

코발트 靑色 彩色料에 對한 研究

朴 順 子

서울대 工大 窯業工學科

(1978년 3월 10일 접수)

A Study on the Cobalt Blue Spinel Stains

Soon-Za Park

Dept. of Ceramic Engin. Seoul National Univ.

(Received March 10, 1978)

ABSTRACT

The cobalt blue spinel stains (main composition; $\text{CoO}:\text{Al}_2\text{O}_3=1:1$) in $\text{CoO}-\text{NiO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{CoO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ system were prepared by the calcination of each component oxides to be adequate for the factory.

The color development, the change of the lattice constant of the spinel and its application to colored glazes were studied.

The results were summarized as follows.

- 1) In $\text{CoO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ spinel, the excess addition of each component hardly made any variation in lattice constant and alumina-rich spinel specimens caused the brilliant blue color fade.
- 2) An increase of Ni^{+2} in $\text{CoO}-\text{NiO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ system, made the lattice constant of the $\text{CoO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ spinel smaller, and an increase of Cr^{+3} in $\text{CoO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$, larger.
- 3) Glazed stains under lead glaze were colored nearly same dark blue color fade.

1. 緒 論

Thenard blue라고 알려지고있는 $\text{CoO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系 spinel 彩色料는 安全한 釉下彩色料로 가장 많이 使用되고 있다.

따라서 cobalt spinel에 對한 研究도¹⁻³⁾ 活潑히 進行되고 있으며, 이를 中心으로한 4成分, 5成分系의 彩色料¹⁻³⁾에 對해서도 많이 發表된 바 있다. 그러나 從前의 cobalt spinel에 對한 研究¹⁻³⁾는 $\text{CoO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 結晶學의 研究를 爲해 $\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ 와 $\text{Co}(\text{OH})_2$, 或은 CoCl_2 와 AlCl_3 로 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 와 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 를 共沈시킨 後 長時間加熱하여 $\text{CoO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 製造하고 있다. 또 多成分系의 spinel 固溶體를 研究한 Ohtsuka⁴⁻⁸⁾도 Al_2O_3 의 原料로서는 反應性을 考慮해서인지 水酸化物을 使用하고 있다. 그러나 우리 나라의 現場에서는 cobalt spinel의 結晶을 키우는 것이 目的이 아니고 stain 製造가 目的이며 또 國內에서 容易하게 求할 수 있는 것이 γ -alu-

nina 나 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 가 아니고 $\alpha-\text{Al}_2\text{O}_3$ 임을 勘案하여 本研究에서는 國內에서 可能한 容易한 製造方法으로 $\text{CoO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系 spinel stain을 製造하고 이들 stain에 對하여 檢討하였다.

Thenard blue은 $\text{CoO}:\text{Al}_2\text{O}_3=1:1$ 인 spinel이 아니라 Al_2O_3 가 過剩으로 들어간 $\text{CoO}\cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 defective spinel 임에 着眼하여 $\text{CoO}:\text{Al}_2\text{O}_3=1:1$ 을 基準으로 하여 兩成分이 過剩으로 들어간 試料와 또 이런 system에 不純物로 들어가기 쉽고 또한 Co^{+2} 이온 및 Al^{+3} 이온과 置換하기 쉬운 Ni^{+2} 이온과 Cr^{+3} 이온을 擇하여 $\text{CoO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{NiO}$ 및 $\text{CoO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 系의 stain을 合成하여 生成物의 鑛物組成, spinel의 格子常數와 色の 變化 및 이들 stain의 釉藥에 對한 適用性을 檢討하였다.

2. 實驗方法

2-1. 試料의 調製

各 試料의 組成은 CoO와 Al₂O₃의 mol比를 세가지로 달리하고 이 各各의 組合에 對하여 NiO와 Cr₂O₃의 添加에 따른 變化를 보기 爲하여 Table 1과 같이 21種의 試料를 調製하였다.

