

## ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>계 Spinel안료 고용체의 생성과 발색

박철원 · 이진성 · 이웅재  
한양여자전문대학 도자기공예과  
(1993년 10월 26일 접수)

### Formation and Color of the Spinel Solid-Solution in ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> System

Cheol Won Park, Jin Sung Lee and Woong Jea Lee  
Dept. of Ceramic Arts, Hanyang Women's Junior College  
(Received October 26, 1993)

#### 요 약

산화철을 이용한 안정된 Spinel계 안료를 개발할 목적으로 ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계를 기본조성으로 하여 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 TiO<sub>2</sub>로 0.2 mole씩 치환한 ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 SnO<sub>2</sub>로 0.2 mole씩 치환고용한 ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계, TiO<sub>2</sub>와 SnO<sub>2</sub>를 0.2 mole씩 상호 치환고용한 ZnO-TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>계의 Spinel생성과 발색을 연구 검토하기 위하여 X-ray 회절분석 및 분광반사율 측정을 행하였다. 이 결과로 Fe<sup>3+</sup>와 Zn<sup>2+</sup>는 쉽게 Spinel을 생성하며 Ti<sup>4+</sup>와 Sn<sup>4+</sup>는 Zn<sup>2+</sup>와 반응하여 2ZnO·TiO<sub>2</sub> 및 2ZnO·SnO<sub>2</sub>를 생성함을 알 수 있었고 황색계에서 갈색계범위의 정색을 띠는 안정된 안료를 얻을 수 있었다.

#### ABSTRACT

The formations of spinel and colors of ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> system have been researched on the basis of ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system. Specimens were prepared by substituting Fe<sup>3+</sup>, with Ti<sup>4+</sup> or Sn<sup>4+</sup> when mole ratios between Fe<sup>3+</sup> and Ti<sup>4+</sup> or between Fe<sup>3+</sup> and Sn<sup>4+</sup> were 0.2 mole. The reflectance measurement and X-ray diffraction analysis of the formation of spinel and the colors of these specimens were carried out. ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system in which Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was substituted with SnO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> was formed the spinel structure of 2ZnO·TiO<sub>2</sub>, 2ZnO·SnO<sub>2</sub>, ZnO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The stable stains which were colored with yellow and brown could be manufactured.

## 1. 서 론

현대 도자기에 사용되고 있는 유약은 채료를 사용한 색유이다. 채료는 그 사용 온도에 따라 저화도용과 고화도용으로 나뉘며 고화도용은 주로 고온에서 분해 휘발하지 않고 안정된 spinel 구조를 갖은 채료를 말한다.

spinel계 채료에 대하여 국내외에서 많은 연구가 있었으며 OHTSUKA<sup>1-6)</sup>는 NiO-ZnO-TiO<sub>2</sub>계와 NiO-ZnO-SnO<sub>2</sub>계에 의한 선명한 녹색 안료를, 2MgO-SnO<sub>2</sub>계와 2MgO-TiO<sub>2</sub>계에 의한 청색 내지 녹색안료를, 연구보고하였고 CoO-NiO-MgO-TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>계에서 양이온의 배위 선택의 강약과 발색 변화를 계통적으로 연구하였다. 본 연구자는<sup>7,8)</sup> 기본 조성 MgO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계에 발색산화물 CoO,

NiO, CdO, ZnO를 MgO와 치환 고용하여 녹색계의 spinel채료 합성을 연구보고한 바 있다.

