表わすと考えてよい。したがってグリースの粘度-温度特性はせん断速度によって変化することを示している。すなわち集中給油システムにおいてパイプ中を圧送するとき、また潤滑部に供給されてせん断応力が増えられているときのグリースの粘度-温度特性はせん断速度も考慮する必要があることを示している。

(昭和 45 年 11 月, 日本潤滑学会第 15 期秋季研究発表会講演)
終りに御討論, 御教示を賜った東北大学玉井康勝教授に謝意を表します。またグリースのレオロジーについて御指導いただいた東北大学梅屋薫教授, 宇津木弘助教授に感謝いたします。

カドミウム系顔料の摩砕処理による結晶構造と色調の変化^{*1}

(昭和 46 年 3 月 22 日 受理)

網島 真^{*2}・毛利 憲三^{*2}・堤 和男^{*3}・高橋 浩^{*3}

カドミウム系顔料のメカノケミカル効果をX線回折法によって研究し、あわせて色調および 2, 3 の物理化学的性質の変化を研究した。本研究で用いた試料は α 型 CdS, β 型 CdS, α 型 3CdS·ZnS および β 型 3CdS·ZnS の 4 種である。 α 型, β 型試料とも摩砕処理によって結晶構造は不整化するが、摩砕理がある程度すすむとそれらの試料は類似のX線回折図形を示す。摩砕の初期に、結晶子の大きさは著しく減少し、同時に格子ひずみは著しく増加するが、最終的にはいずれも飽和値に達する。各試料の色調は摩砕の進行に伴って暗赤色化する。適当な加熱処理によって格子ひずみは回復し同時に色調もまた元に戻るという事実から、色調の変化は格子ひずみの変化に対応することが確められた。

加圧効果も色調に変化をおよぼすことは明らかである。これは、静圧力がカドミウム系顔料の表面微細構造に影響を与えるためである。

1 緒 言

カドミウム系顔料は硫化カドミウムを主体とし、それに硫化亜鉛あるいはセレン化カドミウムを固溶化した耐熱、耐候性のすぐれた無機顔料である。その色調は硫化カドミウムが黄色であり、硫化亜鉛の固溶体量が増加するに従って淡黄色化してゆき、またセレン化カドミウムの固溶体量が増加するに従って赤味を経て栗色にいたる範囲のものである。硫化カドミウム系の CdS-ZnS-CdSe は完全固溶型であって、色調も組成に応じて連続的に変化する。

一般に常温、常圧では CdS 系の結晶形として α 型 (Wurtzite 型) および β 型 (Zincblend 型) の 2 種類がある。 α 型は高温安定形といわれ、低温安定形の β 型を 500°C 以上に加熱するとき α 型への転移が起る。種々の生成法によって得られる CdS 系結晶は一般に α 型であることも知られている¹⁻⁴⁾。結晶性のよい β 型の粉体を作成することは難しく、多くの非晶質部分を含んだ試料が生成する⁵⁾。本実験では溶液中の共存イオン、濃度、温度、焙焼条件を調整して、非常に結晶性の良い α 型および β 型硫化カドミウム系顔料を得たのでこれらを試料に供した。

粉体結晶のメカノケミカル効果に関する研究は、近年数多く行

なわれている。各種顔料のメカノケミカル効果は酸化チタン⁶⁾、酸化亜鉛^{7,8)}、その他の有機、無機顔料に対して報告され、特に摩砕による結晶形の変化および無定形化、格子不整の増大などが報告されている。硫化カドミウム系に関しては橋本ら⁹⁾が α 型結晶の硫化カドミウムおよびセレン化カドミウムのメカノケミカル効果を研究し、その中で α 型の試料は摩砕によって比較的短時間に β 型に転移し、さらにそれらの試料を加熱処理すると再び α 型にもどると報告している。さらにX線回折図形から求めた格子不整と色調との関係を求め、ひずみの増大によって色調が赤味に移行することを明らかにした。しかしこれら結晶度の高い α 型顔料に匹敵する β 型顔料は従来得られておらず、そのため β 型顔料に関する報告はほとんどなされていない。

加圧によるメカノケミカル効果に関する報告も 1960 年頃からかなり発表されている。Edwards ら¹⁰⁾は CdS, ZnS などの粉体結晶に圧力を加えた時の光吸収端が $30 \times 10^8 \text{ kg/cm}^2$ 付近で急激に減少することを報告している。また Corll¹¹⁾, Jayaramann ら¹²⁾ および Mariano ら¹³⁾も同様な結果を報告し、これらから CdS 系結晶では $20 \sim 30 \text{ kg/cm}^2$ の加圧によって岩塩型の高圧安定形の結晶構造が形成されることが示された。大杉ら¹⁴⁾は CdS の密度

