

黃酸망간을 이용한 粉紅色 彩色料의 製造研究

李 濬

서울대학교 工科大学

(1974年 11月 18日 檢受)

Studies on the Preparation of Pink Stain using Manganese Sulfate

Joon Lee

College of Engineering, Seoul National University

ABSTRACT

Preparation of pink color stains was studied using manganese sulfate and aluminum salts. As the results obtained in this study, the composition range of the stains showing favorable pink color was as follows:



Furthermore, as the results of applied tests for glazes and the color measured by Color Eye, the usefulness of the stains was approved.

1. 緒 言

망간계 粉紅色彩色料에 대해서는 본會誌⁽¹⁾에서 考察된 바 있고, 磷酸망간을 이용한 粉紅色彩色料의 製造에 對한 研究⁽²⁾을 이미 報告한바 있다.

前記 磷酸망간을 이용한 研究⁽²⁾(以下前報라 함)에서 考察된바와 같이 망간계 粉紅色彩色料는 Eosphorite系라고 判定되는 Mn-P-Al系가 가장 色相이 優雅하고 美麗하며 磷酸망간과 水酸化알루미늄을 使用할때 $\text{MnO} \cdot 0.5 \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3 \sim 4 \text{Al}_2\text{O}_3$ 의 組成을 갖는 彩色料가 가장 良好함이 究明되었다. 그래서 그 結果는 其後 國內의 數個陶磁器會社와 陶藝家들에 依하여 活用되어 왔으나 磷酸망간이 高價일뿐 아니라 獲得이 어렵고 純度가 낮아 製造工程에서 變色하는 경우가 가끔 있다고 알려왔다. 그래서 이런 點들을 考慮하여 磷酸망간에 比하여 價格이 低廉하고 購得도 容易하며 純度가 낮은 경우도 精製가 比較的 容易한 黃酸망간의 利用을 摸索하게 되었다.

本研究에서는 黃酸망간과 磷酸알루미늄 그리고 水酸化알루미늄을 使用하여 磷酸망간과 水酸化알루미늄을 使用하였을 때와 거의 同等한 色相과 釉藥에의 適用性을 갖는 粉紅色料을 製造하였고 그 色相을 Color Eye로서 確認하였다.

2. 實驗方法

本實驗에서 使用한 藥品은 化學用試藥으로서 黃酸망간($\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 日本關東製), 磷酸알루미늄(AlPO_4 , 日本和光製) 및 水酸化알루미늄($\text{Al}(\text{OH})_3$, 日本和光製)이다. 이들中 黃酸망간은 四水和物結晶이기 때문에 미려 280° 以上の 溫度에서 無水物로 만들어 使用하였다.

試藥調合은 總量을 20g單位로 秤量하여 갈판에서 乾式으로 充分히 混合한 다음 無粘磁漿도가니에 가볍게 닦고 高溫電氣爐에서 前報⁽²⁾에서 撰한 燒成溫度인 1200°C 까지 加熱하여 1時間을 維持하고 徐徐히 冷却시켰다. 燒成된 彩色料는 그 色相을 檢査하고 그 結果에 따라 다음 實驗에 臨하였다.

釉藥適用實驗은 該當되는 彩色料를 먼저 1% 鹽酸으로 1時間씩 酸洗하여 酸可溶性成分을 溶解除去하고 充分히 水洗한 다음 乾燥시켰다. 乾燥된 彩色料는 갈판에서 釉藥과 同等한 程度까지 微粉碎한 다음 適량을 秤量하여 釉藥에 加하고 다시 갈판에서 完全히 均一하게 分散될때까지 混合하였다. 여기에 過剩의 水分을 加하여 半磁器質素地의 素燒한 小型타일片上에 施釉하였다. 施釉된 試片은 完全히 乾燥하여 彩色料燒成時와 同一한 高溫電氣爐에서 釉藥燒成溫度인 1230°C 까지 加熱하여 1時間씩 維持하고 冷却後 커내어 色相을 檢査

하였다.

色相의 檢査는 彩色料나 釉藥適用實驗結果나 共히 一次로 Color Standard and Nomenclature⁽⁶⁾와 Color Index 로 하고 最終的으로 Color Eye 에 依하여 確認하였다.

