

MgO-SnO₂系 Spinel 彩料에 對한 NiO, TiO₂의 影響

李 應 相 · 朴 哲 元 · 黃 聖 淵

漢陽大學校 窯業工學科
(1976年 4月 8日接受)

Influence of NiO, TiO₂ for MgO-SnO₂ System Spinel Pigment

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

Dept. Ceram. Eng., Han-Yang Univ.
(Recived April 8, 1976)

ABSTRACT

To observe the influence of tetrahedral and octahedral preference of cations of Ni²⁺, Ti⁴⁺ upon the formation and the color development of the MgO-SnO₂ spinel containing Ni²⁺ and Ti⁴⁺ ions, the gradual substitution of Ni²⁺ ions for Mg²⁺ ions and of Ti⁴⁺ ions for Sn⁴⁺ ions of the spinel in NiO-MgO-SnO₂-TiO₂ system was carried out.

On samples prepared by calcining the oxide and basic carbonate mixtures at 1300°C for 1.5 hour, the X-ray analysis, measurement of reflectance and the test of their stability as a glaze pigment were also carried out.

The results are summarized as follows.

1) As increasing the amounts of Ni²⁺ ions in the $x\text{NiO} \cdot (2-x)\text{MgO} \cdot \text{SnO}_2$ system, spinel was not formed easily, and the mixed-spinel was formed in NiO-MgO-SnO₂ of $x=1$ but the spinels was not formed completely in the range of $x > 1.5$

2) The spinels was not more formed in NiO-MgO-TiO₂ system than NiO-MgO-SnO₂ system. Therefore, Ti⁴⁺ ions have strong octahedral preference than Sn⁴⁺ ions.

The color changed the yellow region little. The mixed-spinel or non-spinel was formed easily NiO-TiO₂, MgO-TiO₂ of illmenite type as the gradual substitution of Ti⁴⁺ ions for Sn⁴⁺ ions.

3) The results of glaze test.

The color changed from white through graish brown to brown as the gradual substitution of Ni²⁺ ions for Mg²⁺ ions in calcium-zinc glaze and calcium glaze, and from white through light yellowish beige to dull beige in tile glaze. Also, the color did not change generally as the gradual substitution of Ti⁴⁺ ions for Sn⁴⁺ ions in NiO-MgO-SnO₂-TiO₂ system.

1. 緒 論

著者等은 새로운 無機顔料開發의 일환으로 Co²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺, Al³⁺를 MgO와 Cr₂O₃에 대하여 置換固溶한 MgO-Cr₂O₃, MgO-Cr₂O₃-Al₂O₃, NiO-MgO-

Cr₂O₃, ZnO-MgO-Cr₂O₃, CoO-MgO-Cr₂O₃-Al₂O₃, CdO-MgO-Cr₂O₃-Al₂O₃系의 spinel의 生成과 그 發色을 檢討 報告한 바 있다¹⁾.

Romeijn²⁾은 2MgO·TiO₂, 2CoO·TiO₂, 2ZnO·TiO₂系 固溶體를 spinel間 固溶體와 같이 X線分析을 행하

고 그 格子常數를 求하고 그에 各陽이온의 4 配位 또는 6 配位選擇性的 強弱이 그 格子常數에 미치는 影響에 대하여 報告하고 있다. spinel 格子中の 陽이온 分布에 대하여서는 Romeijn 外 Greenwald³⁾, Schmalzried⁴⁾, Holser⁵⁾, Goodenough 等⁶⁾, Dunitz 等⁷⁾에 의해 보고되어 있다.

Ti-Sn Spinel 에 대해서는 Du Mont 等⁸⁾, Reinen 等⁹⁾에 의해 0.1 CoO·1.9 MgO·(1-x) TiO₂·xSnO₂ 와, 0.2CoO·1.8MgO·(1-x) TiO₂·xSnO₂ 의 系가 檢討되어 Ti⁴⁺→Sn⁴⁺의 置換에 의한 格子定數의 變化와 Co²⁺의 吸收의 位置의 移動이 보고되어 있다. 그러나 이의系에 대해서는 檢討되어 있지 않다.