*1 この報告を「カドミウム系顔料の研究 (第 1 報)」とする。

*2 Makoto TSUNASHIMA, Kenzo MOHRI 三菱金属鉱業株式会社：埼玉県大宮市北袋町。

*3 Kazuo TSUTSUMI, Hiroshi TAKAHASHI 東京大学生産技術研究所：東京都港区六本木。

1) W. O. Milligan, *J. Phys. Chem.*, 38, 797 (1934).

2) E. T. Allen, J. L. Crenshaw, H. E. Merwin, *Amer. J. Sci.*, 34, 342 (1912).

3) A. Klemm, A. K. Levine, G. Gashurov, *J. Electrochem. Soc.*, 107, 12 (1960).

4) E. S. Rittner, *J. Phys. Chem.*, 47, 537 (1943).

5) H. Ahlburg, R. Caines, *J. Phys. Chem.*, 66, 185 (1962).

6) 久保輝一郎, 顔料, 12, 1088 (1968).

7) H. Takahashi, K. Tsutsumi, *Bull. Chem. Soc. Japan.*, 40, 7 (1967).

8) H. Takahashi, K. Tsutsumi, *ibid.*, 40, 542 (1967).

9) 橋本甲子郎, 戸田善朝, 日化, 71, 1402 (1968).

10) A. L. Edwards, T. L. Slykhouse, H. G. Drickamer, *J. Phys. Chem. Solids.*, 11, 140 (1959).

11) J. A. Corll, *J. Appl. Phys.*, 35, 3032 (1964).

12) A. Jayaramann, W. Klement, G. C. Kennedy, *Phys. Rev.*, 130, 2277 (1963).

13) A. N. Marians, E. P. Warekows, *Science*, 142, 672 (1963).

14) 大杉治郎, 清水 澄, 中村登紀男, 小野寺昭史, 日化, 88, 813 (1967).

を測定して、 α 型結晶 4.829 g/cm^3 、 β 型結晶 4.87 g/cm^3 、岩塩型結晶 5.93 g/cm^3 となることを報告している。これらの実験では加える圧力が $2 \sim 3 \text{ 万 kg/cm}^2$ のとき硫化カドミウム系結晶が岩塩型となると述べられている。

本研究では高結晶性の CdS および $3\text{CdS} \cdot \text{ZnS}$ についてその α 型と β 型結晶を試料として用いた。試料は所定の摩砕処理を行ない、その構造変化過程を X 線回折法によって研究し、さらに 2, 3 の物性変化を測定し、あわせて構造変化過程における色調の変化を可視分光光度計によって追跡した。

2 実 験

試料は表 1 および図 1 に示されるような組成、構造をもつ α 型 (Wurtzite 型) 結晶および β 型 (Zincblende 型) 結晶の CdS と $3\text{CdS} \cdot \text{ZnS}$ である。これら 4 種類の試料はすべて顔料特性のうちに重要な要素である色調、分散性の良好な粉体結晶である。

表 1 実験試料の物性

試料名	結晶組成	結晶形	比表面積 (m^2/g)
H-1	CdS	<i>h c p</i>	5.5
C-1	CdS	<i>f c c</i>	4.5
H-3	$3\text{CdS} \cdot \text{ZnS}$	<i>h c p</i>	7.3
C-3	$3\text{CdS} \cdot \text{ZnS}$	<i>f c c</i>	24.2

摩砕処理は A. Fritsch 社製の Pulverisette 602 型遊星式遠心ボールミルを使用した。内容積 200 ml のメノー製容器中にメノーボールと試料 30 g を入れ、空気雰囲気および乾燥アルゴン雰囲気とで置換し密封状態で摩砕を行なった。摩砕時間の選定のために予備実験として、1, 5, 25, 125 時間摩砕した試料について X 線回折図形を測定し図 2, 図 3 を得た。図から明らかに 25 時間以上の摩砕による X 線回折図形の変化は少なく、色調の変化も少なくなったので X 線回折

