

ZnO-SnO₂系 Spinel 彩料에 대한 NiO, TiO₂의 影響

李 應 相, 黃 聖 淵
한양대학교 요업공학과
(1977년 9월 1일 접수)

Influence of NiO, TiO₂ on ZnO-SnO₂ System Spinel Pigment

Eung-Sang Lee, Sung-Yun Hwang
Dept of Ceram. Eng., Hanyang Univ.
(Received Sept, 1. 1977)

ABSTRACT

For the purpose researching to the influence of tetrahedral and octahedral preference of cations of Ni²⁺, Ti⁴⁺ upon the formation and the color development of the ZnO-SnO₂ spinel containing Ni²⁺ and Ti⁴⁺ ions, the gradual substitution of Ni²⁺ ions for Zn²⁺ ions and of Ti⁴⁺ ions for Sn⁴⁺ ions of the spinel in NiO-ZnO-SnO₂-TiO₂ system was carried out.

On samples prepared by calcining the oxide and basic carbonate mixtures at 1300 °C for 2 hours, 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) Single spinel was formed completely to $x=1$ in the $x\text{NiO} \cdot (2-x)\text{ZnO} \cdot \text{SnO}_2$ system, and gave brilliant light-green hue.
Moreover, NiO-ZnO-SnO₂ formed easily spinel than NiO-MgO-SnO₂ because Zn²⁺ ions had more strong tetrahedral preference than Mg²⁺ ions.
- 2) As the gradual substitution of Ti⁴⁺ ions for Sn⁴⁺ ions in NiO-ZnO-SnO₂-TiO₂ system, the spinels formed well and was nearly not changed in the hue.
- 3) The results of glaze test.
 - ① As the gradual substitution of Ni²⁺ ions for Zn²⁺ ions, the color changed from dull white to graish brown gradually in calcium-zinc glaze and calcium glaze, and from white to beige in tile glaze.
 - ② As the gradual substitution of Ti⁴⁺ ions for Sn⁴⁺ ions in NiO-ZnO-SnO₂-TiO₂ system, the color was become dull generally and was not change in tile glaze

1. 緒 論

ZnO-TiO₂系의 固體反應은 Cole¹⁾ 등에 의하여 檢討되어 2ZnO·TiO₂ 單의 存在가 확인 되었으니 1000 °C 20 時間 加熱에서 完全히 spinel 을 나타낸다고 하였다.

주석 spinel 系 顏料로서는 CoO-MgO-SnO₂ 系 spinel 即 cerulean blue 가 있고, $x\text{CoO} \cdot (2-x)\text{MgO} \cdot \text{SnO}_2$

에서 $x=0.2 \sim 0.5$ 인 組成範圍의 것이 鮮명한 靑의 發色을 하고, 이系의 spinel 인 CoO-NiO-MgO-SnO₂ 및 CoO-NiO-ZnO-SnO₂ 系 spinel 에 對하여 山口等²⁾에 於서 그의 色調와 格子定數가 報告되어 있다.

前報³⁾의 $x\text{NiO} \cdot (2-x)\text{MgO} \cdot \text{SnO}_2$ 의 組成에서 x 即 Ni²⁺ 를 增加하면 spinel 은 生成하기 어렵게 되었다. 이 理由は Ni²⁺ 가 強한 6 配位選擇性을 갖어서 4 配位

의 位置에는 들어가기 어려우며, Sn⁴⁺ 도 6 配位選擇性을 가지며 Mg²⁺ 는 어느쪽으로나 밀려나기 때문인 것으로 推定되었다.

本 研究에서는 強한 4 配位選擇性을 갖는 Zn²⁺ 을 導入하므로써 어떠한 영향을 미치는가를 究明코자, 白色인 ZnO-SnO₂ 를 基本組成으로 하고 이에 發色이온인 Ni²⁺ 를 Zn²⁺ 에 대하여, 또 Ti⁴⁺ 를 Sn⁴⁺ 에 대하여 逐次的으로 置換시켜 發色の 變化, spinel 生成의 難易, 各陽이온의 4 혹은 6 配位에의 選擇性的의 強弱等을 NiO-ZnO-SnO₂-TiO₂ 의 多成分系에서 檢討하였다. 또한 鮮명한 發色을 한 spinel 의 陶磁器에 對한 適用性을 檢討하기 爲하여 色釉 試驗도 하였다.

