

## 安定化 CdS - CdSe系 彩料에 관한 研究 第一報 CdS - CdSe 赤色彩料와 ZrSiO<sub>4</sub>의 合成

이 중 근·김 중 옥  
한양대학교 공과대학 무기재료공학과  
(1986년 1월 31일 접수)

### Study on Stabilized CdS - CdSe Red Stain A Study on Synthesis of CdS - CdSe Red Stain and Zircon

Chong-Keun Lee and Jong-Ock Kim  
Dept. of Inorganic Materials Eng., Hanyang Univ.  
(Received 31 Jan., 1986)

#### ABSTRACT

Effects of addition of NH<sub>4</sub>Cl, NaBr and LiF on the formation of Zircon and the synthesis of CdS-Se red stain were investigated by means of XRD, DTA and the color standard and color nomenclature.

The red stain of CdS-Se system shows a little difference dependent on firing temperature on firing condition. Consequently, it forms a good solid-solution with red color under the ratio of CdS and Se 3.5-4.1 at 580°C. But it changes to dark red, as increasing Se.

LiF is the most effective in mineralizer to prepare zircon with the equilibrant molar SiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>. Zircon makes a good preparation in 0.33 mole LiF from 900°C.

#### 1. 서 론

CdS-CdSe계 재료<sup>1-10</sup>는 황, 적, 자색계열의 재료로 활용되고 있으며 특히 적색 재료로서 선명한 적색청색을 나타내므로 상용되고 있기는 하나 그 안전사용온도 범위가 550°C~650°C에 지나지 않고 또 정색의 변동이 심하여 재료의 기본요건인 균일성, 안정성 및 재현성이 좋지 못한 결점을 지니고 있다. 그러므로 본 연구에서는 보다 고온에서도 안정한 zircon을 coating<sup>11-14</sup>한 CdS-CdSe계 적색재료의 제조 조건을 규명하는데 목적을 두었다.

본보에서는 이를 위한 첫단계로서 CdS-CdSe계 재료의 제조 조건에 따른 정색의 변화와 발색기구를 color standard and color nomenclature<sup>15</sup>와 X-선 회절분석을 통하여 조사 검토하고 또한 Zircon을 저온에서 생성<sup>16-18</sup>시키기 위한 광화제의 종류와

첨가량의 영향을 DTA, X-선 회절분석을 통하여 검토하므로써 Zircon의 생성조건을 검토하였다.

#### 2. 실험방법

본 실험은 Cd(S<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>)-ZrSiO<sub>4</sub>계 안정화 적색재료의 제조 조건을 규명하기 위한 전제로서 우선 CdS-Se계의 반응과 ZrSiO<sub>4</sub>의 생성반응을 검토하였다.

##### 2.1 CdS-Se계의 반응

###### 1) 실험장치

가. 소성로

Fig. 1과 같은 시험로를 직접 제작하여 사용하였다.

###### 2) 사용원료

CdS와 Se를 사용하였는데 CdS는 일본 Kataya-

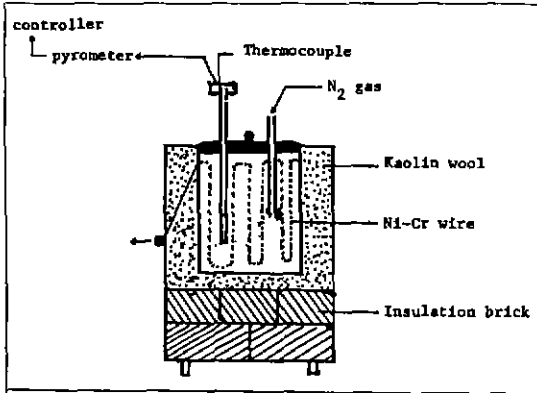


Fig. 1. Experimental furnace (Ni-Cr).

ma제 특급시약을 Se은 일본 Chameleon 제 특급시약을 사용하였다.

