

## ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 Spinel 안료에 대한 연구

이진성 · 이응삼

한양대학교 공과대학 무기재료공학과

(1989년 3월 16일 접수)

---

### Synthesis of Spinel Pigment on ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System

Jin-Sung Lee and Eung-Sang Lee

Dept. of Inorganic Materials Eng. Han Yang University

(Received March 16, 1989)

#### 요 약

본 연구는 고온에서 안정된 자기용 spinel 안료의 합성조건을 구명한 것이다. ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 계를 기본 Spinel 조성으로 하여 MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 계 및 MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 계를 mole 비로 치환 조합하였으며, 1000°C, 1100°C, 1200°C, 1250°C에서 90분간 유지시켜 합성하였다.

합성시료를 X-선 회절분석과 분광반사율측정으로 고찰한 결과는 다음과 같다.

1. 합성된 시료는 모두 spinel 구조를 형성하였으며, 1200°C ~ 1250°C에서 spinel peak가 가장 강하게 나타났다. 또한 발색은 황적색이었다.
2. 합성시료 ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 계에는 Franklinite 광물이, MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 계에는 Magnesioferite 광물이 존재하였으며, MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 계에는 spinel peak가 선명하게 존재하였다.
3. 유약 적응시험은 석회유, 바리움유, 활석유, 아연유, 연유로 하였으며 합성안료를 각 유약에 3% 혼합하여 1280°C에서 소성한 결과 석회유와 바리움유에서 가장 안정된 발색을 보였다.

#### ABSTRACT

Synthesis of spinel pigment on ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system. The object of this research is the synthesis of new spinel pigments on the basis of ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system which was substituted by MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

This research was progressed by measuring the X-ray diffraction and the reflectances of the substituted ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> group. Which was obtained by sintering at the temperature of 1,000°C, 1,100°C, 1,200°C and 1,250°C and them by regrinding.

In order to coloring test, here basic compositions of Barium glaze, Zinc glaze, Lime glaze, Lead glaze and Talc glaze used in this experiment are obtained from the ceramic work. Adding synthetic stains in these basic glazes with 3%, mixing and glazing on the specimen. The specimens was fired at 1,280°C in reducing and oxidizing atmosphere in the gas kiln.

The results of the research as follow.

1. Many kinds of spinel pigment was produced on ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system that is to say, not always only spinel.
2. Spinel peak was observed strongly on the ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system with substituting by MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> group(the ratio of MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> being increased, observed more strongly).
3. The most effective temperature ranges was 1,200°C ~1,250°C.
4. The color of spinel pigments on this system was observed by "stable YR".
5. It was yellow red in oxidizing and green in reducing atmosphere on the coloring test.

1. 서 론

산화아연(ZnO)은 무기안료 분야의 중요한 화합물로 사용되어 왔으며, 이미 청색안료로 (Co, Zn)O, (Co, Ni, Zn)O가 있고 녹색안료로 2(Co, Ni, Zn)O·TiO<sub>2</sub>의 Spinel형 안료가 있다.<sup>1)</sup>

산화철(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)은 천연산 광물에 널리 분포되어 있는 흔한 산화물로서 발색도가 매우 높은 발색원소이다. 따라서 도자기용 유약 착색원료로 중요한 역할을 하고 있다.<sup>2)</sup> 일반적인 산화철의 색은 황색 내지 적갈색으로 알려져 있지만 발색이 대단히 다양하다.

본 연구는 고온에서 안정된 자기용 Spinel 안료 합성조건을 구명된 것이다. ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계를 기본 Spinel 조성으로 하여 MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 및 MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계를 치환시켰으며, 시료는 mole 비로 조합하여 1,000°C, 1,100°C, 1,200°C, 1,250°C로 소성하였다. 합성시료를 X-선 회절분석과 분광반사율 측정등으로 고찰한 결과 합성된 시료는 모두 Spinel 구조를 형성하였으며 안정된 발색효과를 얻을 수 있었다.

유약적응시험은 석회유, 바리움유, 활석유, 아연유, 연

유등에 첨가하여 산화와 환원분위기에서 소성하였다. 산화분위기에서는 대부분 황색계로, 환원분위기에서는 녹색계로 발색되었으며 석회유와 바리움유가 가장 안정되었다.

2. 실험 방법

2-1. 시료 조제

ZnO, MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>등 사용시약은 모두 일급시약이고 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 Al(OH)<sub>3</sub>로 사용하였다.

