

## 보석용 무색 큐빅 저코니아의 최적 육성 조건

### Optimum Conditions for Growing Gem-quality Colorless Cubic Zirconia

김원사 (Won-Sa Kim)\* · 유영문 (Young-Moon Yu)\*\* · 신현숙 (Hyun-Sook Shin)\*

\*충남대학교 자연과학대학 지질학과

(Department of Geology, Chungnam National University, Taejon 305-764, Korea, E-mail: kimw@cnu.ac.kr)

\*\*한국광연연구소 광기술개발팀

(Korea Photonics Technology Institute, Kwangju 506-302, Korea)

요약 : 보석용으로 적합한 무색 투명한 큐빅 저코니아를 스킨용융법으로 합성하였다. 사용한 합성 고온로는 고주파 전기로이고, 수냉식 도가니를 제작하여 실험하였다. 원료물질은  $ZrO_2$ 를 주원료 물질로 하였으며 25 wt.%의  $Y_2O_3$ 를 안정제로, 0.03~0.05 wt.%의  $Nd_2O_3$ 를 소색제로 첨가하였다. 육성된 단결정의 크기는 약  $20 \times 63$  mm이며, 화학성분은  $Zr_{0.73}Y_{0.27}O_{1.87}$ 이었다. 등방성을 띠며 굴절율이 2.15~2.18이고 비중은 5.85, 모스 경도는 8~8.5, 반사도는 13.47%이다. 큐빅 저코니아 결정은 등축정계의 면심격자( $Z=4$ )를 하고 있으며 공간군  $Fm\bar{3}m$ 에 속한다. 단위포 상수는  $a=5.157$  Å이며,  $CaF_2$  구조를 하고 있다. 합성공정의 최적 조건은 고주파 출력이 50 kW, 2.94 MHz이고 도가니의 직경과 높이는 각각 105 mm, 135 mm일 때, 또 도가니의 하강 속도가 16 mm/hr일 때 최대인 42% 회수율을 나타내었다. 큐빅 저코니아의 굴절율(2.15~2.18)은 다이아몬드보다 작기 때문에 크라운과 퍼빌리언의 각도를 다이아몬드의 경우( $40.5^\circ$ )보다 작게 가공 처리하여야만 최대의 광채 및 화이어를 얻을 수 있다.

주요어 : 큐빅 저코니아, 산화저코늄, 스킨법, 합성, 이트리아

**ABSTRACT** : A gem-quality yttria-stabilized zirconium oxide crystals were synthesized by the skull-melting method, using the RF electrical apparatus. Principal raw materials used were  $ZrO_2$  and 25 wt.%  $Y_2O_3$  as stabilizer and 0.03~0.05 wt.%  $Nd_2O_3$  decolorizing agent were added to it. The single crystals were approximately  $20 \times 63$  mm in size with chemical composition  $Zr_{0.73}Y_{0.27}O_{1.87}$ . The crystals are isotropic with no appreciable anisotropism under a polarizing microscope. Their refractive indices are in the range of 2.15~2.18, specific gravity 5.85, Mohs' hardness 8~8.5, and reflectivity 13.47%. The zirconia crystals were confirmed to have cubic structure with Face-centered lattice( $Z=4$ ), space group  $Fm\bar{3}m$  ( $CaF_2$ -type structure) and unit cell parameters are  $a=5.157$  Å. The optimal growing conditions for yttria-stabilized zirconia are 50 kW, 2.94 MHz in power and to use a crucible with 105 mm  $\times$  135 mm in size. When the lowering speed of the crucible was set 16mm/hr gave the best yield, 42%. Since the refractive index(2.15~2.18) of cubic zirconia is smaller than that of diamond, the angle between crown and pavilion should be fashioned to make it smaller than  $40.5^\circ$  to show the maximum brilliancy and fire.

**Keywords** : cubic zirconia, zirconium oxide, skull-melting method, synthesis, yttria

서 론

합성 큐빅 저코니아는 무색 투명하고 경도가 높아 현재까지 보석용 다이아몬드의 모조품으로 널리 사용되고 있다. 큐빅 저코니아가 개발되기 이전에는 무색 석영, 스트론튬 티타네이트, 야그, 지지지 등이 다이아몬드의 모조품으로 사용되었으며, 최근에는 저코니아 원료에 여러 발색원소를 첨가시켜 적색, 녹색 등과 같은 유색 물질을 제조하여 루비 또는 에메랄드와 같은 고가의 보석의 대용품으로도 사용되고 있다. 수년 전부터는 모이사나이트(moissanite)가 출현하여 더욱 정교한 다이아몬드 모조품으로 사용되고 있다. 최근까지 다이아몬드 모조품으로 사용되었던 물질들의 주요 보석학적 성질이 Table 1에 정리하였다.

저코니아 미세 결정은 저코니아가 지니는 고기능성 때문에 하이세라믹(high ceramic) 제품 제조에 널리 사용되고 있으며, 이미 선진국에서는 오래 전부터 이 물질에 대한 합성연구가 이루어졌었다(Vest and Tallan, 1965; Anthony *et al.*, 1966; Madeyski and Smeltzer, 1968; Kumer *et al.*, 1972; Scott, 1975; Aldebert and Traverse, 1985). 이들의 연구 결과에 의하면, 합성 저코니아는 온도에 따라 3개의 동질이상체가 존재한다고 하였다. 즉, 상온에서는 단사정계이며, 1100°C 까지 동일한 구조로 안정되다가, 그 이상의 온도로부터 2300°C까지의 범위에서는 정방정계로, 다시 용융점인 2750°C 사이에서는 등축정계로 안정하다는 사실을 알았으며, 이러한 결정구조의 천이는 온도가 고온에서 저온으로 변하여도 역시 역순으로 존재한다는 사실이

밝혀졌다(Wyckoff, 1963). 저코니아(ZrO<sub>2</sub>)는 자연계에서 baddeleyite로 산출되며, 단사정계의 결정구조를 하고 있다.

한편, 다이아몬드는 등방성을 띠는 등축정계의 결정구조를 하고 있으므로 자연히 다이아몬드의 대용품으로 사용되는 저코니아 결정 역시 등방성을 띠어야만 하는 제약이 있게 된다. 따라서 고온에서 안정한 등축정계의 저코니아를 상온에서도 그대로 유지시킬 수 있는가에 대한 연구가 많이 이루어졌다. 그동안의 연구 결과로부터 고온에서 안정한 등축정계의 물질에다 칼시아(CaO), 마그네시아(MgO) 또는 이트리아(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 등의 물질을 소량 첨가하면 가능해진다는 사실을 알게 되었다. Duwez *et al.* (1951)은 저코니아 분말 속에 적어도 7 mole% 이상의 이트리아 분말을 안정제(stabilizer)로서 첨가하면 상온에서도 등축정계의 결정구조가 보존된다는 것을 밝혔다. 또한 그들은 1년 후인 1952년 16~30 mole%, 16~25 mole%의 칼시아 또는 마그네시아 분말을 저코니아 원료분말에다가 혼합시켜 가열시키면 역시 등축정계의 구조가 얻어진다고 하였다. 그러나 이들의 연구 논문을 검토한 다른 학자들은 칼시아와 마그네시아 분말을 각각 10 mole%와 12 mole% 정도만 첨가하여도 충분하다고 지적한 바가 있다. ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상관계는 Duwez *et al.*(1951)에 의해 처음 연구된 바가 있으며, 그 후 Scott(1975)와 Yoshimura (1988) 등에 의해 부분적인 수정이 이루어졌다. 그 예로서, 상온에서 등축정계의 저코니아를 합성하는데 Duwez *et al.*(1951) 등은 7 mole%의 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 필요하다고 하였으나, Scott(1975)는 13 mole% 이상의 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 필요하

Table 1. Gemological properties of diamond imitations.