本 研究는 白色인 MgO-SnO₂를 基本組成으로 하고 이에 發色이온인 Ni²⁺를 Mg²⁺에 대해 또 Ti⁴⁺를 Sn⁴⁺에 대해 逐次的으로 置換시킬 때 發色の 變化, spinel生成의 難易, 各陽이온의 4 혹은 6 配位에의 選擇性的 強弱이 이것들에 어떻게 影響이 미치는가를 檢討하기 爲해서 NiO-MgO-TiO₂-SnO₂의 多成分系에 대하여 檢討하였다.

2. 實驗方法

2-1. 試料의 調製

基本 spinel 組成인 2MgO·SnO₂에서 MgO 에 대하여 NiO 로 0, 0.5, 1, 1.5, 2 의 mol 比로 置換한 다음과 같은 2MgO·(1-x)SnO₂·xTiO₂, 0.5NiO·1.5MgO·(1-x)SnO₂·xTiO₂, NiO·MgO·(1-x)SnO₂·xTiO₂, 1.5NiO·0.5MgO·(1-x)SnO₂·xTiO₂, 2NiO(1-x)SnO₂·xTiO₂의 5個系에서 SnO₂→TiO₂로 x=0, 0.2, 0.5, 0.8, 1 mol 比 置換하여 25個의 試料를 調製하였다.

實驗에 使用한 藥品은 全部 一級試藥이며 MgO, NiO

는 各鹽基性炭酸鹽을, SnO₂, TiO₂는 各酸化物를 使用하였다.

試料調合量은 約 20g 가 되겠끔 각기 磅量하여 濕式으로 充分히 混合하고 乾燥後 SiC 發熱體電氣爐中에서 1300°C 까지 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 의한 自動溫度調節期에 의해 일정하게 維持시켰다. 加熱後 爐冷하여 얻어진 顏料粒度가 最小 44μ 이하가 되게 agate mortar 로 微粉碎하여 測定試料로 하였다.

2-2 測定方法

A) 自記式 X線裝置 (日本 SHIMADZU Co. Unit TYPE VD-1)에 의하여 2θ=15°~65°의 範圍를 scanning speed (2 degree/min)로 X線分析을 하여 spinel 生成을 觀察하였다.

B) 手動式 分光分析器 [Color Eye D-1(I. D. L.)]에 의하여 400~700mμ 間에 對하여 20mμ 間격으로 分光反射曲線을 求하여 組成에 의한 分光吸收의 變化를 檢討하고 또 測色의 結果를 C. I. E. 表示法 (K. S. A. 0061 참조)에 따라 HARDY¹⁰⁾의 "HANDBOOK OF COLORIMETRY"의 色度座標에 의하여 主波長λd(mμ), 純度 Pe(%), 明度 Y(%)를 求하여 各기 그 直로서 表示하였다.

3. 實驗結果

NiO-MgO-SnO₂-TiO₂의 多成分系 試料 組成變化에 對하여 C. I. E. 表示法에 의하여 分光反射曲線으로 부터 求한 主波長(λd), 純度(Pe), 明度(Y)의 値와 色相과 單一 spinel 生成여부를 Table 1 에, X線分析을 Fig. 1 에, 그의 分光反射曲線을 Fig. 2~4 에, 色釉試驗의 結果를 Table 2~3 에 나타내었다.

Table. 1 Spinel solid solution in NiO-MgO-SnO₂-TiO₂ system.

No.	Composition	λd(mμ)	Pe(%)	Y(%)	Color	
1	2MgO·SnO ₂				white	S
2	2MgO·0.8SnO ₂ ·0.2TiO ₂				white	S
3	2MgO·0.5SnO ₂ ·0.5TiO ₂				white	S
4	2MgO·0.2SnO ₂ ·0.8TiO ₂				white	S
5	2MgO·TiO ₂				white	S
6	0.5NiO·1.5MgO·SnO ₂	520	4.1	92.75	light bluish green	S
7	0.5NiO·1.5MgO·0.8SnO ₂ ·0.2TiO ₂	540	6.8	86.57	light bluish green	S
8	0.5NiO·1.5MgO·0.5SnO ₂ ·0.5TiO ₂	554.6	13.5	77.13	light bluish green	S
9	0.5NiO·1.5MgO·0.2SnO ₂ ·0.8TiO ₂	562.8	21.6	73.32	light bluish green	S'
10	0.5NiO·1.5MgO·TiO ₂	570.3	32.8	70.00	light yellowish green	S'