3) 실험방법

Table 1에 표시된 조성에 따라 에틸알코올을 매체로하여 마노바리에서 충분히 습식 혼합을 한후 자연건조시켜 10ml 자제 도가니에 5g씩 취하고 표면에서의 산화방지를 위하여 황 0.5g을 덮고 뚜껑을 덮은 다음 시험로에 넣고 소성하였다. 소성은 승온속도 20°C/min로 하여 500°C, 550°C, 580°C로 각각 소성하였다.

소성온도에 달하면 즉시 시료를 시험로에서 꺼내어 100°C의 끓는물속에 투입시키고 냉각한 다음 여과하고 105°C의 건조로 속에 넣어 건조시켰다.

건조시료를 color standard and color nomenclature<sup>15)</sup>와 비교하여 정색을 표시하였고 그중 바람직한 정색의 시료에 대하여는 X-ray 회절분석을 하였다.

Table 1. Composition Ratio of CdS and Se

Sam. No. Raw materials	Composition (%)						
	1-A	1-B	1-C	1-D	1-E	1-F	1-G
CdS	90	85	80	75	70	60	50
Se	10	15	20	25	30	40	50

2.2 Zircon의 생성반응

1) 실험장치

가. 소성로

소성로는 SiC 발열체를 사용한 Lindberg로를 사용하였다.

나. DTA

일본 Shimadzu사의 DT-30 model을 사용하였다.

2) 사용원료

다음과 같은 시약을 사용하였다.

ZrO <sub>2</sub>	: 일본 Hayashi	제품의 1급 (Ep)	시약
SiO <sub>2</sub>	: " Junsei	" " "	"
LiF	: " Katayama	" " "	"
NH <sub>4</sub> Cl	: " Junsei	" " "	"
NaBr	: " "	" " "	"

3) 실험방법

동물의 ZrO<sub>2</sub>와 SiO<sub>2</sub>에 광화제로 NH<sub>4</sub>Cl, NaBr 및 LiF를 0.33 mole씩 첨가하고 에틸알코올을 매체로하여 마노바리에서 충분히 습식 혼합한 다음 완전건조시켰다. 이 건조 시료의 일부는 그 반응을 검토하기 위하여 DTA 분석을 하였고 나머지는 백금도가니에 각 5g씩을 취하여 900°C에서 30분간 소성한 다음 X-선 회절분석 시료로 하였다. 광화제 중 가장 효과가 뚜렷한 LiF에 대하여는 첨가량을 0.11~0.44 mole로 변화시켜 첨가량의 영향을 검토하였고 LiF첨가량 0.33 mole의 시료에 대하여는 소성온도를 900°C~1450°C 범위에서 변화시켜 zircon의 합성에 있어서 소성온도의 영향을 검토하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 CdS-Se계 반응

Table 1의 각 시료에 대하여 500°C, 550°C, 580°C에서 소성한 시료를 color standard and color nomenclature<sup>15)</sup>와 비교한 결과를 Table 2에 표시하였다.

Table 2. Color of CdS-Se System Due to the Ratio of CdS and Se.

Temp. (°C)	500	550	580
Sam. No.			
1-A	Yellow	Yellow	Orange
1-B	Yellow	Yellow	Orange
1-C	Yellow	Orange	Red
1-D	Yellow	Orange	Red
1-E	Orange	Orange	Dark red
1-F	Orange	Orange red	Maroon
1-G	Orange red	Orange red	Dark maroon

이 표에 의하면 CdS/Se=3.5~4의 혼합물을 580°C에 소성하였을 경우 가장 바람직한 적색을 나타냈으며 CdS/Se의 값이 클수록 또 소성온도가 낮을수록 적색에서 황색으로 기울며 CdS/Se의 값이 작을수록 즉 Se의 배합비가 클수록 또 소성온도가 높을수록 진한 정색으로 됨을 알수 있다.

