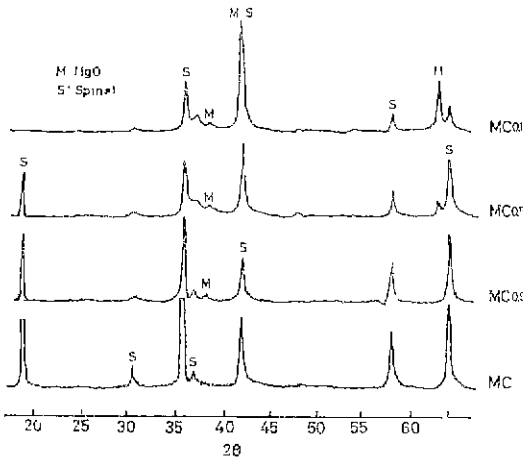


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of calcined samples. Target. Cu 30KVP. 15mA. Ni filler.

법에 의하여 分光反射曲線으로 부피 求한 主波長(λ_d), 純度 (Pe), 明度 (Y) 의 値를 Table 1 에, 그의 分光 反射曲線을 Fig. 3~9 에 圖示하였다.

4. 考 察

4-1. MgO-Cr₂O₃ 系

Fig. 2와 같이 430, 585m μ 에서 吸收 peak, 505m μ 에서 反射 peak 를 볼수 있으며 이들 吸收는 Cr³⁺의 6配位의 強한 選擇性^{11,12)}때문이라고 思料되며 이 結果는 Du Mont¹⁵⁾의 報告와 一致하다.

MgO-Cr₂O₃系에서 Bonthron¹⁶⁾은 MgO·Cr₂O₃, MgO·2Cr₂O₃가 存在한다고 하였다. 그러나 後에 Wilder¹⁷⁾ 등에 依하여 訂正되어 MgO·Cr₂O₃만의 存在가 인정되고 있다. 이것은 本實驗의 Fig. 1의 X-線分析結果와 같이 MgO·Cr₂O₃만이 單一 Spinel 임과 一致하고 있다. 또한 420m μ 부근의 紫色의 吸收 peak와 590m μ 부근의 黃色의 吸收 peak가 함께 어울려 500~560m μ 에서 微약한 吸收를 나타내어 이것이 綠色의 主波長을 나타낸다고 生議된다.

4-2. MgO-Cr₂O₃-Al₂O₃系

Fig. 3에서와 같이 Cr³⁺에 對하여 Al³⁺가 增加함에 따라 約 480~500m μ 에서 反射 peak는 약간 紫色쪽으로 移動하고 있고 또 吸收 및 反射가 反射度가 높은 쪽에 位置하여 green에서 brown을 거쳐 x=0.9에서는 아주 밝은 pink色을 나타내고 있다. 이는 Cr³⁺의 強한 6配位 選擇性이 Al³⁺가 增加함에 따라 Al³⁺가 4配位 내지 6配位를 점차 많이 차지하고 있다고 推定된다.

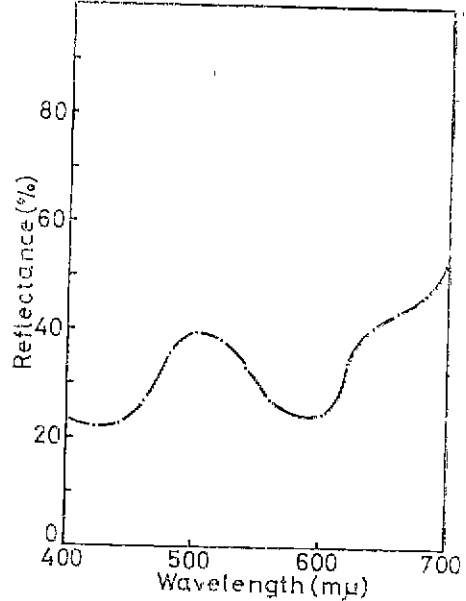


Fig. 2 Reflectance spectra of MgO·Cr₂O₃.

