

CoO-ZnO-Fe₂O₃-TiO₂-SnO₂계 Spinel 고용체의 생성과 발색에 관한 연구

이응상 · 이진성

한양대학교 공과대학 무기재료공학과

(1991년 8월 7일 접수)

Formation and Color of the Spinel Solid Solution in CoO-ZnO-Fe₂O₃-TiO₂-SnO₂ System

Eung-Sang Lee and Jin-Sung Lee

Dept. of Inorganic Materials Engineering, Hanyang University

(Received August 7, 1991)

요 약

CoO-ZnO-Fe₂O₃-TiO₂-SnO₂계의 spinel 안료를 합성하기 위하여 CoO-ZnO-Fe₂O₃계를 기본조성으로 하였으며, $\chi\text{CoO} \cdot (1-\chi)\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 계, $\chi\text{CoO} \cdot (1-\chi)\text{ZnO} \cdot \text{TiO}_2$ 계, $\chi\text{CoO} \cdot (1-\chi)\text{ZnO} \cdot \text{SnO}_2$ 계에서 $\chi=0, 0.2, 0.5, 0.7, 1.0$ 으로 mole비 치환 조합하였다. 1280°C에서 90분 합성하여 분광반사를 측정과 X-선 회절분석으로 고찰한 결과는 다음과 같다.

1. CoO-ZnO-Fe₂O₃계, CoO-ZnO-TiO₂계, CoO-ZnO-SnO₂계 모두 spinel 구조를 형성하였으며, 안정된 황색과 청색으로 발색되었다.

2. 합성시료 중 CoO와 Fe₂O₃의 첨가량이 증가되면 분광 반사율은 모두 저하되며 황색 및 청색이 회청색과 암청색으로 변하였다.

3. Fe₂O₃ 첨가되지 않은 CoO-ZnO-TiO₂-SnO₂계에서는 Zn²⁺를 Co²⁺로 치환시켜 감에 따라 청색에서 암청색으로 발색되었으며, Sn⁴⁺의 증가는 4배위 Co²⁺가 증가되고 6배위 Co²⁺는 감소되어 황색에서 회록색으로 발색되었다.

4. CoO-ZnO-Fe₂O₃-TiO₂-SnO₂계에서는 Zn²⁺를 Co²⁺로, Fe³⁺를 Ti⁴⁺와 Sn⁴⁺로 치환 고용한 것으로 Zn²⁺의 4배위, Co²⁺, Fe³⁺의 4 및 6배위, Ti⁴⁺, Sn⁴⁺의 6배위 선택성을 갖기 때문에 치환량이나 이온에 관계없이 spinel 생성이 용이하였다.

ABSTRACT

This study was conducted to research the formation and the color development of CoO-ZnO-Fe₂O₃-TiO₂-SnO₂ system for the purpose of synthesizing the spinel pigments which are stable at high temperature. After preparing CoO-ZnO-Fe₂O₃, in which CoO causes the color, as a basic composition, $\chi\text{CoO} \cdot (1-\chi)\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ system, $\chi\text{CoO} \cdot (1-\chi)\text{ZnO} \cdot \text{TiO}_2$ system and $\chi\text{CoO} \cdot (1-\chi)\text{ZnO} \cdot \text{SnO}_2$ system were prepared with $\chi=0, 0.2, 0.5, 0.7, 1.0$ mole ratio respectively. The manufacturing was carried out at 1280°C for 90 minutes. These specimens were analyzed by the reflectance measurement and the X-ray diffraction analysis and the results were summarized as follows:

1. All of the specimens formed the spinel structure and were colored with stable yellow or blue.

2. As the content of CoO and Fe₂O₃ in the specimens being increased, the reflectance of each specimen was measured becoming lower and the colors were changed from yellow to greyish blue and from blue to dark blue.

3. As the substituting amount of Co²⁺ ion for Zn²⁺ ion in CoO-ZnO-TiO₂-SnO₂ system being increased, the colors were changed from blue to greyish blue. The colors were changed from yellow to grayish green owing to the tetrahedral Co²⁺ ions being increased, the octahedral Co²⁺ ions being decreased with increasing the amount of Sn⁴⁺ ions.

4. CoO-ZnO-Fe₂O₃-TiO₂-SnO₂ system, in which Zn²⁺ was substituted with Co²⁺ and Fe³⁺ was substituted with Ti⁴⁺ and Sn⁴⁺, easily formed the spinel structure without regard to the amount of substitution or the ion owing to the selectivity of the coordination number: 4 of Zn²⁺, 4 of Co²⁺, 6 of Fe³⁺ or 6 of Ti⁴⁺ and Sn⁴⁺.

1. 서 론

Ohtsuka는 CoO-NiO-MgO-SnO₂ 및 CoO-NiO-ZnO-SnO₂계 spinel 생성과 발색에 대하여 실험한 결과 청록색의 spinel 안료를 개발한 바 있으며¹⁾, CoO-ZnO-Al₂O₃-Cr₂O₃-Fe₂O₃계 spinel 생성과 발색을 연구하여 역시 청색, 녹색의 아름다운 spinel 안료를 개발한 바 있다²⁾. 이응상 등은 기본조성 MgO-Cr₂O₃계에 발색산화물 CoO, NiO, CdO, ZnO, MgO를 치환 고용하여 녹색계 spinel 안료 합성을 연구 발표한 바 있고³⁾, spinel 격자 중에 양이온의 4배위 또는 6배위 선택성의 강약이 격자상수에 미치는 영향에 대하여는 Romeijn⁴⁾에 Greenwald⁴⁾, Schmalzried⁵⁾, Dunitz⁶⁾ 등이 연구 보고한 바 있다.

그리고 TiO₂-SnO₂계 spinel에 대한 것은 Dumot⁷⁾, Reinen⁸⁾ 등에 의하여 연구 검토되었다. 상기 Ohtsuka 등은 수편의 수편의 보고서에서 여러 종류의 발색산화물이 spinel 생성에 미치는 영향을 연구 검토하였으나, CoO와 ZnO의 치환시에 Fe₂O₃가 spinel 생성에 미치는 영향을 연구 검토한 것은 거의 없었다.

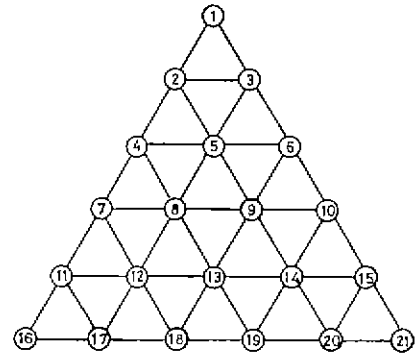
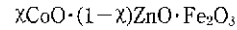
따라서 본 연구에서는 발색효과가 다양한 Fe₂O₃를 ZnO와 함께 기본조성으로 택하였으며, Fig. 1에 표시한 삼각좌표에서 발색산화물 CoO를 함유한 조성 CoO-ZnO-Fe₂O₃계, CoO-ZnO-TiO₂계, CoO-ZnO-SnO₂계 조성을 꼭지점으로 하고 CoO-ZnO-Fe₂O₃-TiO₂계, CoO-ZnO-Fe₂O₃-SnO₂계, CoO-ZnO-Fe₂O₃-TiO₂-SnO₂계 등의 spinel 생성을 관찰하였고, 양이온의 4배위, 6배위의 선택성의 강약이 발색변화에 미치는 영향을 연구 검토하여 고온에서 안정되고 아름다운 도자기용 spinel 안료의 합성조건을 구명하였다.

2. 실험방법

기본 Spinel 조성인 ZnO-Fe₂O₃에서 ZnO에 대하여 CoO를 0, 0.2, 0.5, 0.7, 1.0의 mole비로 치환하였다. Fig. 1의 삼각좌표에 표시된 $\chi\text{CoO} \cdot (1-\chi)\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 계, $\chi\text{CoO} \cdot (1-\chi)\text{ZnO} \cdot \text{TiO}_2$ 계, $\chi\text{CoO} \cdot (1-\chi)\text{ZnO} \cdot \text{SnO}_2$ 계의 조성에서 각 시료를 조합하였으며, 습식으로 혼합 후 건조하여 사용하였다.

조합시료는 반응효과는 높이고 합성조건을 같게하기 위하여 각각 자기질 crucible에 넣어 전기로에서 소성하였다. 소성온도는 spinel 생성 가능 온도인 1280℃로 90분간 유지시켰다.

