

安定化 CdS-CdSe系 彩料에 관한 研究 第三報 ZrSiO₄-Cd(S_xSe_{1-x})彩料의 應用研究

이 종근 · 김 종옥
한양대 학교 공과대학 무기재료공학과
(1987년 2월 12일 접수)

A Study on Stabilized CdS-CdSe Red Stain part III, Application of ZrSiO₄-Cd(S_xSe_{1-x}) Stain to Ceramic Body

Chong-Keun Lee and Jong-Ock Kim
Dept. of Inorganic Materials Eng., Hanyang Univ.
(Received February 12, 1987)

요 약

本研究는 第二報에서 合成한 ZrSiO₄-Cd(S_xSe_{1-x}) 彩料의 實用性을 조사하기 위하여 行하였다. 기존의 유명회사 제품의 彩料와 本 合成彩料를 比較 檢討하였다. 우선 각각의 彩料에 Frit 를 적당한 比로 混合하고 일정조성의 Tile에 施釉하여 各各다른 溫度(850~1200°C)에서 소성한 다음 colorimeter를 사용하여 XYZ 座標에 따른 색도도를 측정하였다. 또한 Munsell 계의 ISCC-NBS 색명법을 적용하여 색을 청량화 시킴으로서 彩料의 적응성을 연구하였다. 그결과 ZrSiO₄-Cd(S_xSe_{1-x}) 재료는 V나 Pr 계통의 여타 재료와 같이 Frit 대 Stain 의 比가 9:1의 최소 比로 사용이 가능하며 1000°C의 높은 溫度에서도 밝은 적색으로 재현 될뿐만아니라 내산성이 강하고 고온에서 적응성이 있음을 확인 하였다.

ABSTRACT

The investigation includes the application of ZrSiO₄ Cd(S_xSe_{1-x}) stain to ceramic body.

The currently developed stain was compared to the commercially available stain in applying to ceramic glaze. Two stains (currently developed and commercially available) were mixed with frits and applied to ceramic tiles. The tiles were fired at 850 to 1200°C and tested by colorimeter in X, Y, Z, axis of the wavelength ranging from 580nm to 650nm.

Applicability 18 stains to ceramic body was investigated by ISCC-NBS of Munsell color nomenclature.

ZrSiO₄-Cd(S_xSe_{1-x}) stain is as good as V and Pr series stain in mixing composition of frits 9 to 1. It maintains red color at 1000°C in the mixture of frits, and shows as the strong acid resistance stain.

1. 서 론

요업 재료중 CdS-Se계 재료는 선명하고 다양한 발색을 하는 반면, 유약이나 산에 저항이 없으며 소성시 쉽게 분해 되어버리는 결함으로 인하여 사용에 많은 제한을 받아왔다. 전보^{1,2)}에서는 이런 단점을 보완하기 위하여 ZrSiO₄의 공극내에 Cd(S,Se)의 결정을 삽입시켜 ZrSiO₄-Cd(S_xSe_{1-x}) 재료를 합성하였다.

본보에서는 이를 바탕으로 하여 이미 전보^{1,2)}에서 합성한 Zircon cadmium sulpharselenide와 외국 유명 재료를 각각 다른 비의 Frit로 혼합하여 일정한 조성 요업체의 표면에 시유한후 각각 다른 온도에서 소성하여 colorimeter로서 소성온도와 Frit 량의 변화에 따른 정색관계를 검토 하였다.

2. 실 험

1) 원 료

본 실험에 사용한 원료는 전보²⁾와 동일한것을 그대로 사용하였다.

2) 실험장치

가. 소성로

Kantal 선을 발열체로 하는 시험로를 사용 하였다.

나. colorimeter

시료의 정확한 정색을 판별하기 위하여 D25 P-9 Hunter lab colorimeter (U.S.A)를 사용 하였다.

다. X-ray diffractometer

ZrSiO₄-Cd(S_xSe_{1-x})의 합성여부를 확인하기 위하여 독일 Siemens를 사용했다.