Fig.1 과 Table 1에 표시된 각 시료는 mole 비로 조합하였으며, 에탄올을 사용 갈발에서 습식으로 혼합한 후 건

Table 1. Composition of ZnO·MgO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System

| Sample No. | Oxide | ZnO  | MgO  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|------------|-------|------|------|--------------------------------|--------------------------------|
|            |       | mole | mole | mole                           | mole                           |
| 1          |       | 1    |      | 1                              |                                |
| 2          |       | 0.77 | 0.23 | 1                              |                                |
| 3          |       | 0.7  | 0.3  | 0.7                            | 0.3                            |
| 4          |       | 0.55 | 0.45 | 1                              |                                |
| 5          |       | 0.5  | 0.5  | 0.7                            | 0.3                            |
| 6          |       | 0.47 | 0.53 | 0.47                           | 0.53                           |
| 7          |       | 0.36 | 0.64 | 1                              |                                |
| 8          |       | 0.33 | 0.67 | 0.72                           | 0.28                           |
| 9          |       | 0.3  | 0.7  | 0.49                           | 0.51                           |
| 10         |       | 0.28 | 0.72 | 0.28                           | 0.72                           |
| 11         |       | 0.17 | 0.83 | 1                              |                                |
| 12         |       | 0.16 | 0.84 | 0.73                           | 0.27                           |
| 13         |       | 0.15 | 0.85 | 0.5                            | 0.5                            |
| 14         |       | 0.14 | 0.86 | 0.3                            | 0.7                            |
| 15         |       | 0.13 | 0.87 | 0.13                           | 0.87                           |
| 16         |       |      | 1    | 1                              |                                |
| 17         |       |      |      | 0.74                           | 0.26                           |
| 18         |       |      |      | 0.52                           | 0.48                           |
| 19         |       |      |      | 0.32                           | 0.68                           |
| 20         |       |      |      | 0.15                           | 0.85                           |
| 21         |       |      | 1    |                                | 1                              |

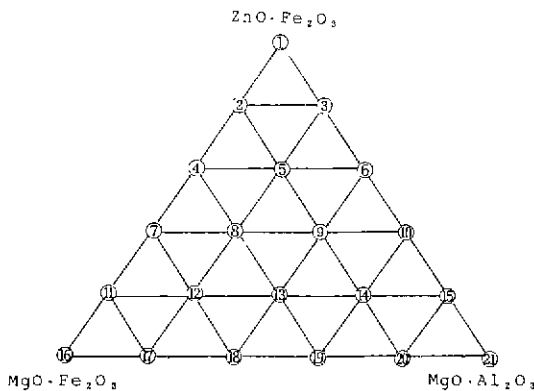


Fig.1. Diagram of ZnO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system.

조하여 시료로 사용하였다.

2-2. X-선 회절분석

합성한 안료의 Spinel peak 를 확인하기 위하여 X-선 회절분석기를 이용하여 다음 조건으로 측정하였다.

측정범위, 2θ 값 30°~60°

가속전압: 30 kv(15 mA)

타 게 트; Cu

필 터; Ni

슬 리 트; 0.15 mm

2-3. 안료의 합성

반응효과를 높이기 위하여 건조된 각 시료를 크기가 25.4×3 mm 인 Disk 형으로 가압성형(압력 700 kg/cm<sup>2</sup>) 하였다. 소성조건은 전기로에서 spinel 형성 가능한도인 1,000°C, 1,100°C, 1,200°C, 1,250°C으로 하고 각 온도에서 90 분간 유지시켰다.

2-4. 분광반사율 측정

각 시편의 측정 결과는 KSA 0061~0072<sup>3)</sup> 및 CIE 방식에 의한 색표시 방법에 따라 자기식 분광광도계(colorimeter)를 이용하여 가시광선 파장 부분인 380~780mμ 측정범위내에서 자극치 x, y, z 및 분광반사율곡선을 얻었으며, x, y, z로부터 A.C.Hardy의 "Hand Book of Colorimetry"<sup>4)</sup>의 색도좌표에 의하여 주파장(λ<sub>d</sub>), 채도(Pe), 명도(Y)를 구하였으며 분광반사율 곡선으로는 증색의 효과를 검토하였다.

2-5. 유약 적응시험

① 유약 및 시편제작

합성한 안료와 유약과의 적응시험을 하기위하여 석회유, 바리움유, 활석유, 아연유, 연유를 택하였으며 그 조성은 Table 2 와 같다.

