

안정화 CdS-CdSe 계 채료에 관한 연구 제 2 보 ZrSiO₄-Cd(S_xSe_{1-x})의 합성

이종근 · 김중옥
한양대학교 무기재료공학과
(1986년 4월 4일 접수)

A Study on Stabilized CdS-CdSe Red Stain A Study on Zircon Cadmium Sulphoselenide Stain

Chong-Keun Lee and Jong-Oek Kim

Dept. of Inorganic Mat. Eng., Hanyang University
(Received April 4, 1986)

ABSTRACT

The synthetic conditions of ZrSiO₄-Cd(S_xSe_{1-x}) stains from CdS, Se, SiO₂, ZrO₂ and LiF were investigated and the colors were examined. Colors of the stains prepared were yellow, orange, red, pink, ruby and violet in relation to both the content of CdS-Se in ZrSiO₄ and firing temperature.

Colors of these series stains were thermally stabilized probably by the structural stability of zirconium silicate. Furthermore, by the result of X-ray diffraction analysis, it is assumed that color of the zircon cadmium sulphoselenide (ZrSiO₄-Cd[S_xSe_{1-x}]) stain is developed by neither the coloring ions in ZrSiO₄ lattice nor the solid solution of ZrSiO₄ and Cd(S_xSe_{1-x}), but by the small crystals of Cd(S_xSe_{1-x}) being occluded by the zirconium silicate during sintering process.

I. 서 론

전보에서 CdS-Se 계 채료의 정색경향과 ZrO₂와 SiO₂로부터 Zircon을 저온에서 생성시키는 광화제에 대하여 검토하였다.¹⁾ 본보에서는 이를 기틀로 하여 CdS-Se 계 채료와 균일하게 제조하는 방법을 구명하기 위하여 ZrSiO₄-Cd(S_xSe_{1-x}) 계 채료의^{2~6)} 제조 조건에 대하여 검토하였다.

Zircon(ZrSiO₄) 계 채료는^{7~10)} Vanadium에 의한 Blue^{11~12)} Praseodymium에 의한 Yellow 그리고 Iron에 의한 Pink 등이 고온에서 안정화 상태로 생산되고 있지만 이계의 적색 채료에 대하여는 몇가지 특허와⁴⁾ Lavilla³⁾의 생성기구에 대한 연구가 발표된 바 있으나 종합적인 제조과정, 제조조건과 상세한 생

성기구에 대한 보고는 없다. 본보에서는 휘발성분의 비산을 방지하고 재현성 있고 안정된 색상의 채료를 얻는데 주안점을 두어 그제조조건을 구명 하고자 하였다.

2. 실험

1) 소성로

Ni-Cr 선을 발열체로 하는 시험로를 직접 제작하여 N₂ Gas를 주입하여 사용 하였다.

2) 원료

본 실험에 사용한 원료는 Table 1 과 같다.

3) 실험방법

ZrSiO₄에 대한 CdS-Se의 적당한 혼합물을 얻기 위하여 제 1 보¹⁾의 결과를 바탕으로 ZrO₂, SiO₂ 각 1

Table 1. Experimental Starting Materials.

Starting Material	Supplier	Grade
Se	Chameleon (Jap.)	GR
CdS	Katayama (Jap.)	GR
ZrO ₂	Hayashi (Jap.)	EP
SiO ₂	Junsei (Jap.)	EP
LiF	Katayama (Jap.)	EP

Table 2. Chemical Composition of 2-1 Serise ZrSiO₄-Cd(S_xSe_{1-x}) Stains.