2. 實驗方法

2-1 試料의 調製

基本 spinel 組成인 2ZnO·SnO₂¹²⁾ 에서 ZnO 를 NiO 로 0, 0.5, 1, 1.5 mole 씩 置換하여 다음과 같은 2ZnO·(1-x)SnO₂·xTiO₂, 0.5NiO·1.5ZnO·(1-x)SnO₂·xTiO₂, 0.5NiO·ZnO·(1-x)SnO₂·xTiO₂, 1.5NiO·0.5ZnO·(1-x)SnO₂·xTiO₂ 의 4 系列을 만들고 다시 SnO₂ 를 TiO₂ 로 x=0, 0.2, 0.5, 0.8, 1 mole 씩 置換하여 20 個의 試

料를 調製하였다.

實驗에 使用한 藥品은 全部 一級試藥이며 ZnO, NiO 는 各鹽基性碳酸鹽을, SnO₂, TiO₂ 는 各酸化物을 使用하였다.

試料調合量 約 20g 을 秤量하여 濕式으로 充分히 混合하고 乾燥한後 kanthal 發熱體電氣爐中에서 1300°C 까지 加熱하고 이 溫度에서 2 時間 維持시켰다. 溫度調節은 magnet 斷續方式에 依한 自動溫度調節器로 하였다. 加熱後 爐冷하여 얻은 顔料를 粒度가 44μ 이하가 될때까지 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 依하여 2θ=15~65°의 範圍를 high 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)]로 400~700 mμ 間에서 20 mμ 간격으로 分光 反射曲線을 求하여 組成에 따른 分光吸收의 變化를 檢討하고, 測色の 結果를 C. I. E 表示法 (K. S. A. 0061 참조)에 따라 Hardy¹⁾의 "Handbook of colorimetry"의 色度座標에 依

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

No.	Composition	λd (mμ)	Pe (%)	Y (%)	Color	
1	2ZnO·SnO ₂				white	s
2	2ZnO·0.8SnO ₂ ·0.2TiO ₂				white	s
3	2ZnO·0.5SnO ₂ ·0.5TiO ₂				white	s
4	2ZnO·0.2SnO ₂ ·0.8TiO ₂				white	s
5	2ZnO·TiO ₂				white	s
6	0.5NiO·1.5ZnO·SnO ₂	555.7	15.8	76.85	light green	s
7	0.5NiO·1.5ZnO·0.8SnO ₂ ·0.2TiO ₂	552.0	17.2	63.69	light green	s
8	0.5NiO·1.5ZnO·0.5SnO ₂ ·0.5TiO ₂	554.3	23.6	61.14	light green	s
9	0.5NiO·1.5ZnO·0.2SnO ₂ ·0.8TiO ₂	558.0	30.2	55.20	light green	s
10	0.5NiO·1.5ZnO·TiO ₂	559.0	30.2	59.46	light green	s
11	NiO·ZnO·SnO ₂	574.6	18.6	62.53	light green	s
12	NiO·ZnO·0.8SnO ₂ ·0.2TiO ₂	572.0	19.5	64.37	light green	s
13	NiO·ZnO·0.5SnO ₂ ·0.5TiO ₂	565.9	30.2	52.47	light green	s
14	NiO·ZnO·0.2SnO ₂ ·0.8TiO ₂	558.1	36.0	48.67	light green	s
15	NiO·ZnO·TiO ₂	559.7	39.2	45.20	light green	s
16	1.5NiO·0.5ZnO·SnO ₂	541.9	13.4	45.10	light green	s'
17	1.5NiO·0.5ZnO·0.8SnO ₂ ·0.2TiO ₂	519.7	12.2	34.16	beep green	s'
18	1.5NiO·0.5ZnO·0.5SnO ₂ ·0.5TiO ₂	541.8	25.2	24.15	deep green	s'
19	1.5NiO·0.5ZnO·0.2SnO ₂ ·0.8TiO ₂	557.6	34.3	40.35	yellowish green	s'
20	1.5NiO·0.5ZnO·TiO ₂	561.7	44.0	37.03	yellowish green	s'

