

큐빅지르코니아의 색향상을 위한 저온열처리 공정 연구

이 봉¹, 신 운¹, 송오성^{1*}
¹서울시립대학교 신소재공학과

Color Enhancement for Cubic Zirconia with Low Temperature Annealing

Feng Li¹, Yun Shen¹ and Ohsung Song^{1*}

¹Dept of Materials Science and Engineering, University of Seoul

요 약 스킨 용융법으로 제조된 유색 큐빅지르코니아의 색향상을 위해서 1200°C, 1400°C에서 10~60분으로 조건을 바꾸면서 진공열처리를 실시하였다. 진공 열처리 시간과 온도가 증가함에 따라 준비된 7가지의 큐빅지르코니아는 점점 채도가 떨어지며 파스텔톤의 바다색을 유지하다가 궁극적으로 흑색으로 변화하였다. 흑색화가 완료된 시료는 다시 대기 중에서 산소토치를 이용하여 10분간 가열하면 원래의 색으로 환원되었다. 즉, 목표하는 색을 위해 진공 열처리를 진행하거나, 일단 진공열처리로 흑색화를 진행하고, 대기중 열처리를 통하여 목표하는 색을 가진 큐빅지르코니아의 색조정이 가능하였다. 이러한 실험공정은 다이아몬드 보석재를 모사한 고부가가치 합성석으로 활용이 가능하였다.

Abstract Colored cubic zirconia specimen made by skull melt process were annealed in vacuum at the temperature of 1200°C~1400°C for 10~60 minutes to enhance the color. All the seven specimen become darker and eventually be black as annealing temperature and time increase. The black samples turned into original colors when we elevated the temperature with oxy-acetylene torch for around 10 minutes in the air. Finally, we could tune the colors of cubic zirconia either anneal in vacuum or the black samples in the air to obtain the proposed colors. Our proposed new process may be appropriate to fabricate the precious synthetic colored cubic zirconia to simulate the natural colored gem quality diamonds.

Key Words : Cubic Zirconia, Color Enhancement, Annealing

1. 서론

지르코니아 (ZrO₂, zirconia)는 고온에서 내화학 반응성 및 내열성이 우수하여 고온 구조재 또는 고체 전해질로서 많이 사용된다. 지르코니아는 열전도율이 매우 낮고 (~8×10⁻³ cal/cm·s·°C) 열팽창계수가 가장 큰 세라믹으로(~10⁻⁵ /°C), 철이나 철 합금의 열팽창계수와 비슷할 뿐만 아니라, 실온에서 높은 굽힘강도(>1000 MPa) 또는 파괴인성(>15 MPa·m^{1/2})을 나타낸다[1-4].

지르코니아의 단결정을 만들기 위해서는 안정한 단상정 상태의 단결정을 용융, 성장시키거나, 입방정상이 상온에서도 안정하게 유지하도록 안정화제를 첨가하여 고

온에서 용융시켜 응고, 성장시키는 방법이 있다.

상업적으로 활용도가 높은 큐빅 상의 지르코니아는 고융점(2750°C), 고강도(1500 kg/mm²), 화학적 내식성, 높은 산소이온 전도도 등으로 인하여 다이아몬드 대체품, 고온용 렌즈, 적외선 window, 레이저 발진봉, 산소센서 등에 많이 이용되고 있다. [5-8] 상온에서 안정한 큐빅지르코니아 상을 제조하기 위한 방법으로는 지르코니아에 stabilizer (Y₂O₃, MgO, CeO₂)를 첨가하는 방법 [4]이 있는데, stabilizer 중 MgO나 CaO 등은 안정화도가 좋지 못해 상온 과정 중에 정방정 상을 형성시킨다든지 편석(segregation)이 커서 큐빅상을 안정화시키는 첨가제로는 Y₂O₃가 주로 사용된다. 특히, Y₂O₃-ZrO₂계 고용체는 가

본 논문은 중소기업청 산학협력실(극동지엔에스) 사업 큐빅지르코니아의 저에너지 가공공정 개발 연구과제로 수행되었음.