図 1 試料の X 線回折図形

図の詳細な解析は摩砕 25 時間までの試料に対して行なった。

顔料として重要な特性の一つである色調は可視分光光度計による反射率曲線によって表現した。

X 線回折は理学電機製 GF-D 2 型により測定した。測定は $\text{Cu} \cdot K_{\alpha}$ 線 (Ni フィルター) を用いて、管電圧 35 kV 、管電流 16 mA 、走査速度 $1/4^\circ/\text{min}$ 、発散スリット 1° 、受光スリット 0.15 mm 、時定数 4 秒の条件下で行なった。内部標準物質としてシリコンを用い、回折線の半価幅を補正し、 $K_{\alpha 1}$ と $K_{\alpha 2}$ の 2 重項の補正は Brill¹⁵⁾、Pachinger¹⁶⁾ の方法で行なった。 $2\theta = 20 \sim 120^\circ$ の範囲内にある 8 本の回折線の半価幅の値から Hall の方法を用いて結晶子径および格子不整を求めた^{7, 17)}。

比表面積は 200°C 、 10^{-3} mmHg で 2 時間以上あらかじめ前処理を行ない、液体窒素温度における窒素吸着から BET 法を用いて行なった。

さらに試料の一部を 500°C 、30 分加熱処理を行ない、摩砕効果の加熱処理による回復を調べた。

また、摩砕実験のほか各試料を圧縮して、その圧力効果を検討した。加えた圧力は 3000 kg/cm^2 である。試料は 1.0 cm^2 の口径をもつ鉄製の円柱モールド中に試料 5 g を入れ、5 分で昇圧後 10 分間保持した後減圧した。取り出したペレット状試料を軽く粉砕して測定に供した。

3 結果および考察

3.1 α 型 CdS

3.1.1 X 線回折 摩砕による X 線回折図形の変化を図 2, 図 3 に示す。これから明らかに α 型および β 型試料ともに摩砕が進むに従って回折線が広がり、25 時間の摩砕では α 型、 β 型の区別はつかなくなる。この傾向は $\text{CdS} \cdot \text{ZnS}$ 系についても図 19 (後述) に示されるように同様であり、さらに橋本ら⁹⁾ の文献においても $\text{CdS} \cdot \text{CdSe}$ 系についても同様の傾向が示されている。

図 2 α -CdS の摩砕による X 線回折図形の変化

図 3 β -CdS の摩砕による X 線回折図形の変化

15) R. Brill, *Z. Krist.*, **68**, 387 (1928).

16) W. A. Rachinger, *J. Sci. Inst.*, **25**, 254 (1948).

17) W. H. Hall, *J. Inst. Metals*, **75**, 1127 (1949).

したがって CdS を中心とした同型の固溶体の全般的傾向と考えることができる。摩砕雰囲気に関しては空気の場合と乾燥アルゴンの場合においてX線回折の結果では相違はほとんど認められなかった。

図2に示した α 型(Wurtzite型)CdSの空気雰囲気での摩砕処理試料のX線回折線から格子ひずみおよび結晶子径を求めた結果を図4に示す。比較のために乾燥アルゴン雰囲気での摩砕した試料についての結果もあわせて図4に示したが、両者の差異はほとんどない。結晶の格子ひずみは摩砕の初期から急激に起り、約10時間の摩砕ではほぼ飽和に達して、それ以降のひずみの増大はわずかである。結晶子も摩砕10時間までは急激に微細化してそれ以降の変化は少ない。摩砕によるこれらの傾向は他の粉体結晶における格子ひずみ結晶子径の変化の一般的傾向とよく一致している。

図4 α -CdSの摩砕による結晶構造変化

○：格子不整，●：結晶子径
---：空気雰囲気摩砕，—：アルゴン雰囲気摩砕

3.1.2 比表面積 各摩砕試料の BET 法によって測定した比表面積の値を図5に示した。結晶子径の減少に比べると比表面積の変化はかなり少ない。これは摩砕により生じた微細化した結晶が凝集によって二次粒子が形成され、吸着素分子がそれらの凝集粒子の間隙まで入れない構造を形成するためと考えられる^{7,18)}。

3.1.3 色調 色調の変化について図6に可視分光反射率曲線を示した。摩砕の進行とともに試料の吸収端の勾配が小さくなり高波長側に移動して暗赤色に近づいていく。この吸収端の位置は

図5 摩砕による表面積変化

○： α -CdS，●： β -CdS
—：摩砕試料，---：摩砕後加熱処理 500°C，30 分

図6 α -CdSの摩砕による色調変化

(図中の数字は摩砕時間を示す)