s: spinel

s': spinel+other solid solution

하여 主波長 $\lambda d(m\mu)$, 純度 Pe(%), 明度 Y(%)를 求하였다.

3. 實驗結果

NiO-ZnO-SnO₂-TiO₂ 의 多成分系에서 組成을 變化시

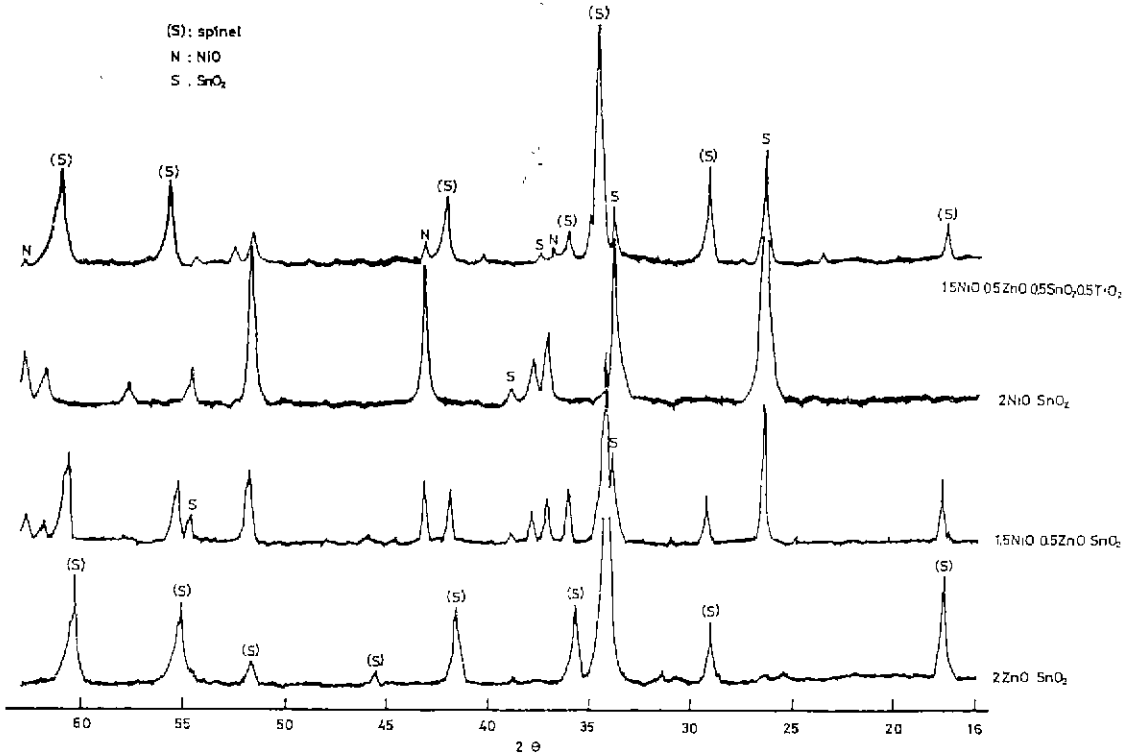


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of calcined samples. (Target: CuK_α Nifilter)

켜 C.I.E 表示法에 依하여 分光反射曲線을 作成하고 이로부터 求할 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. 1에 그의 分光反射曲線을 Fig. 2~4 에 色 精試驗의 結果를 Table 2~3 에 나타내었다.