3. 實驗 및 結果

3.1. 彩色料 製造實驗

良好한 呈色範圍를 찾아내기 爲하여 먼저 MnSO₄, AlPO₄ 및 Al(OH)₃ 를 三軸圖表上에 놓고 Fig.1과 같이 A系列 18種의 調合에 對한 實驗을 行하였다. 各 調合物에 對한 MnO : P₂O₅ : Al₂O₃ 의 混組成과 實驗結果는 Table 1과 같다.

Table 1에서 考察하여 볼때 大部分이 粉紅色을 띄고 있고 AlPO₄ 가 10%線에 있는 A-6, A-10, A-15와 A-14 및 A-17이 褐色味를 띄고 그 外에도 褐色斑이 나타난 것들이 있었다. 그러나 A-8은 Safrano pink로서 좀 열은 便이지만 良好하였으며 A-13은 Hermosa pink로서 廣간系 粉紅色의 特有한 色相인 Eosine pink에 가장 近接한 良好한 것이었다. Fig.1上的 A-17 및 A-18以下의 領域에서는 褐色味가 漸次깊어지 가기 때문에 그 以下의 範圍는 實驗하지 않았다.

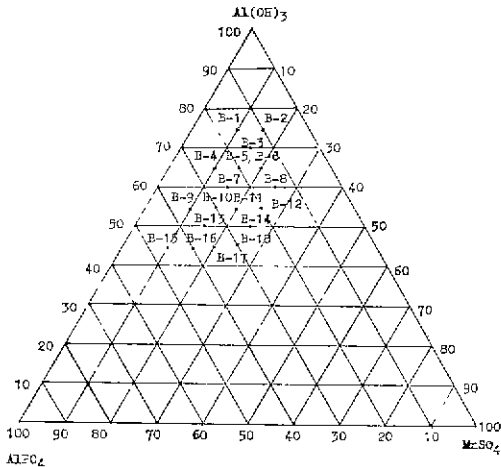


Fig. 1 Diagram of A-series Composition

A-系列 實驗의 結果를 綜合하여 볼때 A-8과 A-10의 近方 卽 點線으로 表示한 部分이 가장 期待되는 呈色領域으로 看做되었으나 좀더 正確히 檢討하기 爲하여 褐色이 나타나지 않는 範圍內에서 細分하여 Fig. 2와 같이 B-系列의 實驗을 行하였다. 各 調合物의 組成과 實驗結果는 Table 2와 같다.

B-系列의 試料들도 A-系列의 試料들과 類似한 結

Table 1 Results of A-series experiments

Stain code	Composition (Mol. ratio)			Color	Note
	MnO	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃		
A-1	1	0.64	8.56	Flesh pink	too light
A-2	1	1.28	8.25	Flesh pink	light
A-3	1	0.32	3.82	Flesh pink	too light
A-4	1	1.89	4.39	Pale fresh	light
A-5	1	0.64	3.62	Flesh pink	light
A-6	1	0.21	2.15	Pinkish brown	light
A-7	1	2.03	7.56	Chateney pink	light
A-8	1	0.99	3.50	Safrano pink	expected
A-9	1	0.42	2.04	Safrano pink	brown dots
A-10	1	0.18	1.40	Amber brown	reddih
A-11	1	3.18	7.20	Pale fresh	faded
A-12	1	1.38	3.53	Grenadine pink	reddish
A-13	1	0.62	1.91	Hermosa pink	expected
A-14	1	0.31	1.28	Brown	pink dots
A-15	1	0.12	0.85	Dark brown	
A-16	1	1.60	3.10	La France pink	bright
A-17	1	0.83	1.80	Finlish brown	shadowy
A-18	1	0.41	1.19	La France pink	brown dots