使用한 原料는 各其 一級試藥의 酸化物을 使用하였으며, 濕式으로 30分 混合한 後 乾燥시켜 粉末狀態로 도기나에 넣어 輕油가마에서 燒成하였다. 最高燒成溫度인 1280°C에서 1時間 維持시킨 後 放冷시켰다. 燒成이 끝난 試料를 다시 濕式으로 粉碎하여 325mesh를 全通시켜 다음의 測定에 使用하였다.

Table. 1 Composition of the Samples. (mole ratio)

Component Sample No.	CoO	Al ₂ O ₃	NiO	Cr ₂ O ₃
1	1	1		
2	1	2.5		
3	2.5	1		
4	1	1	0.01	
5	1	1	0.05	
6	1	1	0.1	
7	1	2.5	0.01	
8	1	2.5	0.05	
9	1	2.5	0.1	
10	2.5	1	0.01	
11	2.5	1	0.05	
12	2.5	1	0.1	
13	1	1		0.01
14	1	1		0.05
15	1	1		0.1
16	1	2.5		0.01
17	1	2.5		0.05
18	1	2.5		0.1
19	2.5	1		0.01
20	2.5	1		0.05
21	2.5	1		0.1

2-2 測定方法

2-2-1. X線回折分析

自記式 X線回折裝置(Rigaku 2037)로 spinel의 生成을 觀察하고 格子常數의 精密測定은 高純度의 Si를 內部標準으로하여, 生成된 spinel의 (220), (311), (400), (422), (333), (440)面의 回折 peak로 a를 計算한 後, 이들 값을 가지고 least-squares method로 格子常數를 算出하여 添加物의 固溶에 對한 格子常數의 變化를 檢討하였다.

2-2-2. 分光分析

自記式 分光光度計(shimazu MPS-5000)로 3400~7400Å間의 分光反射率曲線을 測定하여 組成에 따른 吸收 peak를 檢討하였다.

2-2-3. 適用試驗

合成한 spinel stain의 陶磁器下繪用 彩色料로서의 適用性을 檢討하기 爲해 國內J會社의 biscuit 타일素地(吸水率: 14.97%) 試片에 施繪한 後, Table 2의 frit glaze를 dipping法으로 施釉하고 950°C에서 燒成한 後 2-2-2에 依하여 施釉한 色의 反射率을 測定하였다.

3. 結果 및 考察

3-1. 結果

試料에서 檢出된 鑛物組成, 色은 Table 3에, 格子常數는 Table 4에, 分光反射率曲線은 Fig. 1~7에, 施釉된 面의 分光反射率曲線은 Fig. 8~10에 圖示하였다.

Table. 2 Composition of Glaze.

RO	R ₂ O ₃	RO ₂
0.128 Na ₂ O	0.005 Fe ₂ O ₃	0.244 B ₂ O ₃
0.003 K ₂ O	0.087 Al ₂ O ₃	1.610 SiO ₂
0.454 PbO		
0.005 MgO		
0.410 CaO		

Table. 3 Spinel Solid Solution in NiO-CoO-Al₂O₃-Cr₂O₃-System

No.	Composition	Color	Minerals*
1	CA	greyish blue	S. A.
2	CA _{2.5}	blue	S. A.
3	C _{2.5} A	dark blue	S.
4	CANi _{0.01}	dirty grey blue	S.
5	CANi _{0.05}	"	S.
6	CANi _{0.1}	"	S.
7	CA _{2.5} Ni _{0.01}	brilliant blue	S. A.
8	CA _{2.5} Ni _{0.05}	"	S. A.
9	CA _{2.5} Ni _{0.1}	"	S. A.
10	C _{2.5} ANi _{0.01}	greenish dark blue	S.
11	C _{2.5} ANi _{0.05}	"	S.
12	C _{2.5} ANi _{0.1}	"	S.
13	CACr _{0.01}	blue	S.
14	CACr _{0.05}	"	S.
15	CACr _{0.1}	"	S.
16	CA _{2.5} Cr _{0.01}	brilliant blue.	S. A.
17	CA _{2.5} Cr _{0.05}	"	S. A.