*교신저자 : 송오성(songos@uos.ac.kr)

접수일 09년 12월 11일

수정일 10년 04월 02일

게재확정일 10년 04월 09일

열 냉각시에 일어나는 단사정 혹은 정방정 상전이를 방지할 수 있으므로 상온에서도 가장 안정한 입방정(cubic) 상을 유지할 수 있어 산업적으로 주목받고 있다.

이러한 우수한 특성에도 불구하고 큐빅지르코니아의 높은 용점으로 인해 결정성장을 위한 용융 그 자체에 문제가 있고, 일반적인 arc fusion 방법을 이용하여 용융한다 하더라도 오염 가능성이 크고 입방정의 결정성장이 어렵다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 고주파 coupling에 의해 결정을 성장시키는 스킨 (skull) 용융법이 많이 사용된다. [10,11] 스킨 공정에 의한 큐빅지르코니아 단결정 성장에 관한 연구는 이미 다수의 연구에서 수행된 바 있고, 현재 산업체에서도 스킨 공정에 의해 큐빅지르코니아를 생산하고 있어 큐빅지르코니아 생산에 가장 적합한 방법이다.

스킨 공정에 의해 제조된 $ZrO_2\text{-}Y_2O_3$ 는 앞서 언급한 대로 우수한 특성을 가져 여러 분야에 활용될 수 있으나 특히 다이아몬드의 대체용으로 가장 많이 사용되고 있다. 그러나 스킨공정에 의해서는 통상 120시간 이상 고온의 용해가 이루어지므로 많은 전기에너지 소모가 필수적이며, 특히 산업적으로 중국에서 낮은 전기사용료와 인건비로 국내 큐빅지르코니아 생산의 경쟁력이 점점 축소되고 있다.

이러한 배경에서 국내에서의 경쟁력을 가지기 위해 유색다이아몬드를 모사할 수 있는 유색큐빅지르코니아를 개발하는 것이 필요하다. 통상의 유색큐빅지르코니아는 일반적인 칼라리스 보다 약 5배 정도의 시장가격을 받을 수 있으므로 고부가가치가 가능하다.

일반적으로 유색화를 위해서는 앞서 설명한 안정제 외에 Pr, Ce, Co, Mn 등의 발색원소를 산화물 형태로 첨가하여 가능하면 천연보석재인 루비, 사파이어, 에머랄드 등의 적, 청, 녹색 계열을 모사하려 하며 특히 시트린을 모사한 비비드 옐로 등 여러 가지 색의 구현이 이미 보고되고 있다[12-14].

이러한 일반적인 유색큐빅지르코니아 외에 최근 시장에서는 경기침체로 합성석 자체의 독특한 칼라를 이용하여 고부가가치 장신구를 제작하려는 움직임이 있어서 이에 대응하여 소비자가 요구하는 다품종 소량생산용 유색 큐빅지르코니아 개발이 시급하다. 그러나 스킨용융법으로는 대량생산이 불가피하여 이러한 소비자의 요구에 능동적으로 대응하는 것이 어려운 실정이다.

따라서 본 연구에서는 이미 완성된 유색큐빅지르코니아의 색상을 비교적 에너지와 비용이 적게 드는 저온열처리를 이용하여 여러 가지 변형색이 가능한 공정의 가능성을 확인하여 보았다.

[표 1] 7가지 시편의 설명

	Color	Manufacturer	Images
#1	Yellow brown	Far East GNS Co, LTD	
#2	Green	Far East GNS Co, LTD	
#3	Purple	Far East GNS Co, LTD	
#4	Colorless	Far East GNS Co, LTD	
#5	Light Yellow	Far East GNS Co, LTD	
#6	Yellow	Far East GNS Co, LTD	
#7	Dark brown	Far East GNS Co, LTD	

2. 실험방법

표 1에 나타낸 바와 같이 극동지엔에스사가 스킨용융법으로 제조한 7가지 유색 큐빅지르코니아 시료를 준비하였다. 준비된 7가지 시편 모두 스킨용융온도에 비하여 비교적 저온인 1000℃, 1200℃에서 전기열처리를 사용하여 10분, 20분, 30분, 60분과 1400℃에서 15분, 30분, 60분의 진공열처리를 진행하였다. 한편 진공열처리가 완료된 시료를 환원성의 확인을 위하여 대기 중에서 산소-아세틸렌 토치를 사용하여 열처리를 사용하였다.