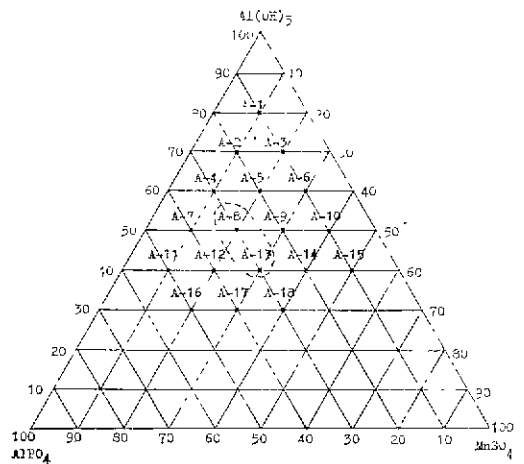


Fig. 2 Diagram of B-series composition

束였으면 豫想했던 바와 같이 A-8과 A-13의 周圍에서 좋은 結果가 얻어졌다. 卽 B-11은 Hermosa pink로서 밝고 優雅한 것이었으며 특히 B-14는 目標하던 바의 Eosine pink로 期待하던 좋은 色相이었다.

A-系列 및 B-系列 兩次的 實驗에서 良好한 粉紅色 呈色範圍의 輪廓이 갈려졌고 目標하던 바 Eosine pink가 B-14에서 얻어졌으므로 이 結果를 綜合하여 다음

Table 2 Results of B-series experiments

Stain code	Composition (Mol ratio)			Color	Note
	MnO	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃		
B-1	1	0.96	1.65	Flesh pink	light
B-2	1	0.41	5.30	Chatenay pink	brown dots
B-3	1	0.62	5.15	Venetian pink	light
B-4	1	1.73	8.20	Chatenay pink	faded
B-5	1	0.83	5.30	Shrimp pink	bright
B-6	1	0.46	3.70	Shrimp pink	brown dots
B-7	1	1.13	5.00	Shrimp pink	bright
B-8	1	0.47	3.38	Shrimp pink	brown dots
B-9	1	2.23	7.26	Chatenay pink	faded
B-10	1	0.12	4.80	LaFrance pink	bright
B-11	1	1.84	3.55	Hermosa pink	bright
B-12	1	0.62	3.29	Hermosa pink	brown dots
B-13	1	1.95	4.72	Grayish pink	dull faded
B-14	1	0.85	3.28	Eosine pink	bright
B-15	1	3.07	7.62	Grayish pink	faded
B-16	1	1.66	4.60	Deep pink	a little dark
B-17	1	1.11	3.44	Deep pink	a little dark
B-18	1	0.97	3.20	Deep pink	a little dark

Table 3 Results of C-series experiments

Stain code	Composition (Mol ratio)			Color	Note
	MnO	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃		
C-1	1	0.62	3.30	Hermosa pink	bright
C-2	1	0.62	3.09	Hermosa pink	bright
C-3	1	0.62	2.90	Hermosa pink	bright
C-4	1	0.62	2.72	Eosine pink	bright
C-5	1	0.62	2.37	Eosine pink	bright
C-6	1	0.62	2.27	Eosine pink	bright
C-7	1	0.62	2.14	Geranium pink	light
C-8	1	0.62	2.02	Alizarine pink	a little dull
C-9	1	0.86	3.17	Alizarine pink	a little dull
C-10	1	0.79	3.00	Alizarine pink	a little dull
C-11	1	0.74	3.85	Alizarine pink	little bright
C-12	1	0.64	2.69	Alizarine pink	bright
C-13	1	0.57	2.44	Eosine pink	bright
C-14	1	0.53	2.33	Eosine pink	bright
C-15	1	0.49	2.07	Eosine pink	bright
C-16	1	0.45	2.12	Eosine pink	brown dots

의 實驗으로 進行하였다. 卽 良好한 毛色範圍와 그들의 組成範圍를 좀더 明確히 說明하기 爲하여 Fig. 3과 같이 Fig. 2의 三軸圖表에서 Al(OH)₃ 40~60%, AlPO₄ 20~40% 및 MnSO₄ 20~40%로 만들어지는 三角形部分을 따로 떼어 B-14를 中心으로 上下左右로 C-系列의 試料을 調査하고 製成하였다. C-系列 配合物