4. 考 察

4-1 NiO-ZnO-SnO₂ 系

$xNiO \cdot (2-x)ZnO \cdot SnO_2$ 의 組成에서 x 卽 Ni^{2+} 를 增加하면 $x=1$ 까지는 完全히 單一 spinel 을 쉽게 형성하고, $x=1.5$ 에서는 spinel 과 NiO, SnO₂ 를 가진 混合 spinel 을 형성한다.

그리고 $x=2$ 인 $2NiO \cdot SnO_2$ 에서는 前報³⁾와 같이 全 혀 spinel 을 형성하지 않았다. 이것은 Ni^{2+} , Sn^{4+} 가 6 配位選擇性을 갖고^{5,6)} Zn^{2+} 가 강한 4 配位選擇性^{5,7)}을 가지므로 $Zn(NiSn)O_4$ 의 양이온의 分布를 쉽게 形成하 기때문이다. 이것은 前報³⁾의 NiO-MgO-SnO₂ 系에서보 다 더 쉽게 spinel 을 이루는 것까지도 一致한다. 發色도 $0.5 \leq x \leq 1$ 의 범위에서 밝고 아름다운 綠色을 띄웠다.

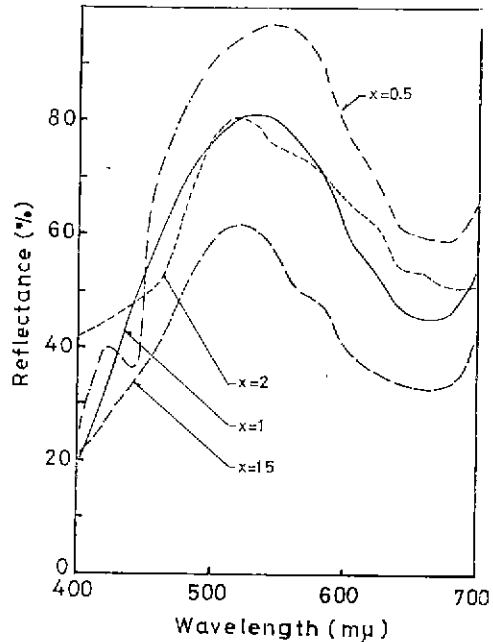


Fig. 2 Reflectance spectra of $xNiO \cdot (2-x)ZnO \cdot SnO_2$

Fig. 2의 分光反射曲線에서 全體적으로 約 540 m μ 에 反射의 山, 赤側인 約 660~670 m μ 附近에 吸收가 있고 紫外側으로 吸收가 強하게 나타나고 있다. 一般적으로 反射度가 높은쪽에 位置하여 綠의 鮮명한 色調를 띄고 있다. 그리고 Ni²⁺가 많이 치환하여 들어갈수록 色相은 다소 탁해지는 傾向을 나타내고 있다.

4-2 NiO-ZnO-TiO₂系

大塚⁸⁾에 의하면 NiO-ZnO系의 ZnO型 固溶體에서 4配位 Ni²⁺의 吸收는 約 580, 625, 665, 750 m μ 에 있으며 此外에 紫外部로부터 可視部에 걸쳐서 큰 吸收가 나타난다고 하였으며 이것은 山口等⁹⁾에 의하여 檢討된 ZnO-CoO-MgO系 顏料에서도 같은 結果가 나타나고 있다. NiO-MgO系에서는 410, 455, 670 m μ 에서 6配位인 Ni²⁺의 吸收가 보여지며 이들 試料의 吸收의 位置는 DuMont等¹⁰⁾의 報告와 一致한다고 하였다.