色相を表わし、勾配が大きいほど鮮明な色調をもつ。色調の表示方法は数多くあり、色相、彩度、明度などのほか鮮明度、着色力、隠ぺい力なども顔料の物性として重要である。本実験ではこれらの測定法のうち最も基本的な可視分光反射率曲線を測定し、前記顔料物性のうち色相を含む鮮明度の減少が摩砕時間と関連するという結果を得た。

X線回折の結果と分光反射率曲線の変化から摩砕による色調の変化は結晶格子ひずみの増加および結晶子径の減少と相関関係にあることがわかる。そこでこの二つの物性値の色調変化に対する影響を分離するため、各摩砕試料を 500°C、30 分間加熱処理してX線回折および色調変化を測定すると図7、図8のようになる。加熱処理試料の格子ひずみは摩砕試料の約 30% に回復し、結晶子は摩砕試料とかわらない。一方、色調は反射率 50% となる波長によってその変化を代表させると加熱処理によって約 50% 回復する。従って格子ひずみの増大が色調の暗色化に寄与することがわかる。

3.1.4 加熱処理の影響 BET 法による比表面積の加熱処理による変化は図5に示されている。結晶子径がほとんど変化しない状態で比表面積がこのような大きな変化(比表面積の減少)を示しているのは、すでに述べたように結晶子の集合体である凝集粒子が焼結によりさらに成長したことを示している。

3.1.5 摩砕雰囲気の影響 摩砕雰囲気による効果の違いを図4、図9、図10、図11に示す。空気雰囲気および乾燥アルゴン

図7 α -CdSの摩砕後加熱処理による結晶構造変化

●：格子不整，○：結晶子径
---：空気雰囲気摩砕，—：摩砕後加熱処理

18) V. F. Kisely, K. G. Krasilnikov, G. S. Khodakov, *Doklady Akad. Nauk S. S. R.*, 130, 1273 (1960).

図 8 α -CdS の摩砕試料の加熱処理 (500°C, 30 分) による色調変化

0: 原試料, 1: 摩砕 1 時間, 25: 摩砕 25 時間, 1': 1 の加熱処理試料, 25': 25 の加熱処理試料

図 9 摩砕雰囲気による X 線回折図形の変化 (α -CdS)

A: 空気雰囲気摩砕 1 時間, B: 同 25 時間,
C: アルゴン雰囲気摩砕 1 時間, D: 同 25 時間

図 10 摩砕による表面積の変化

—: 空気雰囲気, ---: アルゴン雰囲気
○: α -CdS, ●: β -CdS

雰囲気における摩砕処理試料の結晶子径および格子不整にはほとんど変化が認められない (図 4, 図 9)。比表面積も図 10 にあるように両者の違いは誤差の範囲である。しかし、色調は図 11 に示すように雰囲気によって差があり、空気より乾燥アルゴンのほうが暗赤色化が大きい。格子ひずみ、結晶子径および比表面積が同等で、なおかつ色調が異なるということは、摩砕雰囲気の違いから推測して表面構造の差異によるものと考えられる。この点に關しては別に検討したい。

図 11 摩砕雰囲気の色調への影響

0: 原試料 α -CdS, 1: 空気雰囲気 1 時間摩砕, 25: 同, 25 時間摩砕, 1A: アルゴン雰囲気 1 時間摩砕, 25A: 同, 25 時間摩砕

3.2 β 型 CdS

3.2.1 X 線回折 β 型 (Zinc blend 型) の試料についても α 型の試料と同様な実験を行ない α 型の場合と対比検討した。

各摩砕試料の X 線回折図形および解析結果を図 3, 図 12 に示す。摩砕によって非晶化が進み 25 時間以後の試料は α 型と β 型との区別ができなくなり、両結晶形の摩砕試料が最終的には非常に類似した状態に達することを示している。

3.2.2 比表面積 BET 法による比表面積 (図 5) は α 型と大きな差はない。摩砕によって全体的に約 30% 程度の変化を示し、 α 型が 3 倍程度に表面積が増加したのに比して変化は少ない。これは β 型の一次粒子が α 型に比べて摩砕による変化の大きい凝集粒子および粗大粒子が少ないためと考えられる。

3.2.3 色調 色調の変化は図 13 に示すように摩砕によって暗赤色化していく傾向は、 α 型、 β 型共通であるが、 α 型と β 型との違いは分光反射率曲線の吸収端の波長が異なることである。 β 型は α 型より長波長側で色相は赤色側にずれている。摩砕による色調変化は β 型試料の場合も著しい。