	Diamond	Quartz	Strontium Titanate	YAG	GGG	Cubic Zirconia	Moissanite
Chemical formula	C	SiO <sub>2</sub>	SrTiO <sub>4</sub>	Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	Gd <sub>3</sub> Ga <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	ZrO <sub>2</sub>	SiC
Hardness	10	7	5.5~6	8.5	7	8.5	9~9.5
Refractive index	2.417	1.54~1.55	2.41	1.83	1.97	2.17~2.18	2.65~2.69
Specific gravity	3.52	2.65	5.13	4.55	7.02	5.95	3.22
Dispersion power	0.044	0.013	0.190	0.028	0.045	0.060	0.014

다고 하면서  $Y_2O_3$ 의 양이 많아질 수록  $CaF_2$  구조에서 C-type RE 구조로 점이적으로 변한다고 하였고(Figs. 1, 2), 이때 격자지수는 2배로 증가한다고 하였다. Steele and Fender(1974)는  $1800^\circ C$ ,  $10^{-3}$  bar 조건하에서 induction 고온로를 사용하여  $Zr_{0.82}Y_{0.18}O_{1.91}$ ,  $Zr_{0.78}Y_{0.22}O_{1.89}$ ,  $Zr_{0.74}Y_{0.26}O_{1.87}$  등 3개의 이트리아 큐빅 저코니아를 합성하는데 성공하였다. 한편, Yoshimura(1988)는 열수합성법은  $Y(OH)_3$ 와  $YOOH$ 가 만들어지고 대신  $H_2O$ 가 용해되기 때문에 등축정계의 저코니아를 합성하는데 적합하지 않다고 하였다. 한편, Tsukada *et al.* (1999)은 고알칼리성(pH ~ 14) 및 비교적 낮은 온도( $100^\circ C$ )의 열수로부터  $Zr(OH)_4$ 와  $Y(OH)_3$ 를 반응시켜 이트리아 큐빅 저코니아 분말을 합성하는데 성공하였다. 현재 세라믹업계에 필요한 이트리아 큐빅 저코니아 [ $(Zr,Y)O_2$ ] 분말을 제조할 때  $Y_2O_3$ 를 안정제로 첨가시키는 합성법이 가장 보편화 되어 있다 (Ramanathan *et al.*, 1992; Toraya, 1989).

그러나, 위에 열거한 큐빅 저코니아 합성법은 미세한 다결정질 물질을 제조할 때 사용하는 제조 방법일 뿐, 보석용으로 사용할 수 있는 원석을 성장시키는데는 부적합하다. 그 이유는 보석으로 가공하기 위해서는 가공할 수 있을 정도의 큰 단결정을 육성시켜야 하기 때문이다. 저코니아의 용융점은  $2750^\circ C$ 로 높아서 이를 용융시켜 결정화시키는데 사용할 도가니용 금속이 없으며, 일반적으로 사용되는 백금, 알루미늄 등의 도가니는 용융점이 낮아 사용할 수 없

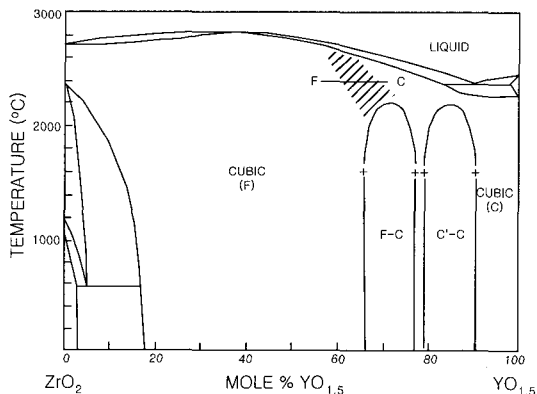


Fig. 1. Phase diagram for the zirconia-yttria system (Scott, 1975). Hatched region represents the apparently continuous fluorite-type C transition.

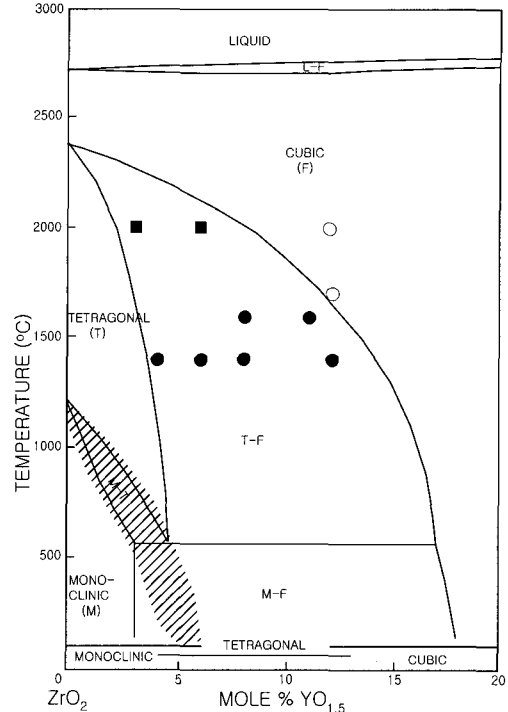


Fig. 2. A detailed phase diagram of the zirconia-rich portion of the zirconia-yttria system (Scott, 1975). Non-equilibrium homogeneous phases are indicated at lower margin. Phases found at room temperature are indicated thus : ○ cubic, ■ monoclinic+tetragonal, ● monoclinic+cubic. Hatched region indicates non-equilibrium monoclinic-tetragonal transition.

다. 이제까지 알려진 큐빅저코니아 최적 합성법은 스킨용융법(skull-melting method)으로 알려져 있을 뿐 기타 큐빅 저코니아의 합성에 대한 자세한 제조 공법은 알려져 있지 않다. 보석용 큐빅 저코니아 합성에 대한 자료는 Roulin *et al.*(1969)에 의해 공개된  $(ZrO_2)_{0.875}(Y_2O_3)_{0.125}$  합성에 대한 일부 내용이 전부이며, Nassau (1980) 역시 이트리아 큐빅 저코니아를 합성하기 위해서는 65 wt.%의  $Y_2O_3$ 가 필요하다고 하였을 뿐 더 이상의 자세한 합성 과정에 대해서는 밝히지 아니 하였다. 현재 국제적으로 보석용 큐빅 저코니아 원석을 제조, 공급하는 국가는 러시아, 스위스, 미국 등이며 연간 생산량은 10,000 kg으로 알려져 있다. 무색 큐빅 저코니아는 보석 외에도 광학렌즈, 굴절계용 프리즘을 제조하는데 사용되고 있다. 우리나라는 매년 이들 국

가로부터 전량 수입에 의존하고 있다.