그러나 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 착색제로 많이 사용되고 있으나 이를 이용한 spinel 합성에 의한 발색 효과를 연구 검토한 보고서는 거의 없는 실정이다. 본 연구는 칠을 이용한 안정된 spinel계 안료를 개발할 목적으로 ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계를 기본조성으로 하여 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 TiO<sub>2</sub>와 SnO<sub>2</sub>로 치환고용하였을 때 조성변화에 따른 spinel생성과 발색 변화를 연구 검토하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시료 조제

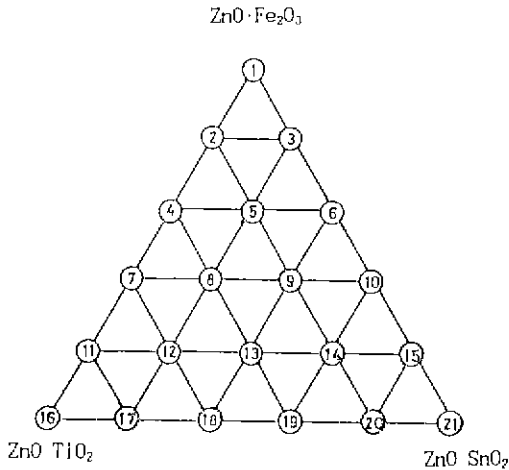


Fig. 1. Diagram of ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> system.

Fig. 1의 삼각 좌표에 표시된 것과 같이 각 꼭지점의 조성을 ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO-TiO<sub>2</sub>, ZnO-SnO<sub>2</sub>로 하고 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>의 치환량을 0.2 mole씩 하여 각 시료를 조합하였으며 습식으로 혼합한 후 건조하여 합성 시료로 하였다. 이때 사용한 시료는 일급시약으로 사용하였다.

2.2. 안료합성

조합시료는 자기 Crucible에 넣어 전기로에서 소성은 온도 1280°C로 90분간 유지 반응시킨 후 로내에서 냉각시켰다. 합성된 시료는 분쇄한 후 수세 및 건조하였다.

2.3. X-선 회절분석

합성시료의 반응 생성물을 확인하기 위하여 X-선 회절분석을 다음 조건에 따라 행하였다.

- 측정범위 : 2θ 15°~70°
- 가속전압 : 30 KV(15 mA)
- 타겟트 : Cu
- 필터 : Ni
- 슬릿트 : 0.15 mm

2.4. 분광반사율 측정

각 시료의 측정결과는 KSA 0061-0072 및 CIE방식에 의한 색표시 방법에 따라 자기식 분광 광도계 (Colormeter)를 이용하여 가시광선 파장 부분인 400~800 μm 측정 범위에서 자극치 X, Y, Z 및 분광반사율 곡선을 얻었으며 X, Y, Z로부터 A.C. Hardy의 Hand Book of Colormeter<sup>9)</sup>의 색도 좌표에 의하여 주파장(λd), 채도(Pe), 명도(Y)를 구하였으며, 분광반사율 곡선으로는 발색의

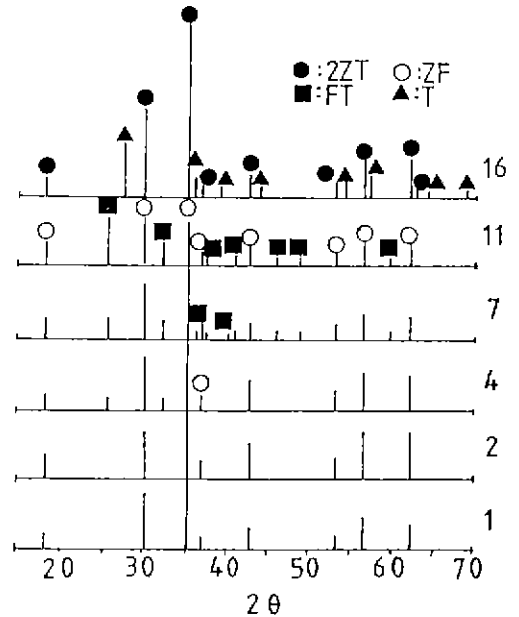


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> system.

효과를 검토하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. X-선 회절분석

ZnO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO·TiO<sub>2</sub>, ZnO·SnO<sub>2</sub>를 꼭지점 조성으로 한 삼각좌표 Fig. 1과 같이 혼합 치환한 각 조성변화에 따른 시료의 X-선 회절분석 결과를 개별로 고찰하면 다음과 같다.