ZnO-TiO系의 固相反應은 Cole等¹¹⁾에 의하여 檢討되어 2ZnO·TiO 단의 存在가 인정되고 있다. 이系는 MgO-TiO₂系와는 달리 대단히 spinel을 生成하기가 쉬우며 이것은 前報³⁾의 實驗結果와 比較하여 알수 있었다. 이 理由는 Zn²⁺가 強한 4配位選擇性을 나타내면서 6配位位置에도 들어갈수 있기 때문에 ZnO-TiO₂系는 spinel의 4 및 6配位の 各位置에의 陽이온의 分布가 容易하게 되기 때문이라고 생각된다.

xNiO·(2-x)ZnO·TiO₂에서 x=1의 NiO-ZnO-TiO₂까지는 前報의 NiO-MgO-TiO₂보다 spinel이 대단히

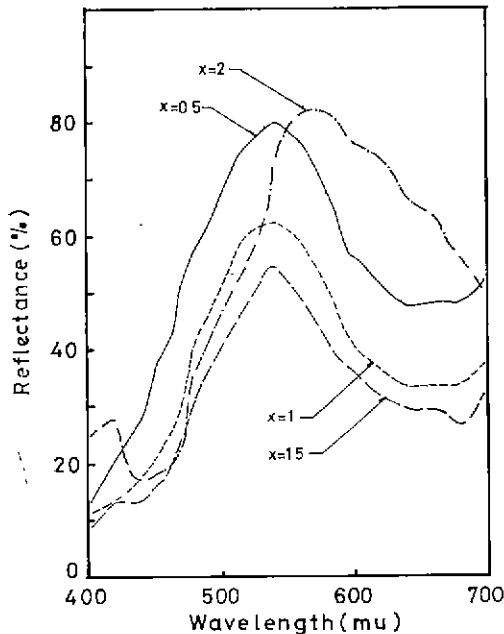


Fig. 3 Reflectance spectra of xNiO·(2-x)ZnO·TiO₂

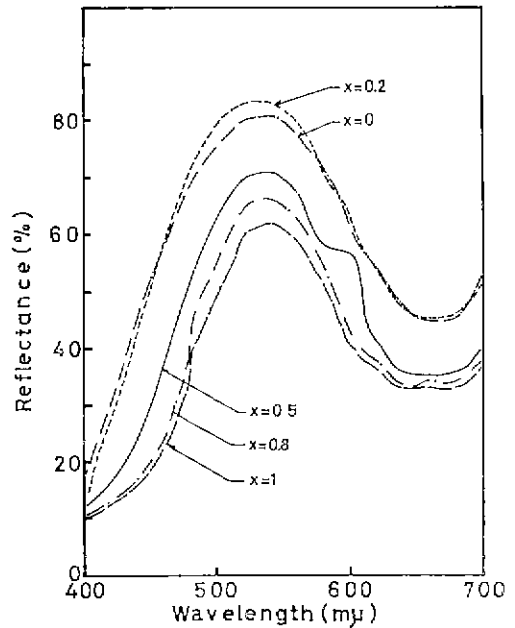


Fig. 4 Reflectance spectra of NiO·ZnO·(1-x)SnO₂·xTiO₂

生成하기 쉽다. 또 NiO·ZnO·TiO₂는 1000°C 1時間의 加熱에서도 單一 spinel이 生成한다고 大塚¹¹⁾는 보고하고 있다.

x=1.5인 1.5NiO·0.5ZnO·TiO₂組成의 X-線分析結果는 spinel, NiO, NiO·TiO₂의 混合固溶體를 이루고 x=2에서 純粋 spinel을 이루지 못함을 나타내었다.

Fig. 3의 分光反射曲線에서 x=0.5, 1, 1.5의 曲線은 거의 變化가 없이 밝은 綠色을 나타내고 NiO가 많이 置換하여 들어갈수록 약간 탁해지는 傾向을 볼수 있었다. 570, 610, 670 m μ 의 吸收는 4配位 Ni²⁺의 것이고 670 m μ 의 것은 4 및 6配位 Ni²⁺의 吸收가 중첩되는 것으로¹¹⁾ 생각된다.

