

안료배합에 따른 발색변이의 컴퓨터 시뮬레이션(1) -자료의 데이터 베이스화

임희진 · 이응상 · 최성철
한양대학교 무기재료공학과
(1998년 12월 29일 접수)

The Data-base Program Analysis with the Gradation Development in Glaze by Added Stain

Hee-Jin Lim, Eung-Sang Lee and Sung-Churl Choi

Dept. of Inorg. Mat. Eng., Hanyang University
(Received December 29, 1998)

요 약

재료분야에 있어서 다양한 변수와 보편화된 자료의 체계화가 부족하여 정립된 자료에 대해서 낙후성을 탈피하지 못하고 있는 도자기분야에 컴퓨터 시스템을 도입하여 프로그램을 구축하고 각 자료의 정보를 시뮬레이션하여 고전 세라믹스의 영역에서 발색의 다양성을 갖는 도자유약에 대해 그 체계화된 정보자료 정립의 가능성을 고찰해 보았다. 본 연구에서는 고온에서 안정한 스피넬 구조의 CoAl_2O_4 안료를 제작하여 0.5, 1, 5, 10, 15 wt%의 첨가비율별로 기본유에 적용실험을 하였다. 용융 온도범위가 넓은 석회유 조성으로 1150°C, 1250°C, 1350°C의 소성온도 조건중 1250°C의 온도에서 안정한 코발트 블루의 발색을 얻었고 실험의 결과와 조건들을 데이터베이스화하여 자료를 배열 하였다. 구축된 자료를 열람한 결과 석회유조성의 매트유 영역에서 더 부드러운 융착을 보였다 또한 안료첨가비가 5 wt% 이상 첨가되면 발색의 변화를 볼 수 없었으며, RO , R_2O 비가 높은 즉, R_2O_3 계의 성분이 적은 쪽에서 안료의 안정된 발색을 보였다.

ABSTRACT

We investigated the possibility of systemizing data for the colour gradation of classical ceramics by building program and D-basing each data information in pottery field that has been fall behind in forming data because of many variable and lacking of data system. In this study, we manufactured CoAl_2O_4 stain that has stable spinel structure at high temperature, and then mixed base glaze with stain for the additive percentage of 0.5, 1, 5, 10, 15 wt%. In the colouring of Lime base glaze with the wide ranged melting temperature, the colour development of cobalt-blue sintered at 1250°C is better than that of 1150°C, 1350°C. The experimental conditions and data are D-based, simulated programming of computer. The result of D-based data appeared to be more smoothed fusion-adherence in the Matt glaze range of Lime base glaze. The variation of colouring is not found when additive content of glaze is more than 5 wt%, and the stable colour development of stain was shown at the content that RO , R_2O percentage is high. (the content that R_2O_3 percentage is low.)

Key words : Pottery Glaze, Data-Base program, Colour gradation

1. 서 론

현대는 정보의 시대라고 한다. 각종 정보의 수집과 이것을 데이터 베이스화 시켜 가상공간을 만들어 여기에 따른 인자들의 즉각적인 결합, 다시말해 시뮬레이션이라고 하는 작업으로 이어지고 있다. 본 연구에서는 도자유약

분야에 시뮬레이션을 도입, 활용하기에 앞서 자료의 조건과 결과들을 데이터 베이스화 시켜 변수의 영향을 파악하는데 그 가능성을 두었다. 그동안 재료분야, 그 중에서도 변수의 작용으로 변화가 다양하고 예술의 영역으로 포함되기도 하는 도자기 분야는 자료도 막대하며 확실성 있게 정리하는데 난점을 가지고 있으며, 체현성의 결여와 실제

학문적 근거가 마련되어 있지 않아 산업화가 지연된 것은 사실이다. 이에 더욱 체계적인 자료를 만들고 이에 분석적인 자료의 열람으로 확실화하는 작업이 도자기 산업발전에 우선 과제이다. 컴퓨터 시뮬레이션프로그램과 도자기분야와의 결합에 있어서 우선 많은 실험과 자료가 필요한 이 작업은 향후 도자기 재료의 응용 확대성을 위해서는 많은 시행착오가 따르겠지만, 우선 발색의 다양성을 갖는 도자기 유약에 대해 고찰해 보았다. 또한 발색에 관한 무기재료의 변수를 조사하고 유약실험의 자료를 정보화 할 수 있는 가능성을 시도해 보고자 하였다.

