

實用價値가 있을 것이다.

다음에 (2)(3)(4)式에서 보는바와 같이 平衡溫度는 爐內의 水蒸氣壓과 水素瓦斯壓의 比에 依하여 決定되는 것이며 水蒸氣의 分壓이 적을수록 效果의인 것은 勿論이다 卽 第三表와 第四表를 比較하면 爐內에 들어가는 水素量이 每秒 0.99c.c. 일때와 1.65c.c. 일때에 重量減少率에 있어서 實로 7乃至10%의 差異를 보이고 있다 每秒의 水素量 0.99c.c.라는 量도 理論的 必要量에 比하면 6倍에 達하고 있는 것이니 水素量과 重量減少率間의 關係는 工業的 見地에서 어떠한 適當한 範圍가 存在한다는 것을 알 수 있다 또 通하는 水素量이 增加될수록 煨燒溫度의 高低에 起因되는 重量減少率의 差異가 적어지는 것을 第三表와 第四表에서 볼 수 있다.

最後로 第五表를 보면 以上の 結論을 더욱 明白하게 할 수 있다 卽 水素量이 增加되면 重量減少率은 顯著하게 增大하고 있다 그러나 水素瓦斯量이 每秒 0.33c.c. 일때와 3.3c.c. 일때의 重量減少率의 差는 2%未滿인 데 0.066c.c. 일때와 0.33c.c. 일때의 差는 10%를 超過하고 있다 第四表와 第五表의 700°C 에서 脫水하고 還元한 結果에 있어서 通한 水素量이 每秒 1.65c.c.와

3.3c.c.의 兩例結果가 同一하게 된 것은 若干의 實驗誤差는 있다 할지라도 注目할 事實이다

### 結 論

以上實驗結果와 考察에서 얻을 수 있는 結論은 다음과 같다.

1) 「헝스덴」酸의 水素還元이 加熱脫水한 三酸化「헝스덴」의 還元보다 一屬容易하다.

2) 이렇게 還元이 容易한 程度는 使用水素量이 적을수록 크다.

3) 三酸化「헝스덴」은 800°C 以上이 되면 分解을 結作함으로 이러한 高溫에서 水素還원을 하면 結局不安定狀態의 三酸化「헝스덴」을 還元케 되므로 還元이 容易한데 이와 같은 論法으로 「헝스덴」酸의 脫水와 還원은 同時에 함으로서 反應性을 크게 하고 또한 生成된 金屬「헝스덴」의 粒度를 적게 할 수 있을 것이다.

4) 水素瓦斯의 使用量이 많을수록 還元速度가 빠르게 되는 것은 勿論이나 過히 많아도 別效果가 없으므로 適當한 量的關係를 選擇할 必要가 있다.

本實驗의 一部는 尹相鎭氏가 擔當한 것이니茲에 深甚한 謝意를 表하는 바이다

(中央工業研究所 窯業科) (4282. 9. 30. 受理)

## 세레늄을 利用한 陶磁器用 赤色 彩色料에 關한 研究

李 鍾 根

### 머 리 말

窯業用 彩色料中 가장 製造가 困難한 것으로 認定되어 왔으며 國內에서 이러한 彩色料의 生産이 없으므로 一般的으로 잘 알려져 있는 세레늄·硫化카드미늄系統의 彩色料로서 窯業用 特別 陶磁器用 釉上彩色料을 製造하는 條件을 究明코져 세레늄·硫化카드미늄系統의 彩色料 및 彩色料와 台釉와의 關係에 對하여 基礎的 實驗을 한 것이다.

研究着手의 便宜上 세레늄赤色 釉上彩色料

와 台釉(即 熔劑)를 먼저 決定할 目的으로 爲先 適當한 台釉를 여러가지로 定하여 原料를 調合하여 이에 세레늄과 硫化카드미늄을 黃色劑로 添加하여 熔融한 다음 그 生成된 釉의 色을 그대로 또는 600°C 에 再加熱하여 檢討한 結果 珪酸 50, 亞鉛華 10, 소-다灰 30, 無水糊砂 10, 의 重量比로 調合하여 熔融한 釉質의 色이 가장 優秀하였으므로 이 調合에 依하여 熔融한 釉質을 本研究의 台釉로 決定한 것이다.

이와같이하여 台釉를 決定한 다음 本實驗에

7) 7)이다. 本實驗은 三都로 나누어 實驗 I에서는 세리늄과 硫化카드미움의 混合比를 1:1乃至1:9 間에 變動하여 彩色料을 만들고 이 彩色料을 台軸에 混合하여서 彩色料을 만들어 磁製試驗板에 燒付함으로써 세리늄과 硫化카드미움의 混合比率에 依하 色의 變動을 調査하였고 實驗II에서는 實驗I의 結果로 赤色乃至赤色에 가까운 色을 보인 彩色料을 擇하여 彩色料과 台軸와의 配合比에 依한 彩色料의 色變動을 調査하였고 實驗III에서는 세리늄과 硫化카드미움彩色料의 燒成溫度에 따른 彩色料製造時의 色變動을 檢討하였다.