18	CA _{2.5} Cr _{0.1}	"	S. A.
19	C _{2.5} ACr _{0.01}	bluish black	S.
20	C _{2.5} ACr _{0.05}	"	S.
21	C _{2.5} ACr _{0.1}	"	S.

*S:spinel A:alumina

Table 4 Lattice Constant of the Samples.

Sample No.	Composition	Lattice const. (Å)
1	CA	8.112
2	CA _{2.5}	8.111
3	C _{2.5} A	8.101
4	CANi _{0.01}	8.108 (8.097)
5	CANi _{0.05}	8.108 (8.097)
6	CANi _{0.1}	8.099 (8.083)
13	CACr _{0.01}	8.104 (8.121)
14	CACr _{0.05}	8.115 (8.129)
15	CACr _{0.1}	8.112 (8.166)

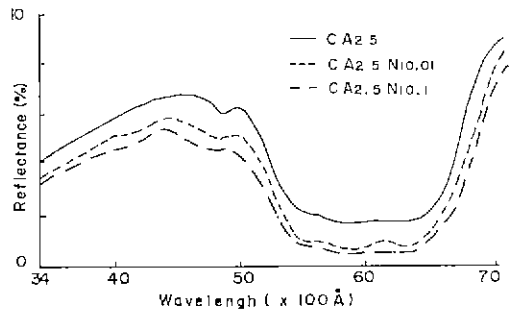


Fig. 3 Reflectance spectra of CA_{2.5} containing NiO

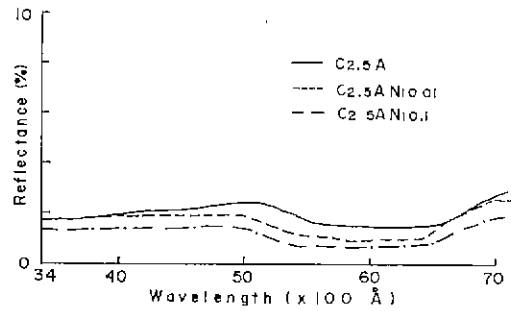


Fig. 4 Reflectance spectra of C_{2.5}A containing NiO

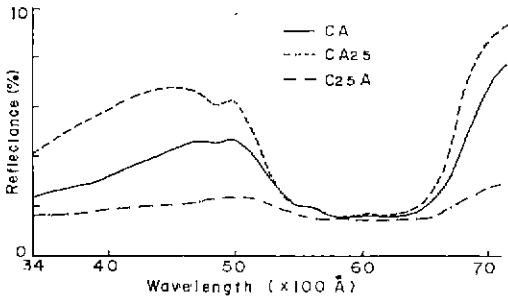


Fig. 1 Reflectance spectra of CA, CA_{2.5} and C_{2.5}A

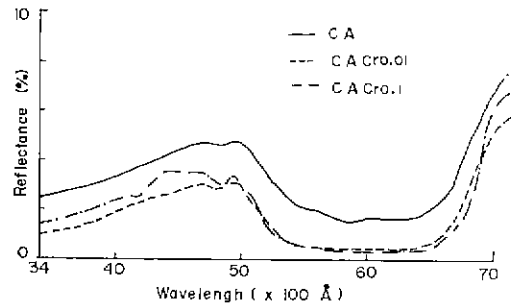


Fig. 5 Reflectance spectra of CA containing Cr₂O₃

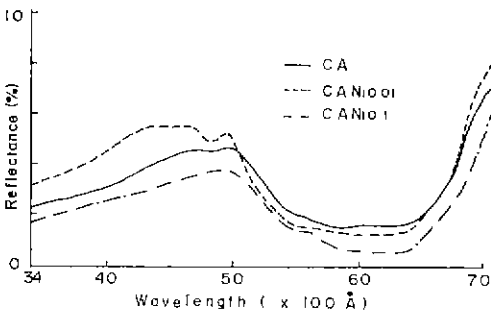


Fig. 2 Reflectance spectra of CA containing NiO