용융용 체색료로서 고온에서 안정한 spinel구조를 갖는 안료를 사용함으로써 발색에의 영향성을 검토하여 보았다.

우선, spinel이란 ($MgAl_2O_4$ 또는 $MgO \cdot Al_2O_3$ 의 조성을 갖는 광물명이나) 일반적으로 AB_2O_4 혹은 $AO \cdot B_2O_3$ 와 같은 화학식으로 표시되며 인공적으로 합성할 수가 있다. AB_2O_4 식에서 A=2가, B=3가, A=4가, B=2가의 두 종류가 있다. 2가의 금속에는 Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 등이고 3가의 금속은 Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , V^{3+} , ln^{3+} 등이며 4가의 것으로는 Ti^{4+} , Sn^{4+} 등이 있다.

고온에서 매우 안정하고 혼정생성능력이 좋은 spinel의 중요한 특성이며, 후자는 특히 정색에 중요한 역할을 하여 미려한 안료의 합성을 가능하게 한다. 일단 생성된 spinel구조는 용제나 다른 첨가제에 의하여 약간의 색상 회색화 경향이 보일지언정 그 기본색상은 변하지 않는다. 발색산화물은 무기안료 분야의 중요한 화합물로 사용되어지고 있는 청색안료(Co,Zn)O, (Co,Ni,Zn)O가 있고 녹색안료로 $2(Co,Ni,Zn)O \cdot TiO_2$ 의 Spinel형 안료가 있다.¹⁾ 본 연구는 고온에서 안정된 자기용 spinel안료 중 비교적 안정된 발색을 보이는 코발트 블루계인 $CoAl_2O_4$ 의 spinel안료 합성조건을 규명한 것이다.²⁾ 시료는 0.5, 1, 5, 10, 15 wt%로 $CoAl_2O_4$ 의 spinel안료를 기본유에 첨가하여 1200°C로 하소하였다. 합성시료를 X선 회절 분석하여 고찰한 결과 합성시료는 모두 spinel구조를 형성하였으며 안정된 발색효과를 얻을 수 있었다.

유약적용 시험은 공정상 고온에서 용융범위가 넓은 석회유를 선정하여 이성분계 범위의 조성에 따라^{4,6)} 투명유와 매트유 범위를 설정하고 하소된 시료를 첨가 비율별로 중성분위기에서 소성하였다. 소성된 결과를 컴퓨터 프로그래밍 작업으로 각각 데이터베이스화하여 이에 기본유 조성 및 발색제의 첨가량이 용융상태에 미치는 영향을 검색하여 소결후 발색상태를 검토하여 보았다.

2. 실험방법

본 연구의 실험 방법은 Fig. 1의 실험 공정에 의거하였으며, 시편은 다음과 같이 준비하였다.

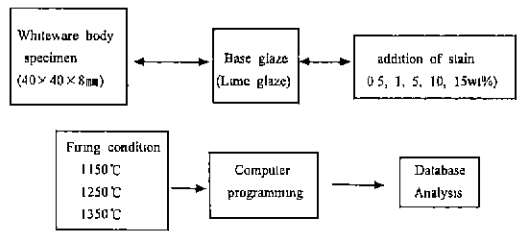
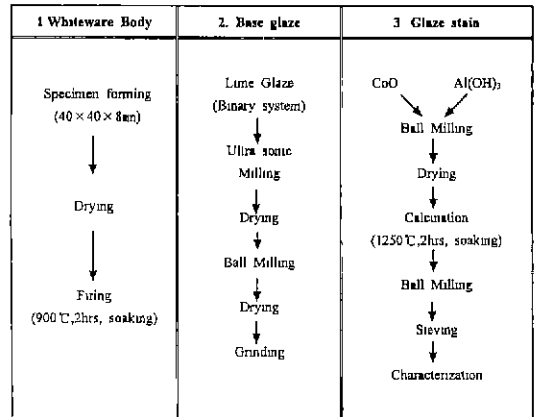


Fig. 1. Flow chart experimental procedure for the preparation of whiteware body, base glaze and stain.