Eroles와 Friedberg<sup>6)</sup>는 CdS와 Se의 고용체에 있어서 그 고용비율에 따라 발색이 변화하며 또한 생성된 고용체의 입자의 크기와 색상에는 밀접한 관계가 있다고 하였고 Stuckert<sup>5)</sup>는 CdCO<sub>3</sub> 또는 CdS와 S, Se를 출발물질로 하여 470°C~640°C에 소성하여 적색을 얻고 있는데 그 정색은 Se의 함량에 따라 크게 변하며 Se 15% 일때에는 dark red가 되어 Se의 함량이 클수록 색상이 짙고 어둡게 된다고 보고하고 있다. 또한 이종근, 김철영<sup>7)</sup>의 실험결과에 있어서도 같은 경향을 보고하고 있으며 이것은 CdSe의 함량에 그 원인이 있는 것으로 설명하고 있다.

본 실험결과도 이들 결과와 일치하는 경향을 나타내고 있는데 이의 발색기구를 규명하기 위하여 가장 밝은 적색 발색을 한 1-C 시료를 580°C에 소성한 시료에 대하여 XRD를 측정하여 보았다. 이 XRD 결과와 Bigelow<sup>7)</sup> 등의 α-CdS, CdS-CdSe, Zachariassen<sup>7)</sup>의 CdSe의 XRD 결과를 함께 Fig. 2와

Table 3. XRD Data on Stains.

hkl	W.Zachariassen obs. CdSe	M.Bigelow obs. αCdS	M.Bigelow obs. CdS-CdSe	CdS-Se (CdS:Se =80:20)
110	3.725	3.556	3.628	3.645
002	3.432	3.346	3.420	3.411
101	3.290	3.115	3.181	3.184
102	2.565	2.451	2.477	2.479
-	-	-	-	-
110	2.151	2.072	2.100	2.083
103	1.982	1.907	1.946	1.920
200	1.865	-	-	-
112	1.835	1.800	1.794	1.783
201	1.804	1.731	-	-
202	1.642	1.582	1.613	-
203	1.455	1.405	1.417	-
210	1.406	1.352	1.376	-
211	1.379	1.325	1.345	-
105	1.310	1.258	1.261	-

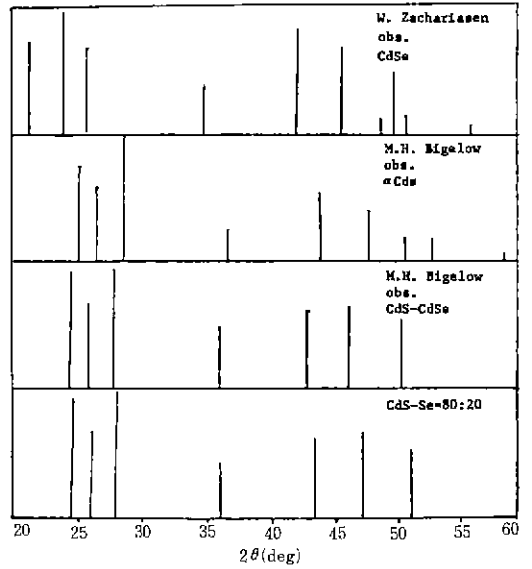


Fig. 2. X-ray powder diffraction patterns of comparison sample obtained by M. H. Bigelow (αCdS, CdS-CdSe), W. Zachariassen (CdSe) and CdS:Se=80:20.

Table 3에 표시하였는데 본 시료는 CdS-CdSe의 고용체임을 알 수 있다.

3.2 ZrSiO<sub>4</sub>의 생성반응

Fig. 3은 ZrO<sub>2</sub>+SiO<sub>2</sub>계와 ZrO<sub>2</sub>+SiO<sub>2</sub>에 광화제로 NH<sub>4</sub>Cl, NaBr 및 LiF를 0.33mole 첨가한 시료의 DTA 곡선이다.