No.	Composition	$\lambda d(\mu\mu)$	Pe(%)	Y(%)	Color	
11	NiO·MgO·SnO ₂	536.2	9.2	76.55	light bluish green	S'
12	NiO·MgO·0.8SnO ₂ ·0.2TiO ₂	545.0	14.0	52.73	light bluish green	S'
13	NiO·MgO·0.5SnO ₂ ·0.5TiO ₂	523.1	8.1	62.35	light bluish green	S'
14	NiO·MgO·0.2SnO ₂ ·0.8TiO ₂	565.0	32.3	51.10	light yellowish green	S'
15	NiO·MgO·TiO ₂	572.8	52.8	53.54	light yellowish green	X
16	1.5NiO·0.5MgO·SnO ₂	561.6	26.1	73.60	light yellowish green	X
17	1.5NiO·0.5MgO·0.8SnO ₂ ·0.2TiO ₂	563.6	32.4	44.40	green	X
18	1.5NiO·0.5MgO·0.5SnO ₂ ·0.5TiO ₂	569.7	46.4	40.90	yellowish green	X
19	1.5NiO·0.5MgO·0.2SnO ₂ ·0.8TiO ₂	572.3	53.8	39.14	yellowish green	X
20	1.5NiO·0.5MgO·TiO ₂	573.6	54.0	38.95	dull yellowish green	X
21	2NiO·SnO ₂	560.4	28.8	51.58	green	X
22	2NiO·0.8SnO ₂ ·0.2TiO ₂	565.6	42.8	37.73	green	X
23	2NiO·0.5SnO ₂ ·0.5TiO ₂	569.2	55.9	41.49	yellow green	X
24	2NiO·0.2SnO ₂ ·0.8TiO ₂	570.9	61.2	37.16	yellow green	X
25	2NiO·TiO ₂	582.4	59.5	34.14	brown	X

※ S : Spinel.
 S' : Spinel+other solid solution
 X : The spinel structure was not found

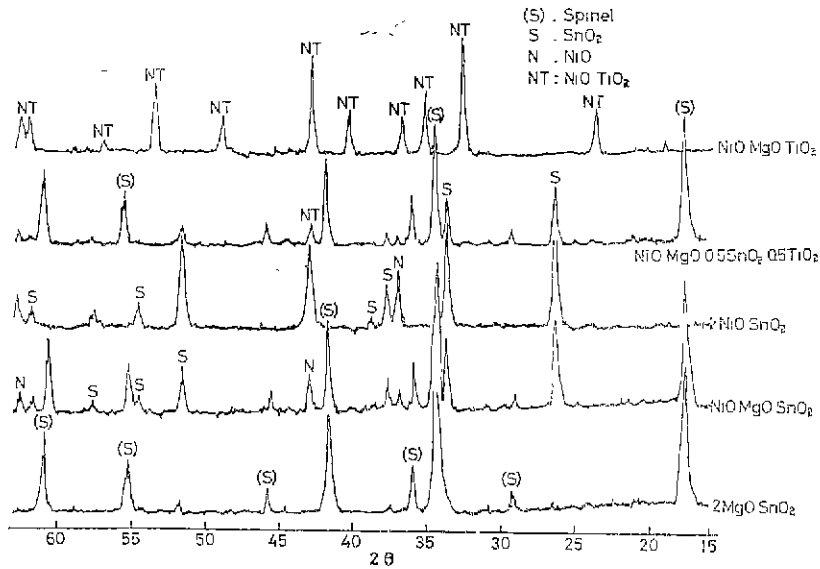


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of calcined samples (Target·Cu, Ni filter)

4. 考 察

4-1. NiO-MgO-SnO₂系

$x\text{NiO} \cdot (1-x)\text{MgO} \cdot \text{SnO}_2$ 의組成에서 x 즉 Ni^{2+} 을增加하면 spinel은 急激히 生成하기 어렵게 된다. 이理

由는 Ni^{2+} 가 強한 6配位選擇性을 갖고²⁾⁶⁾⁷⁾¹¹⁾ 4配位의 位置에는 들어가기 어렵고⁷⁾¹²⁾ 또 Sn^{4+} 도 6配位選擇性을 갖고²⁾⁶⁾ Mg^{2+} 는 어느쪽이든 선택성이 강하지 않아 4配位選擇性으로 밀려나는 것으로 推定된다. 이 때문에 Ni^{2+} 가 많은 組成에서는 spinel 格子中의 4配

지 6配位에의 陽이온의 分布가 어려워지고 spinel은 生成하기 어렵다고 생각된다.