CoO, Al_2O_3 등 사용시약은 모두 시약급이고 Al_2O_3 는 $Al(OH)_3$ 로 사용하였다. 각 시료는 mole비로 조합하였으며, 에탄올을 사용하여 유발에서 습식으로 혼합한 후 건조하여 시료로 사용하였다. 제조된 각 시료를 다시 지르콘 볼을 사용하여 8시간 습식 볼밀링하여 전기건조기에서 건조후 미분쇄하였다. 건조된 시료를 전기로에서 spinel형성 가능온도인 1000, 1100, 1200°C로 구분하고 승온속도 5°C/min으로 하소하고 각 온도에서 120분간 유지시켰다. 하소된 시료를 다시 유발에서 분쇄후 300 mesh를 전동하여 발색산화물 안료를 제작하였다. 합성한 안료의 spinel peak를 확인하기 위해서 X선 회절기 (일본RIKAKU사, MODEL명 RAD-C)를 이용하여 2θ 범위 10°~70°, 30 kV, 15 mA, Cu $K\alpha$ -target, Ni-filter, slit: 0.15 mm 조건으로 측정하였다.

또한 유약 적용시험을 위해 소성로는 kantal 선을 발열체로 하는 상압소결용 시험로를 사용하였다. 소성온도는 1150°C, 1250°C, 1350°C의 각각 100°C간격으로 최고온도에서 2시간 유지 시킨 후 로내에서 자연냉각하여 안료 발색의 영향성을 알아보았다. 이때의 승온 속도는 10°C/min이었다.

유약의 기본유는 공정상 넓은 온도범위에도 안정한 석회유 조성을 기본유로 설정하였으며 예비실험을 통해 중

Table 1. Seger Mole Formula of Glazes

(mole ratio)

Glazes \ Oxide	KNaO	CaO	SnO ₂	ZrSiO ₂	BaO	ZnO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
Matt (SiO ₂ /Al ₂ O ₃)=4	0.28	0.36	0.09	0.13	0.27	0.09	0.84	3.35
Clear (SiO ₂ /Al ₂ O ₃)=8	0.2	0.8	-	-	-	-	0.5	4.2

Table 2. Batch Formula Domestic Whiteware Body

Raw materials	Wt(%)
Hadong kaolin	25.0
Kimchun quartz	15.0
China clay	19.5
Unsan pottery stone	19.5
Kyungju pottery stone	21.0

산화물R₂O₃와 산성산화물RO₂의 조성 비율을 각 1:2, 1:4, 1:6, 1:8, 1:10으로 분류하여 1150,1250,1350°C의 온도상에서 소성한 결과 RO₂의 비율이 낮을수록 불용 상태를 보였고 1:10정도로 높을수록 유리질이 많이 형성되어 고온에서 모두 휘발하여 표면 벗겨짐현상(blistering)

이 나타났다. 이에 기본유 설정에서 R₂O₃:RO₂의 비, 제겔식 Al₂O₃:SiO₂의 mole비율 1:8인 투명유와 1:4인 매트유를 각각 Table 1과 같은 조성으로 선정하였다. 위와 같은 조성비로 유약을 조합하여 ultrasonic milling에서 30분간 균일 혼합 후 볼밀에서 180분 교반하여 건조시킨 다음 유발에서 분쇄 및 균일 혼합시켰다. 또한 Table 1에서 매트유 부분의 SnO₂, ZrSiO₂, BaO, ZnO등의 산화물 첨가는 유백의 매트한 영향을 주기 위해 천연원료에서 조합하지 못한 성분을 첨가시킨 것이다.

시편용 소지는 국내에서 생산된 백자소지로서 소지 조합비는 Table 2와 같고 시편의 크기는 40×40×8 mm되게 판상 성형하여 건조후 900°C로 1차 소성후 사용하였다. Table 3에 유약원료로 사용된 천연원료상의

Table 3. Chemical Composition of Glaze Materials

(wt%)

Material \ Composition	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	Ig.Loss
India teldspar	50.1	32.9	0.63	4.7	0.03	0.88	2.01	8.5
India quartz	99.5	0.12	0.041	Tr.	Tr.	-	-	0.13
Hadong kaolin	65.2	19.92	0.092	Tr.	Tr.	-	-	0.29
China talc	26.5	1.86	0.37	6.04	34.8	-	-	29.4
Choongju limestone	2.2	0.3	0.1	53.6	0.1	-	-	43.3
Dolomite	8.9	0.3	0.133	35.1	14.1	-	-	41

Table 4. Distribution of Stain Content & Firing Temp with Base Glazes

*Clear glaze

Base glaze	Clear glaze(1:8)				
Stain content	0.5 wt%	1 wt%	5 wt%	10 wt%	15 wt%
Firing temp.					
1150°C	c15a	c15b	c15c	c15d	c15e
1250°C	c25a	c25b	c25c	c25d	c25e
1350°C	c35a	c35b	c35c	c35d	c35e

*Matt glaze

Base glaze	Clear glaze(1:8)				
Stain content	0.5 wt%	1 wt%	5 wt%	10 wt%	15 wt%
Firing temp.					
1150°C	m15a	m15b	m15c	m15d	m15e
1250°C	m25a	m25b	m25c	m25d	m25e
1350°C	m35a	m35b	m35c	m35d	m35e

화학 조성을 나타내었다.