시편용 소지는 백자소지로서 예비실험으로 검토하였으며, 원료조합비는 Table 3 과 같고 시편의 크기는 45×45×10 mm 되게 성형하여 건조후 850°C로 1 차 소성한 후

Table 3. Batch of Specimen.

| Raw materials   | Wt(%) |
|-----------------|-------|
| China Clay      | 30    |
| Hadong Kaolin   | 30    |
| Gyebuk Feldspar | 23    |
| Kimchun Quartz  | 17    |

사용하였다.

② 발색시험

합성에서 얻어진 안료중에서 Sample No.①, ②, ③, ⑤, ⑩, ⑬, ⑭, ⑮, ⑯, ⑰, ⑳을 각 유약 10 gr 당 3%로 혼합하여 1,280°C에서 소성하였다. 소성은 산화분위기와 환원분위기로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. X-선 회절분석

Fig.1에 따라 조함된 각 시료를 1,000°C, 1,100°C, 1,200°C, 1,250°C로 소성하여 X-선 회절분석을 한 결과 1,000°C~1,100°C에서 미반응 물질(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)이 나타나고 있으며, 1,200°C~1,250°C에서는 Spinel peak 가 강하게 나타나고 있다. 또한 ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 반응물질 Franklinite 광물, ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 반응물질 Gahnite 광물, MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 반응물질 Magnesiofferite 광물의 peak 가 선명하게 나타나고 있음을 Fig.2, 3, 4, 5에서 볼 수 있다.

① ZnO-MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계

Fig.2에서 보는 바와 같이 Franklinite광물, Magnesiofferite 광물이 나타나고 있으며, MgO의 혼합비가 0.45 mole 까지는 Franklinite 광물이 나타나고 있으나 MgO의 증가에 따라 Magnesiofferite 광물 peak로 변하고 있다. 그리고 mole 비가 같을때도 Magnesiofferite peak가 현저하게 나타나고 있다.

Table 2. Glaze Composition in Equivalents.

| Base glaze \ Oxide | (mole ratio)      |      |      |      |      |      |                                |                  |
|--------------------|-------------------|------|------|------|------|------|--------------------------------|------------------|
|                    | Na <sub>2</sub> O | CaO  | MgO  | PbO  | BaO  | ZnO  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> |
| Barium Glaze       | 0.4               | 0.16 |      |      | 0.44 |      | 0.8                            | 5.1              |
| Talc Glaze         | 0.22              | 0.2  | 0.57 |      |      |      | 0.58                           | 3.61             |
| Lead Glaze         | 0.23              | 0.63 |      | 0.14 |      |      | 0.71                           | 3.93             |
| Zinc Glaze         | 0.16              | 0.18 |      |      |      | 0.67 | 0.28                           | 2.89             |
| Lime Glaze         | 0.27              | 0.73 |      |      |      |      | 0.58                           | 4.96             |

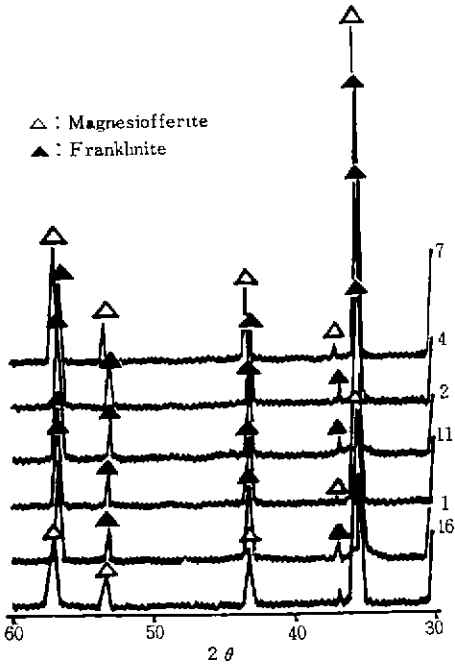


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of ZnO-MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system.

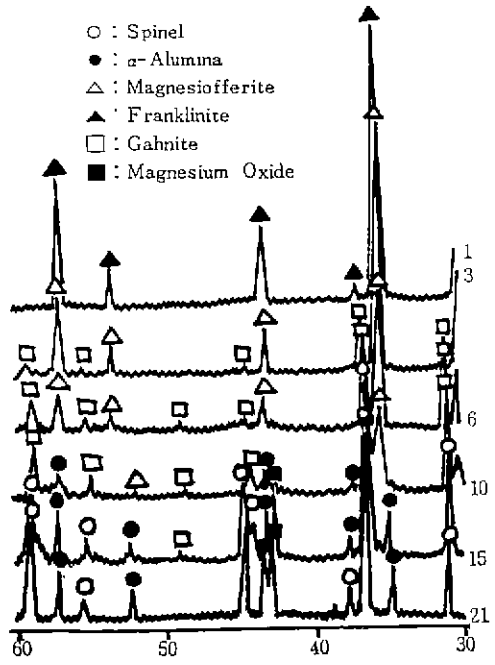


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of ZnO-MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system.