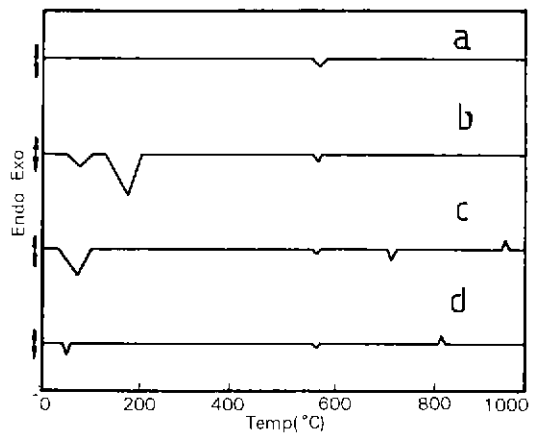


Fig. 3. DTA curves for samples ZrO<sub>2</sub>+SiO<sub>2</sub> (+NH<sub>4</sub>Cl<sup>b)</sup> or NaBr<sup>c)</sup> or LiF<sup>d)</sup> 0.33 mole.

이 결과를 보면 각 시료의 573°C에서의 흡열 peak는  $\alpha$ -quartz가  $\beta$ -quartz로 전이하는 상변화를 나타내며 b의 180°C에서의 흡열은  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 의 분해를 나타내며 c에 730°C에서의 흡열 peak는  $\text{NaBr}$ 의 분해에 의한 것이고 940°C에서의 발열 peak는 zircon 합성에 의한 것이다. d의 820°C에서의 발열 peak는 zircon의 합성반응을 의미한다. 이 DTA 결과로 보아  $\text{NaBr}$ 과  $\text{LiF}$ 는 zircon 합성의 광화효과가 있으며  $\text{LiF}$ 가 보다 뚜렷한 광화효과가 있음을 알 수 있다.

Fig. 4는 Fig. 3의 시료와 같은 시료를 900°C에서 30분간 소성한 반응물질에 대한 XRD 결과이다.

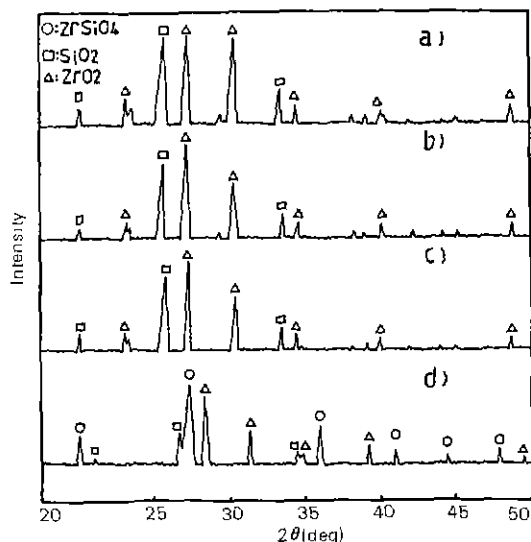


Fig. 4. X-ray powder diffraction patterns sample obtained with the small amounts of  $\text{ZrO}_2 + \text{SiO}_2$  ( $\text{NH}_4\text{Cl}^b$  or  $\text{NaBr}^c$  or  $\text{LiF}^d$ ) at 900°C for 30 mins.

이 결과에 의하면 d, 즉  $\text{LiF}$ 를 광화제로 사용하였을 경우만 zircon의 합성이 뚜렷하고  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 이나  $\text{NaBr}$ 은 zircon의 생성이 없다.

T. Hibino<sup>16,17,18)</sup> 등이 광화제로  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$  등을 사용하여 실험한 결과도  $\text{LiF}$ 와  $\text{NaF}$ 만이 zircon 합성에 유효하다고 하였으며 본 실험 결과도 잘 일치한다.