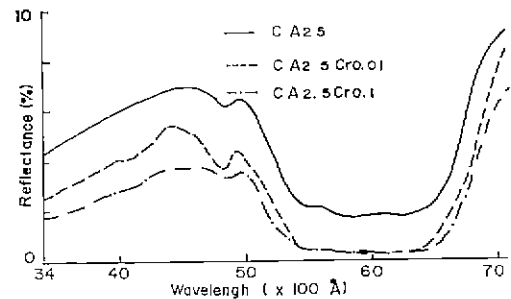


Fig. 6 Reflectance spectra of CA_{2.5} containing Cr₂O₃

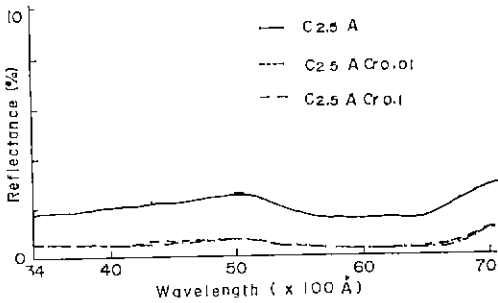


Fig. 7 Reflectance spectra of $C_{2.5}A$ containing Cr_2O_3

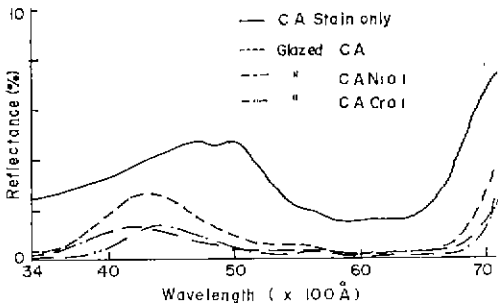


Fig. 8 Reflectance spectra of CA and glazed CA

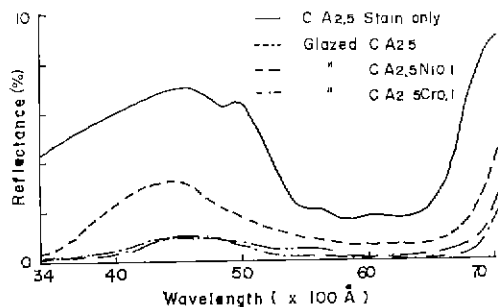


Fig. 9 Reflectance spectra of $CA_{2.5}$ and glazed $CA_{2.5}$

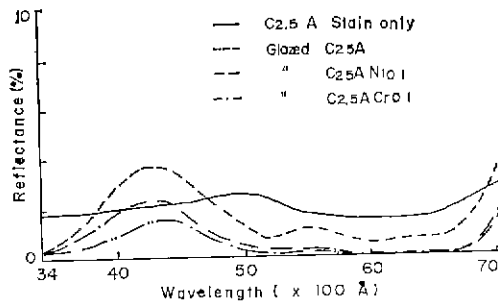


Fig. 10 Reflectance spectra of $C_{2.5}A$ and glazed $C_{2.5}A$

Table이나 Figure에서 試料의 組成을 表示하는 記號를 使用하였는데 $CoO:C$, $Al_2O_3:A$, $NiO:Ni$, $Cr_2O_3:Cr$ 로 表示하였다. 例를 들어 Table 1의 sample No. 12은 $C_{2.5}ACr_{0.1}$ 로 表記하였다.

3-2. 考察

Table 3를 살펴볼때 全試料에서 spinel peak는 檢出되었고 Al_2O_3 가 理論值보다 過剩으로 들어간 No. 2, 7, 8, 9, 16, 17, 18等에서는 spinel peak以外에 α -alumina peak도 檢出되었다. CoO 가 過剩으로 들어간 試料에서 CoO (Co_3O_4) peak가 檢出됨이 妥當하나 $CoO \cdot Al_2O_3$ peak와 重複되어 나타나고 있다.