3) 실험방법

제2보²⁾에서 합성한 3-D의 ZrSiO₄-Cd(S_xSe_{1-x}) 재료와 독일산 고온 적색 재료인 T사 제품에 Table 1과 같이 재료에 대한 Frit의 비로 squeeze oil을 넣어 혼합하였다. 이때 사용한 고온용 Frit와 squeeze oil의 조성은 Table 2와 같다. 이 혼합물을 Table 2에 표시한 조성으로 외장 Tile에 시유후 건조시켜 850°C, 900°C, 1000°C, 1100°C 그리고 1200°C에서 각각 30

분 동안 소성 하였다.

소성이 끝난 시편은 colorimeter를 사용하여 측정된 후 KSA 0061 "XYZ 색 표시계에 따른 표시 방법"에 따라 Munsell 부호^{3,4)} H.V.C로 환산한후 미국의 ISCC-NBC 색명법을 적용하여 정색의 정도를 정량적으로 표시하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 제2보의 조건으로 합성하여 본 연구에 사용한 ZrSiO₄-Cd(S_xSe_{1-x}) 재료에 대한 XRD 분석 결과이다.

전보^{1,2)}의 결과와 비교하여 ZrSiO₄-Cd(S_xSe_{1-x}) 재료가 형성되어 있음을 알수있는데 ZrSiO₄-Cd(S_xSe_{1-x}) 재료는 광화제가 존재하는 상태의 일정한 온도에서 ZrSiO₄가 Cd(S,Se)와 반응하여 무기질 재료가 형성 되는데 반드시 ZrSiO₄ 계통의 산화물을 사용함에 따라 그 특색을 나타낼수 있다. 이 ZrSiO₄ 산화물의 형성에 관여는 Cd(S,Se)는 ZrSiO₄에 의하여 피복 됨으로서 유약으로써 안정되고 내산성이 증가되며 고온도에서도 산화 되지않는 특색을 지니게 된다.

한편 ZrSiO₄에 의하여 피복 되지않는 Cd(S,Se)는 HNO₃에 의하여 침식 받는다.

S및 Se 산화물은 환원제의 첨가로 Cd(S_xSe_{1-x})화합물 형성이 촉진되며 x의 몰비에 따라 황색이 옅은 지 색으로, 맑은 적색은 짙은 적색이나 흑색으로 까지 변화 될수있다.

일반적으로 적색제의 안료는 대개 도자기나 타일등 요업체의 Marking, Sealing이나 Decorating에 많이 이

Table 1. Composition Ratio of Frit vs Stain Composition (%)

Material	K-A	K-B	K-C	K-D	K-E	K-F
Frit(HL-90)	80	82	84	86	88	90
Stain	20	18	16	14	12	10

Table 2. Composition of Experimental Tile Squeeze Oil and Frit.

Tile	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	B ₂ O ₃	ZnO	etc.
		72.85	23.36	2.18	0.42	0.22	0.22	0.7		
Frit(HL-90)	58	2	7	4				20	5	4
squeeze oil	pine oil			cellulose			Resin			
	87			5			8			