Sample NO. Starting Material	Composition (Wt. g)				
	2-A CdS:Se 1:1	2-B CdS:Se 2:1	2-C CdS:Se 2:1	2-D CdS:Se 3:1	2-E CdS:Se 3:1
ZrO ₂	120	120	120	120	120
SiO ₂	58.5	58.5	58.5	58.5	58.5
LiF	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7
CdS	40.5	40.5	80.9	40.5	125.7
Se	22.1	11.06	22.1	7.4	22.1

물에 LiF 0.33몰을 혼합하고 여기에 Se 과 CdS를 Table 2와 같이 배합한 후 에틸 알코올을 매체로 마노바리에서 충분히 습식혼합을 하여 완전 진조를 시킨 다음 시료를 10 cc 자제 도가니에 5 g 씩 취하였다.

소성은 20 °C/min의 가열속도로 900 °C에서 30분 소성 하였고¹⁾ 분위기는 원료중의 CdS 및 Se의 산화물 최소로 하기 위하여 로내에 N₂ Gas를 주입 하였다.

또한 제 1보¹⁾에서 적색발색에 적당한 CdS:Se의 배합물은 4:1 이었고 이러한 CdS-Se 비는 ZrO₂ 120 SiO₂ 58.5 LiF 8.7에 대하여 50이었으므로 전체비율을 고정하고 CdS와 Se의 배합비율에 따른 정색의 변화를 검토 하기 위하여 Table 3과 같은 조합물을 먼저와 동일한 조건으로 소성 하였으며 소성이 끝난 시

료에 대하여 Conc HNO₃ 용액으로 처리 하여 미처 ZrSiO₄ 내에 Coating되지 않은 Cd(S_xSe_{1-x})를 제거한 후 XRD 하여 ZrSiO₄-Cd(S_xSe_{1-x}) 재료의 형성을 확인 하였다.

3. 결과 및 고찰

전보의 CdS-Se 및 ZrSiO₄의 최적 합성조건을 이용하여 Table 2 및 3과 같은 조성으로 Zircon Cadmium Sulphoselenide stain을 합성한 결과 정색의 변화는 Table 4 및 5와 같다.

다음의 Table 4는 CdS와 Se의 mole비 변화에 따른 정색의 변화를 나타낸 것이다.

2-A와 같이 CdS, Se이 동물인 경우 다량의 Se으로 인하여 Violet을 나타내고 있으며 CdS의 양이 증가 하면서 Orange로 정색이 변화되는 것을 볼수있다. 이와같이 결과는 제 1보¹⁾의 CdS-Se계 반응 결과와 일치되는 사항으로 Se의 양에 의해 정색이 Violet계통으로 어두워지고 CdS의 양에 의해 Yellow계통으로 되는 것을 알수있다. 따라서 정색이 적합한 Red로 오기 위해서는 CdS 및 Se의 비가 변수로 작용하고 있으며 CdS 및 Se은 쉽게 산화되는 사유로 적당한 환원 분위기의 유지가 필요하다.

이러한 분위기 유지를 위하여 Eroles와 Friedberg²⁾는 H₂ Gas를 사용한 예도 있다.

사실상 Table 2의 2-B 시료를 N₂ Gas의 주입없이 같은 조건으로 소성한 결과 정색은 전체가 흰색을 나타냈으며 이러한 결과는 CdS, Se이 전부 산화되어 날라가고 ZrSiO₄만 남은 것으로 사료된다.

또한 2-E의 시료는 N₂ Gas가 없는 상황에서도 Fig 1과 같은 정색을 나타냈는데 이는 CdS가 상당량 함유되어 있는 판제로 S에 의해 환원분위기가 유지된 것으로 예상되며 색층이 표면부터 순차적으로 바뀌어진 것을 보아도 알 수있다.

Table 2의 조성에서는 적색을 얻지 못하였으나 2-B의 조성이 적색에 가장 근사 했음을 알수있다. 이때

Table 3. Chemical Composition of 3-1 Serise ZrSiO₄-Cd(S_xSe_{1-x}) Stains.