기본유를 외관상태로 구분하여 각기 시편별 분류를 안료조합별, 온도별로 나누어 시편명을 명기하여 Table 4와 같이 나타내었다. 하소하여 얻어진 안료를 0.5, 1, 5, 10, 15 wt%를 각각 유약 20 g당 유발에서 혼합하여 1150°C, 1250°C, 1350°C 조건으로 온도구배를 주어 소성하였다. 소성조건은 5°C/min, 중성분위기로 하여 최고온도에서 120분 유지 시킨 후 서냉시켰다. 이와 같이 온도별 조성별로 각각 제작된 시편의 안료발색을 알아보기 위해 KS A 0061에 따라⁷⁾ X, Y, Z 3색 분광법으로 발색분포를 알아보았다.

등색관수 $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$, $\bar{z}(\lambda)$ 에 기초한 3색 표색계로 반사에 의한 물체 색의 3차격치 X, Y, Z를 다음 식으로 구할 수 있다.

$$X = K \int_{380}^{780} S(\lambda) \bar{X} R(\lambda) d\lambda$$

$$Y = K \int_{380}^{780} S(\lambda) \bar{Y} R(\lambda) d\lambda$$

$$Z = K \int_{380}^{780} S(\lambda) \bar{Z} R(\lambda) d\lambda$$

$$K = \frac{100}{\int_{380}^{780} S(\lambda) \bar{Y}(\lambda) d\lambda}$$

여기서,

$S(\lambda)$: 색표시에 이용하는 표준광의 분광분포, $\bar{x}(\lambda)$, $\bar{y}(\lambda)$, $\bar{z}(\lambda)$: XYZ 표색계에 있어서 등색관수, $R(\lambda)$: 분광 입체각 반사율

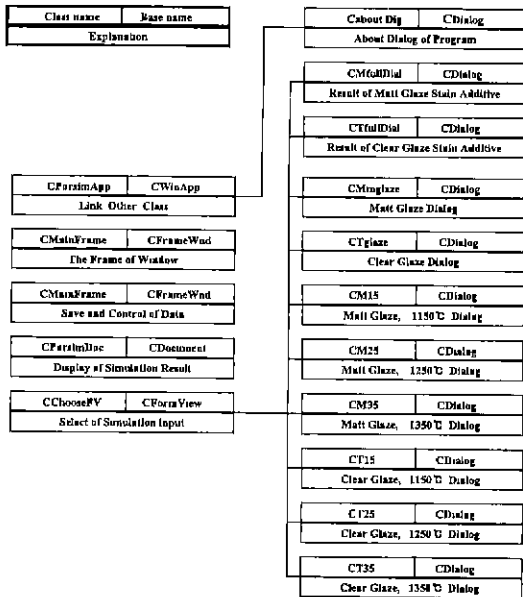


Fig. 2. Link system of data-base program on result of experiment.

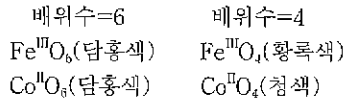
위의 식에 의하여 분광반사율곡선을 그렸고 각 온도, 조성시편의 색상을 KS A0011 물체색의 색이름규격에 의거⁸⁾하여 분류하였다. 각기 얻어진 자료의 결과를 열람하여 안료와 기본유간의 용착과 첨가량에 따른 발색변이를 관찰하는데 용이함을 주기 위해 각 자료를 visual C언어를 이용하여 Fig. 2에서 보는 바와 같이 정리하고 소프트웨어 프로그램을 제작해 도자기 안료발색의 체계성을 위한 데이터 베이스프로그램을 구축하였다.^{9,10)}

3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 CoO와 Al(OH)₃를 조합하여 1200°C로 하소하여 X-선 회절 분석을 한 결과이다. 그림에서 보는바와 같이 CoAl₂O₄의 spinel조성임을 확인할 수 있었다.^{11,12)}

가시부(wavelength, 1 μm이하)의 빛을 흡수하는 것이 소지 및 유약의 발색원리이다. 소지 및 유약을 착색시키는 천이금속산화물 이온은 2이상 다른 원자수를 갖는 이온이 대부분이며 그 원자수의 차이에 따라 색이 다르게 발현된다.