3.1.1. ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계

ZnO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 조성에서 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 TiO<sub>2</sub>로 치환함에 따른 반응생성물을 확인하기 위한 X-선 회절분석 결과는 Fig. 2와 같다. ZnO와 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 용이하게 spinel을 생성한다. 이는 Fe<sup>3+</sup>가 4, 6배위 선택성을 갖고 있으나 Zn<sup>2+</sup>의 4배위 선택성이 극히 강하여<sup>10-13)</sup> Fe<sup>3+</sup>의 4배위 선택성을 훨씬 상회하기 때문에 Zn<sup>2+</sup>는 4배위 위치를 Fe<sup>3+</sup>는 6배위 위치를 갖게 되어 양이온 분포가 용이하여 Zn[Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>]( [ ]안은 6배위 밖은 4배위)로 된다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 TiO<sub>2</sub>로 0.4 mole 치환하였을 때까지 미반응물 TiO<sub>2</sub> Peak가 나타나지 않았다. 이는 Ti<sup>4+</sup>가 Zn<sup>2+</sup>의 강한 4배의 선택성의 영향을 받아 Fe<sup>3+</sup>와 함께 6배위 위치를 갖기 때문이라고 생각되어진다<sup>9)</sup>. TiO<sub>2</sub>를 0.4 mole 이상 치환하였을 때는 ZnO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 조성의 spinel과 FeO·TiO<sub>2</sub>(ilmenite)를 생

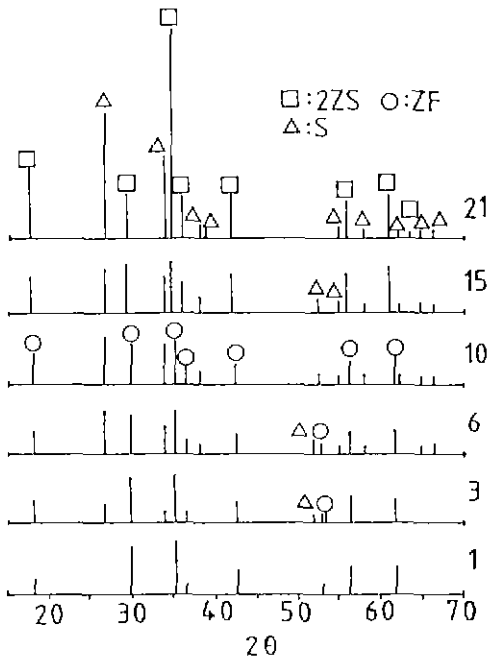


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> system.

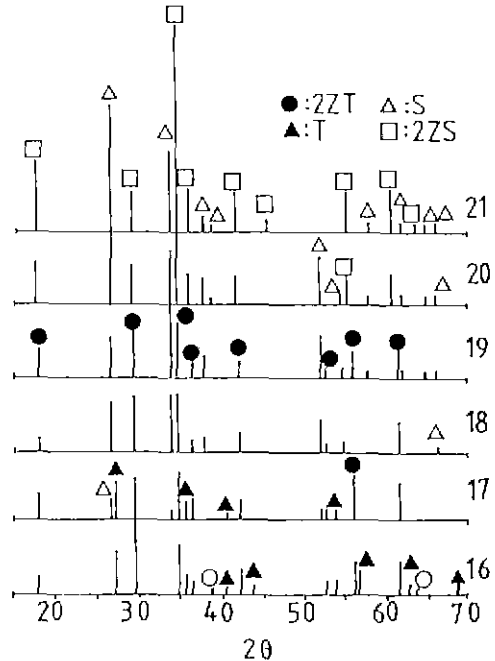


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of ZnO-TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> system.

성하고 있음을 알 수 있다. 이는 TiO<sub>2</sub>가 6배위 위치로 다 들어 가지 못하기 때문인 것으로 생각된다. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 TiO<sub>2</sub>로 완전 치환한 ZnO-TiO<sub>2</sub>계 생성물은 Cole<sup>2)</sup> 등에 의하여 보고된 Spinel 2ZnO·TiO<sub>2</sub>의 생성을 확인할 수 있으며 Zn<sup>2+</sup>의 영향으로 미반응물 TiO<sub>2</sub>의 Peak도 보여 주고 있다.