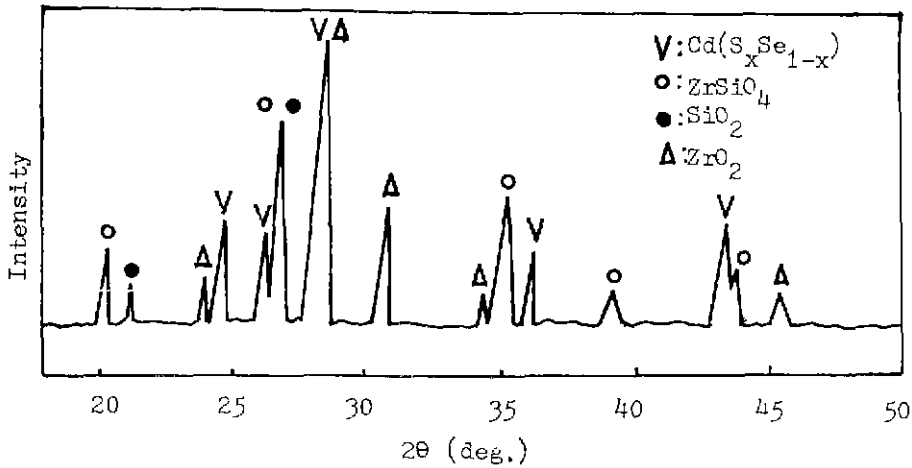


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of the red stain of ZrSiO₄-Cd(S_xSe_{1-x}).

Table 3. Colorimeter Data for Sample of ZrSiO_x-Cd(S_xSe_{1-x}) Stain.

Firing Temp	Sample No.	X	Y	Z	Y	x	y
850 °C	K ₁ -A	17.22	13.24	10.64	13.24	4189	3221
	K ₁ -B	14.84	11.00	8.50	11.00	4322	3202
	K ₁ -C	13.38	9.32	6.49	9.32	4583	3194
	K ₁ -D	17.60	11.84	7.61	11.84	4750	3196
	K ₁ -E	14.63	9.77	6.26	9.77	4773	3186
	K ₁ -F	18.58	14.36	11.03	14.36	4226	3266
900 °C	K ₂ -A	17.02	11.85	8.28	11.85	4581	3190
	K ₂ -B	17.40	11.96	7.92	11.96	4668	3208
	K ₂ -C	18.17	13.10	9.49	19.10	4457	3214
	K ₂ -D	17.27	11.65	7.27	11.65	4772	3220
	K ₂ -E	17.21	11.16	6.40	11.16	4949	3211
	K ₂ -F	17.86	11.61	6.56	11.61	4957	3222
1000 °C	K ₃ -A	12.15	9.42	7.94	9.42	4118	3191
	K ₃ -B	13.00	9.52	7.33	9.52	4354	3189
	K ₃ -C	15.06	10.93	8.06	10.93	4424	3210
	K ₃ -D	13.72	9.90	7.32	9.90	4434	3201
	K ₃ -E	12.23	8.52	6.01	8.52	4570	3185
	K ₃ -F	15.45	10.50	6.67	10.50	4736	3219
1100 °C	K ₄ -A	12.40	10.37	9.59	10.37	3832	3205
	K ₄ -B	12.87	10.65	9.55	10.65	3893	3219
	K ₄ -C	12.46	9.94	8.69	9.94	4007	3197
	K ₄ -D	15.50	3.33	12.49	13.33	3751	3221
	K ₄ -E	12.26	9.28	7.56	9.28	4213	3190
	K ₄ -F	13.08	9.33	6.81	9.33	4477	3192
1200 °C	K ₅ -A	15.89	14.31	14.11	14.31	3587	3229
	K ₅ -B	17.11	15.60	15.13	15.60	3576	3261
	K ₅ -C	16.39	14.35	13.53	14.35	3702	3242
	K ₅ -D	19.20	18.59	19.19	18.59	3371	3262
	K ₅ -E	16.25	15.02	14.73	15.02	3533	3265
	K ₅ -F	14.42	12.27	11.38	12.27	3789	3222

용 하게 되는데 본 연구에서는 “D” 사의 외장타일에 응용 연구를 적용 하였다.

Table 3은 Table 1의 채료와 Table 2의 Frit 를 각각 다른비로 혼합하여 타일에 시유한 다음 850 °C 부터 900 °C , 1000 °C , 1100 °C , 1200 °C 로 소성하여 colorimeter 로 측정 한 결과이며 Fig. 2는 Table 3의 x y 를 주 좌장으로 나타낸 색도도이다.