$x\text{NiO} \cdot (2-x)\text{MgO} \cdot \text{SnO}_2$ 에서 $x=0.5$ 인 경우는 單一 spinel 이나 $x=1$ 인 $\text{NiO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SnO}_2$ 는 어느 程度의 spinel 生成과 未反應의 NiO , SnO_2 의 固溶體라고 생각되어지는 混合 spinel peak 를 나타내고 있다. 또 $x=1.5$ 인 $1.5\text{NiO} \cdot 0.5\text{MgO} \cdot \text{SnO}_2$ 는 NiO , SnO_2 의 강한 intensity 의 peak 만이 보이고 미약한 MgO peak 는 거의 보이지 않았다. $x=2$ 의 $2\text{NiO} \cdot \text{SnO}_2$ 는 NiO 와 SnO_2 의 混合物이고 完全히 spinel 을 生成시키지 않았다. 이것은 $\text{Ni}[\text{NiSn}] \text{O}_4$ ([]內 陽이온은 spinel 의 6配位의 位置, []外 陽이온은 4配位의 位置를 占하는 것으로 한다.)의 陽이온 分布가 取해지지 않기 때문이다.

이것은 Fig. 2에서와 같이 分光反射의 曲線이 규칙적으로 變하지 않고 NiO 가 많이 置換할수록 즉, $2\text{NiO} \cdot \text{SnO}_2$ 와 같이 NiO 고유의 green 色을 띠는 peak 를 보이고 있다.

한편 $\text{MgO} \cdot \text{SnO}_2$ 系에서는 $2\text{MgO} \cdot \text{SnO}_2$ 만이 확인되어 있다¹³⁾. 또 $2\text{NiO} \cdot \text{SnO}_2$ 의 組成의 混合物를 1400°C 에서 2時間 加熱하여 X線分析을 한 결과 NiO 와 SnO_2 만의 peak 를 보였다¹⁴⁾.

4-2 NiO-MgO-TiO₂系

$2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$ 의 Mg^{2+} 를 점차 Ni^{2+} 로 置換한 $x\text{NiO} \cdot$

$(2-x)\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$ 의 組成에서 x 즉 Ni^{2+} 가 增加함에 따라 spinel 은 急激히 生成하기 어려워지며 Fig. 1과 같은 X線分析結果가 觀察되었다. 이 理由는 Ni^{2+} , Ti^{4+} 는 6配位選擇性を 가지며²⁷⁾ Mg^{2+} 는 4配位選擇性이었으므로 Ni^{2+} 를 增加함에 따라 格子中의 4 혹은 6配位에의 陽이온의 分布가 어렵게 되어 spinel 가 生成하기 어렵게 된다고 推定된다.

上記 組成의 $x=1$ $\text{NiO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$ 에서 $\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2$ 의 새로운 固溶體의 X線 peak 가 强하게 나타났고 미약한 MgO 의 peak 도 보였다.

大塚 淳²⁸⁾에 依하면 또 $\text{NiO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$ 는 1400°C 3時間의 加熱에서도 spinel 을 全然히 生成하지 않고 gas 爐中 1650°C 30分間의 加熱에서 大體로 單一 spinel 을 生成하였다. $x=1.5$ 인 $1.5\text{NiO} \cdot 0.5\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$ 에서는 强한 $\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2$ 와 미약한 $\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$ 의 亞리탄 波線의 X線 peak 를 볼 수 있었다.