따라서 이 연구에서는 스킨용융법을 통해 보석용으로 적합한 무색 투명한 등축정계의 이트리아-저코니아를 합성하는 최적 조건을 규명하는 것을 주 연구 목적으로 하였다.

### 합 성 실 험

무색 투명한 큐빅 저코니아 결정을 합성하기 위해서는 합성법 선택을 위시하여 합성장치, 원료, 가열 온도 및 냉각 속도 등에 대한 검토가 선행되어야 한다. 이미 서론에서 언급한 바와 같이 저코니아 결정을 합성하기 위해서는 원료 물질을 일단 용융시킨 후 냉각시키면서 결정을 제조하는 방법을 사용해야 하는데 저코니아의 녹는점이 2750°C로 매우 높기 때문에 일반적으로 행해지는 합성법으로는 제조가 불가능하다. 따라서, 스킨용융법(skull-melting method), 일명 Bridgman-Stockbager법을 사용하기로 하였다. 이 합성법은 육성할 결정의 원료물질을 수냉 도가니 속에 채운 후 고주파 유도 가열에 의하여 용융시킨 다음 서서히 냉각시켜서 단결정을 얻는 방법이다. 고주파 유도 가열방식은 금속물질 중에 유도된 전자기파가 금속물질의 저항에 의해 저항 손실됨으로써 열로 변환되는 원리를 이용한 것이다. 즉, 도선에 전류를 흘리면 도선 주위에 자력선이 발생하게 되며 전류의 방향은 교류의 주파수에 따라 변화한다. 즉, 고주파 합성장치에 사용한 코일에 의해 발생된 자력선은 금속물질 속을 관통하며 전류의 주파수에 따라 자력선의 방향이 변화한다. 이때 금속물질 속에는 자력선 변화를 저지하려는 반작용의 결과로 전기적인 힘이 작용하게 된다. 즉, 전자기유도 작용에 의해 코일의 전류와 반대방향으로 전류를 흘리는 기전력이 금속물체 속에 생기게 되는 것이다. 이 유도 기전력은 물체 속에서 폐회로를 이루면서 전류는 물체 속에서 소용돌이 모양으로 흐르게 되므로 결국 물체의 저항으로 인하여 그 에너지는 열 손실로 된다. 이 손실을 열원(heat source)으로 이용하는 가열방식이 고주파 유도 가열 원리이다.

이번 실험에 사용된 고주파합성장치는 미국 LEPEL사가 제조한 장치로서, 최대 출력은 50 kW이고 발진주파수는 2~5 MHz이다. 수냉 도가니는 동관(copper tube)을 사용하여 2중관 형

태로 만들어서 바깥 관으로 들어간 냉각수가 속에 있는 가난 관을 통해 흘러나오면서 도가니를 냉각시키도록 제작하였다. 도가니의 내경이 90, 105, 125 mm인 3가지 크기로 제작하였으며, 이들 도가니는 두 부분으로 양분되도록 제조하였는데 그 이유는 도가니 자체에 큰 초전류가 생성된 것을 제거하기 위함이었다.

합성에 사용된 원료는 영국 MEL사의 ZrO<sub>2</sub>와 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 프랑스 롱프랑사 및 일본 신월화학으로부터 구입한 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말을 사용하였다. 이들 기초원료의 화학분석 자료는 각각 Tables 2, 3과 같다. 이들 화학물질중 ZrO<sub>2</sub>는 기본 원료물질로, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 안정제(stabilizer)로, 그리고 Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 소색제(de-colorizing agent)로 사용하였다. Fig. 2에 의하면 등축정계의 저코니아 결정은 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 12 wt.% 이상에서 만들어지므로 안정제의 첨가량은 15, 20, 25, 30 wt.%로 정하였다. 원료물질은 우선 혼합장치에 넣어 5시간 이상 처리해 가급적 균질하게 혼합되도록 노력하였다. 또한, 가열시 원료를 녹게 하기 위한 점화를 위해 얇은 금속 저어콘(Zr) 조각을 초기 용융물질로 도가니의 중심 부분에 함께 위치시켰다.

원료물질을 수냉 도가니 속에 넣어서 2900°C로 가열시킨 후 단결정을 육성시키기 위해 고주파 발생 코일과 수냉 도가니의 중심 축이 일치하도록 위치하였으며, 고주파 코일의 아래 부분이 도가니 바닥으로부터 약 1.5~2 cm 가량 떨어져 있게 하였다(Fig. 3). 점화가 일어난 후 녹은 물질이 안정상태로 되면 천천히 원료물

**Table 2.** Spectroscopic analyses(%) of ZrO<sub>2</sub> used in this study.

Elements	G60	G10
ZrO <sub>2</sub>	99.4 wt%	99.8 wt%
SiO <sub>2</sub>	0.20 wt%	0.05 wt%
TiO <sub>2</sub>	0.15 wt%	0.07 wt%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.006 wt%	0.001 wt%
SO <sub>3</sub>	0.25 wt%	0.07 wt%
Ni	< 1 ppm	< 1 ppm
Mn	< 5 ppm	< 5 ppm
Cn	< 2 ppm	< 2 ppm
Co	< 1 ppm	< 1 ppm
Cr	< 1 ppm	< 1 ppm

**Table 3.** Spectroscopic analyses(%) of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> used in this study.

Elements	
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 5 ppm
Ce <sub>2</sub> O	< 5 "
Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	< 5 "
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 5 "
Sn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 5 "
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 5 "
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 5 "
Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	< 5 "
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 5 "
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 5 "
Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 5 "
Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 5 "
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 5 "
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	< 5 "
Ca	6 "
Fe	< 5 "
Si	< 5 "



**Fig. 3.** A copper-tube skull within RF electrical coils.

질을 추가 공급해야하는데, 가능한 큰 결정을 육성시키기 위해서 수냉 도가니의 위 부분으로부터 약 2~3 cm 아래까지 용액이 찰 때까지 원료를 공급하였다. 이때 용융체의 온도가 낮아져 표면에 고화막이 생기지 않도록 해야 하고, 용액 위로 아직 녹지 않은 원료물질이 쌓이지

않도록 서서히 원료물질을 첨가하여야 하며, 용액의 보온을 위하여 상부에 다공성 보호막을 만들어 주어야 한다. 용액 표면위로 고화 피막이 생기거나 녹지 않은 원료가 쌓이게 되면 용액 속의 공기가 팽창하면서 그 내부 압력에 의하여 수냉 도가니의 동관까지 용액을 밀어내게 되고, 만약 고온의 용액이 동관에 접촉하게 되면 전기적 방전이나 도가니 물질의 파손으로 인해 육성실험을 계속할 수가 없게 된다. 또 원료물질을 첨가할 때 다공성 보호막을 만드는 이유는 공기와 용액이 직접 접촉하여 용액의 표면이 고화되는 것을 막아주고 용액 표면으로부터 방출되는 열을 반사시켜 용액 내부의 온도 차이를 줄여주기 위함이다.