합성안료의 spinel 생성 여부를 확인하기 위하여 X-선 회절분석(日本 RIGAKU社製 측정범위; 2θ값 15°~70°,



$\chi\text{CoO} \cdot (1-\chi)\text{ZnO} \cdot \text{TiO}_2$ $\chi\text{CoO} \cdot (1-\chi)\text{ZnO} \cdot \text{SnO}_2$
Fig. 1. Diagram of $\chi\text{CoO} \cdot (1-\chi)\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\chi\text{CoO} \cdot (1-\chi)\text{ZnO} \cdot \text{TiO}_2$, $\chi\text{CoO} \cdot (1-\chi)\text{ZnO} \cdot \text{SnO}_2$ system.

CuKα, Ni filtrir 30 Kv, 15 mA)을 행하였다.

각 시료의 측정결과는 KS A 0061~0072⁹⁾ 및 CIE 방식에 의한 색표시 방법에 따라 자기식 분광광도계(Colorimeter)를 이용하여 가시광선 파장 부분인 400~800 μm 측정범위에서 자구치 X, Y, Z 및 분광반사율 곡선을 얻었으며, X, Y, Z로부터 A. C. Hardy¹⁰⁾의 색도 좌표에 의하여 주파장(λd), 채도(Pe), 명도(Y)를 구하였으며, 분광반사율 곡선에서 증색효과를 검토하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. X-선 회절분석

Fig. 1의 삼각좌표에 따라 조합된 시료는 Table 1~5의 조성이며, 이것들은 1280℃에서 90분간 소성한 각 시료에 대하여 spinel 생성여부 및 그외 반응생성물의 변화를 확인하기 위하여 X-선 회절분석을 행하였으며, 그 결과를 Fig. 2~4에 각각 나타내었다.

3.1.1. CoO-ZnO-Fe₂O₃계

$\chi\text{CoO} \cdot (1-\chi)\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 조성에서 Zn²⁺를 Co²⁺로 0, 0.2, 0.5, 0.7, 1.0 mole씩 치환하였을 때의 X-선 회절 분석 결과는 Fig. 2와 같다.

Fig. 2에 나타난 바와 같이 Zn²⁺를 Co²⁺로 치환하였을 때 치환량에 관계없이 모두 spinel을 생성하고 있으며 미반응물이 없음을 알 수 있다. 이는 CoO-ZnO-SnO₂계와는 달리 Co²⁺가 4배위 또는 6배위의 선택성을 갖는 반면 Fe³⁺가 4배위 선택성이 Co²⁺보다 강하기 때문에 4배위 또는 6배위의 양이온 분포가 용이하며, 역 spinel 생성이 잘되는 것으로 생각된다¹⁴⁾. $\chi=0$ 인 경우는 ZnO·Fe₂O₃의 spinel과 $\chi=1$ 인 경우는 CoO·Fe₂O₃의 spinel을

Table 1. Spinel Pigment with the Composition of $\chi\text{CoO}\cdot(1-\chi)\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{TiO}_2\cdot\text{SnO}_2$ System ($\chi=0$)

NO	Composition	x	y	$\lambda_D(\mu\text{m})$	Pe(%)	Y(%)	Color
1	ZF	0.3709	0.3507	589.7	22.339	20.45	reddish yellow
2	ZF _{0.8} Ti _{0.2}	0.3773	0.3552	588.6	25.388	21.93	dull yellow
3	ZF _{0.8} S _{0.2}	0.3732	0.355	587.9	24.187	20.97	beige
4	ZF _{0.6} Ti _{0.4}	0.3834	0.3645	586.0	29.701	24.44	grayish brown
5	ZF _{0.6} Ti _{0.2} S _{0.2}	0.3855	0.3636	586.7	30.35	24.47	brown
6	ZF _{0.6} S _{0.4}	0.3979	0.3702	586.4	35.349	26.80	grayish brown
7	ZF _{0.4} Ti _{0.6}	0.3873	0.3737	583.7	33.373	26.94	orange
8	ZF _{0.4} Ti _{0.4} S _{0.2}	0.3839	0.3731	583.2	32.255	28.37	reddish brown
9	ZF _{0.4} Ti _{0.2} S _{0.4}	0.403	0.3834	583.6	40.478	30.77	reddish brown
10	ZF _{0.4} S _{0.6}	0.4141	0.3883	584.6	44.952	35.82	reddish brown
11	ZF _{0.2} Ti _{0.8}	0.3886	0.3829	581.4	36.317	36.24	orange yellow
12	ZF _{0.2} Ti _{0.6} S _{0.2}	0.3897	0.385	581.1	37.213	41.61	dull orange yellow
13	ZF _{0.2} Ti _{0.4} S _{0.4}	0.3845	0.3811	581.1	34.667	38.61	dull orange yellow
14	ZF _{0.2} Ti _{0.2} S _{0.6}	0.3974	0.3862	582.1	39.7	43.03	orang yellow
15	ZF _{0.2} S _{0.8}	0.4184	0.4056	581.1	51.007	53.63	light orange yellow
16	ZT	0.3179	0.3362	572.6	3.471	96.62	dark yellow
17	ZT _{0.8} S _{0.2}	0.3192	0.3365	575.0	3.919	94.53	dark olive
18	ZT _{0.6} S _{0.4}	0.3192	0.3359	576.1	3.75	96.80	dark olive
19	ZT _{0.4} S _{0.6}	0.3211	0.3369	577.7	4.562	91.99	olive gray
20	ZT _{0.2} S _{0.8}	0.3193	0.3354	577.3	3.638	94.48	dark olive
21	ZS	0.3152	0.3318	575.4	1.483	100.01	dark olive

Table 2. Spinel Pigment with the Composition of $\chi\text{CoO}\cdot(1-\chi)\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{TiO}_2\cdot\text{SnO}_2$ System ($\chi=0.2$)

NO	Composition	x	y	$\lambda_D(\mu\text{m})$	Pe(%)	Y(%)	Color
1	C _{0.2} Z _{0.8} F	0.3284	0.3354	588.6	6.179	14.22	reddish brown
2	C _{0.2} Z _{0.8} F _{0.8} Ti _{0.2}	0.3303	0.3374	586.6	7.271	14.25	reddish brown
3	C _{0.2} Z _{0.8} F _{0.8} S _{0.2}	0.3314	0.3369	588.1	7.438	15.10	reddish brown
4	C _{0.2} Z _{0.8} F _{0.6} Ti _{0.4}	0.340.8	0.3429	586.1	11.746	16.69	dull greenish brown
5	C _{0.2} Z _{0.8} F _{0.6} Ti _{0.2} S _{0.2}	0.3267	0.3342	589.7	5.368	15.88	dull greenish brown
6	C _{0.2} Z _{0.8} F _{0.6} S _{0.4}	0.3351	0.3386	588.0	8.948	16.27	dull greenish brown
7	C _{0.2} Z _{0.8} F _{0.4} Ti _{0.6}	0.3561	0.349	587.0	17.73	17.06	strong brown
8	C _{0.2} Z _{0.8} F _{0.4} Ti _{0.4} S _{0.2}	0.3531	0.3456	588.5	15.938	17.18	strong brown
9	C _{0.2} Z _{0.8} F _{0.4} Ti _{0.2} S _{0.4}	0.3403	0.3407	588.1	10.989	17.17	strong brown
10	C _{0.2} Z _{0.8} F _{0.4} S _{0.6}	0.3475	0.3441	587.8	13.953	16.07	dull greenish brown
11	C _{0.2} Z _{0.8} F _{0.2} Ti _{0.8}	0.3508	0.3482	585.9	16.025	19.97	light brown
12	C _{0.2} Z _{0.8} F _{0.2} Ti _{0.6} S _{0.2}	0.3493	0.3464	586.7	15.102	20.71	light brown
13	C _{0.2} Z _{0.8} F _{0.2} Ti _{0.4} S _{0.4}	0.3486	0.3456	587.0	14.682	19.54	light brown
14	C _{0.2} Z _{0.8} F _{0.2} Ti _{0.2} S _{0.6}	0.361	0.3524	586.4	20.052	21.76	light brown
15	C _{0.2} Z _{0.8} F _{0.2} S _{0.8}	0.37	0.355	587.2	23.294	18.65	light brown
16	C _{0.2} Z _{0.8} T	0.367	0.3813	577.3	29.833	43.42	light gray
17	C _{0.2} Z _{0.8} T _{0.8} S _{0.2}	0.3607	0.374	577.7	26.026	44.61	light gray
18	C _{0.2} Z _{0.8} T _{0.6} S _{0.4}	0.3669	0.3791	577.9	29.188	43.07	light gray
19	C _{0.2} Z _{0.8} T _{0.4} S _{0.6}	0.3586	0.3723	577.6	24.963	44.72	light gray
20	C _{0.2} Z _{0.8} T _{0.2} S _{0.8}	0.3424	0.362	575.5	17.549	46.43	light gray
21	C _{0.2} Z _{0.8} S	0.3142	0.3516	554.6	6.801	44.30	light gray