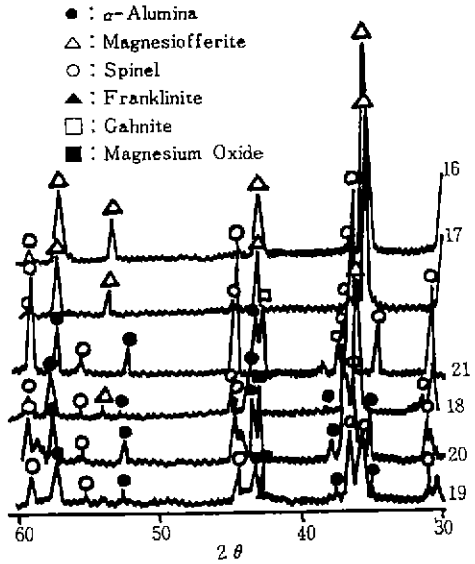


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system

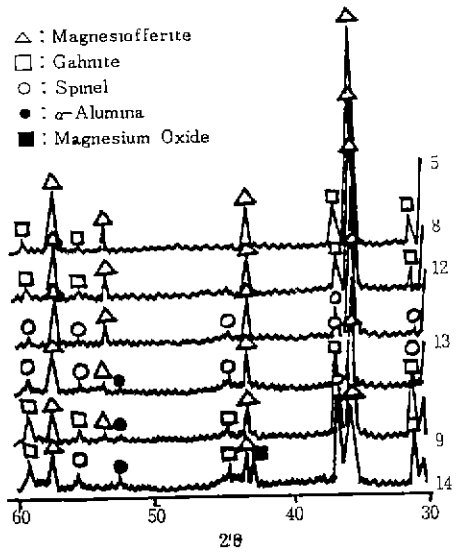


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of ZnO-MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system.

② MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계  
1,000°C에서 미반응 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 나타나며 1,200°C~1,

250°C에서 α-Alumina의 단일 peak가 나타나고 또한 Spinel peak도 강하게 나타나고 있다. Fig 3에서 볼 수

있듯이 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 치환되면서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 증가에 따라 Magnesioferite peak 는 감소되며 Spinel peak 가 강하게 나타나고 있는데 이것은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>보다 이온반경이 적으므로 반응성이 빠른 것으로 해석된다.

③ ZnO-MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계

Fig. 4, Fig. 5에 표시된 바와 같이 4성분의 반응으로 생성된 Magnesioferite 광물, Gahnite 광물, Spinel peak 등이 나타나고 있으며 고온에서는 α-Alumina 단일 peak 가, 저온에서는 MgO 주 peak 가 나타나고 있다. 각 성분의 첨가량이 증가함에 따라 반응물질의 peak 가 높게 나타나 있으나 MgO는 ZnO보다 반응성이 높고 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>보다 훨씬 높은 반응성을 보이고 있다. 따라서 ZnO

나 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 적어질수록 Spinel peak 는 강하게 표시되며, MgO와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 첨가량이 적어지면 모든 반응 물질의 peak 는 낮아진다. 특히 Spinel peak 의 감소는 현저하게 나타나고 있다.

3-2. 분광반사율 측정

시료의 조성과 변화를 CIE 표시법에 의하여 분광반사 분석곡선으로부터 구한 주파장(λ<sub>c</sub>), 순도(Pe), 명도(Y)의 값을 Table 4, 5, 6, 7과 Fig. 6, 7, 8, 9에 표시하였다.