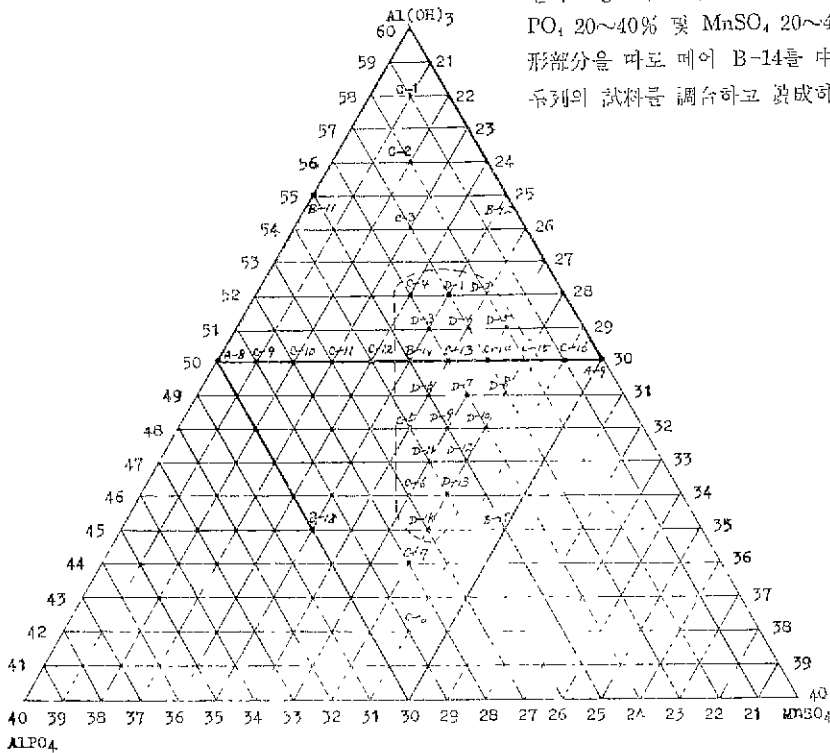


Fig. 3 Diagram of C-and D-series composition

Table 4 Results of D-series experiments

Stain code	Composition (Mol ratio)			Color	Note
	MnO	P ₂ O ₅	Al ₂ O ₃		
D-1	1	0.85	2.85	Eosine pink	bright
D-2	1	0.52	2.67	Eosine pink	bright
D-3	1	0.68	2.74	Eosine pink	bright
D-4	1	0.70	2.80	Eosine pink	bright
D-5	1	0.76	3.00	Eosine pink	bright
D-6	1	0.65	2.47	Eosine pink	bright
D-7	1	0.55	2.30	Eosine pink	bright
D-8	1	0.51	2.21	Eosine pink	brown dots
D-9	1	0.63	1.71	Eosine pink	bright
D-10	1	0.53	2.19	Eosine pink	bright
D-11	1	0.60	2.25	Eosine pink	bright
D-12	1	0.60	2.24	Eosine pink	bright
D-13	1	0.58	2.17	Eosine pink	bright
D-14	1	0.60	2.18	Geranium pink	a little light

의 組成과 實驗結果는 Table. 3과 같다.

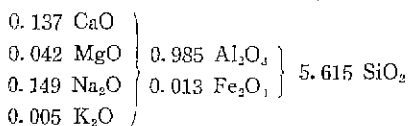
C-系列의 實驗結果를 考察하여 보면 C-4, C-5와 C-6의 세로線과 C-13, C-14 및 C-15로 이루어지는 領域 卽 點線으로 表示된 部分이 밝은 色相의 Eosine pink가 나타나는 範圍이었다. 그래서 이 範圍를 더욱 細分하여 Fig. 3에 나타난 D-系列의 實驗을 行하였다. D-系列 調合物의 組成과 實驗結果는 Table. 4와 같다. D-系列의 試料는 D-8에 若干의 褐色斑이 있었고 D-14가 Geranium pink로서 若干 일은 以外엔 모두 目標 하던 色의 Eosine pink이었다. 大體로 Eosine pink가 良好하게 着色하는 組成範圍는 MnO·0.5~0.8 P₂O₅·1.7~3.0 Al₂O₃로서 Fig. 3上의 點線內의 部分에 屬함이 究明되었다.

3·2. 釉藥適用實驗

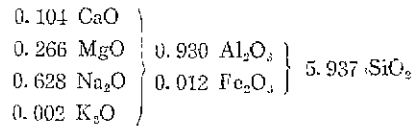
지금까지 行한 製造實驗의 結果로부터 B-系列, C-系列 및 D-系列을 通하여 良好한 呈色範圍를 全體的으로 代表할수 있는 14種의 彩色料를 選擇하고 이를 釉藥에 適用시켜 보았다.