Table 3은 CIE¹⁰⁾ (commission International Le

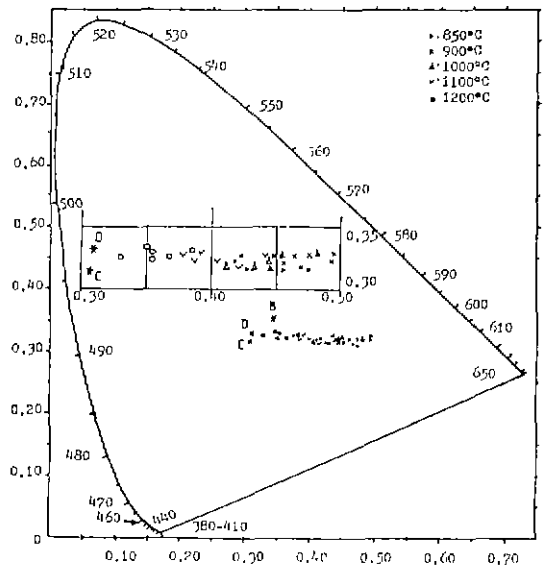


Fig. 2. Chromaticity diagram of XYZ for Table 3.

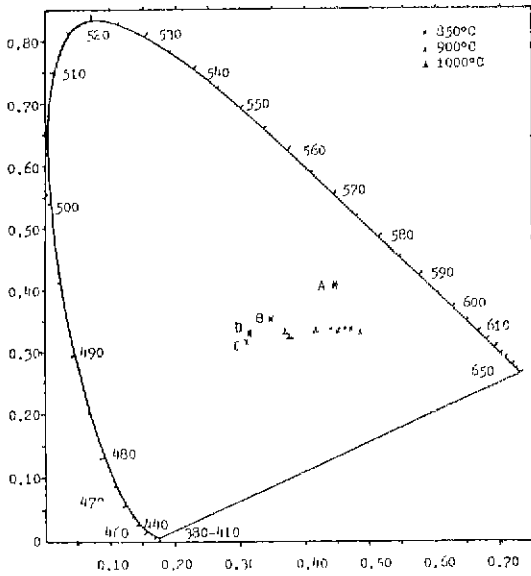


Fig. 3. Chromaticity diagram of XYZ for Table 4.

L'Eclairage)에서 정한 XYZ 표색계에 의한 것으로 하나의 색은 Y, x, y로 표시하게 되어 있는데 Y는 명도를 x, y는 색상과 채도를 동시에 나타내고 있다.

Table 3 및 Fig.2 에서와 같이 명도(Y) 및 채도, 색상(x, y)은 체료와 Frit의 비에 따라 약간의 차이는 있으나 시유시 숙련도를 감안하면 무시할 정도로 거의 동일한 좌표 내에서 일치함을 알수있다. 따라서 여타의 체료와 같이 체료 대 Frit를 1:9의 최소량으로도 사용이 가능함을 확인 할수 있었으나 온도가 상승 할수록 특히 1100°C, 1200°C에 이르면 채도가 낮아지면서 암적색으로 변화 되었다.

Table 4는 독일 "T"사의 $ZrSiO_4-Cd(SxSe_{1-x})$

Table 4. Colorimeter Data for $ZrSiO_4-Cd(SxSe_{1-x})$ Stain.

Firing Temp	Sample No.	X	Y	Z	Y	x	y
850°C	T ₁ -D	23.02	17.42	11.74	17.42	44.11	3338
	T ₁ -E	22.08	16.01	9.63	16.01	46.27	3354
	T ₁ -F	23.94	17.69	11.04	17.69	45.46	3339
900°C	T ₂ -D	22.11	16.49	10.60	16.49	44.93	3352
	T ₂ -E	24.44	17.42	10.02	17.42	47.11	3357
	T ₂ -F	22.83	17.38	11.88	17.38	48.33	3337
1000°C	T ₃ -D	24.59	21.84	19.44	21.84	37.33	3316
	T ₃ -E	24.06	19.07	14.06	19.07	42.07	3334
	T ₃ -F	23.07	20.21	17.92	20.21	37.70	3302

체료를 본 연구에서 합성한 체료와 비교 하기위한 것으로 체료와 Frit의 비를 86:14, 88:12, 90:10으로 하여 850°C, 900°C, 1000°C 까지만 소성하여 동일한 방법으로 Y 및 x, y 값을 구한것이고 Fig. 3은 이에 따른 색도도를 나타낸 것이다.