① ZnO-MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계

ZnO-MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계의 분광반사율을 Table 4와 Fig. 6에 표시하였다. Fig. 6의 반사율 곡선에서 보여주듯

Table 4. Colors of ZnO-MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System.

| Sample No. | Composition  | x      | y      | z      | Y (%) | Pe (%) | λ <sub>d</sub> (mμ) | Colors |
|------------|--|--------|--------|--------|-------|--------|---------------------|--------|
| ①          | ZnO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                 | 0.3751 | 0.344  | 0.2809 | 8.82  | 24.40  | 589.8               | 5.0 YR |
| ②          | 0.77 ZnO · 0.23 MgO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.3913 | 0.3454 | 0.2633 | 9.99  | 30.38  | 593                 | 2.5 YR |
| ④          | 0.55 ZnO · 0.45 MgO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.4089 | 0.3423 | 0.2488 | 8.09  | 32.91  | 596                 | 2.5 YR |
| ⑦          | 0.36 ZnO · 0.64 MgO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.4165 | 0.3448 | 0.2387 | 8.76  | 35.73  | 595                 | 2.5 YR |
| ⑩          | 0.17 ZnO · 0.83 MgO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.4377 | 0.3533 | 0.209  | 11.69 | 43.57  | 594.5               | 2.5 YR |
| ⑬          | MgO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                 | 0.4462 | 0.3574 | 0.1964 | 12.01 | 47.13  | 593.7               | 2.5 YR |

Table 5. Colors of MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System.

| Sample No. | Composition   | x      | y      | z      | Y (%) | Pe (%) | λ <sub>d</sub> (mμ) | Colors |
|------------|---|--------|--------|--------|-------|--------|---------------------|--------|
| ⑬          | MgO · Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0.4462 | 0.3574 | 0.1964 | 12.01 | 47.13  | 593.7               | 2.5 YR |
| ⑰          | MgO-0.74 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 0.26 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.4374 | 0.3703 | 0.1923 | 18.8  | 48.79  | 589.4               | 5.0 YR |
| ⑱          | MgO-0.52 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 0.48 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.412  | 0.3802 | 0.2078 | 33.83 | 44.44  | 584.2               | 7.5 YR |
| ⑲          | MgO-0.32 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 0.68 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.4049 | 0.3793 | 0.2158 | 36.42 | 42.63  | 583.2               | 7.5 YR |
| ⑳          | MgO-0.15 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 0.85 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.3726 | 0.366  | 0.2614 | 50.8  | 30.09  | 580.9               | 10 YR  |
| ㉑          | MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0.3133 | 0.3204 | 0.3663 | 92.18 | 1.62   | 572.2               | White  |

Table 6. Colors of ZnO-MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System

| Sample No. | Composition   | x      | y      | z      | Y (%) | Pe (%) | λ <sub>d</sub> (mμ) | Colors |
|------------|---|--------|--------|--------|-------|--------|---------------------|--------|
| ①          | ZnO-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0.3751 | 0.344  | 0.2809 | 8.82  | 24.40  | 589.8               | 5.0 YR |
| ③          | 0.7 ZnO · 0.3 MgO-<br>0.7 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 0.3 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     | 0.4199 | 0.3609 | 0.2192 | 15.61 | 40.60  | 590.6               | 5.0 YR |
| ⑥          | 0.47 ZnO · 0.53 MgO-<br>0.47 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 0.53 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.4343 | 0.3782 | 0.1875 | 22.68 | 50     | 587.2               | 5.0 YR |
| ⑩          | 0.28 ZnO · 0.72 MgO-<br>0.28 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 0.72 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.4044 | 0.3751 | 0.2199 | 31.96 | 41.05  | 583.8               | 7.5 YR |
| ⑬          | 0.13 ZnO · 0.87 MgO-<br>0.13 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 0.87 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.3728 | 0.3681 | 0.2591 | 53.24 | 30.19  | 580.4               | 10 YR  |
| ㉑          | MgO · Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0.3133 | 0.3204 | 0.3663 | 92.18 | 1.61   | 572.2               | White  |

Table 7. Colors of ZnO-MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System.

| Sample No | Composition  | x      | y      | z      | Y (%) | Pe (%) | λ <sub>s</sub> (mμ) | Colors |
|-----------|--|--------|--------|--------|-------|--------|---------------------|--------|
| ⑤         | 0.5 ZnO · 0.5 MgO -<br>0.7 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 0.3 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>     | 0.443  | 0.3692 | 0.1878 | 16.39 | 49.55  | 590.6               | 5.0 YR |
| ⑧         | 0.33 ZnO · 0.67 MgO -<br>0.72 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 0.28 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.4387 | 0.3701 | 0.1912 | 17.04 | 48.49  | 590                 | 5.0 YR |
| ⑨         | 0.3 ZnO · 0.7 MgO -<br>0.49 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 0.51 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 0.4218 | 0.3759 | 0.2033 | 25.01 | 45.93  | 586.2               | 5.0 YR |
| ⑫         | 0.16 ZnO · 0.84 MgO -<br>0.73 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 0.27 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.4401 | 0.3707 | 0.1892 | 18.51 | 49.55  | 589.6               | 5.0 YR |
| ⑬         | 0.15 ZnO · 0.85 MgO -<br>0.5 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 0.5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 0.4349 | 0.3843 | 0.1808 | 25.68 | 51.72  | 585.8               | 7.5 YR |
| ⑭         | 0.14 ZnO · 0.86 MgO -<br>0.3 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 0.7 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 0.4321 | 0.383  | 0.1849 | 26.49 | 50     | 586.4               | 7.5 YR |