Table 3. Spinel Pigment with the Composition of $\chi\text{CoO} \cdot (1-\chi)\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SnO}_2$ System ($\chi=0.5$)

NO	Composition	x	y	$\lambda_D(\mu\text{m})$	Pe(%)	Y(%)	Color
1	$\text{C}_{0.5}\text{Z}_{0.5}\text{F}$	0.3174	0.331	588.1	1.873	13.62	dull gray
2	$\text{C}_{0.5}\text{Z}_{0.5}\text{F}_{0.8}\text{T}_{0.2}$	0.3145	0.3295	593.1	0.643	14.63	dull gray
3	$\text{C}_{0.5}\text{Z}_{0.5}\text{F}_{0.8}\text{S}_{0.2}$	0.3152	0.33	588.8	0.979	14.14	dull gray
4	$\text{C}_{0.5}\text{Z}_{0.5}\text{F}_{0.6}\text{T}_{0.4}$	0.322	0.3342	584.6	4.056	14.85	dull gray
5	$\text{C}_{0.5}\text{Z}_{0.5}\text{F}_{0.6}\text{T}_{0.2}\text{S}_{0.2}$	0.3182	0.3318	585.8	2.321	14.79	dull gray
6	$\text{C}_{0.5}\text{Z}_{0.5}\text{F}_{0.6}\text{S}_{0.4}$	0.3193	0.3326	584.9	2.853	14.73	dull gray
7	$\text{C}_{0.5}\text{Z}_{0.5}\text{F}_{0.4}\text{T}_{0.6}$	0.3263	0.3369	584.1	6.014	15.47	dull gray
8	$\text{C}_{0.5}\text{Z}_{0.5}\text{F}_{0.4}\text{T}_{0.4}\text{S}_{0.2}$	0.3245	0.3357	584.4	5.175	16.27	dull gray
9	$\text{C}_{0.5}\text{Z}_{0.5}\text{F}_{0.4}\text{T}_{0.2}\text{S}_{0.4}$	0.322	0.334	585.1	4.0	16.01	dull gray
10	$\text{C}_{0.5}\text{Z}_{0.5}\text{F}_{0.4}\text{S}_{0.6}$	0.3253	0.3353	586.0	5.286	14.45	dull gray
11	$\text{C}_{0.5}\text{Z}_{0.5}\text{F}_{0.2}\text{T}_{0.8}$	0.3317	0.3412	582.7	8.728	17.18	dull gray
12	$\text{C}_{0.5}\text{Z}_{0.5}\text{F}_{0.2}\text{T}_{0.6}\text{S}_{0.2}$	0.3344	0.3432	582.5	10.044	16.84	dull gray
13	$\text{C}_{0.5}\text{Z}_{0.5}\text{F}_{0.2}\text{T}_{0.4}\text{S}_{0.4}$	0.3231	0.3352	583.7	4.644	16.47	dull gray
14	$\text{C}_{0.5}\text{Z}_{0.5}\text{F}_{0.2}\text{T}_{0.2}\text{S}_{0.6}$	0.3283	0.3384	583.6	6.993	16.53	dull gray
15	$\text{C}_{0.5}\text{Z}_{0.5}\text{F}_{0.2}\text{S}_{0.8}$	0.328	0.3375	584.6	6.657	15.67	dull gray
16	$\text{C}_{0.5}\text{Z}_{0.5}\text{T}$	0.3422	0.3724	571.9	20.41	27.99	grayish brown
17	$\text{C}_{0.5}\text{Z}_{0.5}\text{T}_{0.8}\text{S}_{0.2}$	0.3411	0.3731	571.2	20.3	29.20	grayish brown
18	$\text{C}_{0.5}\text{Z}_{0.5}\text{T}_{0.6}\text{S}_{0.4}$	0.3464	0.3792	571.7	23.49	28.59	grayish brown
19	$\text{C}_{0.5}\text{Z}_{0.5}\text{T}_{0.4}\text{S}_{0.6}$	0.3427	0.3714	572.4	20.269	27.34	grayish brown
20	$\text{C}_{0.5}\text{Z}_{0.5}\text{T}_{0.2}\text{S}_{0.8}$	0.3195	0.3566	561.4	9.66	27.65	grayish green
21	$\text{C}_{0.5}\text{Z}_{0.5}\text{S}$	0.289	0.3353	494.7	8.227	24.31	grayish green

Table 4. Spinel Pigment with the Composition of $\chi\text{CoO} \cdot (1-\chi)\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SnO}_2$ System ($\chi=0.7$)

NO	Composition	x	y	$\lambda_D(\mu\text{m})$	Pe(%)	Y(%)	Color
1	$\text{C}_{0.7}\text{Z}_{0.3}\text{F}$	0.3148	0.3297	591.0	0.783	14.65	dull gray
2	$\text{C}_{0.7}\text{Z}_{0.3}\text{F}_{0.8}\text{T}_{0.2}$	0.3153	0.3298	591.9	0.95	15.27	dull gray
3	$\text{C}_{0.7}\text{Z}_{0.3}\text{F}_{0.8}\text{S}_{0.2}$	0.3144	0.3297	588.5	0.671	14.06	dull gray
4	$\text{C}_{0.7}\text{Z}_{0.3}\text{F}_{0.6}\text{T}_{0.4}$	0.3187	0.3327	583.3	2.714	14.06	dull gray
5	$\text{C}_{0.7}\text{Z}_{0.3}\text{F}_{0.6}\text{T}_{0.2}\text{S}_{0.2}$	0.3143	0.3294	594.2	0.559	15.49	dull gray
6	$\text{C}_{0.7}\text{Z}_{0.3}\text{F}_{0.6}\text{S}_{0.4}$	0.3148	0.3301	585.4	0.895	14.44	dull gray
7	$\text{C}_{0.7}\text{Z}_{0.3}\text{F}_{0.4}\text{T}_{0.6}$	0.3213	0.3348	582.1	4.029	15.13	dull gray
8	$\text{C}_{0.7}\text{Z}_{0.3}\text{F}_{0.4}\text{T}_{0.4}\text{S}_{0.2}$	0.3217	0.3352	581.8	4.253	15.11	dull gray
9	$\text{C}_{0.7}\text{Z}_{0.3}\text{F}_{0.4}\text{T}_{0.2}\text{S}_{0.4}$	0.3156	0.3303	587.4	1.174	14.75	dull gray
10	$\text{C}_{0.7}\text{Z}_{0.3}\text{F}_{0.4}\text{S}_{0.6}$	0.3176	0.3317	584.7	2.126	14.79	dull gray
11	$\text{C}_{0.7}\text{Z}_{0.3}\text{F}_{0.2}\text{T}_{0.8}$	0.3241	0.3374	580.3	5.652	16.14	dull gray
12	$\text{C}_{0.7}\text{Z}_{0.3}\text{F}_{0.2}\text{T}_{0.6}\text{S}_{0.2}$	0.3209	0.3347	581.7	3.889	14.99	dull gray
13	$\text{C}_{0.7}\text{Z}_{0.3}\text{F}_{0.2}\text{T}_{0.4}\text{S}_{0.4}$	0.3195	0.3343	580.2	3.386	16.28	dull gray
14	$\text{C}_{0.7}\text{Z}_{0.3}\text{F}_{0.2}\text{T}_{0.2}\text{S}_{0.6}$	0.3187	0.3334	581.0	2.91	15.89	dull gray
15	$\text{C}_{0.7}\text{Z}_{0.3}\text{F}_{0.2}\text{S}_{0.8}$	0.325	0.3375	581.8	5.819	12.03	dull gray
16	$\text{C}_{0.7}\text{Z}_{0.3}\text{T}$	0.2847	0.3309	492.3	10.072	22.70	light green
17	$\text{C}_{0.7}\text{Z}_{0.3}\text{T}_{0.8}\text{S}_{0.2}$	0.3176	0.3635	557.7	11.088	22.06	light green
18	$\text{C}_{0.7}\text{Z}_{0.3}\text{T}_{0.6}\text{S}_{0.4}$	0.3174	0.3607	557.9	10.299	21.06	light green
19	$\text{C}_{0.7}\text{Z}_{0.3}\text{T}_{0.4}\text{S}_{0.6}$	0.3163	0.3572	557.2	8.953	20.35	light green
20	$\text{C}_{0.7}\text{Z}_{0.3}\text{T}_{0.2}\text{S}_{0.8}$	0.307	0.3522	536.4	5.211	18.86	light green
21	$\text{C}_{0.7}\text{Z}_{0.3}\text{S}$	0.2849	0.3288	491.4	10.148	15.69	strong green