3.1.2. ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub>계

ZnO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 조성의 spinel에 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 대신 SnO<sub>2</sub>을 치환함에 따라 반응물 생성에 대한 X-ray 회절분석 결과는 Fig. 3과 같다. Fe<sup>3+</sup>를 Sn<sup>4+</sup>로 치환할 경우 Fe<sup>3+</sup>를 Ti<sup>4+</sup>로 치환할 때와 다르게 Fe<sup>3+</sup>를 Sn<sup>4+</sup>로 0.2 mole만 치환하여도 미반응물 SnO<sub>2</sub> peak가 나타나고 있다. 이는 석 spinel의 경우에는 Zn<sup>2+</sup>가 티탄 spinel의 경우와 다르게 4 배위 위치를 전부 차지하지는 않고 6배위 위치에도 들어가기 때문에 Zn<sup>2+</sup>의 4배위 선택성의 영향을 덜 받는 것으로 생각된다<sup>4)</sup>.

SnO<sub>2</sub>의 치환량을 증가시키면 2ZnO·SnO<sub>2</sub> 조성의 spinel을 생성한다.

3.1.3. ZnO-TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>계

2ZnO·TiO<sub>2</sub> 조성에서 TiO<sub>2</sub> 대신 SnO<sub>2</sub>를 치환하였을 때의 X-ray 회절분석은 Fig. 4와 같다 ZnO·TiO<sub>2</sub>에 TiO<sub>2</sub>를 SnO<sub>2</sub>로 0.2 mole 치환하였을 때 미반응물 SnO<sub>2</sub>와 TiO<sub>2</sub>

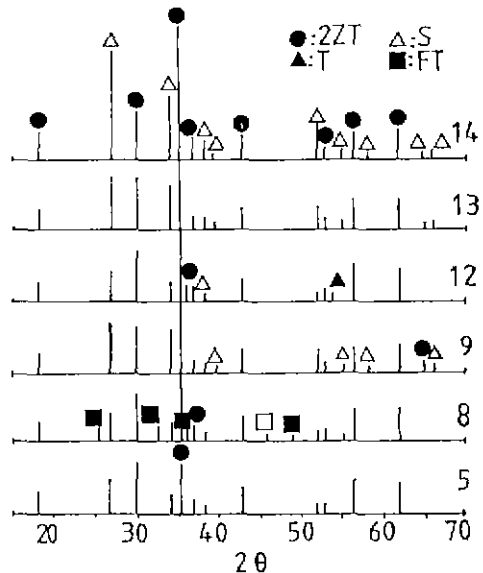


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> system.

peak를 나타내고 있으나 0.4 mole 치환하였을 때는 SnO<sub>2</sub> peak만 나타나고 있다. 이는 Zn<sup>2+</sup>에 영향을 많이 받는 TiO<sub>2</sub>와 먼저 2ZnO·TiO<sub>2</sub> spinel을 형성하고 Zn<sup>2+</sup>에 영

**Table 1.** Spinel Pigment with the Composition ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> System

No.	composition	x	y	λd(μm)	Pe(%)	Y(%)	color
1	Z F	0.3709	0.3507	589.7	22.339	20.45	reddish yellow
2	Z F0.8 T0.2	0.3773	0.3552	588.6	25.388	21.93	dull yellow
4	Z F0.6 T0.4	0.3834	0.3645	586.0	29.701	24.44	grayish brown
7	Z F0.4 T0.6	0.3873	0.3737	583.7	33.373	26.94	orange
11	Z F0.2 T0.8	0.3886	0.3829	581.4	36.317	36.24	orange yellow
16	Z T	0.3179	0.3362	572.6	3.471	96.62	dark yellow