이 300 mμ~550 mμ 에서는 전연 반사가 없으며 550 mμ 에서부터 반사곡선이 시작되어 750 mμ 까지 각 조성에 따라 뚜렷한 반사율이 나타나고 있다. 이것은 ZnO를 MgO로 치환해 가면서 MgO 양의 증가순위로 반사율이 높게 표시되고 있는데 ZnO와 MgO의 배위관계에서 나타나는 현상으로 본다. 즉 MgO가 ZnO보다 이동성(mobility)이 양호하므로 4 배위성이 높은 것으로 생각된다. 반사율은 15~60%로 범위가 넓으며 MgO 양이 증가하면 2.5 YR로, 감소하면 5.0 YR로 발색되었다.

② MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계

반사율을 Table 5와 Fig.7에 표시하였다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 치환되면서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 증가에 따라 반사율이 높게 나타나고 있다. 또한 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 완전히 치환한 ⑫번의 경우는 300 mμ~750 mμ 에서 반사가 나타나고 있

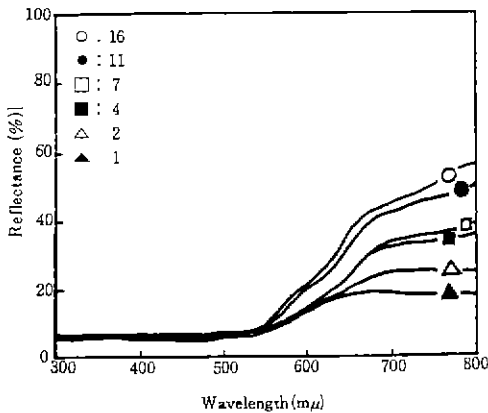


Fig.6. Reflectance Spectra of ZnO-MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system.

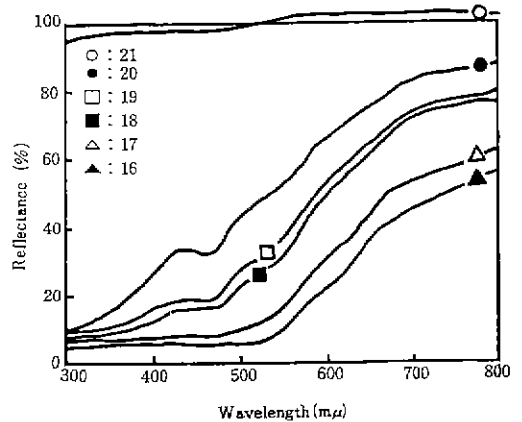


Fig.7. Reflectance spectra of MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system.

다. 특히 ⑫번은 ⑪번에 비하여 적은 양의 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가됨에 따라 반사곡선이 크게 변하고 있으며 주파장 700 mμ~800 mμ 범위에서의 반사율은 큰 차이를 보이고 있지 않다. 이것은 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 반사율을 저하시키고 있음을 알 수 있다.

③ ZnO-MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계

Fig.8, Fig.9와 Table 6, Table 7에 분광반사율을 표시하였으며, Fig.8(Tbale 6)에 표시된 각 조성의 반사율은 15~100%범위로 다양하게 나타나고 있다. MgO와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 증가에 따라 반사율이 높아지며, ZnO와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 증가에는 반사율이 낮아지고 있는 것은 ZnO와 MgO와의 치환관계와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와의 치환관계에서 X-선 회절분석에서 나타난 것과 같다. ⑬번의 반사율 곡선의 특성은 주파장 430 mμ 부근에서 반사율이 높다가 460 mμ 부근에서는 흡수곡선이 나타나는 점이다. 그것은 MgO와

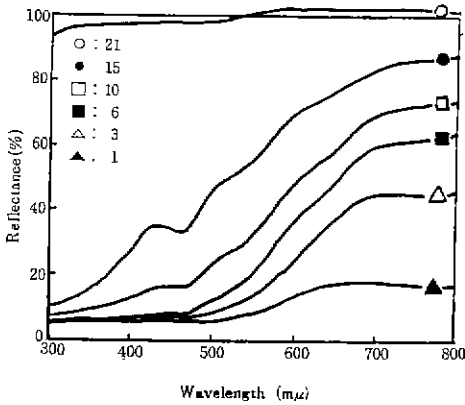


Fig 8. Reflectance spectra of ZnO-MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system.