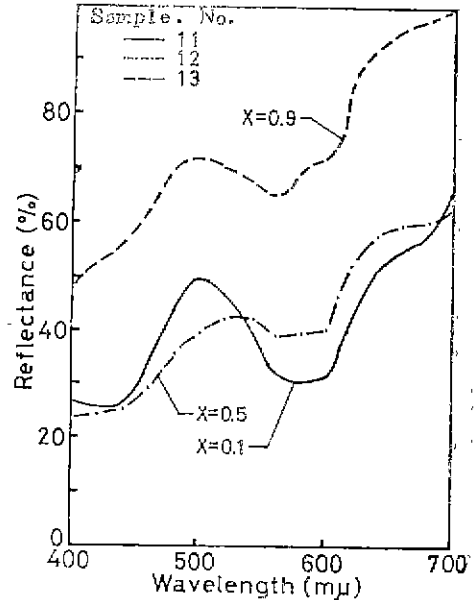


Fig. 3 Reflectance spectra of M(1-x)Cr_xAl.

4-3. NiO-MgO-Cr₂O₃ 系

x NiO·(2-x)MgO·SnO₂의 組成에서 Ni²⁺를 增加하면 Spinel는 急激히 生成하기 어렵게 되고 $x=1$ 의 NiO-MgO-SnO₂는 單一 Spinel이 되지 않고, Spinel peak外에 SnO와 NiO-MgO系의 固溶體라고 생각되어지는 peak가 X-線分析結果, 상당히 強하게 나타나는데²⁾ 이理由는 Ni²⁺가 3d⁸의 電子配列에서 6配位의 選擇性이 強하고^{11,12)} 4配位의 位置에는 대단히 들어

가기 어렵고¹⁸⁾ Mg²⁺, Sn⁴⁺들도 4 配位 選擇性을 나타내지 않기 때문에 Spinel 格子中에 4, 6 配位 位置의 陽이온의 分布가 어렵게 되기 때문이라고 하였다³⁾. 그러나 NiO-Cr₂O₃는 Lotgering¹⁹⁾에 의해 상온에서 正方晶으로 나타나고 있다고 하였다.

NiO-MgO-Cr₂O₃系인 Fig. 4에서와 같이 吸收 peak의 大變化가 없고 反射 peak가 낮은 것은 green에서 dark green을 나타내고 있다. 이것은 6 配位の 選擇性이 아주 강한 Cr³⁺ 때문이며 620m μ 의 吸收는 Ni²⁺가 4 配位 位置에 들어가는 것으로 생각되어진다.

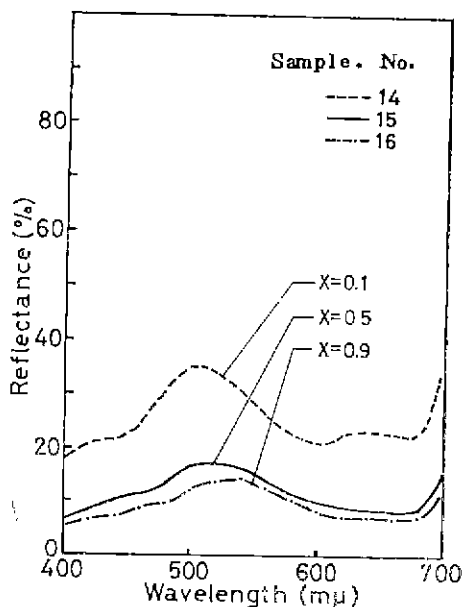


Fig. 4. Reflectance spectra of $xN(1-x)MC$.

4-4. ZnO-MgO-Cr₂O₃系

Fig. 5에서와 같이 $x=0.5, 0.9$ 즉 Zn²⁺의 增加에서는 430, 575, 670 m μ 에서의 吸收와 520m μ 에서의 反射 peak를 볼수 있으며 이結果는 DuMont¹⁵⁾의 實驗結果와 잘 일치하고 있다.

色調의 變化는 $x=0.1$ 에서 green色을 나타내나 $x=0.5, 0.9$ 에서 急激히 짙은 brown色을 띤다. 이것은 Cr³⁺는 6 配位 選擇性이 극히 强하고 항상 6 配位の 位置에만 들어가고 또 Zn²⁺는 4 配位の 選擇性이 극히 강하기¹⁰⁾ 때문인 것으로 생각된다. 그러므로 Zn²⁺가 많은 顔料에서는 brown계통과 다른 變色이온의 置換은 여러가지 色과 비교적 彩度가 높은 짙은 色이 될을 알수 있다.