**Table 2.** Spinel Pigment with the Composition of ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> System

No.	composition	x	y	λd(μm)	Pe(%)	Y(%)	color
1	Z F	0.3709	0.3509	589.7	22.339	20.45	reddish yellow
3	Z F0.8 S0.2	0.3732	0.355	587.9	24.187	20.97	beige
6	Z F0.6 S0.4	0.3979	0.3702	586.4	35.349	26.8	grayish brown
10	Z F0.4 S0.6	0.4141	0.3883	584.0	44.952	35.82	reddish brown
15	Z F0.2 S0.8	0.4184	0.4056	581.1	51.007	53.63	light orange yellow
21	Z S	0.3152	0.3318	575.4	1.483	100.01	dark olive

**Table 3.** Spinel Pigment with the Composition of ZnO-TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> System

No.	composition	x	y	λd(μm)	Pe(%)	Y(%)	color
16	Z T	0.3179	0.3362	572.6	3.471	96.62	dark yellow
17	Z T0.8 S0.2	0.3192	0.3365	575.0	3.919	94.53	dark olive
18	Z T0.6 S0.4	0.3192	0.3359	576.1	3.75	96.80	dark olive
19	Z T0.4 S0.6	0.3211	0.3369	577.7	4.562	91.99	olive gray
20	Z T0.2 S0.8	0.3193	0.3354	577.3	3.638	94.48	dark olive
21	Z S	0.3152	0.3318	575.4	1.483	100.01	dark olive

**Table 4.** Spinel Pigment with the Composition of ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> System

No.	composition	x	y	λd(μm)	Pe(%)	Y(%)	color
5	ZF0.6T0.2S0.2	0.3855	0.3636	586.7	30.35	24.47	brown
8	ZF0.4T0.4S0.2	0.3839	0.3731	583.2	32.255	28.37	reddish brown
9	ZF0.4T0.2S0.4	0.403	0.3834	583.6	40.478	30.77	
12	ZF0.2T0.6S0.2	0.3897	0.385	581.1	37.213	41.61	dull orange yellow
13	ZF0.2T0.4S0.4	0.3845	0.3811	581.1	34.667	38.61	
14	ZF0.2T0.2S0.6	0.3974	0.3862	582.1	39.7	43.03	orange yellow

향을 적게 받는 SnO<sub>2</sub>는 미반응물로 존재하며 SnO<sub>2</sub>의 치환량이 더욱 증가하면서 2ZnO·SnO<sub>2</sub> 조성의 spinel을 생성함을 알 수 있다.

3.1.4. ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>계

이 계의 X-ray 회절분석은 Fig. 5와 같다. 이 계에서도 모든 시편에서 SnO<sub>2</sub> peak를 볼 수 있으나 TiO<sub>2</sub> peak는 한 시편에서만 확인할 수 있다. TiO<sub>2</sub>는 SnO<sub>2</sub>보다 spinel

생성이 쉬우며 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 존재시에는 Zn<sup>2+</sup>의 강한 4배위성 때문에 FeO·TiO<sub>2</sub>를 생성함을 알 수 있다.

3.2. 분광반사율 측정

시료 조성에 따른 발색 변화를 CIE표시법에 의하여 분광반사율 측정으로부터 구한 주파장(λd), 순도(Pe), 명도(Y)의 값을 Table 1~4에 분광반사율곡선은 Fig. 6~9

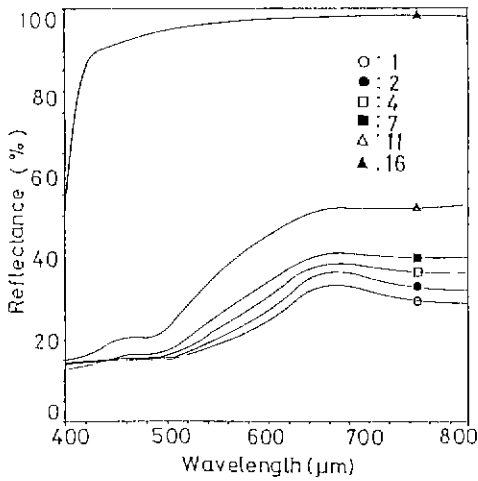


Fig. 6. Reflectance spectra of ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> system.