고체 저코니아를 육성시키기 전에 원료 첨가 과정이 완료된 후 용액의 균질화 및 안정화를 위해 약 15~60분 정도 일정한 전기출력을 유지하여 소오킹(soaking)하였다.

용액으로부터 저코니아 결정을 육성시키기 위해 도가니를 하강시키는데, 이는 일정한 속도로 도가니를 아래로 서서히 이동시키는 과정이다(lowering). 도가니를 주변의 코일이 있는 위치로부터 하강시키면 코일과 도가니의 상대적인 위치가 변하게 되므로 용액 내부의 온도 구배가 변하게 되고 결정과 용액 사이의 계면이 이동하게 된다. 즉, 도가니를 아래로 이동시킴으로서 열의 중심부가 상승하는 효과를 나타내어 결정과 용액 간의 계면 위치도 올라가서 이 계면위치가 상승한 만큼 결정화가 일어나게 된다. 이 계면은 정적인 상태를 유지하면서 서서히 상승하는 것이 가장 이상적인데, 실제로는 스켈 내부에서 용액의 유동이 일어나고 도가니의 하강에 따른 용액의 전체 부피가 감소하며 고주파 발전의 출력이 용액의 상태에 따라 변동이 있으므로 정적인 상태로 계면의 위치를 유지한다는 것이 거의 불가능하다. 그러므로 계면의 정적인 상태는 아니더라도 이에 가깝게 유지되도록 하여야 한다. 이를 위해서는 열의 보온, 도가니의 하강 속도의 적당한 제어, 용액의 표면 온도가 일정하게 유지되도록 고주파 출력을 점진적으로 낮추는 것이 필요하다.

일단 결정의 육성이 완료된 후에도 뜨거운 상태의 결정을 실온으로 냉각시켜야 하는데, 이때 너무 빠른 속도로 냉각시키면 성장된 결정에 균열이 생기기 쉬우므로 서서히 냉각시켜야

한다. 저코니아는 고온(2000°C)에서는 전기저항이  $1\Omega \cdot \text{cm}$  정도인 도체이지만 온도가 낮아짐에 따라 전기전도도가 줄어들게 되며, 실온에서는 부도체가 된다. 또한, 냉각시 고온에서는 냉각속도의 제어가 가능하지만 저온에서는 냉각속도를 고주파 발진기의 출력으로 제어가 불가능하다. 그러므로 결정의 균열을 막기 위해서는 고온에서의 냉각속도 제어에 주의하여야 한다.

선광은 실온으로 냉각된 결정체 덩어리를 도가니로부터 떼어낸 후 육성된 결정을 선별하여 채취하는 것을 말한다. 결정체 덩어리는 냉각시 수축이 일어나므로 도가니로부터 쉽게 떼어낼 수 있다. 그런 다음 정을 대고 망치로 가볍게 때리면 반으로 쪼개진다. 반으로 쪼개진 결정 집합체의 내부 조적을 알기위해 육성상태를 검사하며, 양호하게 육성된 부분을 선별하여 채취한다. 육성상태가 좋지 못한 결정 부분은 후에 또 다른 결정을 육성할 때 원료로 사용할 수 있기 때문에 이물질에 오염이 되지 않도록 보관해 두었다.

### 실험 결과

#### 원료 조성에 따른 육성 결정의 상태

본 실험에서는 안정제( $\text{Y}_2\text{O}_3$ )의 첨가량이 약 12 wt.% 이상이 되어야 한다는 Scott(1975)의 연구 결과에 따라, 15, 20, 25, 30 wt.%의  $\text{Y}_2\text{O}_3$  분말을 첨가시켰으며, 이로부터 육성된 각각의 단결정을 육안으로 조사하였다. Table 4에서 보는 바와 같이 15 wt.%의  $\text{Y}_2\text{O}_3$  조성을 가지는 혼합물로 부터는 뿌옇고 흐린 결정이 육성됨을 알 수 있었으며, 20 wt.%의  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 를 혼합한 경우에는 대부분 거의 무색에 가까운 황색 투명한 결정들이 육성되었으나, 일부 긴 결정들은

**Table 4.** Effect of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  content to the appearance of zirconia crystals.

$\text{Y}_2\text{O}_3$	Results	
	color	transparency
15	milky	very translucent
20	pale yellow	transparent
25	pale yellow	transparent
30	yellow	transparent

약간 뿌연 모양을 나타내었다. 25 wt.%인 경우 매우 옅은 황색이 가미된 가장 우수한 무색 투명한 결정이 육성되었다. 30 wt.%인 경우는 결정 상태는 투명하였으나 황색 빛이 위 두 경우보다 현저하였다. 15 wt.%의  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 를 혼합시킨 원료물질로부터 육성된 결정들이 우유빛을 띠는 것은 육성과정중 고온에서  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 의 증발이  $\text{ZrO}_2$ 에 비하여 상대적으로 크므로  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 의 함량이 감소하여 단사정계 혹은 정방정계의 결정이 육성되었기 때문인 것으로 사료된다. 따라서 안정제인  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 를 20 wt.%~25 wt.% 만큼 혼합시켰을 때 가장 우수한 큐빅 저코니아 결정을 육성시킬 수 있었다.

#### 소색제의 사용에 따른 결과

원료물질에 불순물이 함유된 경우 육성된 결정들이 발색되는데 이를 방지하기 위하여  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ 를 소색제를 첨가시켰다. 이번 실험에 사용한 저코니아 분말은 순도가 다른 2종류이며, 각각 99.4 wt.%  $\text{ZrO}_2(\text{G-50})$ , 99.8 wt.%  $\text{ZrO}_2(\text{G-10})$ 였다(Table 2). 저코니아 분말의 순도에 따라 소색제를 첨가하지 않았을 때와 서로 다른 양을 첨가했을 때 나타나는 결정의 상태를 Table 5에 정리하였다. 즉, 순도가 낮은 원료물질일 경우(G-50) 소색제를 사용하지 않을 경우 옅은 황색을 띠고, 0.05 wt.%를 사용했을 때에는 무색, 그리고 0.25 wt.%를 첨가시켰을 때에는 약간 보라색을 띠는 결정이 만들어 졌다. 또한 순도가 높은 저코니아 분말인 경우(G-10) 소색제를 첨가하지 않았을 때에는 앞의 경우와 동일하였으나 소색제를 0.03 wt.%만큼 첨가하면 무색이

**Table 5.** Effect of  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  contents to the zirconia crystals.

Purity(%) of $\text{ZrO}_2$	$\text{Nd}_2\text{O}_3$ (wt.%)	Results	
		color	transparency
99.4	0	very faint yellow	transparent
	0.05	colorless	transparent
	0.25	very faint purple	transparent
99.8	0	very faint yellow	transparent
	0.03	colorless	transparent
	0.05	very faint purple	transparent

되고, 0.05 wt.%를 첨가하면 다시 보라색을 띠게 되는 것을 알게 되었다. 이러한 실험 결과로부터, 저코니아 분말의 순도가 높을수록 황색을 제거하는데 필요한 소색제의 양이 적어짐을 알 수 있었으며, 첨가제를 적당량 이상 사용하였을 때 나타나는 보라색 역시 순도가 높은 원료일수록 소량임에도 현저히 나타남을 알 수 있었다. 그리고 두 가지 다른 순도의 원료물질 모두 육성된 결정들은 투명하였다.