Fig. 2와 Fig. 3을 비교하여 보면 체료의 최초 소성 온도인 900°C 까지는 채도 및 색상이 거의 유사하게 나타났으나 본 합성체료는 1100°C 부터 채색이 어

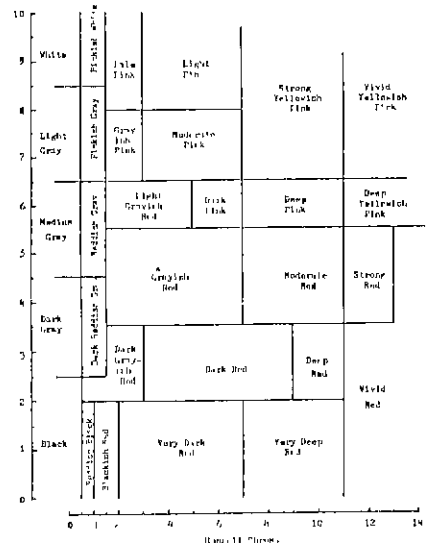
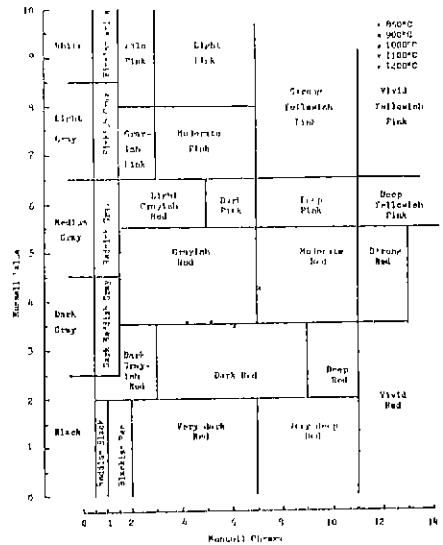


Fig. 4. Chromaticity diagram of Munsell system for Table 5.(I),(II).

Table 5 H. V. C. Data of Munsell System for Table 3 and Table 4.

Firing Temp	Sample No.	H			V			C		
		I (Table 3)			Sample No.			II (Table 4)		
850°C	K ₁ -A	5R	4.18	4.3						
	K ₁ -B	5R	3.85	4.7						
	K ₁ -C	5R	3.56	6.5						
	K ₁ -D	5R	3.98	8	T ₁ -D	7.5R	4.73	7.2		
	K ₁ -E	5R	3.64	8.8	T ₁ -E	7.5R	4.56	7.6		
	K ₁ -F	5R	4.34	5.2	T ₁ -F	7.5R	4.76	8		
900°C	K ₂ -A	5R	3.98	7.5						
	K ₂ -B	5R	3.99	7.7						
	K ₂ -C	5R	4.16	7						
	K ₂ -D	5R	3.95	8.8	T ₂ -D	7.5R	4.62	8		
	K ₂ -E	5R	3.87	9.5	T ₂ -E	7.5R	4.73	9		
	K ₂ -F	5R	3.94	9.6	T ₂ -F	7.5R	4.72	9.3		
1000°C	K ₃ -A	5R	3.58	4.5						
	K ₃ -B	5R	3.59	5.5						
	K ₃ -C	5R	3.83	6.5						
	K ₃ -D	5R	3.66	6.6	T ₃ -D	7.5R	5.22	3.5		
	K ₃ -E	5R	3.41	6.6	T ₃ -E	7.5R	4.92	6		
	K ₃ -F	5R	3.76	8	T ₃ -F	7.5R	5.05	4		
1100°C	K ₄ -A	5R	3.74	3						
	K ₄ -B	5R	3.79	3.4						
	K ₄ -C	5R	3.83	4.3						
	K ₄ -D	5R	4.20	2.8						
	K ₄ -E	5R	3.55	4.8						
	K ₄ -F	5R	3.56	6						
1200°C	K ₅ -A	5R	4.33	2.4						
	K ₅ -B	5R	4.50	2.2						
	K ₅ -C	5R	4.34	3						
	K ₅ -D	5R	4.91	1.7						
	K ₅ -E	5R	4.43	2.1						
	K ₅ -F	5R	4.04	3.5						