Fig. 5는  $\text{ZrO}_2 + \text{SiO}_2$ 에  $\text{LiF}$ 를 0.11 mole, 0.22 mole, 0.33 mole, 0.44 mole을 각기 첨가하여 900°C에서 30분간 소성한 반응물질에 대한 XRD 결과이다.

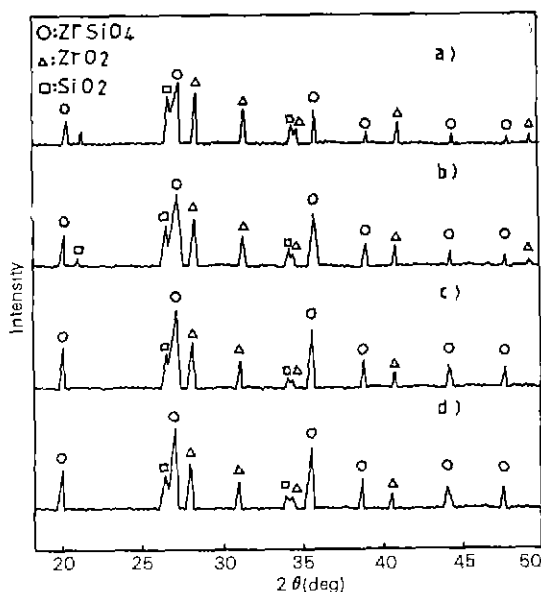


Fig. 5. X-ray powder diffraction patterns of sample obtained with a) 0.11 mole b) 0.22 mole c) 0.33 mole d) 0.44 mole

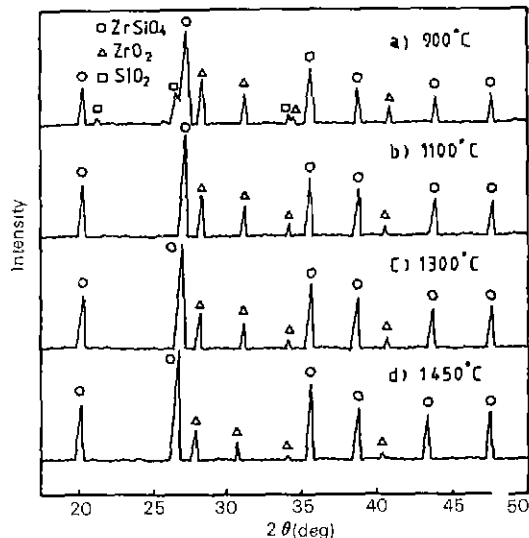


Fig. 6. X-ray powder diffraction pattern of samples obtained with the small amounts of  $\text{ZrO}_2 + \text{SiO}_2$ ,  $\text{LiF}$  at 900°C, 1100°C, 1300°C, 1450°C for 30 min.

이 XRD 결과에 의하면  $\text{LiF}$ 의 첨가량이 많을수록 free  $\text{SiO}_2$ 와 free  $\text{ZrO}_2$ 의 양이 감소되고 있어 zircon 합성은 더욱 증진됨을 나타내고 있으나 c, d

를 비교하여 보면 거의 차이를 보이고 있지 않으므로 LiF의 첨가량은 0.33 mole이 적당함을 알수있다.

Fig. 6은  $ZrO_2 + SiO_2$ 에 0.33 mole의 LiF를 첨가한 시료를 900°C, 1100°C, 1300°C, 1450°C에 소성한 반응물질에 대한 XRD 결과이다.

이 XRD 결과를 비교하여 보면 어느 것이나 약간의 free  $ZrO_2$ 가 존재하며 온도를 높일수록 조금씩 줄어들기는 하나 별 차이가 없다. 따라서  $ZrSiO_4$ 의 생성은 900°C에서 거의 완결되는 것으로 볼수있다.