#### 온도 제어에 따른 결과

큐빅 저코니아 결정을 육성하는데 적용되는 온도는 원료의 양, 다공성, 보호막의 형성 상태, 냉각수의 유속 및 양, 고주파 발전기의 출력, 코일의 크기 및 회전 수, 도가니의 하강 속도 등에 영향을 받는데, 이를 일률적으로 설명하기는 대단히 어렵다. 만약 도가니의 규격과 코일 회전 수, 도가니의 하강 속도, 보호막의 다공성 등의 상태가 동일하다면 결국 육성온도는 고주파 발전기의 출력과 비례하게 된다. 일반적으로 고주파 발전기에서의 출력은 grid 전류와 plate의 전압의 곱에 비례한다. 그러므로 본 실험에서는 각각의 육성상태와 고주파 출력간의 관계를 분석하여 최적의 결정육성 성장온도 제어방법을 알고자 하였다.

이 때 사용한 원료 혼합물질의 조성은 안정제로 25 wt.%의  $Y_2O_3$ 가 첨가되었으며 수냉 도가니는 직경이 105 mm이고, 높이가 135 mm이었다. 고주파 유도 코일은 직경이 140 mm이고 3번 감은 것이었다. 또한, 도가니의 하강 속도는 13 mm/hr으로 정하였다. Fig. 4의 곡선 1은 저코니아 금속조각을 점화한 후 원료물질을 첨가하는 과정에서 출력을 낮추고 50 kW에서 soaking한 다음 수냉 도가니를 하강시키면서 약 2.2 kW/hr로 약 36 kW까지 출력을 감소시켜준 조건에서 얻어진 곡선이다. 그 후 도가니의 하강 속도를 멈추고 계속해서 출력을 감소시켜 주면서 냉각하였다. 이런 조건에서 육성된 결정들은 길이가 28 mm이었으며(Fig. 5), 곡선 1과 비교하여 보면 단결정의 끝 부분이 성장할 때의 고주파 출력은 약 43.5 kW임을 추측할 수 있다.

곡선 2는 출력이 58 kW에서부터 2.5 kW/hr의 속도로 출력을 낮추면서 도가니를 하강시키

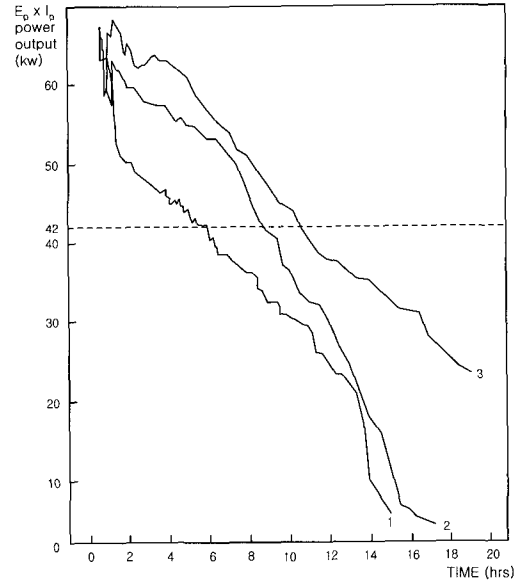


Fig. 4. A diagram showing RF generator output power.

다가 42 kW에서 하강을 중지하고 4.0 kW/hr로 출력을 감소시키면서 서서히 냉각시켰을 때의 출력 곡선이다. 이러한 조건 하에서 육성된 결정들은 길이가 78 mm로서 이것은 도가니가 하강한 총 길이에 해당한다. 또 다결정화가 시작되는 부분의 출력은 약 42 kW로 사료된다. 육성된 결정의 바닥으로부터 63 mm 상부 부분에 나타난 맥리현상은 곡선 2와 비교해 볼 때 출력의 감소속도가 7 kW/hr로 커서 용액의 안정성이 있었기 때문인 것으로 해석된다.

곡선 3은 62~63 kW의 비교적 높은 출력으로부터 39 kW까지 2.9 kW/hr의 속도로 출력을 낮추면서 도가니를 하강시켰을 때의 곡선이다. 이런 조건에서 육성된 결정들은 길이가 약 90 mm이었으며, 끝 부분에 해당하는 출력은 약 43 kW이었다. 그리고 결정이 연한 유백색을 띠는데 이것은 높은 출력이 장시간 유지된 것에 기인된 것으로 판단된다.

이상의 실험결과를 종합해 보면, 직경 105 mm이고 높이가 135 mm인 수냉식 도가니를 사용하여 큐빅 저코니아를 육성시킬 때 고주파 합성 출력은 42~43.5 kW 정도인 것으로 나타났다. 그리고 출력의 감소비율 5~7 kW/hr로 급속하게 할 경우에는 결정에 결함이 나타나게 된다. 따라서 알맞은 출력은 55~60 kW에서부터 2.0~2.5 kW/hr의 속도로 감소시키면서 육성

하는 것이 가장 바람직하다고 해석된다.

수냉 도가니의 하강속도에 따른 결과

스컬용융법으로 결정을 육성시키는 경우에는 결정이 수직방향으로 성장하며, 결정의 성장속도는 고체/액체 계면의 이동 속도에 크게 영향을 받는다. 또한, 용융 온도에 따라 최적 이동속도가 조금씩 변화하게 된다. 일반적으로 도가니의 하강 속도가 빨라지면 결정의 품질이 불량해지지만, 일정한 수준을 넘게 되면 다결정 상태로 된다.

본 실험에서는 수냉 도가니의 하강속도를 6 mm/hr, 10 mm/hr, 13 mm/hr, 16 mm/hr로 각각 조정하였으며, 각각의 경우에 육성된 결정들은 모두 무색 투명하였고 품질도 양호하였다.

육성조건에 따른 결정 회수율

도가니 속에 공급한 원료물질로부터 실제 육성된 결정을 얼마만큼 얻을 수 있는가에 대한 정도를 회수율(yield)이라고 하는데, 회수율은 사용된 원료물질의 무게와 육성된 단결정의 중량비로서 표시하였다. 고주파 출력과 사용한 도가니의 크기 및 하강 속도, 회수율, 육성된 결정의 크기에 대한 자료를 Table 6에 정리하였다.