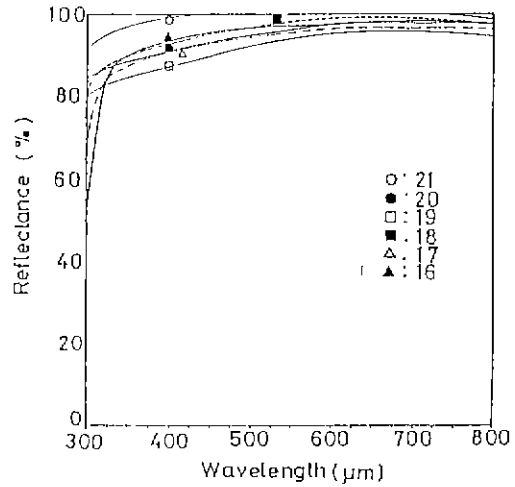


Fig. 8. Reflectance spectra of ZnO-TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> system.

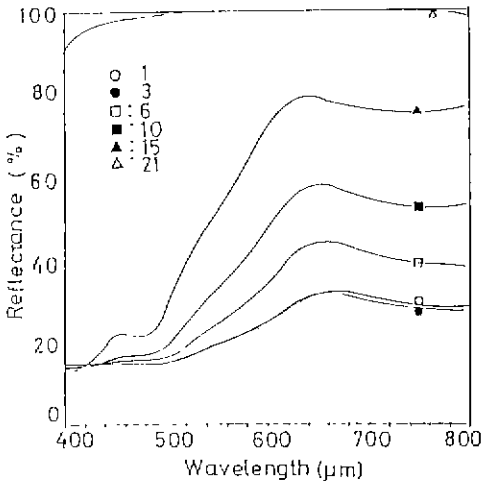


Fig. 7. Reflectance spectra of ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> system.

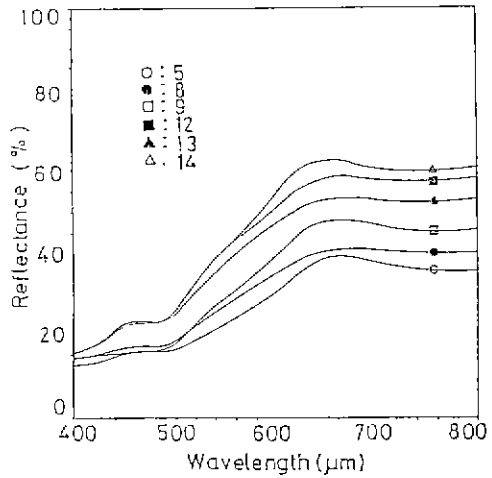


Fig. 9. Reflectance spectra of ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> system

에 표시하였다.

분광반사율은 가시부 400~800 μm 범위에서 측정하였다.

### 3.2.1. ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>계

ZnO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 조성에서 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 TiO<sub>2</sub>로 0.2 mole씩 치환시킨 조성 ZnO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO·0.8Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·0.2TiO<sub>2</sub>, ZnO·0.6Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·0.4TiO<sub>2</sub>, ZnO·0.2Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·0.8TiO<sub>2</sub>, ZnO·TiO<sub>2</sub>의 분광반사율 곡선은 Fig. 6에 주과장. 순도, 명도는 Table 1과 같다.