Table 5. Spinel Pigment with the Composition of $\chi\text{CoO} \cdot (1-\chi)\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SnO}_2$ System ($\chi=1.0$)

NO	Composition	x	y	$\delta_n(\mu\text{m})$	Pe(%)	Y(%)	Color
1	CF	0.3147	0.3301	584.8	0.867	14.03	grayish brown
2	CF _{0.8} Ti _{0.2}	0.3131	0.3287	500.8	0.187	15.63	grayish green
3	CF _{0.8} Sn _{0.2}	0.3137	0.3293	592.2	0.363	14.38	dull gray
4	CF _{0.6} Ti _{0.1}	0.3157	0.3306	585.2	1.287	15.01	dull gray
5	CF _{0.6} Ti _{0.2} Sn _{0.2}	0.3135	0.3291	600.8	0.252	15.12	dull brown
6	CF _{0.6} Sn _{0.4}	0.3135	0.3287	496.0	0.259	13.63	grayish green
7	CF _{0.4} Ti _{0.6}	0.3191	0.3335	581.5	3.05	14.77	grayish brown
8	CF _{0.4} Ti _{0.4} Sn _{0.2}	0.316	0.3306	586.4	1.37	15.09	grayish brown
9	CF _{0.1} Ti _{0.2} Sn _{0.4}	0.3143	0.3295	591.8	0.587	15.31	dull gray
10	CF _{0.4} Sn _{0.6}	0.3143	0.3296	589.6	0.615	14.62	dull gray
11	CF _{0.2} Ti _{0.8}	0.3158	0.3305	586.4	1.286	15.04	dull gray
12	CF _{0.2} Ti _{0.6} Sn _{0.2}	0.317	0.3315	584.0	1.902	15.69	dull gray
13	CF _{0.2} Ti _{0.1} Sn _{0.4}	0.3132	0.3291	596.6	0.168	15.40	dull gray
14	CF _{0.2} Ti _{0.2} Sn _{0.6}	0.3153	0.3311	579.7	1.315	13.90	grayish green
15	CF _{0.2} Sn _{0.8}	0.316	0.3319	578.6	1.735	14.07	grayish green
16	CT	0.2915	0.3365	495.8	7.256	21.66	light green
17	CT _{0.8} Sn _{0.2}	0.3009	0.3381	501.1	3.849	18.73	light green
18	CT _{0.6} Sn _{0.4}	0.3091	0.3421	534.2	2.87	18.28	light green
19	CT _{0.4} Sn _{0.6}	0.3136	0.3437	554.4	4.403	16.84	light green
20	CT _{0.2} Sn _{0.8}	0.3091	0.34	530.3	2.314	15.14	dull green
21	CS	0.2925	0.33	492.1	7.292	13.63	grayish green

생성하고 있음을 알 수 있다.

3.1.2. CoO-ZnO-TiO₂계

$\chi\text{CoO} \cdot (1-\chi)\text{ZnO} \cdot \text{TiO}_2$ 조성에서 χ 를 0, 0.2, 0.5, 0.7, 1.0 mole씩으로 하였을 때의 X-선 회절분석 결과는 Fig. 3과 같다.

Fig. 3에서 알 수 있듯이 CoO-ZnO-TiO₂계에도 CoO-ZnO-SnO₂계와는 다르게 ZnO를 CoO로 0.5 mole까지 치환하였을 때는 2ZnO·TiO₂, 2CoO·TiO₂ 조성의 spinel이 관찰되었으며 ZnO를 CoO로 0.7과 1.0 mole로 치환하였을 때는 CoO·TiO₂, ZnO·TiO₂ 조성의 spinel이 관찰되었다. 그리고 ZnO 대신에 CoO를 0, 0.2, 0.5, 0.7 mole 치환하였을 때 미반응물 TiO₂가 있음을 알 수 있다. 2ZnO·TiO₂와 2CoO·TiO₂의 peak 위치가 같아서 2ZnO·TiO₂ 생성물인지 2CoO·TiO₂ 생성물인지는 확인이 어려웠으며 CoO·TiO₂, ZnO·TiO₂의 경우도 마찬가지이다. Zn²⁺를 Co²⁺로 0.7 mole 이상 치환하였을 때 SnO₂계 spinel 경우와 다르게 CoO·TiO₂의 spinel 형성도 Co²⁺가 6배위 위치와 4배위 위치로 동시에 들어가기 때문이라고 생각된다.

3.1.3. CoO-ZnO-SnO₂계

$\chi\text{CoO} \cdot (1-\chi)\text{ZnO} \cdot \text{SnO}_2$ 의 조성에서 ZnO 대신 CoO를 0, 0.2, 0.5, 0.7, 1.0 mole씩 치환하였을 때의 X-선 회절

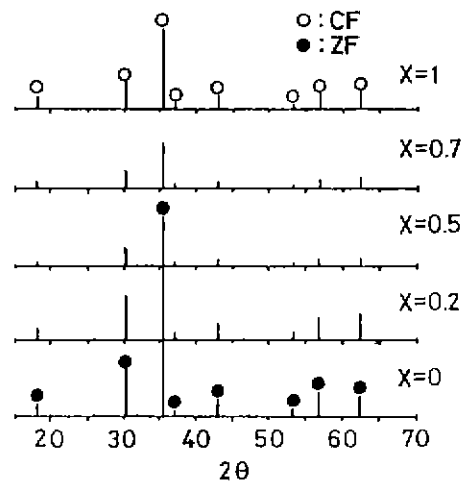


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of $\chi\text{CoO} \cdot (1-\chi)\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ system.

분석 결과는 Fig. 4와 같다.

실험결과로부터 Zn²⁺를 Co²⁺로 치환한 각 조성에서 ZnO·SnO₂, ZnO·2SnO₂ 조성의 생성물은 관찰되지 않았으며 2ZnO·SnO₂, 2CoO·SnO₂의 spinel peak와 미반응물 SnO₂의 peak만을 확인할 수 있다. 그리고 Zn²⁺를

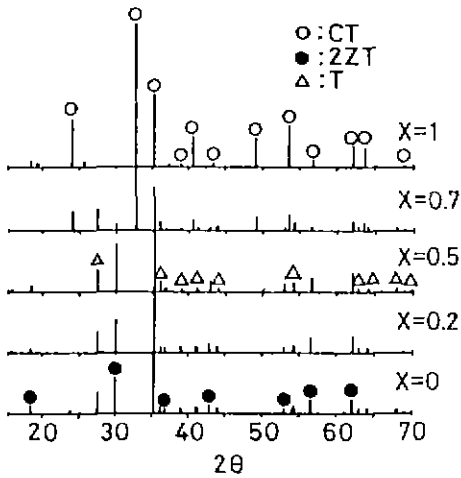


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of $X\text{CoO} \cdot (1-X)\text{ZnO} \cdot \text{TiO}_2$ system.

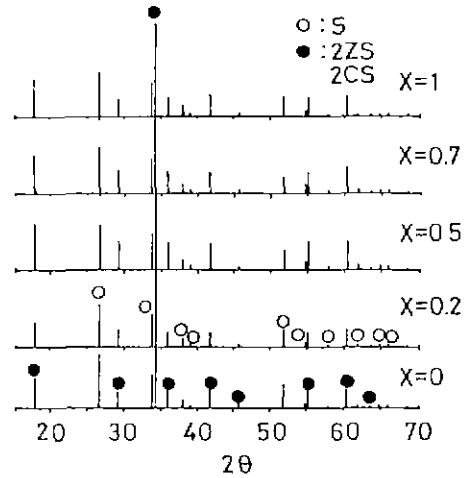


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of $X\text{CoO} \cdot (1-X)\text{ZnO} \cdot \text{SnO}_2$ system.