$x=2$ 의 $2\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2$ 는 山口¹⁶⁾에 依해 spinel 構造를 取하지 않는 것이 나타나 있으나 그 分析은 되어있지 않다. 著者の X線分析결과 이 組成의 加熱生成物은 $\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2$ 와 NiO 로 되어 있음을 알 수 있었다. $2\text{NiO} \cdot \text{TiO}_2$ 가 spinel 構造를 取하기 爲해서는 $\text{Ni}[\text{NiTi}] \text{O}_4$ 의 配位를 하여야 하는데 Ni^{2+} , Ti^{4+} 가 多다. 강한 6配位選擇性を 갖어 4配位에는 극히 들어가기 어렵기 때문에 spinel 構造를 이루기 어렵다.

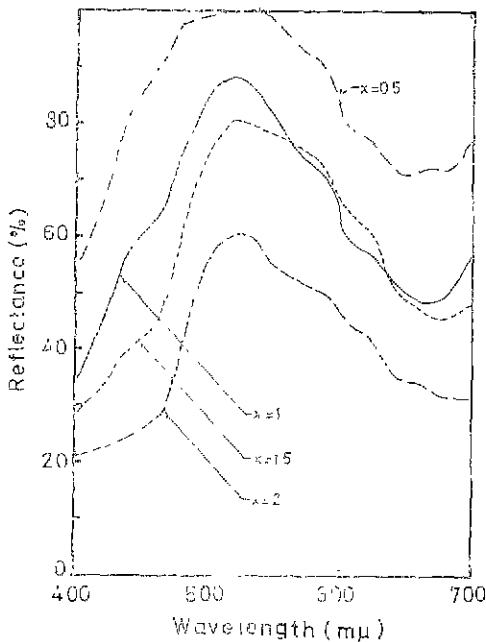


Fig. 2 Reflectance spectra of $x\text{NiO} \cdot (2-x)\text{MgO} \cdot \text{SnO}_2$

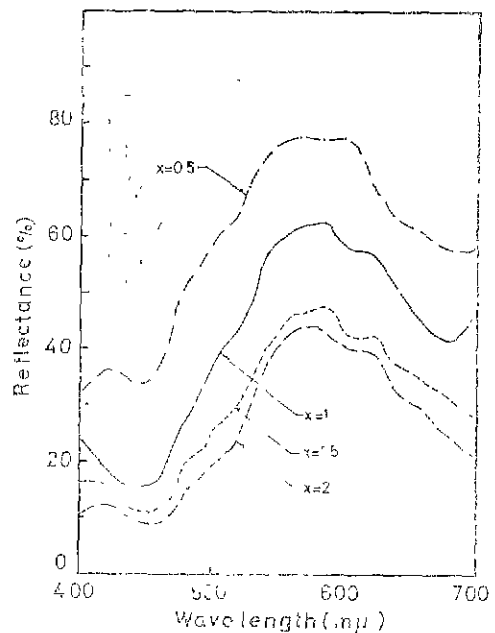


Fig. 3 Reflectance spectra of $x\text{NiO} \cdot (2-x)\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$

Fig. 3의 分光反射曲線에서 各試料는 450m μ 의 強한 吸收 510m μ 의 弱한 吸收 570m μ 의 反射의 山이 있음은 大塚 淳⁵⁾의 예비실험인 亞티탄酸鹽의 吸收와 一致한다.

4-3 NiO-MgO-SnO₂-TiO₂系

0.5NiO·1.5MgO·(1-x)SnO₂·xTiO₂에서 x \leq 0.5의 部分에서는 單一 spinel 이고 x=0.8, 1에서는 X線分析결과 spinel peak 外에 亞티탄酸鹽의 peak 를 나타내고 있다. 이와같이 x 즉 Sn⁴⁺→Ti⁴⁺에로의 增加置換은 單一 spinel 를 형성하지 않고 混合 spinel 를 이루었다. 이 理由는 Ni²⁺는 強한 6 配位選擇性을 갖고 4 配位에는 들어가기 어렵고⁷⁾¹²⁾ 또 Sn⁴⁺도 6 配位選擇性을 갖고²⁾⁶⁾ Mg²⁺는 어느쪽으로나 選擇性이 弱하지 못하여 이 경우 Ti⁴⁺도 6 配位選擇性을 가지는데 Sn⁴⁺보다 더 強하게 가지므로해서 4 및 6 配位の 陽이온의 分布가 어렵게 된다고 생각된다. NiO·MgO·(1-x)SnO₂·xTiO₂이 X線分析결과 x=0, 0.2에서는 spinel 과 NiO, SnO₂의 peak, x=0.5에서는 spinel 과 SnO₂, NiO·TiO₂ peak, x=0.8에서는 spinel 과 NiO·TiO₂ peak, x=1에서는 純히 spinel peak 는 없고 NiO·TiO₂와 微약한 MgO peak 만을 볼수 있었다. 또 이것은 TiO₂가 많이 置換하여 들어갈수록 ilmenite 型의 亞티탄酸鹽을 쉽게 만듦을 알수 있다. 이와같이 NiO·