열처리 공정 조건에 따라 각 시료는 미세구조(광학현미경, 주사전자현미경), 색차분석(UV-VIS-IR, CHROMATO-VUE), 경도분석(비커스경도기HV-113, 하중 50g)와 겔보기 밀도 분석을 실시하여 물성의 변화를 확인하였다.

3. 실험결과 및 토의

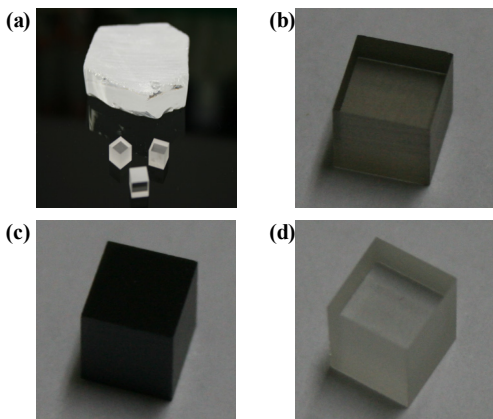
열처리 공정에 따른 시료의 색변화는 그림1에 나타낸 바와 같이, 준비된 시료 중 colorless색을 가진 큐빅지르코니아 #4의 예를 들자면, (a)처음 상태로 무색을 보이다가, 열처리가 진행됨에 따라 (b)1400℃ 30분 진공열처리

의 경우 grey로 변화하였고, (c)1400℃-60분 진공열처리 한 경우 완전한 black으로 변화하여 블랙다이아몬드의 모조석으로 활용할 수 있었다. (d)에는 (c)상태의 시료를 산소-아세틸렌 토치로 3분간 가열하여 완전히colorless로 환원된 상태의 이미지를 나타내었다. 물론 육안으로 색변화를 보면서 작업이 가능하므로 산소토치 가열시간을 조절하면 목적하는 grey color를 획득하는 것이 가능하였다.

동일한 방법으로 나머지 6가지 색의 시료도 모두 진공열처리로 흑색화가 될 때까지의 색변화가 가능하였으며, 일단 흑색화된 상태에서 대기 중에서 산소토치 가열로 원래의 색으로 환원하거나 원하는 색상에서 정지하는 것이 가능하였다.

이러한 현상의 원인은 진공열처리시에는 고온에서 ZrO₂의 정황비가 변화하면서 표면부로부터 산소이온이 빠져나가면서 칼라센터에 영향을 주다가 궁극적으로는 내부까지 확산이 일어나면 불투명한 흑색화가 진행되고, 다시 산소분위기에서 열처리하면 표면부로부터 산소가 확산에 의해 정황비를 이루면서 원래의 색으로 환원되는 메카니즘으로 판단된다.

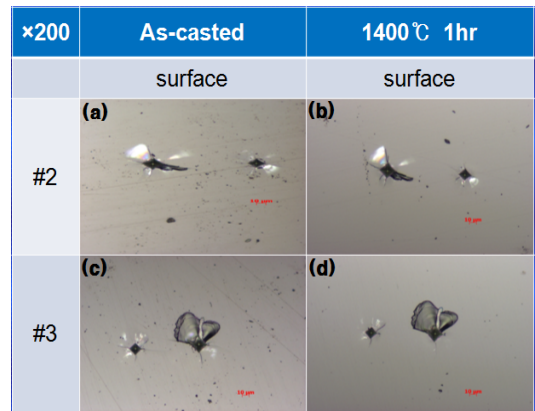
이러한 메카니즘을 가정하고 원통형 6곳 시편(지름 6cm)과 육각정형 (한변 6mm)시편의 완전 흑색화되는 공정온도를 기준으로 산소이온의 확산계수를 추정한 결과, $D_0=1.25 \times 10^{-5} / \exp(-4.92 \times 10^5 \text{Jmol}^{-1} / \text{kT})$ [cm²/s] 로 결정되었다. 이는 기존의 일반적인 세라믹의 확산계수보다 약 10³⁻⁴정도 큰 것으로 판단되었다.[15]