Sample No. Starting Material	Composition (Wt. (g))							
	3-A	3-B	3-C	3-D	3-E	3-F	3-G	3-H
ZrO ₂	120	120	120	120	120	120	120	120
SiO ₂	58.5	58.5	58.5	58.5	58.5	58.5	58.5	58.5
CdS	44	42	40	38	36	34	32	30
Se	6	8	10	12	14	16	18	20
LiF	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7

Table 4. Color of 2-1 Series Stains .

Sample No.	2-A	2-B	2-C	2-D	2-E
Color	Violet	Reddish Orange	Reddish Orange	Orange	Orange

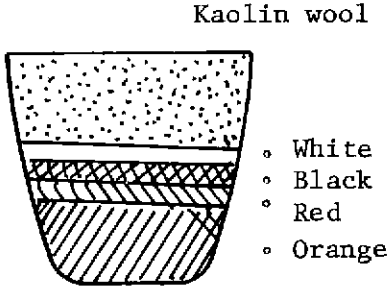


Fig. 1. Multicoloration of 2-E sample fried at 900°C for 30 min free from N₂ gas.

의 CdS : Se 은 40.5 : 11.06 으로 제 1 보¹⁾의 CdS-Se 의 비 4 : 1 과 근사함을 알 수 있다.

따라서 Table 5 는 CdS : Se = 4 : 1 을 기준으로 하여 CdS 및 Se 의 양을 조금씩 변경한 Table 3 에 대한 정색의 변화를 나타낸 것으로 유지시간을 900°C/30분에서 45분 60분으로 연장하여 소성 하였다.

Table 5 에서도 CdS 의 양이 줄고 Se 의 양이 증가됨에 따라 정색이 Orange-Red-Black 으로 넘어가는 것을 확인 할 수 있다.

3-C 에서의 Reddish Orange 및 3-D 의 Red 는 Table 4 의 2-B 와 전보¹⁾에서 보고한 Red 와 정색이 비교적 일치하는 것을 볼 수 있으며 CdS : Se 의 비도 3.8 ~ 4 : 1.2 ~ 1 범위에서 일치 하는 것을 알 수 있다. 그러나 원료의 조성외에 분위기 및 승온속도 등 실험공

Table 5. Color of 3-1 Series Stains .

Sample No	Socking time		
	30 min	45 min	60 min
3 - A	Orange	Orange	Orange
3 - B	Orange	Orange	Orange
3 - C	Reddish Orange	Reddish Orange	Reddish Orange
3 - D	Red	Red	Red
3 - E	Dark Red	Dark Red	Dark Red
3 - F	Reddish Pink	Reddish Pink	Reddish Pink
3 - G	Pink and Black	Pink and Black	Black
3 - H	Black	Black	Black

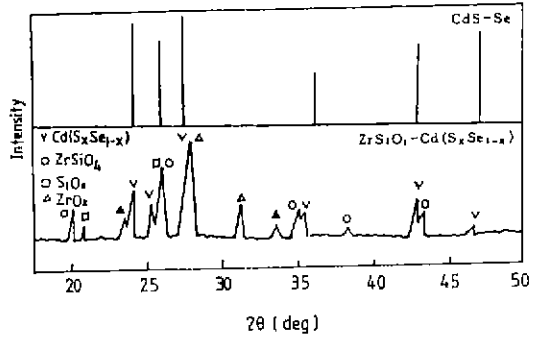


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of ZrSiO₄-Cd(S_xSe_{1-x}) compared with those of CdS-Se.

정상에서 오는 색의 변화와 보조제 회석제 등의 영향도 크기 때문에 조합표대로 소성 한다교해서 반드시 동일한 색의 재료가 나오는 것은 아니다.

프랑스 특허¹⁾에 따르면 85g ZrO₂, 42g SiO₂, 34g의 CdCO₃, 4.1g Se, 6.3g LiF의 조성을 적용한 예도 있으며 CdS, Se 대신에 Na₂SO₄ 및 PbO와 포도당 등을 첨가한 예도 있다.