MgO·SnO₂는 混合 spinel 인데 비해 NiO·MgO·TiO₂는 純히 spinel 을 形成하지 않는것과도 일치한다.

Fig. 4에서 x=0, 0.2, 0.5의 單一 spinel 의 分光 反射曲線은 約 510m μ 의 綠의 部分에 反射의 山이 있고, 이 紫側은 紫外線에 걸쳐 거의 深한 吸收가 있고 赤側에는 約 670m μ 에 吸收가 있어 이두개가 綜合되어 대체로 色調는 綠에 걸쳐있다. 이 吸收는 6 配位 Ni²⁺의 것이고 이와같은 吸收의 曲線은 NiO-MgO系 固溶體에도 보여진다⁸⁾. 또 位置는 다소 벗어나나 2NiO·GeO₂(Ge(Ni)₂O₄)에도 같은 상태의 흡수곡선이 보여져²⁾ 6 配位の Ni²⁺로 생각된다.

4-4 試料의 色相試驗

試製한 顔料의 珐磁器에의 適用性을 檢査하기 爲하여 重量比로 진도날석 30%, 淸송도석 30%, 淸주석회석 10%, 하동카오린 15%, 함평점토 15%의 組成을 갖는 半磁器質素地를 加壓成形한 후 900°C로 加熱하여 얻어진 素地表面에 Table 2와 같은 組成을 갖는 釉藥에 顔料 7~8%를 添加하였다. 한편 重量比로 Frit 85%, 長石 10%, 카오린 3%, ZrSiO₄ 2%와 wall tile 釉에 顔料 3~5%를 添加하여 濕式混合하여 施釉하고 乾燥한後 Table 2의 釉藥은 最高溫度 1300°C, wall tile 釉는 最高溫度 1150°C에서 1時間 維持하고 冷却한다음 試片面에 대한 色의 變化를 檢討하였다.

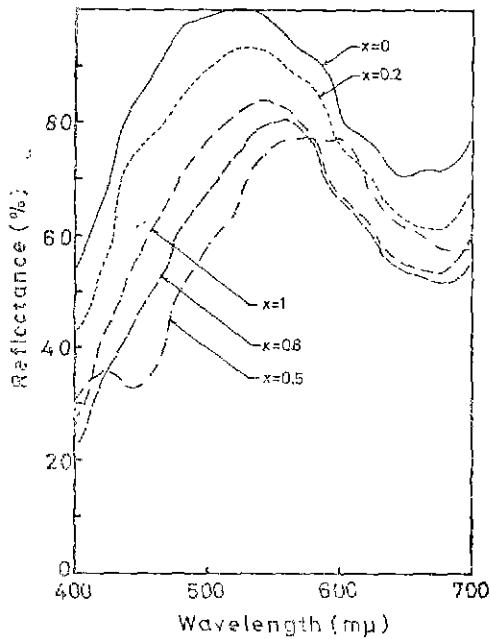


Fig. 4 Reflectance spectra of 0.5NiO·1.5MgO·(1-x)SnO₂·xTiO₂

Table 2 Composition of glazes.

G-1	0.30 KNaO	}	0.40 Al ₂ O ₃	3.0 SiO ₂
	0.30 CaO			
	0.40 ZnO			
G-2	0.30 KNaO	}	0.40 Al ₂ O ₃	3.0 SiO ₂
	0.60 CaO			
	0.10 BaO			

Table 3의 色相試驗의 結果와 같이 石灰-亞鉛釉(G-1)에서는 NiO-MgO-SnO₂系의 NiO가 增加置換하여 들어갈수록 白色에서 graish brown을 거쳐 짙은 brown 내지 graish brown을 나타냄을 알수 있다. 또 石灰釉(G-2)에서는 極한 白色에서 graish brown을 거쳐 極한 brown色이 될을 알수 있다.