Fig. 6에서 TiO<sub>2</sub>가 첨가되지 않은 조성 ZnO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 400~520 μm 범위의 심한 흡수와 540 μm에서 시작되는 640 μm 부근의 반사곡선은 어두운 적황색을 나타내는

일반적인 분광반사율 곡선이다<sup>9)</sup>. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 TiO<sub>2</sub>로 치환량이 0.2 mole씩 증가된 2, 4, 7번 곡선은 Fig.에 나타난 것과 같이 520 μm 부근에서부터 반사율이 좌측으로 일정하게 증가되고, 색상은 어두운 적황색에서 어두운 황색과 주황색으로 안정된 변화를 보여주고 있는데 이것은 TiO<sub>2</sub>의 증가로 반사율이 높아지고 있으며 Fe<sup>3+</sup>와 Ti<sup>4+</sup>의 치환 관계에서 Ti<sup>4+</sup>가 Fe<sup>3+</sup>보다 6배위 선택성이 강하기 때문이다<sup>3)</sup>. Fig.에서 11번은 TiO<sub>2</sub>의 증가로 가시부 전역에서 큰 폭으로 반사되고 있으며, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 TiO<sub>2</sub>로 완전히 치환된 ZnO·TiO<sub>2</sub> 조성인 16번은 가시부 전역이 반사되어 옅은 황색으로 발색되고 있는 점으로 보아 분명

하다.

3.2.2. ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub>계

ZnO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 조성에서 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 SnO<sub>2</sub>로 0.2 mole씩 치환한 조성 ZnO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO·0.8Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·0.2SnO<sub>2</sub>, ZnO·0.6Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·0.4SnO<sub>2</sub>, ZnO·0.4Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·0.6SnO<sub>2</sub>, ZnO·0.2Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·0.8SnO<sub>2</sub>, ZnO·SnO<sub>2</sub>의 분광반사율 곡선은 Fig. 7에, 주파장, 순도, 명도는 Table 2와 같다. 역시 400~520 μm에서 흡수되고, 640 μm 부근의 반사 곡선인 ZnO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 조성에서 Fe<sup>3+</sup>가 Sn<sup>4+</sup>로 치환량의 증가에 따라 640 μm 부근의 황색 반사 곡선은 자측으로 반사 곡선이 높게 움직이고 있다. 특히 ZnO·SnO<sub>2</sub>는 ZnO·TiO<sub>2</sub>에서 보다 반사율이 높는데 이것은 Ti<sup>4+</sup>보다 Sn<sup>4+</sup>가 Fe<sup>3+</sup>와의 치환관계에서 6배위성이 강하기 때문이다<sup>1)</sup>.

3.2.3. ZnO-TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>계

ZnO·TiO<sub>2</sub> 조성에서 TiO<sub>2</sub>를 SnO<sub>2</sub>로 0.2 mole씩 치환한 ZnO·TiO<sub>2</sub>, ZnO·0.8TiO<sub>2</sub>·0.2SnO<sub>2</sub>, ZnO·0.6TiO<sub>2</sub>·0.4SnO<sub>2</sub>, ZnO·0.4TiO<sub>2</sub>·0.6SnO<sub>2</sub>, ZnO·0.2TiO<sub>2</sub>·0.8SnO<sub>2</sub>, ZnO·SnO<sub>2</sub> 조성의 분광반사율 곡선은 Fig. 8에, 주파장, 순도, 명도는 Table 3과 같다.

Fig. 8에서 보듯이 모든 조성이 가시부 전역에서 높은 반사율을 보이고 있는데 이것은 TiO<sub>2</sub> 및 SnO<sub>2</sub>가 상호 치환 고용함을 나타내는 것이다<sup>2)</sup>. 자측인 400 μm에서 흡수가 큰 ZnO·TiO<sub>2</sub> 조성에서 TiO<sub>2</sub>가 SnO<sub>2</sub>로 치환량의 증가에 따라 반사되고 있어 어두운 황색에서 차츰 어두운 올리브색으로 색상이 변하고 있다.