이 實驗에 使用한 素地試片은 半磁器質素燒品 小型 片이었었고 釉藥은 前報⁽¹⁾에서 使用한 滑石釉와 石灰釉로서 그들의 組成은 아래와 같다.

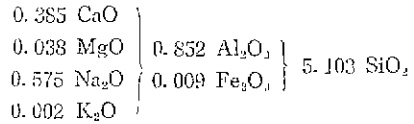
素地 (燒成溫度: SK 7)



釉藥 A: 滑石釉 (燒成溫度 SK 7)



釉藥 B: 石灰釉 (燒成溫度 SK 7)



實驗은 釉藥 46.5g에 對하여 彩色料 3.5g 卽 7%가 되도록 加하여 充分히 混合한 다음 適量의 水分을 加하여 糊劑하고 乾燥後 燒成하였다. 實驗結果는 Table 5와 같다. 이 彩色料는 滑石釉와 石灰釉 모두에 適用되었고 光澤도 좋았으며 變良이나 褪色되지 않았으나 滑石釉 등이 좀 더 色相이 優雅한 感을 느낄수 있었다.

Table 5 Results of applied tests for glazes

Stain code	Glaze A		Glaze B	
	Color	Note	Color	Note
B-14	Eosine pink	excellent	Alizarine pink	good
C-4	"	"	"	"
C-5	"	"	Eosine pink	"
C-6	"	"	"	excellent
C-13	"	"	"	"
C-14	"	"	"	"
D-1	"	"	"	"
D-2	"	"	"	"
D-3	"	"	"	"
D-4	"	"	"	"
D-6	"	"	"	"
D-7	"	"	"	"
D-9	"	"	"	"
D-11	"	"	"	"
D-13	"	"	"	"

3·3. 色相測定

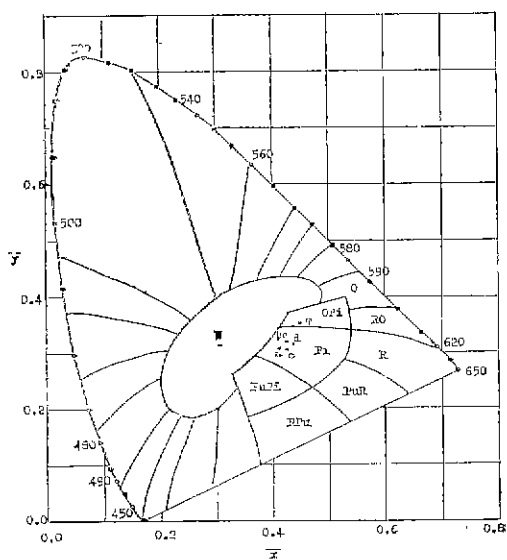
以上の 實驗에서 얻어진 彩色料의 色相을 좀더 科學的으로 能認하기 위하여 色相測定器 鐵인 Color Eye (Model C, Instrument Development Lab. Inc.)로 測定하였다. B-, C- 및 D-系列中 良好한 紛紅色를 갖는 試料 5種을 擇하여 前報⁽²⁾에서와 同一한 方法으로 測色用試片을 만들어서 測定하였다. 色相測定의 結果는 Table 6과 같다.

Color Eye에 依하여 測定한 色相을 더욱 明確하게 確認하기 爲하여 ICI (International Commission on Illumination) 色度圖⁽³⁾를 補強하여 色範圍를 細分하고

Table 6 Results of Color Measurement by Color Eye

Stain Code	X (%)	Y (%)	Z (%)	\bar{x}	\bar{y}	$\lambda\alpha$ (m μ)
B-14	90.1	69.5	61.4	0.408	0.314	620
C-14	88.3	71.8	58.1	0.405	0.329	607
D-7	78.5	56.8	52.1	0.419	0.303	630
D-9	69.7	50.3	42.9	0.428	0.309	625
D-11	73.6	56.4	49.1	0.411	0.315	610
T	75.3	60.3	54.5	0.443	0.355	591