그리고 wall tile 釉에서는 白色에서 밝은 yellowish beige나 beige를 거쳐 極한 beige化 됨을 알수 있다.

더욱이 SnO₂→TiO₂에로의 增加置換은 全體적으로 거의 色의 變化를 갖어오지 않았다.

Table 3 Results of the colored glaze test.

No.	Composition	G - 1	G - 2	wall tile
1	2MgO·SnO ₂	white	dull white	white
2	2MgO·0.8SnO ₂ ·0.2TiO ₂	white	dull white	white
3	2MgO·0.5SnO ₂ ·0.5TiO ₂	light gray	light gray	white
4	2MgO·0.2SnO ₂ ·0.8TiO ₂	light gray	light gray	white
5	2MgO·TiO ₂	light gray	light gray	white
6	0.5NiO·1.5MgO·SnO ₂	graisish brown	graisish brown	light yellowish beige
7	0.5NiO·1.5MgO·0.8SnO ₂ ·0.2TiO ₂	graisish brown	graisish brown	light yellowish beige
8	0.5NiO·1.5MgO·0.5SnO ₂ ·0.5TiO ₂	graisish brown	light dull brown	light yellowish beige
9	0.5NiO·1.5MgO·0.2SnO ₂ ·0.8TiO ₂	graisish brown	light dull brown	light yellowish beige
10	0.5NiO·1.5MgO·TiO ₂	light brown	light dull brown	light yellowish beige
11	NiO·MgO·SnO ₂	dull brown	light green	beige
12	NiO·MgO·0.8SnO ₂ ·0.2TiO ₂	dull brown	light brown	beige
13	NiO·MgO·0.5SnO ₂ ·0.5TiO ₂	dull brown	light brown	beige
14	NiO·MgO·0.2SnO ₂ ·0.8TiO ₂	dull brown	light brown	beige
15	NiO·MgO·TiO ₂	dull brown	light brown	beige
16	1.5NiO·0.5MgO·SnO ₂	dull deep green	graisish brown	light dull beige
17	1.5NiO·0.5MgO·0.8SnO ₂ ·0.2TiO ₂	deep brown	light graish brown	light dull beige
18	1.5NiO·0.5MgO·0.5SnO ₂ ·0.5TiO ₂	deep brown	light graish brown	light dull beige
19	1.5NiO·0.5MgO·0.2SnO ₂ ·0.8TiO ₂	deep brown	light graish brown	light dull beige
20	1.5NiO·0.5MgO·TiO ₂	deep brown	light graish brown	light dull beige
21	2NiO·SnO ₂	dull greenish brown	dull brown	dull beige
22	2NiO·0.8SnO ₂ ·0.2TiO ₂	dull greenish brown	dull brown	dull beige
23	2NiO·0.5SnO ₂ ·0.5TiO ₂	deep greenish brown	dull brown	dull beige
24	2NiO·0.2SnO ₂ ·0.8TiO ₂	deep greenish brown	light dull brown	dull beige
25	2NiO·TiO ₂	deep greenish brown	light dull brown	dull beige

5. 結 論

NiO-MgO-SnO₂-TiO₂의 多成分系에서 Mg²⁺→Ni²⁺, Sn⁴⁺→Ti⁴⁺로 계속 置換한 spinel의 生成과 色論의 變化를 觀察한 實驗結果를 要約하면 다음과 같다.

1) $x\text{NiO} \cdot (2-x)\text{MgO} \cdot \text{SnO}_2$ 의 組成에서 x 즉 Ni²⁺를 增加하면 spinel은 急激히 生成하기 어렵다. $x=1$ 의 NiO·MgO·SnO₂에서는 混合 spinel을 이루나 $x>1.5$ 에서는 全혀 spinel을 形成하지 않았다. 또한 밝은 bluish green으로 커다란 색깔의 變化를 나타내지 않았다.