4-5. CoO-MgO-Cr₂O₃-Al₂O₃系

Fig. 6의 $xCoO \cdot (1-x)MgO \cdot Cr_2O_3$ 에서 $x=0.1,$

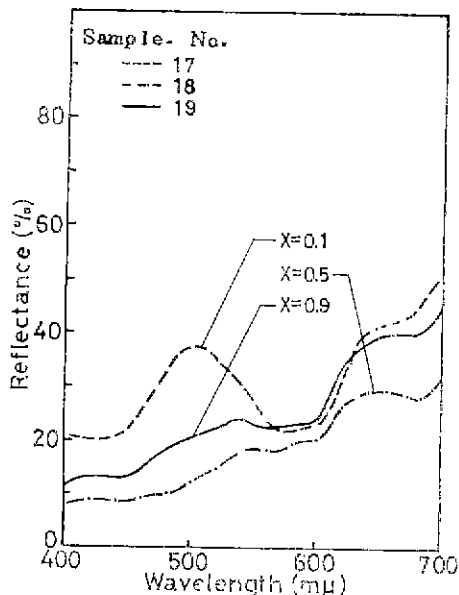


Fig. 5. Reflectance spectra of $xZ(1-x)MC$.

0.5, 0.9 mole 比로 Co²⁺가 增加하여도 560~680m μ 에서 深한 吸收로 밝은 靑綠色이 나타나고 있음은 어떤 것이나 4 配位 Co²⁺의 吸收로서 位置는 多少 벗어나 다른 4 配位 Co²⁺를 가진 Co系 顔料와^{15,27)} 같은 것으로 인정되고 그의 특징은 DuMont¹⁵⁾ 등의 指摘과 일치하고 있다.

$x=0.1$ 에서 430, 570~660 m μ 에 吸收가 있음은 역시 4 配位 Co²⁺의 것으로서 500m μ 부근에서 反射 peak

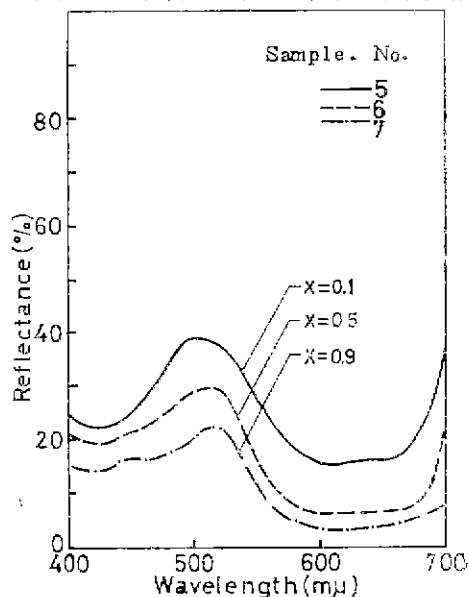


Fig. 6. Reflectance spectra of $xCo(1-x)MC$.

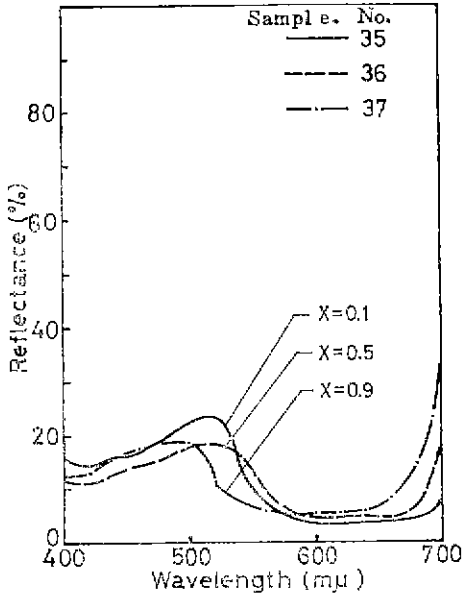


Fig. 7. Reflectance spectra of 0.9Co0.1M(1-x)CrA.

가 있다. 435mμ 부근의 흡수는 Cr³⁺에 의한 것이며 Cr³⁺의 흡수는 580mμ 부근에도 있는 것으로推定되나 Co²⁺의 흡수와重複되어區別하기는 어렵다⁵⁾.