끝으로 本研究는 中央工業研究所 窯業科 硝子研究室에서 行한 것이며 本研究所 長安東韓先生께서 本研究에 對하여 周密한 檢討를 하여 주시었음을 感謝하며 兼하여 研究에 助力하여 준 金景容君 및 磁製試驗板을 提供하여 준 本所 陶磁器研究室各位에 謝意를 表하는 바이다.

## 試料와 實驗方法

### 1) 台軸와 熔融方法

珪石 50, 亞鉛華 10, 소-다灰 30, 無水硼砂 10의 重量比로 調合한 調合물을 一回 200gr式 取하여 耐火粘土製 도가니에 넣어 비비도爐를 使用하고 木炭, 코-크스를 燃料로하여 完全 熔融시킨다음 冷水中에 投下하여 急冷시키고 20°C에 一晝夜 完全히 乾燥시키고 磁製 硯모일에 넣어 12 時間 磨粉碎한것을 台軸로 使用하였다. 이 台軸의 mol比組成은  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.29 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.37\text{ZnO} \cdot 2.48\text{SiO}_2$  다.

### 2) 彩色料와 彩色料

세리늄과 硫化카드미움의 所定比率의 混合하여 所定溫度에 燒成한다음 冷卻시켜 彩色料을 하였고 이 彩色料을 所定比率로 台軸에 混合 磨粉碎하여 彩色料로 하였다.

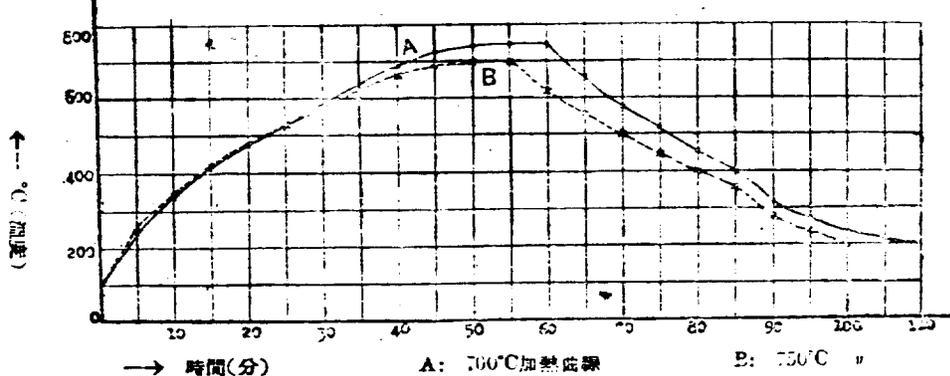
彩色料의 色相은 彩色料을 燒付한 後의 色에 絕對影響을 주는 것으로  $\text{Se/CdS}$ 의 值를 1로 하여 500°C에 燒成하여 만든 彩色料의 色相은 Taupe Brown (濃靑)이며  $\text{Se/CdS}$ 의 值가 적어 질수록 彩色料의 色相이 黃赤化하여  $\text{Se/CdS}$ 의 值가 1인 彩色料의 色相은 Jasper Red (紅柿色)이며  $\text{Se/CdS}$ 의 值가 1~1.5인 彩色料의 色相은 그 中間色을 表示한다.

### 3) 磁製試驗板

彩色料을 燒付하는데 使用한 磁製試驗板으로는 本所 陶磁器研究室에서 製作한 直徑 2cm의 磁製圓形試驗板을 使用하였다. 이 磁製試驗板의 素地는 冠岳山陶石 50, 生京嶺水節粘土 27, 鎭興長石 23의 調合物이며 瓦礫은 鎭興長石 20, 平壤珪石 10, 平壤石灰石 2.5, 滿洲滑石 7.5의 調合物을 使用하여 SK 10 番에 燒成한 製品이고 色은 純白色이었다.

### 4) 彩色料 燒付方法

彩色料에 一-벤진油를 下서 毛筆로 磁製試驗板에 塗付한다음 完全히 自然乾燥시키고 瓦礫式電氣爐에 넣고 所定溫度에 加熱한다음 電源을 끊고 冷卻하여 爐內溫度 200°C가 되면 꺼내어 放冷시켰다. 色의 比較는 完全히 室溫에 冷卻되었을때 하였으며 加熱溫度曲線은 다음그림에 表示한다.