예를 들면,



소결 및 용융온도가 높으면 원자수와 배위수는 작아진다. 화학 양론적으로 A²⁺B₂³⁺O₄조성식의 A에 해당되는 산화물은 NiO, CoO, CuO, FeO, MnO, MgO 등이며 B에 해당하는 산화물은 Mn₂O₃, Fe₂O₃, Al₂O₃, Cr₂O₃, Co₂O₃ 등이며 결합하면 열적으로 안정한 Mn²⁺xFe²⁺_{1-x}Fe³⁺₂O₄ (0 ≤ x ≤ 1)의 고용체를 형성하게 된다.

이와 같이, 도자유약의 발색기구를 살펴보면 화학적 전위, 여기된 전자의 불규칙한 원자배열등의 다양한 변수에 의존하며 안료의 첨가에 기인하는 그 발색기구에 대하여는 아직 규명되지 않고 있다. 더욱이 무기재료의 발색변

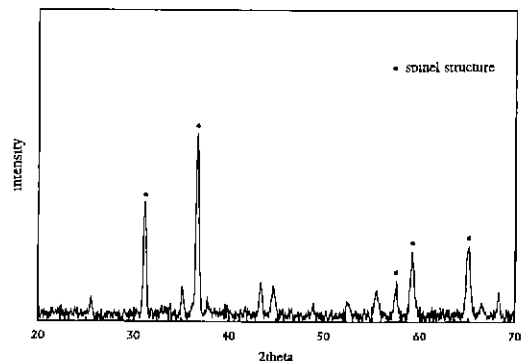


Fig. 3. X-ray pattern of CoC-Al₂O₃ spinel stain.

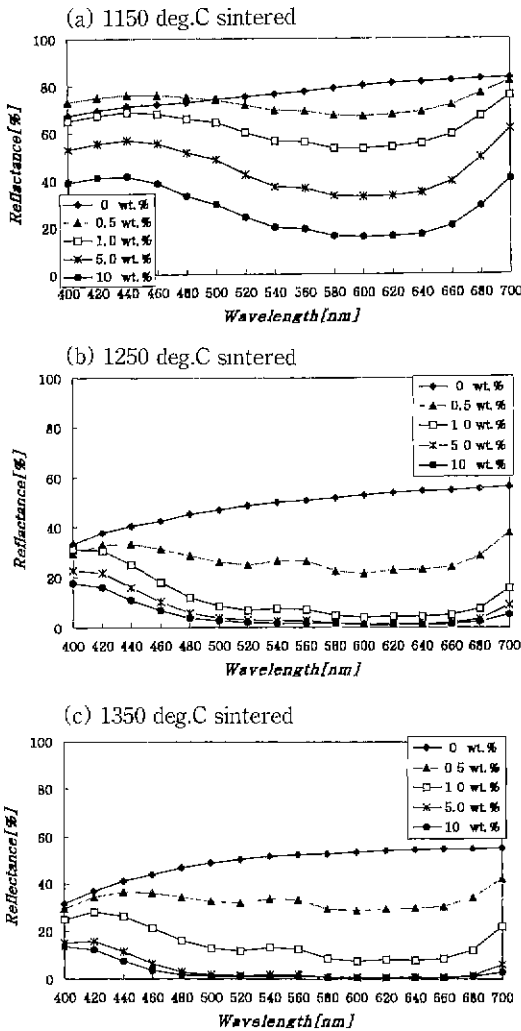


Fig. 4. Spectral reflectance curves of colour glaze added Co-Al spinel stain. (a) 1150°C sintered, (b) 1250°C sintered and (c) 1350°C sintered.