즉, 직경 90 mm이고 높이가 108 mm인 작은 도가니인 경우 단결정 육성에 요구되는 고주파 출력은 약 40 kW로서 회수율은 약 25~32%이었으며, 하강 속도에 따른 결정의 크기에는 큰 차이가 없었다. 직경이 105 mm이고 높이가 135 mm인 도가니를 사용한 경우 45 kW의 출력을 사용했을 때 얻어진 단결정은 Fig. 5의 곡선 1과 같이 출력을 제어한 것으로서 회수율이 낮다. 이러한 결과는 용액이 모두 결정화되지 못하였기 때문인 것으로 판단된다. 그러나 출력을 50 kW로 하고 하강 속도를 13~16 mm/hr로 하였을 경우에는 결정의 회수율이 39~42%로 높았으며, 이 경우에도 하강속도가 증가함에 따라 단결정의 크기도 증가한다는 사실을 알게 되었다.

이러한 실험 결과로부터 육성된 결정의 회수율은 동일한 출력을 사용했을 경우 도가니의 하강 속도가 매우 중요한 요소임을 알 수 있으며, 고주파 출력이 증가함에 따라 육성된 결정

**Table 6.** Effects of power, container size, and lowering rate to the yield and cubic zirconia crystals.

Output Power	Container size(mm)		lowering rate (mm/hr)	Yield (%)	Crystal size(mm)	
	dia.	height			dia.	length
40kW 2.98MHz	90	110	6	30	13	23
"	"	"	8	25	14	18
"	"	"	10	32	15	24
45kW 2.94MHz	105	135	13	10	16	28
50kW 2.94MHz	105	135	13	39	18	60
"	"	"	16	42	20	63



**Fig. 5.** The synthetic-ytria stabilized cubic zirconia crystal grown by the skull-melting method (left) and cut stones (right).

의 크기가 다소 증가함을 알 수 있다. 또한 도가니의 크기 역시 중요한 요소인데, 일반적으로 도가니가 클수록 회수율과 결정의 크기가 증가하였다.

단결정의 광물학적 성질

최적인 육성상태에서 얻어진 무색 투명한 단결정은 등방성을 띠며, 이방성이나 이상복굴절을 나타내는 부분은 없었다. 따라서 등축정계이거나 비정질 상태임을 알 수 있었다. 결정의 내부는 매우 깨끗하며, 기포나 원료물질 잔류 등의 내포물도 관찰되지 않았다. 전체적으로는 아금강광택을 나타내지만 지방광택이 일부 가미



된 느낌을 받는다. 모스경도는 약 8~8.5이고, 굴절율은 2.15~2.18이며, 임계각은 27.37°이다. 이론적 반사도는 13.47%이며, 이론적 비중값(Dc)은 5.84, 실측한 비중값(Dm)은 5.85로서 거의 동일하다. 자외선을 비추면 매우 약한 백색 형광을 나타낸다.

전자현미분석기로 분석한 화학성분은 73.8~74.2 wt.% ZrO<sub>2</sub>, 24.6~25.9 wt.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이며, 이를 통해 계산된 일반화학적식은 Zr<sub>0.73</sub>Y<sub>0.27</sub>O<sub>1.87</sub>이다. 이트륨 원자(+3)가 저코늄 원자(+4)를 치환하면(Y<sup>+3</sup>→Zr<sup>+4</sup>) 산소(O)의 수효가 상대적으로 감소하게 된다. 이러한 이유로 인해 큐빅 저코니아는 결손고용체(omissional solid solution)로 존재한다는 사실이 밝혀졌다.

큐빅 저코니아의 등방성임을 결정구조를 통해 규명하기 위해 X선 회절분석을 실시하였다. 이 때 Ni 필터를 통과한 CuK $\alpha$  ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ) 선을 사용하였다. X선 회절분석 자료(Table 7)를 등축정계의 공간군 Fm3 m 구조로 격자지수화가 가능하였으며, 단위포 상수는 5.157  $\text{\AA}$ 이다. 단결정회절실험 자료의 초기 21개 회절선으로부터 삼사정계의 대칭( $a=3.6439(3) \text{ \AA}$ ,  $b=3.6443(8) \text{ \AA}$ ,  $c=3.6451(4) \text{ \AA}$ ,  $\alpha=90.01(2)^\circ$ ,  $\beta=119.97(1)^\circ$ ,  $\gamma=119.98(1)^\circ$ )이 유도되었으며, 다시 397개의 회절선을 Blind program(Lawson and Jacobson, 1965)을 이용하여 전산처리하면 등축정계( $a=5.1568(6) \text{ \AA}$ ,  $b=5.1540(1) \text{ \AA}$ ,  $c=5.154(4) \text{ \AA}$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ )가 얻어진다. hhl ( $h+k=2n$ ,  $h+l=2n$ ,  $k+l=2n$ ), 0kl ( $k=2n$ ,  $l=2n$ ,  $h+l=2n$ ), hhl

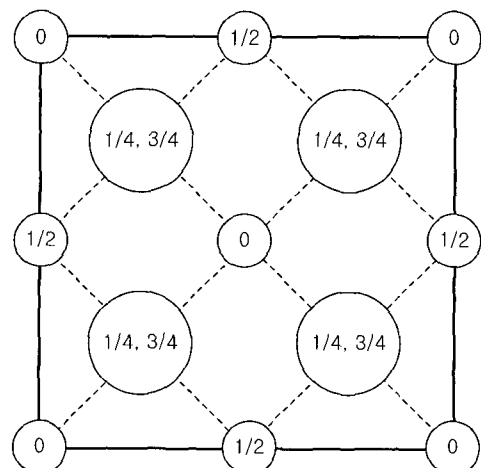
( $h+l=2n$ )인 관계로부터 공간군이 F23, Fm3, F432, F43m, Fm3m이 가능해 지며, intensity가  $hkl=klh=lhk=khk=hlk=ikh$ 이므로 최대 대칭도인 큐빅 저코니아의 결정구조는 공간군이 Fm3 m 이 된다. 이러한 모든 결정학적 자료로부터 이번 육성된 저코니아 결정은 등축정계임이 입증되었으며, 실제로 원자들의 배열구조는 Fig. 6 과 같다. 이로부터 산소(O)원자는 배위수(C.N.)가 4이고, 저코늄(Zr) 원자는 8이다. 산소는 큐빅 저코니아 단결정에 대해 실시한 X선 단결정 실험 및 중성자 회절실험에 대한 연구결과는 김원사 외(1997), 이진호 외(2000), 김원사 외(2001a, b)에 의해 이미 발표된 바가 있다. 한편 산소원자는 형석구조의 8(c)위치로부터 상당히 변형되어 있다는 사실도 밝혀졌다. 즉, 산소의 원래의 위치인 ( $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{4}$ ,  $\frac{1}{4}$ )로부터 <111>방향으로 이동되어 있음을 나타낸다. 이러한 연구결과는 Carter and Roth(1968)의 연구결과와 잘 일치하지만, 산소 원자 중 93%는 <111> 방향으로, 나머지 7%는 <100> 방향으로 변형되어 있다는 Steele and Fender(1974)와 Morinaga et al. (1979), Horiuchi(1984) 등의 연구결과와는 잘 일치하지 않는다.