한편 CdS 와 CdSe 는 구조형이 동일한 Wurtzit 형 (Hexagonal Lattice) 이므로 CdS-Se 고용체를 형성하기 쉬우나 Table 5 의 3-H 와 같이 Se 이 과잉으로 들어간 경우는 미반응 Se 으로 인하여 Black 으로 됨을 알 수 있다.

다음의 Fig. 2 는 이미 제 1 보¹⁾에서 확인한 CdS-Se 의 고용체와 900°C 에서 30분 소성한 Table 5 의 3-D 시료에 대한 XRD 를 비교한 것이다.

ZrSiO₄ 반응역시 전보¹⁾에서 실험하였듯이 SiO₂ ZrO₂ 등물에 0.33 몰의 LiF 를 첨가하여 900°C 에서 30분 소성하여 좋은 결과를 얻었다. 따라서 동일한 조건을 적용한 결과 확실한 ZrSiO₄ 생성 peak 가 나타났으며 CdS 및 Se 의 첨가에 의해 동시에 Cd(S_xSe_{1-x}) peak 도 나타났다. 이결과 ZrSiO₄-Cd(S_xSe_{1-x}) 의 재료가 형성 되었음을 알 수 있다. 여기서 ZrSiO₄-Cd(S_xSe_{1-x}) 재료는 초기단계에서 ZrO₂ SiO₂ 로부터 ZrSiO₄ 가 생성되면서 Cd(S_xSe_{1-x}) 의 Hexagonal 결정이 생성된 것으로 ZrSiO₄ 와 Cd(S_xSe_{1-x}) 사이에 액상을 동반한 소결이론을 추측할 수 있다.

V. L. Lavilla¹⁾ 는 ZrSiO₄ 격자내에 Coloring ion 의 개념이나 ZrSiO₄ 와 Cd(S_xSe_{1-x}) 사이의 고용체 결정에 의해 발전 된 것이 아니라 ZrSiO₄ 입자의 소결과정 동안에 흡수되는 Cd(S_xSe_{1-x}) 의 작은 결정이라고 하였다.

CdS-Se 재료 및 ZrSiO₄-Cd(S_xSe_{1-x}) 재료

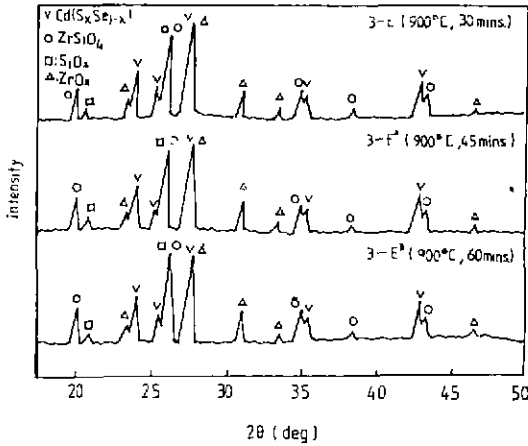


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of $ZrSiO_4 - Cd(S_x Se_{1-x})$ fired at $900^\circ C$ for 30, 45, and 60 min.

를 HNO_3 (conc) 용액으로 처리한 결과 $CdS - Se$ 의 고용체를 형성하고 있는 적색 재료는 흰색으로 바뀌었으나 $ZrSiO_4 - Cd(S_x Se_{1-x})$ 재료는 적색의 변화가 거의 없었다. 여기서 만일 $ZrSiO_4$ 내에 $Cd(S_x Se_{1-x})$ 의 고용체가 형성되었다고 하면 적색(적색)은 흰색으로 바뀌었을 것이다.