이는 유기산화물의 발색기구 보다 더욱 복잡하다.¹⁴⁻¹⁵⁾

유약과 발색의 적용성을 알아보기 위해 colour meter(일본 Color techno system사, 모델명 JP7100F)를 이용하여 색상분석을 행한 결과는 Fig. 4와 같은 결과를 얻었다. Table 5에서 주파장과 안료 첨가에 따른 순도값을 나타내었다. 산화코발트는 예비실험을 통해 산화, 환원의 분위기에 따라 모두 발색의 차이가 없었으며, 비교적 안정된 색상이 선명하게 나타났다. 이로 인해, 안료로 사용된 CoO는 발색효과가 우수하여 첨가량에 따른 변화가 두드러지게 잘 나타나있다. 분광곡선에서 나타나듯이 온도별 검색을 하면 1150°C에서는 전반적으로 470 nm영역에서 주파장분포를 보이며 순도값도 10 wt%안료 첨가시 발색이 33.37%의 밝은 색상분포를 나

타내므로 이는 유약과 안료의 용착이 덜 이루어진 것으로 보였다. 1250°C에서는 안료첨가에 따라 순도값이 증가하고 있고, 5 wt%와 10 wt%의 안료첨가시 순도값은 변화가 크지 않았다. 분광곡선은 460~470 nm에서 주파장을 형성하고 있고, 코발트 안료의 0.5 wt% 첨가시 1 wt% 첨가와 마찬가지로 light blue를 보였다. 5 wt% 첨가된 시편은 선명한 코발트 블루의 발색을 나타내었으며 10 wt% 이상의 첨가시 가시영역의 색상차이는 없었다. 10 wt%, 15 wt% 첨가역시 deep blue로 나타났다.

본 실험에서 사용한 안료의 범위가 블루계열의 색상차이를 관찰함에 따라 색상을 규격에 제시된 명칭으로는 분류 구분의 정도가 커서 위의 표에서 언급한 바와 같이 발색의 경향을 분광분포로 나타내었다.

따라서 안료의 첨가량이 5 wt% 이상에서는 선명한 발색의 변화는 보이지 않고 있었으므로 안료의 첨가량에 의한 발색은 5 wt%내외의 첨가량을 가진 조성의 범위에서 바람직한 발색의 경향이 나타나고 있다고 사료된다. 1350°C에서는 색상분포 역시 1250°C소성결과와 일치하지만 주파장이 450~480 nm에 형성하여 명도값이 낮아지는 색상 침착현상이 보였고 유약 표면에 유약 끊음의 흔적인 핀홀이 상당수 나타나 있고 순도 역시 불안정한 분포를 보인다. 이로써 소성온도가 유약적용온도보다 높았음을 알 수 있었다.

유약은 점토소지에 얇게 용착된 유리상으로 미려함과 질감을 나타내며 유리와 다른점은 용융될 때 유리보다 점성이 크다는 점이다. Fig. 6에서 보여지듯이 기본유는 생유의 범주에 속하는 석회유이며 외관상태의 분류가 투명유인지 매트유인지 인식이 가능하다. 알루미늄과 실리카의 함유 mole비율이 1:4인 이 유약은 알루미늄산화물이 많이 함유되면 대개 시각적으로 광택이 나지만 투명하지 않으면서 차분하고 부드러운 외관상태인 무광택유(matt)로 발현된다. 무광택유는 광택유보다 안료의 첨가시 부드러운 발색을 나타내고 있다. 이 무광택유는 매우 원료로 많이 쓰이는 탄산칼슘(CaCO₃)으로 이는 유약의 투명성에 영향을 주지 않으면서 표면을 흐리게 하는 효과를 주는 것으로 알 수 있었다.

시편의 자료와 조건들의 발색변이를 computer scanning하여 실험결과와 화면을 그대로 재연하였고 유약과 안료의 실험적 자료들을 visual C언어를 이용하여 program chart를 구성하여 데이터베이스를 만들었다. Fig. 5에서 보여지듯이 데이터베이스의 자료에서 나타난 것처럼 1150, 1250, 1350°C의 분류, 투명유와 매트유의 분류를 하고 그리고 안료를 각각 0.5, 1, 5, 10, 15 wt%첨가제의 분류로 자료화하였다. 또한 각 유약의 batch조성의 자료와 재질식의 자료를 입력하였다. 이렇게 입력되어진 자료들을 쉽고 이해를 도울 수 있도록 컴퓨터 화상

Table 5. Analysis of Measure Colour Mater for Lime Glaze

Firing temp. (°C)	Stam content (wt%)	Tristimulus values			Mam wavelength (nm)	Purity (%)
		X	Y	Z		
c1150	0	79.19	77.20	84.67	597.62	6.02
	0.50	68.29	69.52	89.11	476.53	4.47
	1.00	56.23	56.94	79.80	475.26	9.29
	5.00	37.94	37.82	64.65	474.43	20.08
	10.00	21.30	20.42	45.11	472.96	33.37
c1250	0	49.16	50.39	49.62	576.16	11.02
	0.50	24.73	24.95	37.07	475.03	12.48
	1.00	8.42	6.73	23.90	466.72	53.04
	5.00	4.12	2.67	14.64	463.59	68.51
	10.00	2.79	1.75	10.05	462.73	69.71
c1350	0	50.09	51.82	50.77	574.12	11.05
	0.50	30.79	31.75	41.94	480.57	6.96
	1.00	11.78	11.20	26.37	472.97	36.76
	5.00	2.52	1.47	9.71	462.56	74.11
	10.00	1.89	1.10	6.37	455.34	67.80