3.2.4 加熱処理の影響 各物性値に対して格子ひずみおよび

図 12 β -CdS の摩砕による結晶構造変化

○: 結晶子径, ●: 格子不整
---: 空気雰囲気, —: アルゴン雰囲気

*4 水中に攪拌懸濁させた一定量の試料を 325 メッシュのフルイを用いて刷毛で攪拌しつつ通水、フルイ分けを行なった結果、フルイ残分は α 型で平均 0.25%, β 型で 0.01% 以下であった。

図 13 β -CdS の摩砕による色調変化

数字は摩砕時間を示す

図 14 β -CdS の摩砕後加熱処理による結晶構造変化●：格子ひずみ，○：結晶子径
---：空気雰囲気摩砕，—：摩砕後加熱処理

結晶子径の影響が大きいと考えられるので、 α 型と同じように各摩砕試料を 500°C 、30 分間加熱処理した試料に対して X 線回折図形を求めた。図 14 に示すように加熱処理を行なった試料は α 型の場合と異なり、格子ひずみが減少すると同時に結晶子も成長したために両者の分離はできなかった。この原因を調べるため図 15 に摩砕 1 時間および 25 時間の試料を加熱処理したものの X 線回折図形を、また図 16 にその色調変化を表わす分光反射率曲線を示した。図 15、図 16 および図 5 の 3 つのデータから次のことがいえる。 β 型は α 型の加熱処理の場合と異なり摩砕によって格子ひずみが大きくなったものほど加熱処理によって高温安定形に転移しやすい。この結果、色調、格子ひずみ、結晶子径、比表面積が摩砕時間の長いものほど加熱処理による効果が大きい。比表面積は著しく減少（粒子径は成長）していき、色調も黄色側に寄った鮮明な色となる。これは結晶内部のひずみおよび微粉体表面へのメカノケミカル効果によって摩砕試料が転移に対して活性化したためと考えられる。また結晶子は加熱処理によって大きく成長して格子ひずみとの分離はできなかった。これは高温では不安定な β 型 CdS が格子ひずみも加わって活性化し、粒成長したためと考えられる。 α 型の場合は結晶形そのものは安定なので格子ひずみだけが除去されたのであろう。

3・2・5 摩砕雰囲気の影響 摩砕雰囲気に関しては β 型は α 型と全く同じ結果であった。図 17、図 18 およびすでに示した図 12 から明らかなように、空気とアルゴンとの雰囲気による差は

図 15 摩砕試料加熱処理による X 線回折図形の変化

加熱処理は 500°C 、30 分A-1： α -CdS 摩砕 1 時間，A-25：同 25 時間B-1： β -CdS 摩砕 1 時間，B-25：同 25 時間 図 16 β -CdS の摩砕試料の加熱処理 (500°C 、30 分) による色調変化0：原試料，1：摩砕 1 時間，25：摩砕 25 時間
1'：1 を加熱処理，25'：25 を加熱処理 図 17 β -CdS の摩砕雰囲気による X 線回折図形の変化

A-1：空気雰囲気 1 時間摩砕，A-25：同 25 時間摩砕

B-1：アルゴン雰囲気 1 時間摩砕，B-25：同 25 時間摩砕

図 18 β -CdS の摩砕雰囲気による色調変化

0: 原試料, 1: 空気雰囲気摩砕 1 時間, 25: 同 25 時間
1A: アルゴン雰囲気摩砕 1 時間, 25A: 同 25 時間

X線回折図形にはほとんど現われず、色調はアルゴン雰囲気では暗赤色化している。図 10 の BET 法による比表面積でも両者の差は見られず、結局 α 型の場合と同様で摩砕による試料表面積への影響は少なかった。

3.3 3CdS·ZnS

3.3.1 X線回折 前記の CdS 組成に加えて表 1, 図 1 に示す 3CdS·ZnS の固溶体組成をもつ結晶性粉末を試料として、同様に摩砕を行なった。固溶体の場合は図 1 で示されるように純 CdS に比して試料の結晶性が悪いので X線回折による解析はできなかった。

実験条件は空気雰囲気のみとし、摩砕時間も 1, 5, 25 時間とした。この X線回折図形の変化を図 19 に示した。X線回折図形から明らかなように摩砕によって α 型、 β 型試料は共に非晶化し、純 CdS の場合と同様に 25 時間の摩砕では α 型、 β 型の区別はつかなくなる。両試料とも摩砕にともなって格子ひずみが増大し、結晶子径の減少が起こっていると思われるが、回折ピークのブロードニングが大きく、格子不整と結晶子径の分離はできなかった。