Fig. 3은 3-E 시료를 $900^\circ C$ 에서 유지시간을 달리해 30, 45, 60분으로 소성한 XRD 도표인데 peak의 차이는 유지시간 및 Fig 2의 3-D와 비교 했을 때 큰 차이가 없었다. 이는 $ZrSiO_4$ 의 망목구조 내에 어떠한 조성범위의 $Cd(S_x Se_{1-x})$ 고용체가 존재 하는 것이 아니라 $CdS - Se$ 에 의한 산화 환원의 정도로 설명할 수 있다. 따라서 $ZrSiO_4 - Cd(S_x Se_{1-x})$ 재료는 온도 및 산화환원 분위기에 따른 함수로 $1200^\circ C$ 에서 안정화 재료인 Zircon Vanadium Blue⁷⁽⁴²⁾와 Zircon Praseodymium Yellow⁷⁽⁴⁰⁾와는 시사하는 의미가 또 다르다고 볼 수 있다.

4. 결론

$ZrSiO_4 - Cd(S_x Se_{1-x})$ 계 재료의 합성은 동물의 $ZrO_2 \cdot SiO_2$ 에 0.33 mole의 LiF 와 $CdS - Se$ 의 조성비를 38 : 12로 하여 $900^\circ C$ 에서 30분간 소성하면 고온에서 안정한 적색 채색료 합성의 최적 조건을 구할 수 있으며 Cd 및 Se 의 산화 방지를 위하여 N_2 gas에 의한 환원분위기가 요구된다. 뿐만 아니라 $CdS - Se$ 의 조성비에 따라 Yellow Orange Pink Ruby Violet 등의 색도 부가적으로 얻을 수 있다.

이러한 $ZrSiO_4 - Cd(S_x Se_{1-x})$ 계 재료는 $CdS - Se$ 계 고용체 형성에 의한 재료와는 달리 $Cd(S_x Se_{1-x})$ 가 $ZrSiO_4$ 입자의 소결과정 동안 작은 결정으로 흡수되어 산(acid)처리 및 고온에서 안정화 형태를 유지한다.

Reference

1. Lee Chong Keun, Kim Chong Ok, "A Study on Synthesis of $CdS - CdSe$ Red Stain and Zircon", *J. Kor. Ceram. Soc.*, **23** (2) 50 ~ 54 (1986)
2. A. J. Eroles, A.L.Friedberg, "Color and Structural Character of $CdS - CdSe$ Pigment", *J. Amer. Ceram. Soc.*, **48** (5) 223 - 27 (1965)
3. V. L. Lavilla, "Study of the Mechanism of Formation of a Zircon-Cadmium Sulphoselenide Pigment", *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, **80**, 105 ~ 108 (1981)
4. Demande de Brevet D' Invention, Fr. Pat. 2,183 826 (1973)
5. A. Broll, "Zirkonfarbkörper - durch Neuentwicklungen eine lückenlose Farbpalette für die Keramische Industrie", *Keram. Z.*, **30**, 324 ~ 25 (1978)
6. D. Kleinmitt, "Einschluspigmente, Farbkörper nach einem neuen Prinzip", *Keram. Z.* **30**, 688 (1978)
7. R. A. Eppler, "Mechanism of Formation of Zircon Stains", *J. Amer. Ceram. Soc.*, **53** (8), 457 ~ 62 (1970)
8. R. A. Eppler, "Zirconia-Based Colors for Ceramic Glazes", *Bull. Amer. Ceram. Soc.*, **56** 213, 218, 224 (1977)
9. R. W. Batchelor, "Modern Inorganic Pigments", *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, **73**, 297 ~ 301 (1974)
10. F. T. Booth, G. N. Peel, "Preparation and Properties of Some Zirconium Stains", *Trans. Brit Ceram. Soc.*, **61**, 359 - 400 (1962)
11. T. Demiray, D. K. Nath, F.A. Mummel, "Zircon-Vanadium Blue Pigment", *J. Amer. Ceram. Soc.*, **53** (1) 1 - 4 (1970)
12. J. Tudo, G. Tridot, "Vanadium Oxygen System Existence of a New Phase with Composition $VO_{2.33}$ ", *Compt. Rend.*, **261** 2911 - 14 (1965)