에 나타냄으로서 원하는 내용과 정보를 손쉽게 빨리 얻을 수 있는 자료에 체계적인 일관성을 이루었다. Fig. 5-7은 입력된 자료를 클릭하여 쉽게 내용을 이해하도록 구성된 컴퓨터 화상 복사 화면이다.

Fig. 5, 6에서 보여지듯이 고온에서 안정한 석회유 의 코발트 블루 안료발색은 1150°C, 1350°C에서 보다 1250°C의 결과가 좋음을 알 수 있었다. Fig. 5는 Al₂O₃-SiO₂의 이성분계 실험에서 Al₂O₃:SiO₂의 비가 1:4~1:8의 범위를 선택하여 기본유료 한 자료에서 투명유보다 매트유의 안료 발색범위가 전체적으로 부드러운 융착을 보였다. 도자기 유약에서 RO는 고온에서 RO₂와 결합하여 유리질을 형성한다. RO는 주로 발색촉진효과를 내며 R₂O는 용제역할을 RO₂는 유약의 뼈대 역할을 한다. 이와같은 영향으로 Fig. 6,7은 RO,R₂O부분의 비가 높은, 즉 R₂O계의 성분이 적은 쪽에서 코발트 블루계열의 안정된 발색이 발현됨을 알 수 있었다.

본 연구에서 공정이 복잡한 도자기 발색분야에 일관된 자료의 입력으로 그 영향을 모색한 결과, 비교적 발색범위가 넓고 안정된 코발트블루계의 발색안료를 첨가 비율별로, 온도별로 검색할 때, 예상된 결과를 손쉽게 얻을 수 있으므로 그 적용범위를 확장시킬 수 있는 가능성을 제시하였다. 현재 시행되고 있는 자료의 데이터베이스 영역은 그 범위가 확대되고 있으나 아직까지 재료의 많은 변수에 의존되는 분야인 도자기유약에서는 많은 연구기본자료가 필요하다. 유기화합물에 비해 무기산화물의 발색은 예상하는데 무리가 있었지만 각 발색계열 별로 자료수집의 데이터베이스화하고 제조 조건을 시뮬

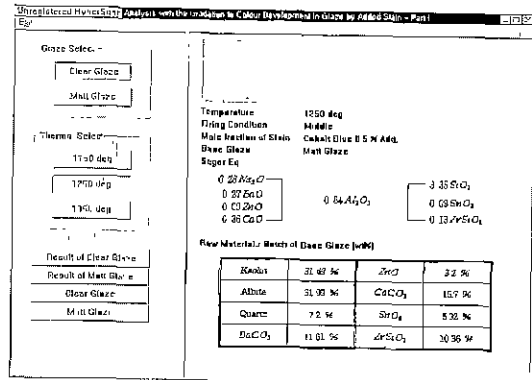


Fig. 5. D/B program of matt glaze 1250 deg.c select.

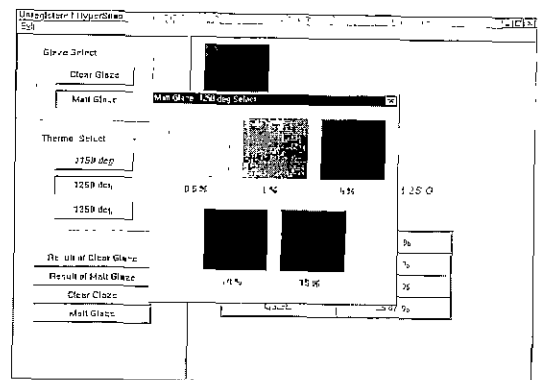


Fig. 6. D/B program of matt glaze. 1250 deg.c select in full mode.