2) Sn⁴⁺→Ti⁴⁺에로의 增加置換으로

NiO-MgO-SnO₂系보다 NiO-MgO-TiO₂系가 더 spinel을 형성하지 않음은 Ti⁴⁺도 강한 6配位性을 가짐을 알 수 있다.

색깔은 多少 yellow化하는 경향을 나타낸다. 또 混合 spinel이거나 spinel가 아닌 組成에서는 Ti⁴⁺가

Sn⁴⁺에 대해 많이 置換해 들어갈수록 일메나이트형의 亞티탄酸鹽이 쉽게 형성된다.

3) 色釉試驗의 결과 石灰亞鉛釉나 石灰釉에서 NiO-MgO-SnO₂系의 NiO가 MgO代身 增加置換하여 들어갈수록 대체적으로 白色에서 graish brown을 거쳐 brown色이 됨을 알 수 있다. 그리고 타일釉에서는 白色에서 밝은 yellowish beige를 거쳐 탁한 beige化됨을 알 수 있다.

NiO-MgO-SnO₂-TiO₂系에서 TiO₂가 SnO₂에로의 增加置換은 全體的으로 色의 變化가 없었다.

References

- 1) 李應相, 朴哲元, 黃聖淵, "Spinel Pigment의 生成反應에 관한 研究", 窯業會誌, 12, (1), 25-32 (1975).
- 2) F. C. Romeijn, Physical and Crystallographical Properties of Some Spinel. Philips Resch Repts.

8. 304-20 (1953).
- 3) S. Greenwall, S.J. Pickart, F.F. Grannis. "Cation Distribution and g Factors of Certain Spinels contg. Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} and Fe^{3+} ." *J. Chem. Phys.*, **22**, 1597-1600 (1954)
- 4) H. Schmalzried, "Radiographic Investigation of the Cation Distribution in Spinel Phases." *Z. physik. chem. (Frankfurt)*, **28**, 203-19 (1961)
- 5) W. Holser. "Proposed Structure of Certain Spinels at High Temperature." *J. Chem. Phys.*, **23**, 764 (1955).
- 6) J.B. Goodenough and A.L. Loeb. "Theory of Ionic Ordering, Crystal Distortion, and Magnetic Exchange due to Covalent Forces in Spinels," *Phys. Rev.*, **98**, 391-408 (1955).
- 7) J. D. Dunitz and L. E. Orgel, "Electronic Properties of Transition Metal Oxides-I." *J. Phys. Chem. Solids*, **3**, 20-29 (1957).
- 8) O. S. Du Mont, K. Brokopf and K. Burkhardt. "Color and Constitution of Inorganic Solids. I. Light Absorption of Bivalent Cobalt in Oxide Coordination Lattices, *Z. anorg. u. allgem. chem.*, **295**, 7-25 (1958).
- 9) D. Reinen and O. Schmutz-Du Mont, "Light Absorption as a Tool for the Detection of Structural Details of Crystal Lattices", *Z. anorg. allg. chem.*, **312**, 121-34 (1961).
- 10) A. C Hardy, "HANDBOOK OF COLORIMETRY", The Technology Press, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts, U. S. A (1936).
- 11) Arthur Miller, "Distribution of Cations in Spinels," *J. Appl. Phys.*, **30**(4) 24s-25s (1959).
- 12) 黒谷壽雄, "構造化学的にみわたる金属錯化合物", *化学と工業*, **15** (10), 68-77 (1962).
- 13) L. W. Coughanour, R. S. Reih and S. Marzullo. "Solid-State Reactions and Dielectric Properties in the System Magnesia-Lime-Tin Oxide-Titania". *Jour. Res. Natl. Bur. Stand.*, **54** (3) 149-162 (1955).
- 14) 大塚 淳, "鉛スピネルの生成と発色とにおよぼす陽イオンの配位選別性の影響", *日窯協誌*, **73**(9), 84-94 (1965).
- 15) 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発色", *日窯協誌*, **73** (8), 92-102 (1965).
- 16) G Yamaguchi. "Crystal Structure of R₃O₅-type Oxide and Classification of Sixfold Coordinated Oxide Crystal", *Bull. Chem. Soc. Japan*, **26**(4) 204-6 (1953).