Scott(1975)는 큐빅 저코니아의 경우 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량이 증가함에 따라 단위포 상수가 증가한다는 사실을 발표하였는데, 이번 실험에서 얻은 단위포 상수(a)를 Scott(1975)의 연구결과와 비

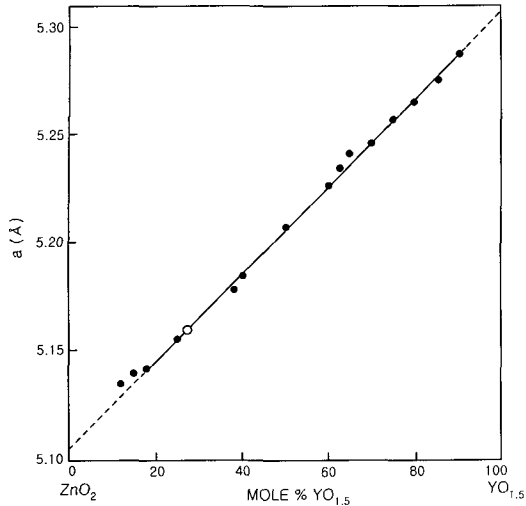
**Table 7.** X-ray powder diffraction data of cubic zirconia.

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>l</i> / <i>l</i> 0	<i>d</i> <sub>0</sub>	<i>d</i> <sub>c</sub>
1	1	1	100	2.982	2.977
2	0	0	24	2.581	2.578
2	2	0	50	1.824	1.823
3	1	1	30	1.556	1.555
2	2	2	9	1.489	1.489
4	0	0	4	1.289	1.289
3	3	1	12	1.184	1.183
4	2	0	9	1.151	1.153
4	2	2	9	1.053	1.053

$a=5.157 \text{ \AA}$ , Ni-filtered CuK $\alpha$  ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ) radiation used.



**Fig. 6.** The positions of the atoms within the unit cell of ZrO<sub>2</sub> structure, projected on a cube face. Large circles represent zirconium atoms.

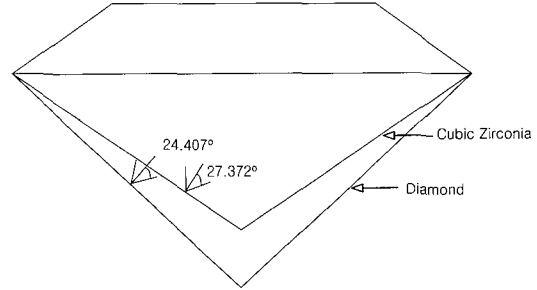


**Fig. 7.** Lattice parameters for homogeneous zirconia-ytria phases. 12 to 100 mol% of  $YO_{1.5}$  (Scott, 1975) Circle represents the data obtained in this study  $Zr^{+4}=2.16\text{ \AA}$ ,  $Y^{+3}=2.27\text{ \AA}$ .

교하면 Scott(1975)가 도출한 곡선에 잘 적용됨을 알 수 있다(Fig. 7). 즉,  $Zr_{0.87}Y_{0.13}O_{1.87}$  성분은  $a=5.0858(2)\text{ \AA}$ 이며(Hoqard et al., 1988)  $Zr_{0.78}Y_{0.22}O_{1.89}$ 은  $a=5.1487\pm 0.0002\text{ \AA}$ (Steele and Fender, 1974)와 거의 정(正)의 비례 관계를 나타내고 있음이 밝혀졌다. 이러한 현상은 두 이온의 반경차( $Zr^{+4}=2.16\text{ \AA}$ ,  $Y^{+3}=2.27\text{ \AA}$ )에 기인되는 사실임을 알 수 있는데, 이러한 사실은 큐빅 저코니아를 화학분석하지 않더라도 단위포상수(a)를 통해 이트리아의 함량을, 또 이트리아의 함량만 알면 단위포 상수 값의 계산이 가능해지게 됨을 알게 된다.

**보석학적 의의**

무색 투명한 보석의 아름다움은 보석 내부로 입사한 빛이 퍼빌리언 면에서 전반사를 일으켜 표면으로 다시 되돌아 나오는 정도(광채)와 보석 내에 입사한 빛이 성분 파장에 따라 일어나는 분산의 정도(화이어)에 좌우된다. 이러한 두 요건을 고루 만족시키기 위해서는 우선 보석을 가공할 때 연마 면의 크기와 연마면 상호간의 각도 등을 이상형 모델에 근접하게 가공해야 한다. 이러한 요소는 그 보석의 임계각에 의해 결정된다. 즉, 굴절률이 2.42인 다이아몬드의 경



**Fig. 8.** Comparison of the pavilion proportions for diamond and cubic zirconia. Critical angle of cubic zirconia is greater than that of diamond.

우 임계각이  $24.407^\circ$ 이고 이보다 굴절율이 작은 큐빅 저코니아(2.17)는 임계각이  $27.372^\circ$ 이다. 따라서 큐빅 저코니아에 입사한 광선이 퍼빌리언 면에서 전반사를 일으켜 대부분 보석의 표면으로 되돌아 나오도록 하려면 Fig. 8처럼 크라운과 퍼빌리언의 사잇각을 다이아몬드의 경우( $40.5^\circ$ )보다 작게 하여야 한다. 이번 연구에서 육성된 큐빅저코니아 단결정을 사용해 브릴리언트형 보석으로 가공한 모습은 Fig. 5와 같다.

**결론**

이번 연구에서는 무색 투명한 보석용 큐빅 저코니아를 스킵 용융법으로 합성하였다. 이번 연구에서는 고주파 전기로 속에 동관으로 제작한 수냉식 도가니를 제작하였으며 이 장치를 고주파 전기로에 넣어 사용하였다. 보석용 큐빅 저코니아를 합성하기 위한 최적 육성 조건 및 이로부터 얻어진 단결정에 대한 광물학적 특징은 다음과 같다.

- 1) 저코니아 분말에 이트리아( $Y_2O_3$ ) 분말을 안정제로 사용할 경우, 그 첨가량이 소량(15%) 일 때에는 유탁한 결정이 만들어 지고, 20-25% 이면 투명한 상태가 되며, 30% 이상이 되면 황색을 띠게 된다.
- 2) 원료물질 속에 함유되어 있는 불순물에 의한 착색현상을 방지하기 위해  $Nd_2O_3$ 를 소색제로 사용하였다. 소색제의 첨가량이 소량일 경우에는 무색이 되지만, 그 양이 증가하면 보라색을 띠게 된다. 저코니아 분말의 순도가 높을수록 소량의 소색제가 필요하다.
- 3) 보석용에 적합한 등축정계의 투명한 결정

을 성장시키기 위해서는 안정제로써 20~25 wt.%  $Y_2O_3$ 를 주 원료물질인 저코니아 분말에 첨가하여야 한다. 그리고 원료물질에 있는 불순물로 부터의 착색현상을 방지하기 위해  $Nd_2O_3$ 를 소색제로 첨사하는데, 그 첨가량은 주 원료물질인  $ZrO_2$ 의 순도에 따라 좌우된다. 즉, 저코니아 원료의 순도가 99.8%일 경우에는 0.03 wt.%, 99.4%일 경우에는 0.05 wt.%를 첨가하였을 때 무색 투명한 결정을 육성할 수 있었다.