格子常數의 測定結果를 收錄한 Table 4.를 보면, Al_2O_3 가 過剩으로 들어간 $CA_{2.5}$ 나 CoO 가 過剩으로 들어간 $C_{2.5}A$ 의 格子常數는 CA와 比較하여 $\pm 0.005 \text{ \AA}$ 의 變化率을 보이고 있음으로 Al_2O_3 나 CoO 가 過剩으로 들어갔다고 해서 어느 한쪽이 더 많은 defective spinel은 生成되지 않았음을 알 수 있다. Yamaguchi³⁰의 $MgO \cdot Al_2O_3$ 에 對한 研究結果에 依하면 Mg-rich spinel은 生成되지 않고 $MgO \cdot nAl_2O_3$ defective spinel만이 形成되고 있고 또 cobalt spinel³¹에 對해서도 $CoO \cdot nAl_2O_3$ 만이 報告되고 있다. MOORI^{13, 21}도 $CoO \cdot Al_2O_3$ 가 Al_2O_3 에 固溶됨을 報告하고 있는데 이들은 $Co(OH)_2$ 와 γ - Al_2O_3 를 使用하여 $CoO \cdot nAl_2O_3$ spinel를 만들었으며, 이는 defective spinel임으로 Al_2O_3 의 含量의 增加에 따라 spinel의 格子常數의 減少를 가지오고 있으나 本研究에서는 Al_2O_3 의 原料로 α - Al_2O_3 를 使用하였으므로 $CoO \cdot nAl_2O_3$ 生成의 可能性은 排除되어 야 할 것이다.

또 $CoO \cdot nAl_2O_3$ 의 固溶限界를 溫度別로 報告하고 있는데 $1300^\circ C$ 에서의 固溶限界의 組成은 $CoO \cdot 1.05Al_2O_3$ 로 되어있다.

CA, $CA_{2.5}$, $C_{2.5}A$ 의 格子常數의 差가 크지 않아서 이 試料에서는 同一한 spinel이 生成되었다고 生畧하고 CA에 NiO 와 Cr_2O_3 를 添加한 No. 4~6과 No. 13~15만의 格子常數의 變化를 Table 4에 表示하였다.

$CoO \cdot nAl_2O_3$ defective spinel에서는 Co는 주로 4配位位置를, 또 空位는 6配位位置를 占有하게 되는데 $CoO \cdot Al_2O_3$ 에 Ni^{+2} 이온이 들어갈때는 $Co^{+2} \rightarrow Ni^{+2}$, $Al^{+3} \rightarrow Ni^{+2}$ 의 두 경우를 생각할수 있는데 Ni^{+2} 이온이 Al^{+3} 이온을 밀어내는 경우 defect가 생겨 $CoO \cdot nAl_2O_3$ 과 같이 格子常數의 減少를 豫想할수 있으며 이 豫想된 結果가 Table 4의 括弧内の 格子常數의 값(No. 4, 5, 6의 境遇)으로 나타나 있다.

이 括弧內의 格子常數의 計算은 다음과 같이 하였다. 本研究에서 行한 것과 같은 試料의 燒成方法으로서는 燒成時間이 充分하지 않아 $Al^{+3} \rightarrow Ni^{+2}$ 의 置換이 部分的으로 일어날 可能性이 있다. 이 事實을 뒷받침하고 있는 것이 Fig. 11에 表示된 diffraction peak의 變化이다.

이 그림은 CA와 CANi 및 CACr의 (311)面의 diffraction peak이며 (b)가 CA의 peak이고 (a)는 NiO를 含有한 CANi의 peak이며 (c)는 Cr_2O_3 를 包含하고 있는 CACr의 peak를 나타내고 있다. 이 diffraction peak의 變化를 보면 CA에 NiO나 Cr_2O_3 가 들어가면 peak도 broad하게 되고 또 턱이 생겼음을 볼 수 있다.