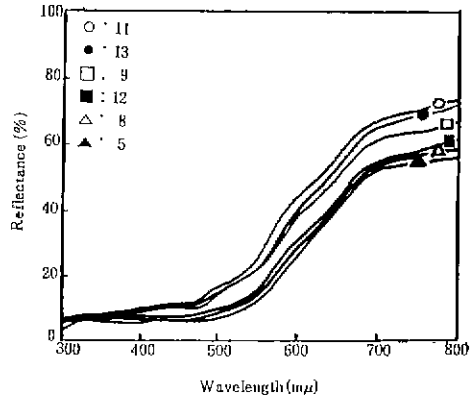


Fig. 9. Reflectance spectra of ZnO-MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 치환량의 증가에 의한 것으로 생각된다. Fig.9(Table 7)에 표시된 여러 조성은 거의 같은 곡선으로 나타나고 있으며 반사율도 50~70% 범위내로서 지금까지 나타난 다른 반사곡선과 비교하여 집중되고 있는 느낌이다. 따라서 발색도 7.5 YR~5.0 YR 로 범위가 좁다.

### 3-3. 유약 적용시험

#### ① 산화소성시의 발색

##### a. 석회유

비교적 안정된 황색계로 발색되고 있으며 ZnO를 MgO로 치환해 주는 양이 증가할수록 짙은 황색으로 발색되었다. 또 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 치환할 때 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>양이 증가함에 따라 황색이 현저하게 약해지고 있다.

##### b. 바리움유

석회유와 거의 같은 황색계로 발색되었고 ZnO와 MgO, 또는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 치환에 따른 변화도 같다. 발색에 더욱 안정감이 있다.

##### c. 활석유

활석유는 좀더 짙은 황색으로 나타나고 있으며, 치환에 따른 발색 변화는 석회유나 바리움유와 같다. 활석(3 MgO · 4 SiO<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O)을 주체로 한 활석유에서 황색이 짙게 발색된 것을 합성안료(MgO-ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계) 자체에 존재된 MgO와의 반응에 의한 것으로 추측된다.

##### d. 아연유

아연유 역시 황색계로 발색되고 있으나 안료자체에 존재된 ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계와 아연유의 반응으로 오히려 황색이 약화된 것으로 보여진다. 특히 MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계로 내려오면서 거의 백색에 가까워지고 있다.

#### e 연유

연유는 활석유와 거의 같은 흰상으로 나타나고 있으며 역시 MgO 양의 증가에 따라 황색이 짙어지고 있다. 산화소성시의 전반적인 유색은 황색계로 발색되고 있으며 바리움유와 석회유가 가장 안정되었다. 연유와 활석유에서 짙은 황색이 나타나고 아연유에서의 흰색이 가장 불안정하였다.

#### ② 환원소성시의 발색

##### a. 석회유

녹색계로 발색되고 있으며, 산화소성시에서의와 같이 ZnO를 MgO로 치환해 가는 양의 증가에 따라 녹색의 채도가 높아졌다. 또 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 치환하면서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 양의 증가와 함께 녹색의 채도는 낮게 나타나고 있다. 이것은 안료합성에서의와 같이 MgO가 4 배위성이 크므로 결합이 용이하여 발색효과를 높여주고 있는 것으로 생각된다.

##### b. 바리움유

바리움유의 모든 경향은 석회유와 거의 같으며 발색이 더욱 안정되었다.

##### c. 활석유

활석유는 산화소성에서는 다른 기초유와 비교하여 가장 짙은 황색체도로 나타났었는데 환원소성에서는 녹색계가 아닌 황색체도가 낮게 섞인 녹색으로 발색되고 있다. 이것은 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 덜 환원된 상태로 판단되고 있다.

##### d. 아연유

아연유에서는 산화소성에서 발색된 황색계 보다 더욱 짙은 황색계로 나타나고 있으며, 특히 MgO 양의 증가에 따라 갈색으로 나타나고 있어 다른 기초유와는 전혀 다른

현상을 보이고 있다. 이것은 ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계의 ZnO와 아연유와의 반응이 환원분위기에서 더욱 빠른 것으로 보여지고, 또한 MgO의 증가가 채도를 높여준 것으로 보여진다.