Fig. 7에서 Cr³⁺에 대하여 Al³⁺의增加置換은吸收 peak에 큰移動이 없었으나反射吸收의差가 약간씩 적어지므로色調도 약간 짙어짐을 알수 있다.

또 Co²⁺가增加함에 따라反射度는 낮은쪽에서, 또한 4配位 Co²⁺의 특징으로吸收 peak는 560~680mμ로 broad해짐을 알수 있다. 이것은色調가靑色으로 기울어지고 짙어짐을 알수 있으며 이것으로 Cr³⁺의 6配位の 강한選擇性과 Co²⁺의 4配位の 강한選擇性으로 Al³⁺의選擇性이強하게 나타나지 못함을 알수 있다.

4-6. CdO-MgO-Cr₂O₃-Al₂O₃系

Fig. 8의 xCdO · (1-x)MgO · Cr₂O₃系에서는吸收反射가 약간 장파장쪽으로移動하고 x=0.1에서 green, x=0.5에서 bright green, x=0.9에서 dark green을 나타낸다. 이와같이 Cd²⁺가 Mg²⁺에 대해 많이置換하여도色調의 큰變化가 없음을 Cd²⁺가 Mg²⁺보다 배위選擇性이 크지않기때문이라고 생각된다.

Fig. 9에서 볼수있는 마와같이 Al³⁺의增加는吸收反射가 단파장쪽으로移動함과 동시에反射度가 높은 쪽에位圖하며吸收反射의差가 커 밝은靑色 내지 밝은 greenish pink色을 나타내고 있다. Mg²⁺나 Cd²⁺보다 Al³⁺의作用이 큰을 알수 있다. 따라서 Cd²⁺는 불

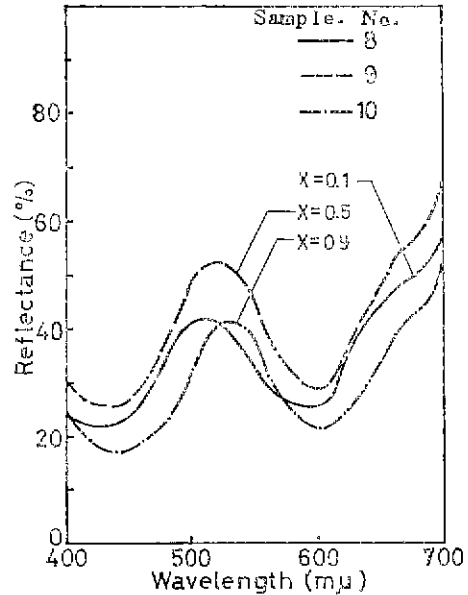


Fig. 8. Reflectance spectra of xCd(1-x)MC.

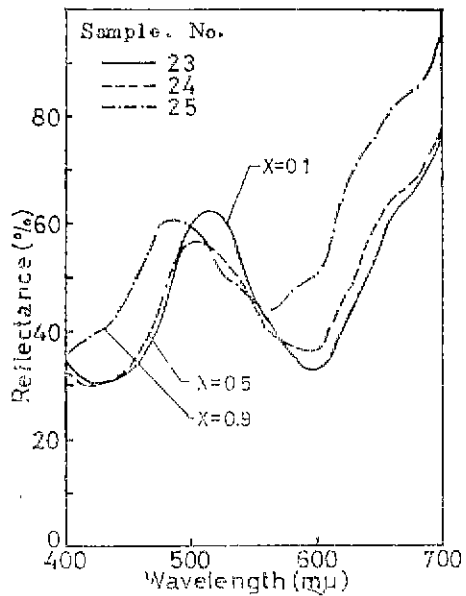


Fig. 9. Reflectance spectra of 0.5Cd0.5M(1-x)CrA.

안정하여 배위의 선택성에 대해 더 研究할 과제라 思料된다.

4-7. 格子常數의 變化

Fig.10에서와 같이 單-Spinel의 格子常數의 變化를檢討한結果 格子常數는兩端Spinel間을置換量에 따라 거의直線的으로變化함을 알수 있다.