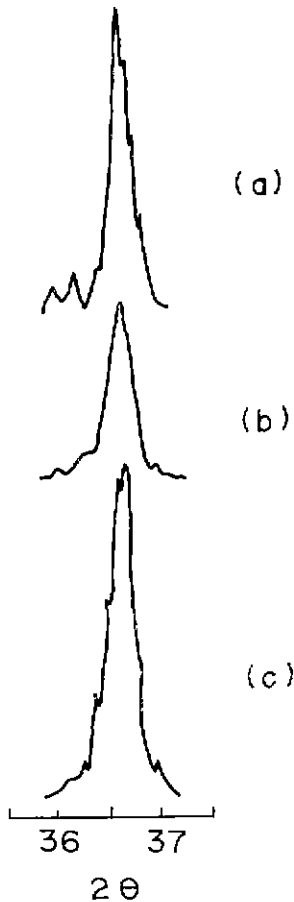


Fig. 11 Change of diffraction peak of the spinel (311) with the addition of NiO and Cr_2O_3

即 6 配位位置의 Al^{+3} 이온을 Ni^{+2} 이온이 置換할 때는 peak의 오른쪽에, 即 2θ 의 값이 큰 peak의 側面에 턱이 생겼으며, Al^{+3} 이온이 Cr^{+3} 이온으로 置換될 때에

는 peak의 왼쪽에 여러 개의 턱이 생겼음을 볼 수 있어 置換이 漸次的으로 일어나고 있음을 알 수 있다. 括弧內의 格子常數는 이런 턱의 sub-peak의 d값으로 計算한 값이다. 따라서 主 peak로 計算한 格子常數는 別로 變化가 없으나 이런 sub-peak로 計算한 格子常數는 Ni^{+2} 이온이 들어감으로서 0.01Å의 格子常數의 減少를, Cr^{+3} 이온이 들어감으로서 0.06Å의 格子常數의 增加를 볼 수 있다. 今後 長時間의 燒成으로 잘 發達된 良質의 結晶을 製造하여 確認實驗을 하려고 生産하고 있다.

Table 3에 記錄된 各試料의 色을 檢討하여 보면, $CoO : Al_2O_3$ 가 1 : 1인 CA가 軟한 greyish blue를 나타내고 $CA_{2.5}$ 은 美靚한 靑色을, $C_{2.5}A$ 는 어두운 靑色을 나타내고 있다. reflectance spectra인 Fig. 1~7을 볼 때 全般的으로 相當히 작은 反射率을 나타내고 있으며 5000~7000Å間에 broad한 吸收 peak가 있는 것은 모두 共通된 點이다. Fig. 1에서는 이 broad한 band外에 4700~5000Å間에 적은 吸收 peak를 볼 수 있는데 試料 $C_{2.5}A$ 에서는 4700~5000Å間의 peak는 찾아 볼 수 없고 거의 橫軸에 平行한 曲線을 나타내고 있다. CA에 NiO가 添加된 Fig. 2의 反射率曲線에서도 NiO가 0.01mol含有된 $CANi_{0.01}$ 에서는 4700~5000Å의 peak는 더 뚜렷해 지고 있으나 NiO의 含量이 많아짐에 따라 이 吸收 peak는 찾아볼 수 없고 5000~7000Å間의 broad한 吸收帶만 나타나 있다. $CA_{2.5}$ 에 NiO가 含有된 Fig. 3에서는 表示된 세 曲線에서 모두 4700~5000Å의 吸收 peak를 찾아볼 수 있으나 NiO含量이 增加됨에 따라 短波長側으로 shift되는 傾向이 있다. $C_{2.5}A$ 에 NiO가 含有된 Fig. 4에서는 Table 3의 色으로 豫想할 수 있는 바와 같이 測定한 全波長에 걸쳐 3% 以下의 작은 反射率을 나타내고 있다. CA에 Cr_2O_3 가 含有된 Fig. 5와 $CA_{2.5}$ 에 Cr_2O_3 가 含有된 Fig. 6에서도 4700~5000Å의 吸收 peak는 그대로 남아 있고 이 以外에 4200~4600Å間에 새로운 反射 peak가 보이며 이 傾向이 CA에 Cr_2O_3 가 添加되었을 때 보다 $CA_{2.5}$ 에 Cr_2O_3 가 添加되었을 때가 더 뚜렷해지고 있다. $C_{2.5}A$ 에 Cr_2O_3 가 添加된 Fig. 7은 Fig. 4와 마찬가지로 全波長에 걸쳐 3% 以下의 反射率의 變化를 보여주고 있어 이런 傾向은 添加物인 NiO나 Cr_2O_3 에 依한 것보다는 過剩의 CoO 에 依한 것이라고 생각된다.