4-3 NiO-ZnO-SnO₂-TiO₂系

2ZnO·(1-x)SnO₂·xTiO₂, 0.5NiO·1.5ZnO·(1-x)SnO₂·xTiO₂나 NiO·ZnO·(1-x)SnO₂·xTiO₂의 組成에서 x即 Ti⁴⁺를 增加置換하여도 spinel을 잘 生成하고 色相도 變함이 없는 밝은 綠色을 나타내나 약간 탁해지는 傾向을 보이고 있다. 이것은 Sn⁴⁺의 強한 6配位性에도 불구하고 Ti⁴⁺도 強한 6配位性을 나타내고, 한편 Zn²⁺의 強한 4配位性 때문인 것으로 생각되는데 이것은 前報의 NiO·MgO·SnO₂는 純粋 完全 spinel이 형성되지 않았고 本研究인 NiO·ZnO·TiO₂에서는 完全 spinel과 Sn⁴⁺→Ti⁴⁺로 置換되어도 spinel生成여부에 影響을 주지 않았기 때문이다.

Table. 3 Results of the colored glaze test.

No.	Composition	G-1	G-2	wall tile
1	2ZnO·SnO ₂	dull white	light gray	white
2	2ZnO·0.8SnO ₂ ·0.2TiO ₂	dull white	light pinkish white	white
3	2ZnO·0.5SnO ₂ ·0.5TiO ₂	dull white	light pinkish white	white
4	2ZnO·0.2SnO ₂ ·0.8TiO ₂	light brownish white	light pinkish white	white
5	2ZnO·TiO ₂	light brownish white	light pinkish white	white
6	0.5NiO·1.5ZnO·SnO ₂	light dull brown	light dull brown	whitish beige
7	0.5NiO·1.5ZnO·0.8SnO ₂ ·0.2TiO ₂	light dull brown	light dull brown	whitish beige
8	0.5NiO·1.5ZnO·0.5SnO ₂ ·0.5TiO ₂	light dull brown	dull brown	whitish beige
9	0.5NiO·1.5ZnO·0.2SnO ₂ ·0.8TiO ₂	light dull brown	dull brown	whitish beige
10	0.5NiO·1.5ZnO·TiO ₂	light brown	light brown	whitish beige
11	NiO·ZnO·SnO ₂	whitish dull brown	grayish brown	light beige
12	NiO·ZnO·0.8SnO ₂ ·0.2TiO ₂	whitish dull brown	grayish brown	light beige
13	NiO·ZnO·0.5SnO ₂ ·0.5TiO ₂	dull brown	dark brownish green	light beige
14	NiO·ZnO·0.2SnO ₂ ·0.8TiO ₂	dull brown	dark brownish green	light beige
15	NiO·ZnO·TiO ₂	brown	brown	light beige
16	1.5NiO·0.5ZnO·SnO ₂	grayish brown	grayish brown	beige
17	1.5NiO·0.5ZnO·0.8SnO ₂ ·0.2TiO ₂	dull greenish brown	grayish brown	beige
18	1.5NiO·0.5ZnO·0.5SnO ₂ ·0.5TiO ₂	dark greenish brown	dull brown	beige
19	1.5NiO·0.5ZnO·0.2SnO ₂ ·0.8TiO ₂	dark greenish brown	grayish brown	beige
20	1.5NiO·0.5ZnO·TiO ₂	deep green	brown	beige

또 Fig. 4의 分光反射曲線에서 Sn⁴⁺→Ti⁴⁺로 됨에 따라 反射度가 낮아지고 약간 長波長쪽으로 規則적으로 移動하여 色調도 커다란 變化가 없었음을 알수 있다.

4-4 試料의 色釉試驗

spinel의 特性은 熔점이 높아 高溫에서 매우 안정하고, 混晶生成이 彩色에 있어서 중요한 역할을 하게 되므로 美觀한 유색의 合成을 可能케 하므로 試製한 顔料의 陶磁器에 對한 適用性を 檢討하기 爲하여 重量比로 鉛도남석 30%, 錳주도석 30%, 錳주석회석 10%, 하동카올린 15%, 합평점토 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% 添加하고, 또 重量比로 Frit 85%, 長石 10%, 하동카올린 3%, ZrSiO₄ 2%의 wall tile 釉에 顔料 3~5%를 添加하여 濕式混合하여 施釉하고 乾燥後, Table 2의 組成을 갖는 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 爐冷한다음 試片面에 對한 色의 變化를 檢討하였다.