Co^{2+} 로 치환해감에 따라 $2\text{ZnO} \cdot \text{SnO}_2$ 와 $2\text{CoO} \cdot \text{SnO}_2$ 의 peak의 위치가 같으므로 $2\text{ZnO} \cdot \text{SnO}_2$ 생성물인지 $2\text{CoO} \cdot \text{SnO}_2$ 생성물 또는 $\text{CoO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{SnO}_2$ 조성의 생성물인지는 확인할 수 없다.

3.1.4. $\text{CoO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ 계

$\text{CoO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 계의 조성에서 Fe^{3+} 을 Ti^{4+} 로 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 mole씩 치환하였을 때의 X-선 회절분석 결과 CoO 가 0.2, 0.5 mole일 경우는 $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ spinel을 생성하나 Ti^{4+} 의 치환량이 증가하면 Fe^{3+} 는 4배위를 Ti^{4+} 는 6배위 선택성을 갖기 때문에 spinel 생성이 용이하며 Fe^{3+} 를 Ti^{4+} 로 치환하여도 $2\text{ZnO} \cdot \text{TiO}_2$ 조성의 spinel을 생성한다²⁾. CoO 가 0.7 mole인 $0.7 \text{CoO} \cdot 0.3\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 에서 $\text{CoO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 생성을 알 수 있고, Fe^{3+} 를 Ti^{4+} 로 0.8 mole 치환하였을 때는 $2\text{ZnO} \cdot \text{TiO}_2$ 조성의 spinel 생성을 확인할 수 있다. 이는 Fe^{3+} 의 감소에 따른 Co^{2+} 의 6배위 선택성 때문인 것으로 생각된다. 그러나 Ti^{4+} 를 1 mole 치환하였을 경우는 $2\text{ZnO} \cdot \text{TiO}_2$ 와 $\text{CoO} \cdot \text{TiO}_2$ 조성의 spinel 생성을 보이고 있는데 이는 Co^{2+} 의 4 및 6배위 선택성 때문인 것으로 생각된다.

3.1.5. $\text{CoO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SnO}_2$ 계

$\text{CoO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 계에서 Fe^{3+} 를 Sn^{4+} 로 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 mole씩 치환함에 따른 X-선 회절분석 결과 $\text{CoO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 조성에서 CoO 가 0~0.2 mole일 때 Fe^{3+} 를 Sn^{4+} 로 1 mole 치환할 때 $2\text{ZnO} \cdot \text{SnO}_2$ 를 생성하였으며 CoO 가 0.5~1 mole일 때는 Fe^{3+} 를 Sn^{4+} 로 1 mole 치환 시 $2\text{CoO} \cdot \text{SnO}_2$ 를 생성하고 있음을 알 수 있으며 이는 Fe^{3+} 와 Co^{2+} 는 4배위와 6배위, Zn^{2+} 는 4배위, Sn^{4+} 는

6배위 선택성이 있어 spinel 생성이 용이한 것으로 생각된다. 또한 Sn^{4+} 치환량이 증가함에 따라 격자상수가 증가함을 알 수 있다.

3.1.6. $\text{CoO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SnO}_2$ 계

$\text{CoO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{TiO}_2$ 계 조성에서 CoO 가 0~0.2 mole일 때 Sn^{4+} 의 치환량이 증가하면 미반응물 SnO_2 peak와 $2 \text{ZnO} \cdot \text{TiO}_2$, $2\text{ZnO} \cdot \text{SnO}_2$ 조성의 spinel 생성을 확인할 수 있다. CoO 가 0.5 mole의 경우 Sn^{4+} 치환으로 $2\text{CoO} \cdot \text{SnO}_2$ spinel을 생성하고 CoO 가 0.7 mole일 때 Sn^{4+} 로 치환을 하지 않은 $0.7\text{CoO} \cdot 0.3\text{ZnO} \cdot \text{TiO}_2$ 조성에서는 $\text{CoO} \cdot \text{TiO}_2$, $\text{ZnO} \cdot \text{TiO}_2$, $2\text{ZnO} \cdot \text{TiO}_2$ 의 spinel이 생성되었으나 Ti^{4+} 를 Sn^{4+} 로 0.2~0.7 mole까지 치환하였을 때는 $2\text{ZnO} \cdot \text{TiO}_2$ 와 미반응물 SnO_2 peak가 확인되었다. 이는 Co^{2+} 의 양이 많을 때 Sn^{4+} 의 치환으로 Co^{2+} 의 6배위 선택성보다 4배위 선택성이 크기 때문인 것으로 생각된다.

또한 $\text{CoO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{TiO}_2$ 계 조성에서 ZnO 가 0인 $\text{CoO} \cdot \text{TiO}_2$ 계 조성에서 Ti^{4+} 를 Sn^{4+} 로 치환할 때 Co^{2+} 의 4배위 및 6배위 선택성으로 spinel 생성이 용이하여 $\text{CoO} \cdot \text{TiO}_2$ 및 $2\text{CoO} \cdot \text{SnO}_2$ 의 조성을 갖는 spinel을 생성하고 있음을 알 수 있다.

3.1.7. $\text{CoO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SnO}_2$ 계

이 계는 $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 조성에서 Zn^{2+} 를 Co^{2+} 로 Fe^{3+} 를 Ti^{4+} 와 Sn^{4+} 로 치환 고용한 것으로 Zn^{2+} 의 4배위, Co^{2+} , Fe^{3+} 의 4 및 6배위, Ti^{4+} , Sn^{4+} 의 6배위 선택성을 갖기 때문에 치환하는 이온이나 양에 관계없이 spinel 생성이 용이하여 단일 spinel을 생성하고 있음을 알 수 있다. 그러나 ZnO 가 0인 $\text{CoO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{SnO}_2$ 계에서 Sn^{4+} 가

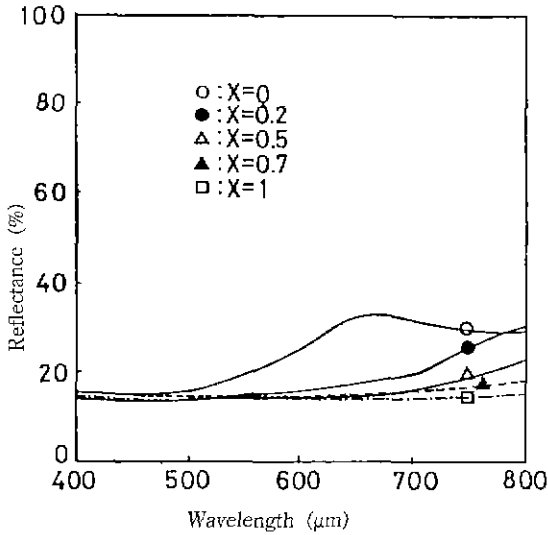


Fig. 5. Reflectance spectra of $X\text{CoO}\cdot(1-X)\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ system.

0.2 mole인 경우는 $\text{CoO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 와 $\text{CoO}\cdot\text{TiO}_2$ 의 spinel을 생성하고 Sn^{4+} 가 0.2 mole 이상인 경우는 $\text{CoO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 조성의 spinel만을 생성하고 있다.

3.2. 분광반사를 측정

시료의 조성에 따른 발색효과를 CIE 표시법에 따라 분광반사 곡선으로부터 구한 분광반사율은 가시부 400~800 μm 범위에서 측정하였다.

CoO와 Fe₂O₃의 첨가량이 많을 때 가시부 전역에 흡수 현상이 현저하였으며 어두운 색으로 발색되었다. CoO-ZnO-Fe₂O₃계는 황색에서 암청색으로 CoO-ZnO-Ti₂O₃계와 CoO-ZnO-SnO₂계는 청색에서 암청색으로 발색되었다.

$X\text{CoO}\cdot(1-X)\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 조성에서 mole비로 $X=0, 0.2, 0.5, 0.7, 1.0$ 로 하였을 때 조성변화에 따른 분광반사율 곡선은 Fig. 5와 같다.