ZnO-MgO-Cr₂O₃系에서는 Cr³⁺, Zn²⁺의 강한 배위 성때문에 Vegard's law에 잘 맞아 주지 않았다⁹⁾. 또한 Spinel의 格子常數가 크게 됨에 따라 Co²⁺, Cr³⁺

의 各 吸收가 赤側으로 移動하는 것이 인정 되었다⁹⁾. 그러나 이것들의 吸收가 重複되는 경우 相互의 判別은 어렵다고 生覺된다.

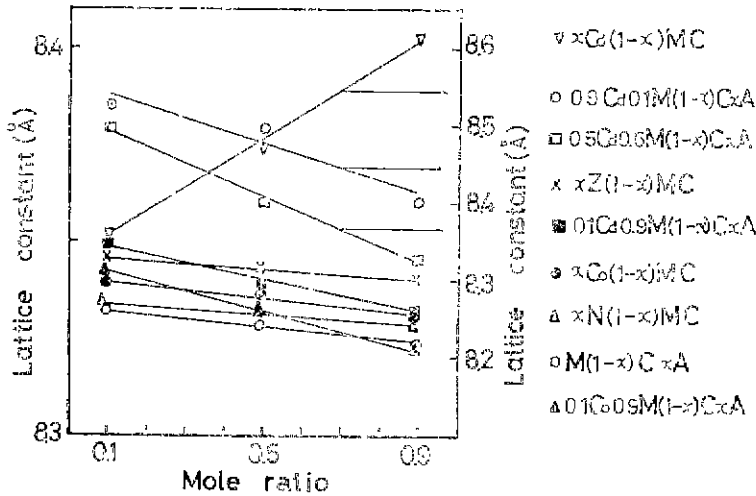


Fig. 10. Lattice constant according to mole ratio in each spinels.

4-8. 試料의 適應試驗

試製한 Spinel 顔料의 陶磁器에의 適用性을 檢討하기 爲하여 重量比로 서창도석 36%, 목포도석 19%, 하동 카오린 10%, 동두천장석 20%, 함평점토 10%, 포천 점토 5%의 組成을 갖는 半磁器質 素地를 加壓成形한 후 950°C로 가열하여 얻어진 素地表面에 Table 2와 같은 組成을 갖는 釉藥에 Spinel 顔料 1~4%를 添加하여 濕式混合하여 施釉하고 건조한후 最高溫度 1250°C에서 30分間 維持하고 爐冷한다음 試片에 對한 Spinel의 分解有無 및 呈色을 관찰한 결과 커다란 色의 變化는 찾아볼 수 없고 거의 green이나 bluish green系統의 安定한 發色을 나타내었다.

이는 OHTSUKA²³⁾의 Spinel 顔料色釉 시험 결과중 MgO·Cr₂O₃系顔料는 釉藥에서 큰 變化를 하지 않는다는 것과 일치하고 있다.

Table 2. Composition of glaze

0.20 KNaO		
0.25 CaO	0.8 Al ₂ O ₃	4.0 SiO ₂
0.55MgO		

5. 結論

MgO-Cr₂O₃-Al₂O₃, NiO-MgO-Cr₂O₃, ZnO-MgO-Cr₂O₃, CoO-MgO-Cr₂O₃-Al₂O₃, CdO-MgO-Cr₂O₃-Al₂O₃系의 各 Spinel에서 Mg²⁺→Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Cr³⁺→Al³⁺로 계속 置換한 Spinel의 生成과 色調의 變

化를 관찰한 實驗結果를 要約하면 다음과 같다.

- 1) 各 調合의 치환율에 따른 lattice constant의 變化는 거의 linear하게 變하므로 이것은 Vegard's law에 一致함을 알 수 있다.
- 2) 그림에서와 같이 反射吸收의 差가 크면 클수록 색깔은 light 해지고 Reflectance가 높은 쪽에서 吸收反射가 있게되면 彩度가 높음을 알 수 있다.
- 3) CdO-MgO-Cr₂O₃-Al₂O₃系에서 Al³⁺가 增加함에 따라 green에서 brown을 거쳐 pink色이 되었고 吸收 peak는 紫色쪽으로 移動하였다.
- 4) CoO-MgO-Cr₂O₃-Al₂O₃系에서 Co²⁺의 增加에 따라 純度가 높아지고 Co²⁺의 吸收는 紫色쪽으로 移動했으며 blue green에서 dark blue를 나타내었다.
- 5) NiO-MgO-Cr₂O₃系와 CdO-MgO-Cr₂O₃系에서 全體的으로 green色을 나타내고 ZnO-MgO-Cr₂O₃系에서는 좋은 發色을 얻을 수 없었다.
- 6) 色釉試驗은 石灰釉아닌 石灰마그네시아釉에서도 美麗하고 安定한 發色을 나타낼 수 있었다.