色名을 附與한 ISCC-NBS(Inter-Society Color Council and National Bureau of Standard, U. S. A.) 色度圖(4)에 圖示한 結果는 Fig. 4와 같다. 여기서 擇한 5種의 試料는 모두 pink域에 屬하고 있다. 이것은 本實驗



- W : ICI Illuminant C
- O : Orange
- OPi : Orange pink
- RO : Reddish orange
- R : Red
- Pi : pink
- PuPi : Purple pink
- RPu : Red purple

- a : B-14 b : C-14
- c : D-7 d : D-9
- e : D-11 T : T (Japan)

Fig. 4. Color evaluation on the ISCC-NBS chromaticity diagram

에서 얻은 良好한 粉紅色 色度範圍는 모두 pink域에 屬하고 있음을 말해주는 것이며 나아가 前報(2)의 磷酸망간을 使用하였을 때와 同一한 結果임을 證明하여 주는 것이다. 한편 輸入品인 日製 陶試紅(圖上의 T)은 Orange pink域에 屬하고 있었다.

1. 考 察

MnO-P₂O₅-Al₂O₃系 粉紅色 彩色料에 對하여는 日本의 陶磁器試驗所가 1936년에 “高火度 桃紅色 顔料의 調整法”이라고 하여 陶磁器試驗所報告에 發表한바 있고 繼續研究하여 “陶試紅”이라고 命名하고 1949년과 1950년 兩次に 걸쳐 “陶試紅에 對하여”란 題目으로 陶磁器試驗所研究時報에 發表한 根據가 있으나 그 文獻의 求得은 어려웠다. 다만 1959年 加藤悅三(3)에 依하여 陶試紅이 簡單히 紹介된바 있고 山口悟郎과 宮浦煌詞(4)가 陶試紅을 모티브로 하여 MnO-P₂O₅-Al₂O₃系 顔料의 發色 機構에 對한 研究을 試測한바 있어 이를 參考한바 있다.

陶試紅은 前報(2)에서와 마찬가지로 磷酸망간과 水酸化알루미늄을 原料로 하여 製造하는 粉紅色 彩色料이다. 陶試紅은 그 組成이 MnO·0.5 P₂O₅·5.13Al₂O₃로서 前報의 比較하면 Al₂O₃를 1~2를 더 含有하고 있는 것이다. 色相을 觀察하여 보면 前報나 本研究中에서 얻은 彩色料는 모두 Eosine pink인데 比하여 輸入品 陶試紅은 Hermosa pink이었다. Fig. 4 上에 圖示된 T기 點 輸入品 陶試紅으로서 이는 Orange pink域에 들어 있음을 볼수있다. 이에 比하면 本研究의 結果로 얻어진 彩色料들은 모두 pink域에 들어와 있는 것이다. 이 結果로 본래 前報는 粉試紅과 同一한 原料를 使用하였으나 色相을 改良하였고 本研究中에서는 求得이 容易하고 精製가 容易하며 發色性이 良好한 磷酸망간을 使用하여 前報에서와 同一한 粉紅色 彩色料의 製造條件을 究明한 意義가 있다고 思慮된다. 黃酸망간의 利用에 對하여는 山口悟郎 等(5)도 試圖한바 있으나 그들은 陶試紅에 있어서 MnO와 Al₂O₃의 物比가 大略 1對5인데만 注目하고 組成을 MnO·2P₂O₅·5Al₂O₃와 MnO·5Al₂O₃로 調合하여 實驗하였으나 褐色이 나타났다고 報告하였다.

MnO-P₂O₅-Al₂O₃系 彩色料의 發色 機構에 對하여는 아직 明確한 理論은 없고 山口悟郎 等(5)의 研究가 唯一한 것이라고 思慮된다. 그들은 X-線回折分析의 結果 陶試紅은 回折線이 α-Al₂O₃만으로서 다른 結晶質은 全然 보이지 않고 面間隔測定值도 誤差 0.05% 以下의 精密度를 갖는 純粹한 α-Al₂O₃과 一致한다고 하였다. 이 事實로부터 그들은 MnO-P₂O₅-Al₂O₃系 彩色料의 發

색은 純 α - Al_2O_3 結晶을 둘러싼 $\text{MnO-P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系 非晶質에 의한 것이라고 推定하였다. 그리고 成分中 P_2O_5 는 $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3$ 의 Mn-spinel 生成에 의한 變色을 防止하는 效果를 갖는다고 推定하였으며 良好한 粉紅色의 廢色에는 이 作用을 充分히 할 수 있는 程度의 P_2O_5 가 存在하여야 된다고 結論지었다.