施釉된 試料의 反射率曲線을 表示하고 있는 Fig. 8~10에서는 全般的으로 4700~5000Å의 吸收 peak가 broad한 吸收帶에 併合되어 band의 넓이가 더 擴大되어 4500~7000Å에 이르는 擴大된 單一吸收帶로 變化하고 있는 것으로 보아 施釉된 試料는 더 어두운 靑色임을 豫

想할 수 있다.

施釉된 試料의 色으로 推定할 수 있는 事實은 製造된 彩色料의 色이 若干의 組成差나 또는 燒成條件의 差에 依해 若干의 color fade의 差가 있더라도 lead glaze로 施釉하면 施釉面의 色은 거이 같은 色調의 靑色을 얻을 수 있다는 點이다. 이런 點은 現場에서 色의 品質管理를 極히 容易하게 行할수 있음을 말해주고 있다.

結 論

CoO : Al₂O₃=1 : 1의 組成을 基準으로 하여 CoO-Al₂O₃-NiO, CoO-Al₂O₃-Cr₂O₃系의 spinel彩色料를 現場에 알맞는 方法으로 製造하여 그 色의 變化, 鑛物組成, spinel의 格子常數의 變化, 施釉된 彩色料의 色等に 對하여 檢討하였다.

1) CoO·Al₂O₃ spinel에서 CoO나 Al₂O₃가 過剩으로 添加되어도 格子常數의 變化는 거이 없으며 Al₂O₃가 過剩으로 들어간 stain이 가장 좋은 色을 나타내고 있다.

2) CoO·Al₂O₃ system에 NiO가 들어감으로서 格子常數의 減少를, Cr₂O₃가 添加됨에 따라 格子常數의 增加를 볼 수 있다.

3) 鉛釉로 施釉된 stain은 거이 同一한 色調의 靑色을 나타내고 있다.

References.

1) T. Moori. "Study on synthesis of CoO·Al₂O₃

spinel" *Yogyo-Kyokai-shi*, 84(9), 447~9(1976).
 2) T. Moori. "Study on the solid solution between CoO·Al₂O₃ and Al₂O₃" *ibid* 84(11), 539~41(1976)
 3) G. Yamaguchi & H. Miyabe. "Crystal structure of a defective spinel, CoO·3Al₂O₃, constituting cobalt blue pigment" *ibid* 83(2), 87~9(1975).
 4) A. Ohtsuka & H. Haneda. "Formation and color of the spinel solid solutin in CoO-ZnO-Al₂O₃-Cr₂O₃-System" *ibid* 84(2), 32~89 (1976)
 5) A. Ohtsuka & H. Shimazu "Formation and color of the spinel solid solution in CoO-MgO-Al₂O₃-Cr₂O₃-SnO₂ system" *ibid* 84(B), 360~72 (1976).
 6) A. Ohtsuka & K. Kazama. "Formation and color of the spinel solid solution in CoO-ZnO-Al₂O₃-Cr₂O₃-TiO₂ system" *ibid* 84 (10), 457~69 (1976).
 7) A. Ohtsuka & S. Fujiwara "Formation and color of the spinel solid solution in CoO-MgO-Al₂O₃-Cr₂O₃-TiO₂ system" *ibid* 84(11), 561~73 (1976).
 8) R.R. Dayal, R. E. Johnson, & A. Muan. "Stability of Mullite as derived from equilibria in the system CoO-Al₂O₃-SiO₂." *J. Am. Cer. Soc.* 50 (10), 537~40 (1967).
 9) Kouhei Shirasuka & Goro Yamaguchi "Precise Measurement of the crystal data and the solid solution range of the defective spinel, MgO·nAl₂O₃." *ibid* 82 (12), 650~3(1974).
 10) A. F. Wells, "Structural Inorganic Chemistry" p. 489, Oxford U. Press (1962).