References

1. 大塚 淳, "Co²⁺, Ni²⁺を含むマグネシウム-亜鉛系チタンスピネルの生成と發色", 日窯協誌, 73(8), 92-102(1965).
2. 大塚 淳, "錫スピネルの生成と發色とに およぼす陽イオンの 配位選擇性の影響", 日窯協誌, 73(9), 84-94(1965).

3. 大塚 淳, "Co²⁺, Ni²⁺ を含むチタノー錫スピネルの生成と発色", 日窯協誌, **73**(11), 225-235(1965).
4. 大塚 淳, "Co²⁺, Ni²⁺ を含むチタン-クロムスピネルの生成と発色", 日窯協誌, **74**(5), 153-165(1966).
5. 大塚 淳, "Co²⁺, Ni²⁺ を含む錫-クロムスピネル顔料", 日窯協誌, **80**(7), 285-299(1972).
6. 大塚 淳, "CoO-ZnO-Al₂O₃-Cr₂O₃-Fe₂O₃系におけるスピネル固溶体の生成と その色", 日窯協誌, **81**(2), 49-63(1973).
7. 山口悟郎, 宮部久子, "ZnO-CoO-Mg系 の固溶現象と コバルトグリーン顔料", 工化(日), **63**(4), 562-565(1960).
8. 李 滄, "色斗 彩色料". 窯協誌, **4**(1)22-37(1967).
9. 朴容浚, "Spinel 顔料에 關한 研究", 工研報告, **19**, 193-198(1969).
10. J.B. Goodenough and A.L. Loeb, "Theory of Ionic Ordering, Crystal Distortion, and Magnetic Exchange Due to Covalent Forces in Spinel," *Phys. Rev.*, **98**, 391-408(1955).
11. J.D. Dunitz and L.E. Orgel, "Electronic Properties of Transition Metal Oxides-I." *J. Phys. Chem. Solids*, **3**, 20-29(1957).
12. Arthur Miller, "Distribution of Cations in Spinel," *J. Appl. Phys.*, **30**(4) 24s-25s (1959).
13. A.C. Hardy, "HANDBOOK OF COLORIMETRY", The Technology Press Massachusetts Institute of Technology Cambridge, Massachusetts, U.S.A. 1936.
14. 加藤悦三, "陶磁器の 裝飾技術". 窯技社(日), p. 87-88(1967).
15. O.S. DuMont. D. Reinen, "Color and constitution of inorganic solids. III Light absorption of trivalent chromium." *Z. Elektrochem.*, **63**(8) 978-87(1959).
16. K.J.A. Bonthron and R. Durrer, "Determination of the fusion diagram of the system: Al₂O₃-Cr₂O₃-MgO." *Z. anorg allgem chem.*, **198**, 141-56(1931).
17. W.T. Wilde and W.J. Rees, "The ternary system MgO-Al₂O₃-Cr₂O₃". *Trans. Brit. Ceram.Soc.*, **42**, 123-55(1943).
18. 黒谷寿雄, "構造化学的にながめた金属錯化合物", 化学と工業, **15**(10). 68-77 (1962).
19. F.K. Lotgering, "Ferrimagnetism of sulfides and oxides. I. The iron-sulfur system", *Philips. Res. Rep.*, **11**, 337-50(1956).
20. 山口悟郎, 田辺漢, 富浦煌詞, "スピネル顔料に関する研究", 日窯協誌, **62**(693), 191-96(1954).
21. 高橋健太郎, 大塚 淳, "チタニウムスピネル系顔料", 日窯協誌, **67**(4), 139-41(1959).
22. 大塚 淳, 藤橋雄一郎, "CoO-MgO-Cr₂O₃-TiO₂-SnO₂系スピネル固溶体の生成と色" 日窯協誌, **82**(2)114-125(1974).