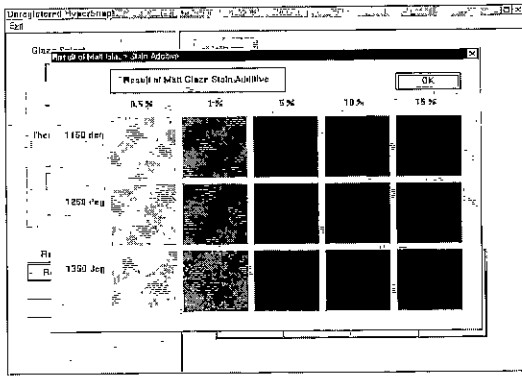


Fig. 7. D/B program of base glaze by stain additive in full mode.

레이션하여 계산화학의 변형을 PC로 분석할 수 있다.

4. 결 론

본 연구의 결론을 정리하면 다음과 같다.

1. 용융온도 범위가 넓은 석회유조성에서 1150°C, 1250°C, 1350°C의 온도범위중 1250°C의 온도 에서 양호한 코발트블루의 발색을 얻을 수 있었다.
2. 예비실험에 따라 $Al_2O_3-SiO_2$ 의 이성분계 실험에서 $Al_2O_3:SiO_2$ 의 비가 1:4(매트유)~1:8(투명유)의 범위를 선택하여 기본유로 하였고, 투명유보다 매트유의 안료 발색 범위가 전체적으로 부드러운 음착을 보임을 확인하였다. 그러나 안료첨가 비율비로 발색변이는 5 wt%이상 첨가시에는 발색의 다양성이 뚜렷하지 않았다.
3. 발색촉진효과를 주는 RO, R_2O 부분의 비가 높은 즉, 음제역할을 하는 R_2O_3 계의 성분이 적은 쪽에서 코발트 블루계열의 안료합성에 있어서 안정된 발색이 발현되었다.

REFERENCES

1. S. Greenwald, S J Pickart, F. H. Grannis. "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**, pp.1597~1600 (1954).
2. H. Schmalzried, "Radiographic Investigation of Cation Distribution in Spinel Phases," *Z.Physik. Chem. (Frankfurt)***28**, pp.203~219 (1961).
3. W Holser, "Proposed Structure of Certain Spinel at High Temperature," *J. Chem. Phys.*, **23**, pp.764 (1955).
4. E. S. Lee, C. W. Park, S. Y. Hang, "A Study on the Formation of Spinel Pigment," *J. Kor. Cer. Soc.*, **12**(1), 25~32 (1975).
5. S. Yoichi, "Pigment and Stain," Dongkang Publishing Corp. pp.133~135, p.276, p.471, p.684, p.710 (1995).
6. K. Kadoetso, "Base of Compositional Pigment." J.H. G., pp.146~148 (1975).
7. 한국공업표준규격, "XYZ색 표시계 및 X10Y10 Z 10색 표시계에 따른 색의 표시방법"(1992).
8. 한국공업표준규격, "물체색의 색이름"(1992).
9. Mark Andrews, "Visual C++ Object-Oriented Programming," Prentice Hall, pp.800~819 (1997).
10. J. D. Duniz, L. E. Orgel, "Electronic Properties of Transition Metal Oxide-I," *J. Phys. Chem. Solids*, **3**, pp.20~29 (1957)
11. C. R. Barrett, W. D. Nix, A. S. Tetelmen, "The principles of Engineering Materials," Prentice-Hall. INC., pp.47~49 (1977).
12. R. C. Evans, "Crystal Chemistry," Cambridge University Press, pp.106-107. p 165 (1966).
13. D. Rienen and O. Schmitz Dumont, "Light Absorption as a Fool for the Detection of Structural Details of Crystal Lattices," *J. Anorg. Allgem Chem.*, pp 312, pp.121~34 (1961)
14. O. S. Dumont, K. Brokopf and K. Burkhardt, "Color and Constitution of Inorganic Solids Light Absorption of Bivalent Cobalt in Oxide Coordination Lattices." *J. Anorg. Allgem. Chem.* (1958).
15. J. B. Goodenough, A. L. Loeb, "Theory of Ionic Ordering, Crystal Distortion and Magnetic Exchange due to Covalent Forces in Spinels," *Phys. Rev.*, pp.391~408 (1955).
16. Paul Yao, Joseph Yao. "Foundations of Visual C++ Programming for Windows 95," IDG.Books Worldwide, pp.795-p864 (1996)
17. "Programming with MFC and WIN 32," Vol2., Microsoft Corp, pp.69-p98 (1997).
18. S. Y. Lee, "Visual C++ Programming Bible Ver 4.x," Youngjin publishing Corp., pp.243~245, pp.407~408 (1994).