4) 회수율은 고주파 출력이 높을수록, 도가니의 직경이 클수록, 또 하강 속도가 빠를수록 높은 회수율을 나타내었다. 그리고 본 연구에서는 고주파 출력이 50 kW, 2.94 MHz이면서 직경과 높이가 각각 105 mm, 135 mm인 도가니를 사용했을 때, 또 도가니의 하강속도가 16 mm/hr 일 때 42%의 높은 회수율을 나타내었다. 이 조건 하에서 육성된 큐빅 저코니아의 단결정의 크기는  $20 \times 63$  mm이었다.

5) 이번 연구에서 육성된 큐빅 저코니아 단결정의 화학성분은  $Zr_{0.73}Y_{0.27}O_{1.87}$ 이며, 등축정계의 면심격자를 가지고 있고, Fm3 m의 공간군에 속한다. 단위포 상수는  $a=5.157$  Å이다. 광학적으로 등방성을 띠며, 굴절율은 2.15~2.18, 비중은 5.85, 반사도는 13.47%, 모스경도는 8~8.5이다.

6) 큐빅 저코니아에 첨가하는 안정제( $Y_2O_3$ )의 함량에 따라 큐빅 저코니아의 단위포 상수가 변화한다. 즉,  $Y_2O_3$ 의 함량이 증가할수록 단위포상수가 커진다.

## 사 사

이 논문 초고를 읽어주시고 조언을 해주신 익명의 두 심사위원께 감사 드린다. 결정구조 연구에 도움을 주신 한국자원연구원의 이진호 박사와 저코니아의 전자현미분석 자료를 제공해 준 기초과학지원연구원의 이석훈박사께도 감사드린다.

## 참 고 문 헌

Aldebert, P. and Traverse, J. P. (1985) Structure and ionic mobility of zirconia at high temperature. - J. Am. Ceram. Soc. 68, 34-40.  
 Anthony, A. M., Guillot, A., Sata, T., and Bourgeois,

J. L. (1966) Electrical conductivity of pure zirconia and zirconia based ceramics between 1500K and 2400K. - Rev. Hautes Temp. Refract. 3, 147-155 (in French).  
 Busing, W. R., Martin, K. O., and Levy, H. A. (1960) ORFLS, Report ORNL-TM-305, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.  
 Carter, R. E. and Roth, W. L. (1968) Electromotive Force Measurements in High Temperature Systems, edited by C. B. Alcock, 125-144. The Institute of Mining and Metallurgy, New York.  
 Duwez, P., Brown, F. H., and ODELL, F. (1951) The zirconia-yttria system.- J. Electrochem. Soc. 98, 356-362.  
 Duwez, P., Odell, F., and BROWN, F. H. (1952) Stabilization of zirconia with calcia and magnesia. - J. Am. Ceram. Soc. 35, 5, 107-113.  
 Enra-Nonius, T. (1989) CAD-4 Software. - Version 5.0. Enraf-Nonius, Delft, The Netherlands.  
 Evans, R. C. (1966) An Introduction to Crystal Chemistry. - 2nd Ed., Cambridge University Press.  
 Gabe, E. J., Le page, Y., Charland, J. P., Lee, F. L., and White, P. S. (1989) J. Appl. Cryst. 22, 384-387.  
 Hahn, T. (1992) International Tables for Crystallography. A, 678-681.  
 Johnson, C. K. (1976) OrtepII Report Orel-5138. - Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.  
 Horiuchi, H., Schultz, A. J., Leung, P. C. W., and Williams, J. M. (1984) Time-of-Flight Neutron Diffraction Study of a Single Crystal of Yttria-Stabilized Zirconia,  $Zr(Y)O_{1.862}$ , at High Temperature and in an Applied Electrical Field. - Acta Cryst. B40, 367-372.  
 Howard, C. J., Hill, R. J., and Reichert, B. E. (1988) Structure of the  $ZrO_2$  Polymorphs at Room Temperature by High-Resolution Neutron Powder Diffraction, - Acta Cryst. B44, 116-120.  
 Kim, W. S., Suh, I. H., Bak, R. H., Kim, M. J., Kim, H. J., Lee, C. H., Kim, Y. C., Seong, B. S., Lee, J. S., Shin, H. S. Kim, Y. K., and Lee, J. H. (1997) Synthesis and crystal structure of Yttria-Stabilized zirconia. J. of Korean Earth Science Society, v. 18, No. 6, 553-558.  
 Kim, W. S., Suh, I. H., Yu, Y. M., Lee, J. H., and Lee, C. H. (2001a) Synthesis of yttria-stabilized zirconia crystals by skull-melting method. Neues Jahrbuch für Miner. Mh., 2001(3), 196-200.  
 Kim, W. S., Shin, H. S., and Yu, Y. M. (2001b) Synthesis and mineralogical Properties of Zirconia crystals. Proc. of the Annual Joint Conference 27-30.

- Kumar, A. Radjer, D., and Douglass, D. L. (1972): Effect of oxide defect structure on the electrical properties of  $ZrO_2$ . - J. Am. Ceram. Soc., 47, 635-640.
- Lee, J. H., Lee, C. H., and Kim, W. S. (2000) Neutron diffraction study on the crystal structure of Ytria-stabilized Zirconium Oxide. J. of Miner. Soc. Korea, v. 13, No. 3, 164-170.
- Morinaga, M., Cohen, J. B., and Faber, J. Jr. (1979) X-ray Diffraction Study of  $Zr(Ca,Y)O_{2-x}$ . I. The Average Structure. - Acta Cryst. A35, 789-795.
- Nassau, K. (1977) Cubic zirconia, the latest diamond imitation and skull melting. - Lapidary J. 31, 900-926.
- Nassau, K. (1980) Gems Made By Man. - Gemological Institute of America.
- Roulin, Y., Vitter, G., and Deportes, C. C. (1969) A new autocrucible fusion device. Fusion of refractory oxides in a multitubular confinement vessel. - Rev. Int. Hautes Temper. et Refract. 6, 153-158 (in French).
- Scott, H. G. (1975) Phase relationships in the zirconia-ytria system. -J. Materials Sciences 10, 1527-1535.
- Sheldrick, G. M. (1990) SHELXL93. Program for the refinement of Crystal Structures. - University of Goettingen, Germany.
- Steel, D. and Fender, B. E. F. (1974) The structure of cubic  $ZrO_2:YO_{1.5}$  solid solutions by neutron scattering - J. Phys. C. 7, 1-11.
- Vest, R. W. and Thallan, N. M. (1965) Electrical properties of defect structure on the zirconia II, tetragonal phase and inversion. - J. Am. Ceram. Soc. 48, 472-475.
- Wyckoff, R. W. G. (1963) Crystal Structures. - John Wiley & Sons, New York.
- 
- 2001년 2월 26일 원고접수, 2001년 3월 8일 게재승인.