3.3.2 比表面積 BET 法による比表面積の摩砕による変化を図 20 に示す。 α 型は原試料の比表面積は小さく摩砕によって急

図 19 α および β -3CdS·ZnS の摩砕による X線回折図形の変化

上段: α 型, 下段 β 型, 数字は摩砕時間

図 20 α - 及び β -3CdS·ZnS の摩砕による表面積変化

●: α 型, ○: β 型

増し、急激に微細化が起ったことがわかる。 β 型は原試料の比表面積は 25 m²/g と大きく、摩砕するに従って急激に減少して一定の値に達した。これは α 型とは逆に著しい一次粒子の凝集を意味している。粉体結晶の摩砕による比表面積変化は一次粒子の変化、特に結晶子径の減少、形態の変化、クラックの生成などの物質固有の要素と一次粒子の凝集の要素によって定まるが、すでに摩砕処理による表面積の増加の同様な現象は酸化亜鉛についても認められている⁷⁾。

図 21 CdS 試料の静圧 3000 kg/cm² 加圧処理による X線回折図形の変化

H-1: α -CdS, H-1P: 同加圧試料, C-1: β -CdS, C-1P: 同加圧試料

図 22 3CdS·ZnS 試料の静圧 3000 kg/cm² 加圧処理による X線回折図形の変化

左側: 未処理, 右側: 加圧処理試料

図 23 α および β -CdS の加圧処理による色調変化
 α : α -CdS, α' : α の加圧処理試料, β : β -CdS, β' : β の加圧処理試料

図 24 α - および β -3CdS·ZnS の加圧処理による色調変化
 α : α -3CdS·ZnS, α' : α の加圧処理試料
 β : β -3CdS·ZnS, β' : β の加圧処理試料

3.3.3 色調 色調に関しては 3CdS·ZnS 組成の試料の場合も純 CdS 組成の試料の場合と同様の結果であった。しかし色調変化の度合は粒子がより微細で、摩砕効果が有効に働かなかったため 3CdS·ZnS は CdS 単独の場合よりも小さい変化であった。

表 2 圧力効果による結晶構造の変化

試料	物性	単位	未処理	3000 kg/cm ² 処理
α -CdS	比表面積	m ² /g	5.5	5.2
	結晶子径	Å	730	790
	格子不整	任意	0.002	0.157
β -CdS	比表面積	m ² /g	9.8	10.3
	結晶子径	Å	790	760
	格子不整	任意	0.057	0.468

3.4 圧力効果

圧縮は前記 4 試料に対して行ない、それぞれ X 線回折図形を図 21, 図 22 に、また図 23, 図 24 には分光反射率曲線の結果を示し、X 線回折図形から得られた CdS についての結果を表 2 に示した。

これらの結果から、圧力が 3000 kg/cm² の場合には X 線回折図形は大きな変化を示さない。しかし分光反射率曲線は明白な差を示し、表 2 に見られるように圧縮によって格子ひずみはわずかに増加することが示されるが、圧縮による色調の変化はむしろ表面構造の乱れに対応していると考えられる。

4 結 論

1) 摩砕によって格子ひずみは急激に増大し、結晶子径は減少するが、比表面積はゆるやかな変化をして約 15 m²/g の飽和値に近づく。特に β -3CdS·ZnS は摩砕が進むに従って比表面積は減少する。これは主に一次粒子の凝集によるものである。

2) 摩砕時の雰囲気の影響は、構造的には空気と乾燥アルゴンでは大きな差はなく、一般に 10 時間までは急激に変化して、それ以降は余り変わらない。色調変化は乾燥アルゴンの場合は空気の場合より暗色化が一段と進む。従って雰囲気の効果は表面構造に対して顕著であることを示している。

3) 摩砕によって α 型と β 型は類似構造になり約 25 時間摩砕後では両者の区別はつかない。

4) 摩砕試料を加熱処理すると α 型と β 型試料とではそれぞれ異なった現象を示す。 α 型 CdS では格子ひずみは除去されるが結晶子径は回復しない。一方、 β 型 CdS では格子ひずみも結晶子径も摩砕前の状態に戻る。

5) 加熱処理によって色調は摩砕前の鮮明さに戻るが、前項 α 型の加熱処理結果とあわせると、色調変化の一因は結晶格子のひずみであることがわかった。