$X=0$, 즉 CoO가 전혀 첨가되지 않은 $\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 조성에서는 660 μm 부근에서 낮은 분광반사율을 보여 황갈색으로 발색되었으나 CoO의 첨가량이 증가됨에 따라 흡수곡선이 적색측으로 이동하여 700 μm보다 단파장측에 심한 흡수가 이루어지고 있으며, Zn^{2+} 를 Co^{2+} 로 치환이 완전히 끝난 $X=1$ 인 $\text{CoO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 조성에서는 가시부 전역에서 흡수되어 흑색을 나타낸다. 이것은 전보¹²⁾의 NiO-ZnO-Fe₂O₃-TiO₂-SnO₂계에서 나타난 700 μm 부근의 반사를 동반한 흡수곡선과는 전혀 다르며, 흡수율이 높은 Fe₂O₃와 함께 CoO의 흡수는 더욱 큰 흡수 영향을 주고 있어 $X=0.5$ 이상에서는 CoO의 곡선을 분간하기가 곤

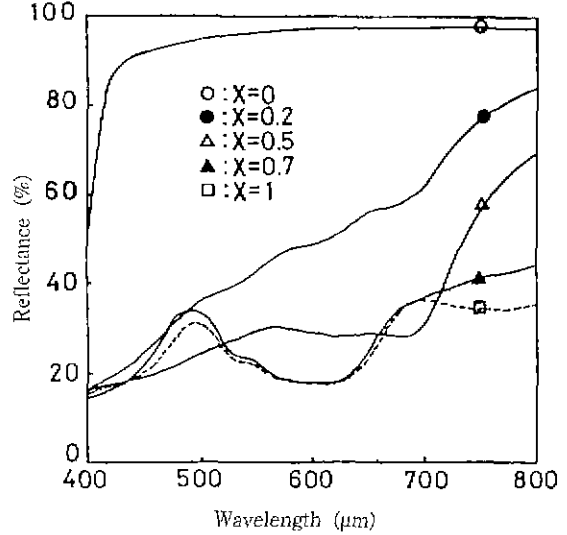


Fig. 6. Reflectance spectra of $X\text{CoO}\cdot(1-X)\text{ZnO}\cdot\text{TiO}_2$ system.

란하다.

Co^{2+} 는 Miller²⁴⁾, Navrotsky²⁵⁾에 의하면 Fe^{3+} 보다 4 배위 선택성이 약간 약하기 때문에 $\text{CoO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 에서는 $\text{Fe}[\text{CoFe}]_4\text{O}_4$ 로 역 spinel로 되는 것이 있다.

따라서 Table 2, 3의 각 No. 1의 $0.2\text{CoO}\cdot0.8\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 계와 $0.5\text{CoO}\cdot0.5\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 계에도 Co^{2+} 는 6배위 위치에 있는 것으로 추정된다. $0.2\text{CoO}\cdot0.8\text{ZnO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ 계에서 가시부 전역의 흡수는 Fe^{3+} 때문이며 암회색으로 발색되고 있다. 400~500 μm까지의 큰 흡수와 황색도 Fe^{3+} 의 영향으로 나타난다.

3.2.2. CoO-ZnO-TiO₂계

$X\text{CoO}(1-X)\text{ZnO}\cdot\text{TiO}_2$ 조성으로 Fig. 6에 분광반사율을 나타내었다. Zn^{2+} 를 Co^{2+} 로 치환시킴에 따라 곡선이 크게 변하고 있는데 $X=0$ 인 $\text{ZnO}\cdot\text{TiO}_2$ 조성은 가시부 전역에서 반사되어 백색으로 나타난다.

Co^{2+} 의 치환량이 증가함에 따라 심한 흡수곡선으로 되며, 밝은 청색에서 암청색으로 변한다. 특히 $X=0.7$ 과 $X=1$ 에서 보여주고 있는 4배위 Co^{2+} 의 560~680 μm까지의 완만한 흡수곡선과 6배위 Co^{2+} 의 525 μm 부근의 흡수곡선이 확인되었다¹⁹⁾. 따라서 청색의 대표적인 곡선은 Co^{2+} 의 4배위 선택성에서 발색된 것임을 알 수 있다.

Romeijn¹⁶⁾은 $\text{CoO}\cdot\text{ZnO}\cdot\text{TiO}_2$ 의 조성에서 Co^{2+} 가 적은 조성에서는 Co^{2+} 는 6배위 위치에만 들어가 색은 황색으로 되고 $\text{CoO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{TiO}_2$ 계에서 보여주는 청록색계의 선명한 색조는 얻을 수 없다고 하였다. 그래서 Co^{2+} 가

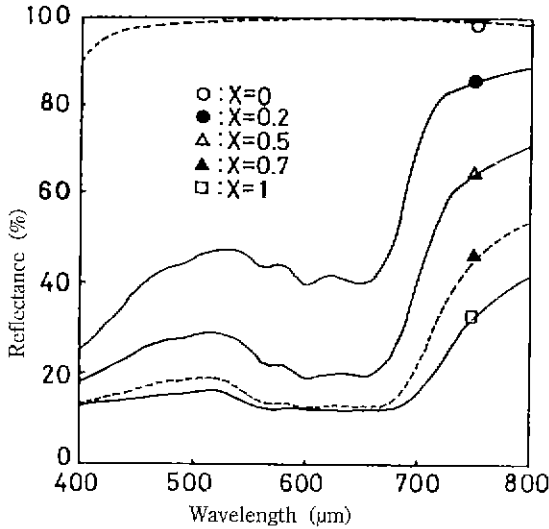


Fig. 7. Reflectance spectra of $x\text{CoO} \cdot (1-x)\text{ZnO} \cdot \text{SnO}_2$ system.

많은 조성에서는 당연히 Co^{2+} 도 4배위 위치로 들어가게 되고 결국은 $2\text{CoO} \cdot \text{TiO}_2$ 의 흑녹색 spinel이 되는데 이 spinel은 Ohtsuka의 실험¹⁷⁾ CoO-MgO-TiO_2 계로부터도 얻어진 바 있어 일치하고 있다.

3.2.3. CoO-ZnO-SnO₂계

$x\text{CoO} \cdot (1-x)\text{ZnO} \cdot \text{SnO}_2$ 조성의 분광반사율 곡선은 Fig. 7에 나타내었다. Zn^{2+} 를 Co^{2+} 로 치환되면서 Co^{2+} 의 증가에 따라 곡선은 차츰 흡수곡선으로 나타나고 있으며, CoO-ZnO-TiO_2 계에서 보다 안정된 곡선을 보이고 있다. $x=0.2, x=0.5$ 에서는 490, 560, 605, 660 μm 부근에서 흡수가 있는데 이것은 4배위 Co^{2+} 의 특징인 흡수곡선으로 보이며, 540 μm 부근의 낮은 반사의 양측은 저측에서는 자외부로 적측에서는 560, 605, 660 μm 의 흡수가 심한 곡선을 나타내어 색은 어두운 녹색으로 된다.

Ohtsuka¹⁸⁾의 실험에서는 CoO-ZnO-SnO_2 계 spinel은 4배위 Co^{2+} 의 흡수가 상당히 강하게 나타나고 그 특징인 550~680 μm 부근의 흡수곡선의 Dumont⁷⁾의 보고와 일치한다고 하였는데 본 연구에서도 이 적측의 Co^{2+} 의 4배위 선택성으로 나타난 흡수가 일치하고 있으며 색조도 밝은 청색에서 어두운 청색으로 나타나고 있다.

3.2.4. CoO-ZnO-Fe₂O₃-TiO₂계

Zn^{2+} 를 Co^{2+} 로, Fe^{3+} 는 Ti^{4+} 로 치환시켰으며 Fe^{3+} 와 Ti^{4+} 와 치환량은 0.2 mole씩 증가시켰다. Zn^{2+} 로 치환됨에 따라 시료 1, 2, 4, 7, 11, 16번의 조성은 깊게 흡수되고 있으며, 특히 조성 16은 $x=0.5$ mole시에 560 μm 부근의 반사와 680 μm 부근의 흡수곡선으로 선명한 청녹색을

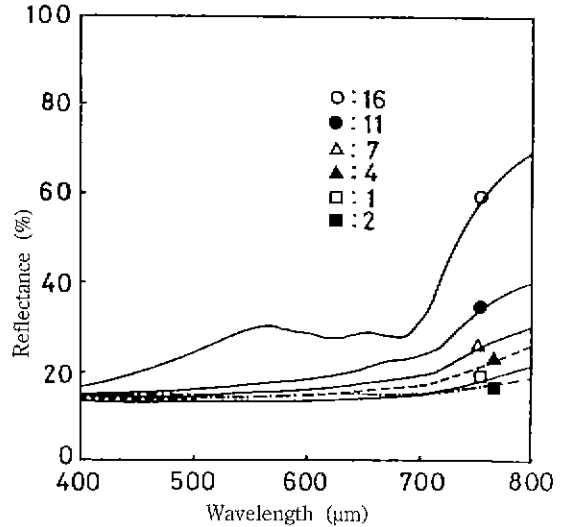


Fig. 8. Reflectance spectra of $0.5\text{CoO} \cdot 0.5\text{ZnO} \cdot Y\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (1-Y)\text{TiO}_2$ system.