第 1 表

試料番號	1-5	2-5	3-5	4-5	5-5	6-5	7-5	8-5	9-5
$\text{Se/CdS}(N)$	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{5}$	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{7}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{9}$
彩色料/台軸 × 160(B)	20	20	20	20	20	20	20	20	20
燒付溫度 °C	700	700	700	700	750	750	750	750	750
色名	Grassh Lavender	Purple Drao	Cobalt Red	Brick Red	Carmine	Sourten Red	Orange Red	Pink Red	Peach Red

## 實驗結果

### 1) 實驗 I

本實驗에서는 Se와 CdS를 1/5~1/10의 各比率로 混合하여 500°C에 燒成하여서 彩料로 하였고 또 燒成을 하지 아니하고 그대로 彩料로 使用하여 보았다. 彩色料는 各彩料를 台軸의 20%가 되도록 台軸에 混合하여 유리板上에서 磨粉碎하여서 彩色料로 하였고 燒付溫度는 700°C와 750°C를 取하였다. 이러한 모든 燒付는 豫備實驗에서 決定한 것으로 가장 좋은 結果를 보여 주는 條件이었다. 第1表에 500°C에 燒成하여서 使用한 彩料를 燒付할 때의 彩色料의 色色을 表示한다. 燒成하지 아니한 彩料를 燒付한 彩色料의 色色은 燒成한 彩料를 燒付한 彩色料의

色色에 比하여 濃淡의 差도 色色 없고 若干 黃色系統으로 色色을 띠는 差異는 없었으나 使用時에 不便이 많았다.

### 2) 實驗 II

實驗I의 結果에 依하면 赤色乃至赤色에 가까운 色色을 보인 彩色料는 Se, CdS의 值가 1/5~1/10인 것을 500°C에 燒成한 彩料를 使用한 것이었다. 그러므로 本實驗에서는 Se, CdS의 值가 1/5~1/10이고 500°C에 燒成한 彩料를 取하여 이것을 各種比率로 台軸에 配合하여서 彩色料를 만들어 燒付試驗을 하였다. 台軸에 對한 彩料의 配合率은 10%~33%로 하였고 燒付溫度는 亦是 700°C와 750°C의 二種을 取하였다. 이 實驗結果를 第2表에 表示한다.

第2表

彩料番號 彩料/台軸 × 100 (R)	5-5 (Se, CdS (N)=1/5)				
	10	15	20	25	33
色色	Vinaceous Jawny	Pompeian Red	Carmines	Carmines	Orblood Red
彩料番號 彩料/台軸 × 100 (R)	6-5 (Se, CdS (N)=1/6)				
10	15	20	25	33	
色色	Etruscan Red	Ocher Red	Spectrum Red	Red	Red
彩料番號 彩料/台軸 × 100 (R)	7-5 (Se, CdS (N)=1/7)				
10	15	20	25	33	
色色	Fresh Color	Granadine Pink	Orange Red	Spectrum Red	Red
彩料番號 彩料/台軸 × 100 (R)	8-5 (Se, CdS (N)=1/8)				
10	15	20	25	33	
色色	Corinthian Pink	Pompeian Red	Prach Red	Orange Red	Orange Red

### 3) 實驗 III

實驗II에 依하여 Se, CdS의 值가 1/5이고 500°C에 燒成한 彩料를 33% 彩料를 台軸에 對하여 20%~25%가 되도록 台軸에 配合한 彩色料를 750°C에서 燒成하였을 때 가장 優秀한 赤色發色을 함을 알았다. 그러므로 本實驗에서는 이

彩色料를 基礎로 하여 彩料의 燒成溫度를 變動함으로써 燒付後의 色色이 어떻게 變動하는가를 調査하였다. 彩料의 燒成溫度는 300°C~800°C로 하였으며 燒付溫度는 750°C로 하였다. 이 實驗結果를 第3表에 表示한다.

第3表

彩料/燒成溫度 (°C)	彩料의 Se, CdS (N)=1/5, 燒付溫度 750°C					
	300	400	500	600	700	800
彩料의 色相	Orange	Red Orange	Eugenia Red	Pompeian Red	Vandyke Red	Pale Burnt Lake
燒成量 毫	2.04	6.11	8.30	8.31	8.36	12.10
彩料/台軸 × 100 (R)	20	20	20	20	20	20
色色	Prach Red	Orange Red	Orange Red	Orange Red	Eugenia Red	Old Rose
彩料/台軸 × 100 (R)	25	25	25	25	25	25
色色	Red Orange	Red Orange	Spectrum Red	Eugenia Red	Carmines	Hydrangea Red

( 燒成溫度는 台軸의 重量에 對하여 燒成한 彩料의 重量 × 100 )

결론으로 彩色料의 燒付溫度와 呈色과의 關係를 究明한 結果 色相 光澤等에 있어 가장 優秀한 燒付溫度範圍는 730°C-780°C 이며 780°C 以上の 溫度에서는 結果가 急激히 惡化하였다.