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 色釉試驗의 結果와 같이 石灰-亞鉛釉나 石灰釉에서 xNiO·(2-x)ZnO·SnO₂의 Ni²⁺가 置換하여 들어갈수록 灰褐色化 되어감을 알수 있었다. 또 타일 釉에서는 白色에서 beige化 되어가는 傾向을 나타내고 있다. 그리고 各組成에서 Sn⁴⁺→Ti⁴⁺로 됨에 따라 G-1, G-2에서 全體적으로 색깔이 탁해지고, 타일 釉에서는 거의 色의 變化를 나타내고 있지 않다.

이것은 前報의 色釉試驗結果와도 비슷한 傾向을 보여주고 있으며 全體적으로 各組成에서 置換분에 다른 그 基本色相은 거의 크게 변하지 않음을 볼수 있었다.

5. 結 論

NiO-ZnO-SnO₂-TiO₂의 多成分系에서 Zn²⁺→Ni²⁺, Sn⁴⁺→Ti⁴⁺로 계속 置換한 spinel의 生成과 色調의 變化를 觀察한 실험결과를 要約하면 다음과 같다.

1) xNiO·(2-x)ZnO·SnO₂의 組成에서 x=1인 NiO·ZnO·SnO₂까지는 完全히 單-spinel을 生成하였고 淡綠色의 아름다운 색깔을 나타내었다. 더욱이 NiO·ZnO·SnO₂가 NiO·MgO·SnO₂보다 spinel을 쉽게 生成함은 Zn²⁺가 Mg²⁺보다 4配位選擇성이 強함을 보여준다

2) NiO-ZnO-SnO₂-TiO₂系에서 Sn⁴⁺→Ti⁴⁺로 增加置換하면 各組成에서 spinel을 잘 生成시켰고 色相의 變化들 거의 주지 않았다.

3) 色釉試驗의 결과

① xNiO·(2-x)ZnO·SnO₂의 組成에서 Ni²⁺가 많이 置換하여 들어갈수록 석회-아연유나 석회유에서 탁한 백색에서 점차 灰褐色化 되어 갔다. 또 타일유에서는 백색에서 beige化 되었다.

② Sn⁴⁺→Ti⁴⁺됨에 따라 석회-아연유나 석회유에서 全體的으로 색깔이 탁해지나 타일에서는 變化를 볼수 없었다.

References

- 1) S. S. Cole, W. K. Nelson "The system zinc oxide-titanium dioxide, zinc orthotitanate and solid solutions with titanium dioxide." *J. phys. chem.*, **42**, 245 (1938)
- 2) 山口悟郎, 田邊漢, 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)
- 3) 李應相, 朴哲元, 黃聖淵, "MgO-SnO₂系 Spinel 彩料에 대한 NiO, TiO₂의 影響." 窯業會誌 **13**, (2)

- 24-30 (1976)
- 4) A. C. Hardy "Handbook of colorimetry", The Technology Press, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts, U. S. A. (1936).
- 5) F. C. Romeijn, "Physical and Crystallographical Properties of Some Spinel" Philips Resch Repts. **8**, 304-20 (1953)
- 6) J. D. Dunitz, L. E. Orgel, "Electronic, Properties of Transition Metal Oxides-I." *J. Phys. Chem. Solids*, **3**, 20-29(1957)
- 7) 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)
- 8) 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)
- 9) 山口悟郎, 宮部久子, "ZnO-CoO-MgO系の固溶現象とコバルトグリーン顔料", 工化(日), **63**(4), 562-65(1960)
- 10) O. S. Du Mont, H. 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**, 7-35(1958)
- 11) 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), 109-19 (1965).
- 12) 大塚淳・北村和夫, "CoO-ZnO-Cr₂O₃-TiO₂-SnO₂系スピネル固溶體の生成とその色." 日窯協誌, **83**(7) 39-53(1975)