本 研究에서 얻은 彩色料도 X-線回折分析의 結果는 純粹한 α - Al_2O_3 의 回折圖와 같았다. α - Al_2O_3 以外엔 다른 結晶質의 存在도 나타나지 않으며, 非結晶質의 存在에 의한 干涉도 全然 보이지 않는 純粹한 α - Al_2O_3 와 같았다.

망간 鑛物中 紅色系의 鑛物이 數種 있으나 大部分 微細한 色相이고 含磷망간 鑛物인 Eosphorite ($\text{Mn} \cdot \text{Al}(\text{OH})_2 \cdot \text{PO}_4$)¹⁾ 만이 가장 두렷한 粉紅色 鑛物이다. Eosphorite 는 그 鑛物名의 檢頭部(Eos-)가 Eosine의 色相에서 비롯되었듯이 그 色相이나 成分으로 考慮하여 볼 때 $\text{MnO-P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系 粉紅色 彩色料의 發色을 Eosphorite 의 形成에 의한 것이 아닌가 하는 推定을 할 수도 있다. 卽 Eosphorite 鑛物이 發色源이라면 本彩色料들은 2~3 분의 α - Al_2O_3 中에 1 분의 Eosphorite (酸化物組成으로 $\text{MnO} \cdot 0.5\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.5\text{Al}_2\text{O}_3$) 가 分散되어 있다고 생각할 수 있는 것이다. 그러나 Eosphorite의 結晶學的 性狀을 찾을 길이 없고 本彩色料들의 X-線回折圖가 純 α - Al_2O_3 의 回折線圖와는 나타나지 않고 있으니 現在로서는 어떠한 明確한 結論도 내릴 수가 없으며 $\text{MnO-P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系 粉紅色 彩色料의 發色機構는 좀더 高次的인 研究의 課題라고 思料된다.

5. 結 論

本 研究의 結果를 綜合하면 아래와 같다.

1. 炭酸망간(MnSO_4), 磷酸알루미늄(AlPO_4) 및 水酸알루미늄($\text{Al}(\text{OH})_3$)을 利用하여 $\text{MnO-P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系 粉紅色 彩色料를 製造하는데 있어서 가장 良好한 呈色을 하는 組成範圍는 $\text{MnO} \cdot 0.5 \sim 0.8 \text{P}_2\text{O}_5 \cdot 1.70 \sim 3.00 \text{Al}_2\text{O}_3$ 이었다.

2. 釉藥適用實驗結果 消石釉나 石灰釉에서 모두 變色하지 않고 適用性이 매우 좋았다.

3. Color Eye에 의하여 色相을 測定하고 그 結果를 ISCC-NBS 色變圖[1]에 圖示할 때 pink域에 屬함이 確認되었으며 이는 炭酸망간으로 製造한 彩色料와 同一한 結果이었다.

參 考 文 獻

1. 李 濬, 망간彩色料散考. 窯業會誌 3 (2), 49~55 (1966).
2. 李鍾根, 李 濬, 망간化合物을 利用한 pink色 彩色料에 關한 研究, 窯業會誌 4(1) 154~160 (1967).
3. Robert Ridgway, Color Standard and Color Nomenclature, Washington Co. (1912).
4. R. M. Evans, An Introduction to Color, Wiley (1959).
5. The Society of Dyers and Colorists, Color Index, Soc D & C. (1956).
6. 加藤悅三, 陶磁器顔料—그의 性質, 製法, 使用法. 窯協(日) 67 別冊 20 (1959).
7. 山口悟郎, 富浦煌詞, $\text{MnO-P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系와 $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系 pink顔料에 關한 研究, 窯協(日) 62 (192) 111~114 (1954).
8. Palache, Berman et. al. Dana's System of Mineralogy vol. 1, John Wiley (1944).