### 總 括

以上の實驗으로  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.29 \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.37 \text{ZnO} \cdot 2.48 \text{SiO}_2$ 의 mol 組成인 台軸를 基礎로 하고 Se 及 CdS 을 彩色料로한 彩色料를 磁製試驗板 上에 燒付한 後의 呈色에 對하여

- i) Se 及 CdS 의 混合率에 依한 影響
- ii) 彩色料와 台軸와의 配合率에 依한 影響
- iii) 彩色料의 燒成溫度에 依한 影響

및 燒付溫度範圍를 檢討調査한 結果를 綜合하여 보면 다음과 같다.

① Se 及 CdS 을 1/6~1/3 의 各種比率로 混合하여 500°C 에 燒成한것을 彩色料로 하고 이 彩色料를 台軸의 20% 가 되도록 台軸에 配合하여 磁製板 上에 燒付하여 본 結果 Se/CdS 의 値가 1/6~1/3 인 彩色料를 燒成할때가 赤色發色을 하며 Se/CdS 의 値가 그보다 크면 漸次帶紫色化하는 傾向이 있으며 그보다 작아지면 漸次帶黃色化하는 傾向이 있다. 그리고 彩色料로서는 燒成하여서 쓰는데는 燒成하지 아니하고 쓰는 것 보다

結果가 優秀하다.

② 台軸에 對한 彩色料의 配合率을 10%~33% 로 하여 台軸에 對한 彩色料의 配合率에 依한 彩色料의 燒付後의 呈色變動을 檢討하여 본 結果 配合率이 20%~25% 일때 呈色이 가장 明朗하고 配合率이 그보다 크면 갈수록 呈色은 濃化하나 光澤이 낮아지며 若干 帶紫色化하는 傾向이 있다. 配合率이 그보다 작으면 작을수록 呈色이 淡化하는 同時에 淡紅色化하는 傾向이 있다.

③ Se/CdS 의 値가 1/3 인 彩色料에 對하여 彩色料의 燒成溫度를 300°C~800°C 의 各溫度로 하여 얻은 彩色料를 配合率이 20%, 25% 가 되도록 台軸에 配合하여 彩色料를 만들어 燒付實驗을 함으로써 彩色料의 燒成溫度에 依한 呈色變動을 調査하여 본 結果 燒成溫度가 낮을수록 呈色이 帶黃色化하며 燒成溫度가 높을수록 呈色은 帶紫色化하며 燒成減量, 色相等으로 보아 燒成溫度는 500°C~650°C 가 適當하다.

④ 燒付溫度는 730°C~780°C 가 適當하다.

以上の 呈色傾向으로 보아 Se/CdS 의 値가 1/6~1/3 인 彩色料를 500°C~650°C 에 燒成하고 配合率이 20%~25% 가 되도록 台軸에 配合하여 彩色料를 製造하면 任意의 赤色系統의 彩色料를 얻을수 있을것이다.

(國立서울大學校 工科大学 化學工學科) (1982. 10. 15受理)

## 和硫促進劑에關한研究 (第一報) Diphenyl Guanidine의合成

李 升 基                      李 昌 禧

### 總 括

- 1) 各種金屬化合物도 「Diphenyl Thiourea」를 脫硫하여 其脫硫能力을 比較하였다.
- 2) 不純副生物을 檢出確認하였다.
- 3) 「Diphenyl Guanidine」의 生成機構에 關해서 新考察을 하였다.

### 緒 語

生 고무의 硫化促進劑의 數는 大端히 많으나 近日 널리 使用되고 있는 것은 極限되고 있다.

所謂 "M" 나 "D" 라면 고무工業에 從事하는 사람이면 누구나 잘알만치 널리 使用되고 있다.

우리는 昨年初부터 朝鮮고무協會의 後援과 依囑으로 朝鮮에서 가장 많이 使用되고 있는 "M" 와 "D" 의 工業化研究에 着手하였던 것이다.

今般著者等은 「Diphenyl Guanidine」合成에 있어서 反應系에 「醋酸암모늄」을 添加함으로써 收量과 品質의 向上을 期하고 또 工業化研究에 成功하였으므로 報告하는 바이다.

本來 「Diphenyl Guanidine」(此後 D.P.G. 라 고記함)의 合成은 1848년에 Hoffmann Ann. 66, 244, 1848) 등에 依하여 「Aniline」과 「Cyanogen Chloride」의 作用으로써 合成한것을 始初로 其