#### 4. 결 론

안정화 CdS-CdSe 적색채료의 제법을 규명하기 위하여 우선 실시한 CdS-CdSe 적색채료의 제조조건,  $ZrSiO_4$ 의 합성조건에 대한 연구결과를 종합하면 아래와 같다.

1. CdS와 Se을 3.5~4.0:1의 조합비를 혼합하여 580°C로 소생할 경우 선명한 적색채료를 얻을 수 있었으며 CdS와 Se의 조합비가 이보다 크거나 소생온도를 낮출경우 정색은 황색쪽으로 기울으며 조합비가 이보다 작거나 소생온도를 높일경우 정색이 농후하게 되고 암색으로 기운다.

2. CdS와 Se의 혼합소성에 의한 적색계 채료의 발색은 CdS와 CdSe의 고용체에 의한 것이며 그 함량이 정색을 좌우한다.

3.  $ZrO_2$ 와  $SiO_2$ 의 동물 혼합물을 소성하여 zircon을 합성할 경우 광화제로는 LiF가 가장 유효하였으며 첨가량은 0.33 mole이 소생온도는 900°C가 적당하였다.

#### Refrence

1. W. A. Wray, "Coloured Glasses", Dawson's of pall Mall, London 282-323 (1959).
2. C. G. Harman, "Ceramic Glazes", 466-510 (1973).
3. H. R. Rooksby "Color of Selenium Ruby Glasses", *J. Soc. Glass Technol.*, **16**, 171~81 (1932).
4. A. J. Eroles, A. L. Friedberg, "Color and Structural Character of CdS-CdSe Pigment", *J. Amer. Ceram. Soc.*, **48** (5) 223-27 (1965).
5. L. Stuckert, "Cadmium Red Enamels", *Glashutte*, **64** (22), 364-65 (1933).
6. Chong Keun Lee, C. Y. Kim, "A Study on CdS-Se Stain", *J. Kor. Ceram. Soc.*, **9** (1) 68-72 (1972).
7. M. H. Bigelow, Silverman Alexander, "Selenium Ruby Glass. Preparation and X-ray Study", *J. Amer. Ceram. Soc.*, **16**, 217 (1933).
8. W. F. Meister, N. J. Elizabeth, "Method of Making Cadmium Red", U. S. Pat. **2**, 134, 055 (1938).
9. N. E. Gordon, E. C. Pitzer "Method of Producing Cadmium Selenides", U. S. Pat., **2**, 176, 495 (1939).
10. D. O. Kenworthy, "Pigment and Method of Producing Same", U. S. Pat., **2**, 523, 119 (1950).
11. C. A. Seabright, "Ceramic Pigment" U. S. Pat. **2**, 441, 407 (1948).
12. F. T. Booth, G. N. Peel, "Preparation and Properties of Same Zirconium Stains", *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **61** 359-400 (1962).
13. R. A. Eppler, "Mechanism of Formation of Zircon Stains", *J. Amer. Ceram. Soc.*, **53** (8), 457-62 (1970).
14. V. L. Lavilla "Study of the Mechanism of Formation of a Zircon-Cadmium Sulphoselenide Pigment", *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, **80**, 105-108 (1981).
15. R. Robert, "Color Standard and Color Nomenclature", Washington, D. C (1972).
16. Tazio Hibino, Toshiyuki Yamazaki, Hitoshi Sekiya "Effects of  $NH_4CO_3$  and NaF of the Formation of Zircon", *Kogyo Kayaku Zasshi*.
17. 日比野 泰三, 三浦英二, 閑谷 "ジルコン合成 (におよぼす) 低融点 不純物の影響" *日本工業化学雑誌* **70** (3) 60-64 (1967).
18. E. Miura, R. Furumi, M. Hashiba, Y. Nurish, T. Hibino, "Effects of Addition of Sodium Fluoride and Manganese Oxide in Combination of the Formation of Zircon", *J. Jap. Ceram. Soc.*, **88** (10), 9-14 (1980).