나타내고 있다. $x=0.7, x=1.0$ 은 600 μm 보다 단파장측에 심한 흡수가 이루어지고 있다.

480~500 μm 범위의 반사와 580~640 μm 의 흡수곡선, 그리고 680 μm 의 반사도 4배위 Co^{2+} 의 것으로 전형적인 청색으로 나타나고 있다. 그리고 Fe^{3+} 를 Ti^{4+} 로 치환됨에 따라 모든 조성에서 600 μm 까지는 심한 흡수로 나타나고 640~770 μm 부근에서 낮은 반사를 보이고 있는데 이것은 Ti^{4+} 의 치환량 증가에 따라 현저하게 나타나고 있다. 발색은 청색에서 청녹색으로 나타나고 있다.

CoO 가 0인 $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 계와 CoO 가 1.0인 $\text{CoO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 계의 뚜렷한 흡수율의 차이는 Zn^{2+} 를 Co^{2+} 로 치환시키면서 Co^{2+} 의 강한 4배위 선택성에 의한 것으로 발색에서도 명도에 큰 차이를 갖게 한다.

3.2.5. CoO-ZnO-Fe₂O₃-SnO₂계

Fig. 9의 분광반사율 곡선은 $\text{CoO-ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ 계와 CoO-ZnO-SnO_2 계의 치환에 의한 조성을 나타낸 것으로, Zn^{2+} 는 Co^{2+} 로 mole비, 0, 0.2, 0.5, 0.7, 1.0씩 치환하였으며, Fe^{3+} 는 Sn^{4+} 로 0.2 mole씩 치환량을 증량시켰다.

$\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ 조성은 $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 조성과 같이 Zn^{2+} 가 Co^{2+} 로 전연 치환되지 않은 같은 조건의 조성임에도 $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 조성에서 보다 큰 반사율과 흡수율을 나타내고 있으며, CoO 가 1에서는 $\text{ZnO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 조성보다 더욱 깊은 흡수곡선을 가지부 전역에 나타나고 있는데 이것은 Ti^{4+} 보다 Sn^{4+} 의 6배위 선택성이 강함을 볼 수 있었다. 따라서 발색에서도 채도 및 명도에 큰 영향을 주며, CoO 가 0.5에서도 같은 현상으로 시료 3,

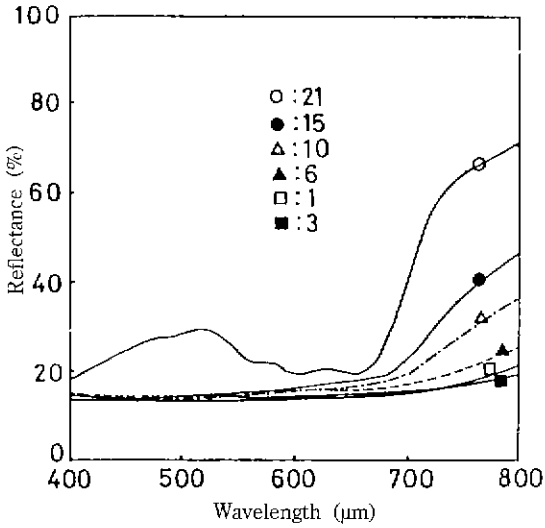


Fig. 9. Reflectance spectra of 0.5CoO·0.5ZnO·YFe₂O₃·(1-Y)SnO₂ system.

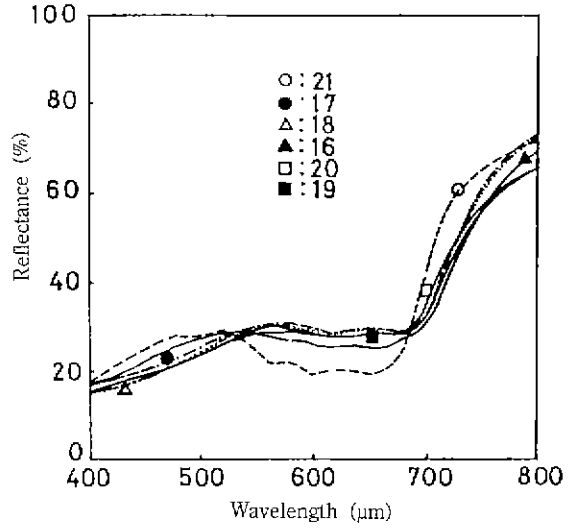


Fig. 10. Reflectance spectra of 0.5CoO·0.5ZnO·TiO₂·SnO₂ system.

6, 10, 15, 21번이 삼각좌표상의 대칭점인 2, 4, 7, 11, 16번보다 반사율이 높아 전반적으로 밝은 청녹색으로 나타난다.

시료 21번의 520 μm 부근의 반사에서 560, 600, 660 μm 범위의 흡수곡선과 적외부 700~740 μm의 심한 반사는 Co²⁺의 강한 4배위 선택성에 의한 청색에 명도를 높게한 것임을 알 수 있다. Zn²⁺를 Co²⁺로의 치환량 증가에 따라, 반대로 Fe³⁺를 Sn⁴⁺로의 치환량 감소에 따라 가시부에서 흡수범위가 넓어지고 있으며, 흡수율은 낮아지고 있는데 이것은 CoO-ZnO-Fe₂O₃-TiO₂ 조성에서와 거의 같은 현상이다.

3.2.6. CoO-ZnO-TiO₂-SnO₂계

Fig. 10은 CoO-ZnO-TiO₂계와 CoO-ZnO-SnO₂계를 치환시킨 조성의 분광반사를 곡선이다. 치환량은 Fig. 6의 조성에서와 같으며, Fe₂O₃가 조성에서 제외된 것으로 CoO가 0인 ZnO-TiO₂-SnO₂ 조성은 가시부 전역이 전반 사되어 백색으로 나타나고 ZnO-TiO₂ 조성과 ZnO-SnO₂ 조성이 거의 같은 반사율로 나타나고 있다.

CoO가 1.0인 CoO-TiO₂-SnO₂ 조성은 심한 흡수곡선을 나타내어 검은 청색으로 나타나고 있으며, 여기에서 CoO-TiO₂ 조성인 16번과 CoO-SnO₂ 조성인 21번의 현저한 차이의 흡수곡선을 볼 수 있다. 이것은 TiO₂에 의한 CoO의 발색으로 480~500 μm 범위와 680 μm 부근의 반사와 540~620 μm 범위의 흡수곡선에서 나타난 선명한 청색의 16번과, SnO₂에 의한 540~680 μm까지 심한 흡수곡선에서 나타난 암청색의 21번과의 차이이다.

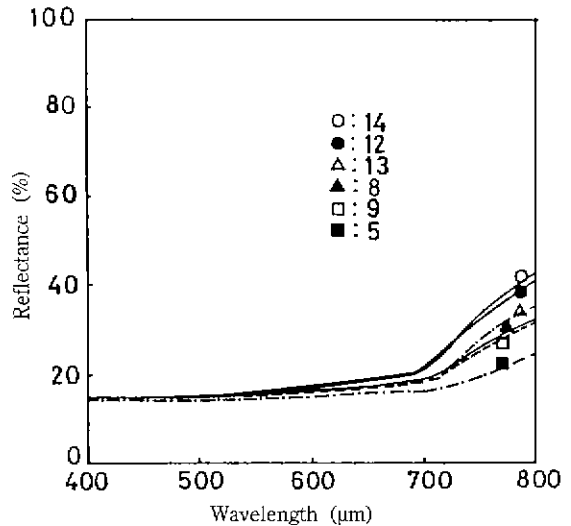


Fig. 11. Reflectance spectra of 0.5CoO·0.5ZnO·Fe₂O₃·TiO₂·SnO₂ system.

Ti⁴⁺를 Sn⁴⁺로 치환하면서 Sn⁴⁺가 증가하면 4배위 Co²⁺의 흡수가 좌측으로 이동하는 Ohtsuka의 CoO-MgO-TiO₂-SnO₂계 spinel¹⁸⁾의 경우와 같다. 다만, 이 계에서는 6배위 Co²⁺의 흡수는 6배위 위치가 Ti⁴⁺를 Sn⁴⁺로의 치환에서 팽창하는 것으로 추찰되지만 이 이동은 4배위 Co²⁺의 흡수가 중복되기 때문에 판별하기가 힘들다. Sn⁴⁺가 증가되면 4배위 Co²⁺는 증가하고 반대로 6배위 Co²⁺는 감소한다. 이 때문에 분광반사를 곡선은 자색, 청록색,

적색부분에 반사가 크고 4배위 Co^{2+} 의 심한 흡수가 나타난다.