두워 지는 반면 독일산 채료는 이미 1000°C 부터 색의 변화가 나타나는 것을 알 수 있으므로 하여 본 연구의 ZrSiO₄-Cd(SxSe_{1-x}) 채료가 시중의 독일산 "T" 사의 것보다 좀더 고온에서 안정함을 알수있다.

다음의 Table 5는 Fig.2 및 Fig.3에서 나타난 색의 변화를 좀더 정량적으로 고찰 하기 위하여 Table 3, 4의 Y, x, y를 Munsell^{8,9)} 제의 H. V. C (Hue, Value, Chroma)로 환산한 것이고 Fig.4는 Table 5의 H. V. C를 미국의 ISCC-NBC (Inter Society Color Council-Nation Bureau of Standard) 색명법에 적용한 것으로 H는 색상을 V는 명도를 C는 채도를 각각 나타낸 것이다.

Fig. 4 예시와 같이 본 연구의 ZrSiO₄-Cd(SxSe_{1-x}) 채료는 채료 최초의 소성 온도인 900°C에서 modera-

te red로 재현이 가능함을 알수있으며 1000°C 및 1100°C 의 온도에서도 독일 "T"사의 것이 Grayish pink 제종의 Grayish red를 나타내고 있는반면, moderate red, dark red 의 경계 부분에 물리는 Grayish red를 나타냄으로써 1100°C 고온에서도 안정성을 도모할 수 있다. 이로서 제 2보에 의하여 합성한 ZrSiO₄-Cd(SxSe_{1-x}) 채료는 1000°C 이상에서도 재현성이 있는 moderate red color를 나타낼 수 있다.

4. 결 론

Cd(S, Se)계 채료는 고온에서 분해하여 색의 휘발과 번색하는 단점을 가지고있다. 이를 위하여 본 연구에서는 ZrSiO₄-Cd(SxSe_{1-x}) 채료를 합성 하였다. 이 채료에 대한 실용성을 연구한 결과 채료와 Frit와의 비가 1:9일때 1100°C 까지 안정한 red color을 재현성 있게 나타낼수 있으며 산에도 강하였다. 따라서 본 합성 ZrSiO₄-Cd(SxSe_{1-x}) 채료는 고온에서도 사용할 수 있으며 산에대한 저항성이 강한 것이 입증되었다.

References

1. Lee Chong Keun, Kim Jong Ock. "A Study of Synthesis of Cds-Cdse Red Stain and Zircon." *J. Kor. Ceram. Soc.*, 23(2) 50-54 (1986).
2. Lee Chong Keun, Kim Jong Ock, "A Study on Zircon Cadmium Sulphurselenide Stain." *J. Kor. Ceram. Soc.*, 23(4) 23-26 (1986).
3. C.A. Seabright Harshaw Chemical Co., US-pat 2441447 and 2623833
4. "Demando de Brevet D' Invention." *Fr. Pat.*, n. 2183826 (7136206), 4-5-(1973).
5. Verfahren Zur Herstellung Van Zirkonsilikatfarbkörperm.
6. Deutshes pat. D.E. 3307225A1 (1983).
7. Jchn F, Van Ness, "Glass Composition and Method of Manufacture and Article Produced There from." US-pat 4353991 (1982).
8. Gunter Wyozeck; and W.S. Stiles, *Color Science*. New York: John Wiley and Sons, Inc., (1967).

9. Victor Letouzey, Color and Color Measurement in the Graphic Industries. Longon: Isaac Pitman and Sons, Ltd, (1957).
10. KSA 0061-KSA 0069.