#### e. 연 유

연유는 산화소성에서는 활석유와 거의 유사한 발색을 보였으나 환원소성에서는 활석유에 비하여 환원도가 높고 안정된 녹색계로 나타나고 있다. 특히 MgO 양의 증가에 따라 채도가 높아 녹색이 아름답고, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 양의 증가에서는 채도가 낮아진 청록색계로 발색되었다. 환원소성에서도 석회유와 바리움유가 가장 안정된 녹색계로 발색되었으나, 연유가 활석유나 아연유보다 양호한 효과를 보여주고 있는 것이 특이하다.

### 4. 결 론

본 연구는 고온에서 안정된 자기용 Spinel 안료의 합성 조건을 구명한 것이다. ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계를 기본조성으로 하여 MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 및 MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계를 치환하여 합성한 시료를 X-선 회절분석 및 분광분석을 측정으로 구명된 결과는 다음과 같다.

① ZnO-MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계에서는 Franklinite 광물과 Magnesioferite 광물이 존재하고 있다.

② MgO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계에서는 Magnesioferite 광물과 단일 Spinel peak가 선명하게 나타나고 있다.

③ ZnO에 MgO를 치환할 때 MgO의 4배위 선택성이 강하다.

④ 재료의 합성온도는 1200°C~1250°C가 적당하였다.

⑤ 증색은 산화소성에서 황색계로, 환원소성에서 녹색계로 발색되었으며, 바리움유와 석회유에서 가장 안정된 발색현상을 보였다.

### REFERENCE

1. 大塚淳, "ZnO를 주요 성분とする無機顔料", *セラミックス* 18, No.11, 958~964, (1983).
2. 李鍾根, "酸化鐵과 窯業", *梨花女子大學校陶藝研究誌*, 7, 4~12, (1985).
3. 韓國工業規格, 色の三屬에 의한表示方法, (1980).
4. A.C.Hardy, "Hand-Book of Colorimetry", The Technology Press, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts, USA, (1931).
5. 朴容洙, "Spinel 顔料에 관한 研究", *國立工業研究所報告*, 第19輯, 193~198, (1969).
6. 李應相·朴哲元·黃聖淵, "Spinel pigment에 관한 研究", *窯業會誌* 12 (1), 29~36, (1975).
7. 李溶, "色과 彩色料", *窯業會誌*, 4(1), 154~160, (1967).
8. 都基百, "窯業彩色料의 發色反應", *慶南大學産業專工窯業科*.
9. 李鍾根·申在秀, "유리용白色彩色料에 관한 研究", *窯業會誌* 9(1), 178~191, (1972).
10. 李承浩, "鐵釉에 對한 小考", *窯業會報* 11(3), 15~23, (1986).
11. 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).
12. 李鍾根·金喆泳, "CdS-Se系彩色料의 呈色料에 관한 研究", *窯業會誌* 9(1), 68~72, (1972).
13. Arthur Miller, "Distribution of Cations in Spinel", *J. Appl.*, 30(4), 24 S~25 S, (1959).
14. 李鍾根·李溶, "彩料에 관한 研究", *窯業會誌* 4(1), 154~160, (1967).
15. 大塚淳, "CO<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>を含むマグネシウム-亞鉛系チタンスピネルの生成と發色", *日窯協誌*, 73 (8), 92~102, (1965).
16. 大塚淳, "陶磁器用 顔料", *セラミックス* 18, No.5, 378~384, (1983).
17. 大塚淳, "CoO-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系におけるスピネル固溶體의 生成とその色", *日窯協誌*, 81 (2), 49~63, (1973).
18. 加藤悦三, "陶磁器 顔料", *日窯協誌*, (1968).
19. 素木洋一, "釉藥とその顔料", 98~101, (1980).
20. 李珍性, "Willemite 結晶釉에 관한 研究", *漢陽女子專門大學 論文集* Vol.3, (1982).
21. 李珍性, "發色酸化물이 Willemite Glaze에 미치는 영향", *漢陽女子專門大學論文集* Vol.5, (1983).
22. 李珍性, "ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系 Spinel 顔料에 대한 研究", *漢陽女子專門大學論文集* Vol.8, (1985).
23. 李鍾根, *國立工業研究所報告*, 第12輯, (1962).