따라서 발색도 황색에서 회록색으로 변하며 선명하지는 못하다.

3.2.7. $\text{CoO-ZnO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$ 계

Fig. 11은 Zn^{2+} 를 Co^{2+} 로, Fe^{3+} 를 Ti^{4+} 나 Sn^{4+} 로 치환시킨 시료 5번, 8번, 9번, 12번, 13번, 14번의 분광반사율을 나타낸 곡선으로 치환량은 $\text{CoO-ZnO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 계에서와 같다.

지금까지 고찰된 $\text{CoO-ZnO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 계, $\text{CoO-ZnO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ 계의 여러 조성들의 경향과 비슷하다. $\chi=1.0$ 에서는 특히 Fe^{3+} 의 치환량이 커질수록 가시부 전역에서 흡수되어 암청색을 나타내고 있다.

$\chi=0$ 일 때는 Fe^{3+} 의 치환량 증가에 따라 일정하게 흡수율이 저하되었고, 500 μm 부근의 흡수곡선과 640~680 μm 의 반사에 의해 황색계통으로 발색되었다.

Zn^{2+} 가 Co^{2+} 로 점차 치환되면서 640~680 μm 의 황색반사곡선은 급격히 흡수되어 $\chi=0.7$ 에서는 가시부 전역에서 황색반사곡선은 흡수되어 암청색으로만 나타나고 있는데 이것은 Co^{2+} 의 4배위 선택성이 강했음을 보여주고 있다.

4. 결 론

발색산화물 CoO 를 함유한 기본조성 $\text{CoO-ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ 계에 Fe_2O_3 를 TiO_2 와 SnO_2 로 치환시킨 $\text{CoO-ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ 계, CoO-ZnO-TiO_2 계, CoO-ZnO-SnO_2 계의 spinel 생성과 발색변화를 관찰할 실험결과는 다음과 같다.

1. Zn^{2+} 를 Co^{2+} 로 치환될 때 치환량이 증가되면 분광반사율을 크게 저하시켰으며, 완전히 치환된 $\chi=1.0$ 일 때는 가시부 전역이 크게 흡수되어 흑색으로 발색되었다.

$\text{CoO-ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ 계는 황색에서 암청색으로 CoO-ZnO-TiO_2 계 및 CoO-ZnO-SnO_2 계는 청색에서 암청색 또는 회청색으로 발색이 변화하였다.

2. $\text{CoO-ZnO-Fe}_2\text{O}_3$ 계, CoO-ZnO-TiO_2 계, CoO-ZnO-SnO_2 계 모두 spinel 구조를 형성하였으며, 안정된 황색과 청색으로 발색되었다.

3. $\text{CoO-ZnO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 계와 $\text{CoO-ZnO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ 계는 거의 같은 발색을 나타내어 CoO 와 Fe_2O_3 의 조합량 증가에 따라 암청색으로 나타나고 있으며, TiO_2 가 첨가된 조성보다 SnO_2 가 첨가된 조성에서 명도가 높게 나타나고 있으며, spinel은 모든 조성에서 확인되었다.

4. Fe_2O_3 가 제외된 조성 $\text{CoO-ZnO-TiO}_2\text{-SnO}_2$ 계에서는 Zn^{2+} 를 Co^{2+} 로 치환하는 치환량 증가에 따라 청색이

암청색으로 발색되었으며, 6배위 Co^{2+} 의 흡수는 Ti^{4+} 를 Sn^{4+} 로 치환에서 팽창하는 것으로 추측되지만 이 이등은 4배위 Co^{2+} 의 흡수와 중복되어 판별이 어렵다. Sn^{4+} 가 증가되면 4배위 Co^{2+} 가 증가하고 6배위 Co^{2+} 는 감소되어 발색도 황색에서 회록색으로 되었다.

5. $\text{CoO-ZnO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SnO}_2$ 조성에서 역시 Zn^{2+} 를 Co^{2+} 로, Fe^{3+} 를 Ti^{4+} 와 Sn^{4+} 로 치환시키면서 Co^{2+} 와 Fe^{3+} 의 치환량이 증가되었을 때 청색에서 암청색 내지 흑색으로 발색되었고, 모든 조성에서 spinel이 확인되었다.

REFERENCES

1. 大塚淳, "錳スピネルの生成と發色とにおよぼす錳イオンの配位選擇性の影響," 日窯協誌, **73**(9), 84-94 (1965).
2. 大塚淳, "CoO-ZnO-Al₂O₃-Cr₂O₃-Fe₂O₃系におけるスピネル固溶體の生成とその色," 日窯協誌, **81**(2), 49-63 (1973).
3. 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).
4. S. Greenwald, S.J. Pickart, F.H. Grannus, "Cation Distribution and Factors of Certain Spinels Containing Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , and Fe^{3+} ," *J. Chem. Phys.*, **22**, 1597-1600 (1954).
5. H. Schmalzried, "Radiographic Investigation of the Cation Distribution in Spinel Phases," *Z. Physik. Chem. (Frankfurt)* **28**, 203-219 (1961).
6. J.D. Dunitz and L.E. Orgel, "Electronic Properties of Transition Metal Oxides-I," *J. Phys. Chem. Solids*, **3**, 20-29 (1957).
7. O.S. Dumont, K. Brokopf and K. Burkhardt, "Color and Constitution of Inorganic Solids. I. Light Absorption of Bivalent Cobalt in Oxide Coordination Lattices," *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **295**, 7-35 (1958).
8. D. Reinen and O. Schmitz Dumont, "Light Absorption as a Fool for the Detection of Structural Details of Crystal Lattices," *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **312**, 121-134 (1961).
9. 韓國工業規格, 色の 三原色에 의한 表示 方法 (1980).
10. A.C. Hardy, "Handbook of Colorimetry," the Technology Press, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts, U.S.A (1936).
11. 高橋建太郎, 大塚淳, "チタニウムスピネル系 顔料," 日窯協誌, **67**(4), 139-141 (1959).
12. 李珍性, 李應相, "NiO-ZnO-Fe₂O₃-TiO₂-SnO₂계 Spinel 고용체의 생성과 발색에 관한 연구," *J. Korean Ceramic Society*, **28**(4), 305-314 (1991).
13. 李珍性, "ZnO-Al₂O₃계 Spinel 안료에 대한 연구," 한양 여자전문대학 논문집 Vol. 8 (1985).
14. 大塚淳, "チタン-錳およびアルミニウム-クロム系スピネル顔料," 日窯協誌, **70**(4) (1962).

15. 大塚淳, "Co²⁺, Ni²⁺を含むマクネシウム-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. F.C. Romeijn, "Physical and Crystallographical Properties of Some Spinel," Philips Resch Repts. **8**, 304-320 (1953).
17. 大塚淳, "Co²⁺, Ni²⁺を含むチタン-クロムスピネルの生成と發色," 日窯協誌, **74**(5), 153-165 (1966).
18. 大塚淳, "Co²⁺, Ni²⁺を含むチタン-錫スピネルの生成と發色," 日窯協誌, **73**(11), 225-235 (1965).
19. 大塚淳, 藤橋雄一郎, "CoO-MgO-Cr₂O₃-TiO₂-SnO₂系スピネル固溶體の生成と發色," 日窯協誌, **82**(2), 114-125 (1974).
20. 大塚淳, "Co²⁺, Ni²⁺を含む錫-クロムスピネルの顔料," 日窯協誌, **80**(7), 285-299 (1972).
21. 李燾, "色과 彩色料," *J. Korean Ceramic Society*, **4**(1), 22-37 (1967).
22. 加藤悦三, "陶磁器の 裝飾技術," 日本窯技社, 987-989 (1967).
23. J.B. Goodenough, A.L. Loeb, "Theory of Ionic Ordering, Crystal Distortion, and Magnetic Exchange due to Covalent Forces in Spinel," *Phys. Rev.*, **98**, 391-408 (1955).
24. A. Miller, "Distribution of Cations in Spinel," *J. Appl. Phys.*, **30**(4), 25S-25S (1959).
25. A. Navrotsky, O.J. Kleppa, *J. Inorg Nucl Chem.*, **29**, 2701-2714 (1967).