3.2.4. ZnO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>계

ZnO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 조성에서 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 TiO<sub>2</sub> 및 SnO<sub>2</sub>로 치환한 조성 ZnO·0.6Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·0.2TiO<sub>2</sub>·0.2SnO<sub>2</sub>, ZnO·0.4Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·0.4TiO<sub>2</sub>·0.2SnO<sub>2</sub>, ZnO·0.4Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·0.2TiO<sub>2</sub>·0.4SnO<sub>2</sub>, ZnO·0.2Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·0.6TiO<sub>2</sub>·0.2SnO<sub>2</sub>, ZnO·0.2Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·0.4TiO<sub>2</sub>·0.4SnO<sub>2</sub>, ZnO·0.2Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·0.2TiO<sub>2</sub>·0.6SnO<sub>2</sub>의 분광반사율 곡선을 Fig. 9에, 주파장, 순도, 명도는 Table 4와 같다. Fig. 9에서 보면 반사곡선이 500 μm 부근에서 시작되어 640 μm 부근에서 높게 나타나고 있는데, 이것은 TiO<sub>2</sub>나 SnO<sub>2</sub> 어느 것의 첨가량에 관계없이 일정하게 반사율이 증가하고 있다<sup>3)</sup>.

즉 TiO<sub>2</sub>나 SnO<sub>2</sub>의 첨가량의 증가라기 보다는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 감소에 따라 반사곡선이 갈색의 640 μm 부근에서 자측으로 이동되면서 620 μm 부근에서 높은 반사곡선으로 나타나며, 색상은 주황색으로 발색된다.

4. 결 론

본 연구는 ZnO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 기본조성으로하여 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를

TiO<sub>2</sub>와 SnO<sub>2</sub>로 치환 고용하였을 때 조성변화에 따른 Spinel 생성과 발색 변화를 연구검토한 결과는 다음과 같다.

- 1) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 TiO<sub>2</sub>로 치환할 때 치환량의 증가에 따라 520 μm 부근에서 시작되는 반사 Peak가 적색 파장쪽으로 이동하면서 반사율도 증가하며 어두운 적황색에서 어두운 황색과 주황색으로 변화한다.
- 2) ZnO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 조성에서 Fe<sup>3+</sup>가 Sn<sup>4+</sup>로 치환량의 증가에 따라 640 μm 부근의 황색 반사 곡선은 자색 파장쪽으로 이동하면서 티탄 치환 때보다 반사율이 높다.
- 3) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 없는 ZnO-TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>계에서는 자색파장쪽인 400 μm에서 흡수가 큰 ZnO·TiO<sub>2</sub> 조성에서 TiO<sub>2</sub>가 SnO<sub>2</sub>로 치환량의 증가에 따라 반사되고 있으며 황색에서 어두운 올리브색으로 색상이 변하고 있다.

감사의 글

이 논문은 1990년도 교육부 지원 한국학술진흥재단의 대학 부설 연구소 지원 학술연구조성비에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

1. 大塚淳, "錫スピネルの生成と發色とにおよぼす錫イオンの配位選擇性の影響," 日窯協誌, 73(9), 84-94 (1965).
2. ibid, "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).
3. ibid, "Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>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).
4. ibid, "Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>を含むチタン-錫スピネルの生成と發色," 日窯協誌, 74(3), 68-83 (1966).
5. ibid, "チタン-錫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).
6. ibid, "Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>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).
7. 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).
8. 李應相, 朴哲元, 黃聖淵, "MgO-SnO<sub>2</sub>系 Spinel 顔料에 대한 NiO, TiO<sub>2</sub>의 影響," 窯業會誌 13(2), 24-30 (1976).
9. A.C. Hardy, "Handbook of Colorimetry," the Technology Press. Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts. U.S.A (1936).
10. F.C. Romeijn, "Physical and Crystallographical Properties of Some Spinel." *Philps Resch Repts.* 8, 304-320 (1953).
11. J.B. Yoodenough and A.L. Loeb, "Theory of Ionic Ordering, Crystal Distortion, and Magnetic Exchange due to Covalent Process in Spinel," *Phys Rev.* 391-

- 408, 408 (1955).
12. Arther Miller, "Distribution of Cations in Spinel," *J. Appls*, **30**(40), 24-25 (1959).
13. 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の生成とその色," 日窯協誌, **81**(2), 49-63 (1973).
14. 大塚淳, 藤橋雄一郎, "CoO-MgO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>系スピネル固溶體の生成と發色," 日窯協誌, **82**(2), 114-125 (1974).