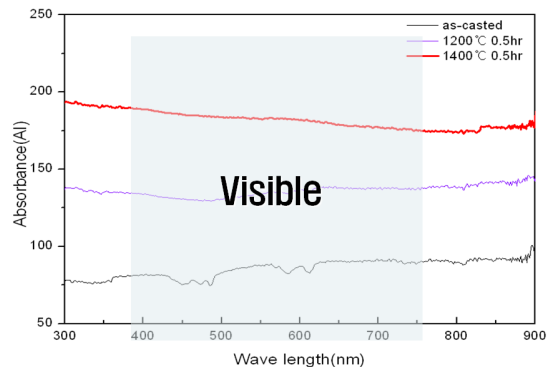
[그림 1] (a)인곳과 정육각형으로 가공한 기준시편(colorless #4), (b)진공고온으로 열처리(1400℃, 30분)을 통해 CZ의 색상이 grey로 변함. (c)진공고온으로 열처리(1400℃, 60분)을 통해 CZ의 색상이 colorless에서 black로 변함, 그리고 (d)산소토치로 대기 중에서 약 3분정도 가열, 완전히 본래 colorless로 되돌아옴을 보이는 이미지.

이러한 메카니즘을 가정하고 원통형 6곳 시편(지름 6cm)과 육각정형 (한변 6mm)시편의 완전 흑색화되는 공정온도를 기준으로 산소이온의 확산계수를 추정한 결과, $D_0=1.25 \times 10^{-5} / \exp(-4.92 \times 10^5 \text{Jmol}^{-1} / \text{kT})$ [cm²/s] 로 결정되었다. 이는 기존의 일반적인 세라믹의 확산계수보다 약 10³⁻⁴정도 큰 것으로 판단되었다.[15]

그림 2에는 스킵용융직후와 1400℃-60min의 진공환원 열처리를 진행하여 불투명한 흑색화를 진행한 경우, 미리 경도계의 다이아몬드 팁으로 발생시킨 표면 크랙이 열처리에 의해 어떻게 변화하는지 광학현미경으로 관찰한 결과를 나타낸 것이다. #2와 #3 2개 시료에 대해 (a), (b)와 (c), (d)에 각각 나타낸 바와 같이 열처리 전후에 변화가 없음을 알 수 있었다. 따라서 실험 범위내에서 가장 고온 열처리인 경우에도 표면 미세구조에는 변화를 일으키지 않음을 확인할 수 있었다. 흑색화에 따른 내부의 불투명화 때문에 내부의 기공 변화와 같은 미세구조의 변화는 관찰이 불가능하였다.



[그림 2] 광학현미경으로 관찰한 표면크랙의 변화 (#2, #3 시편)



[그림 3] 진공열처리에 따른 UV-VIS-NIR 상대 스펙트럼의 변화 (#2 시편)

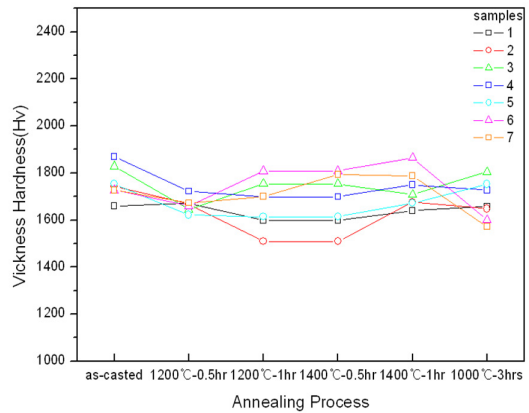
그림3에는 #2시편의 300~900nm(UV-VIS-NIR) 영역의 흡수 스펙트럼이 1200℃와 1400℃의 열처리에 의해 어떻게 변화하는지 나타내었다. 380nm이하의 UV와 750nm이상의 NIR영역에서는 열처리에 따라 거의 변화가 없으나, 가시광선 영역에서는 처음에는 460~480nm와 580~620nm영역을 투과시킴으로써 그린색을 보이다가 진공환원 열처리가 진행됨에 따라 이러한 투과영역이 작아지면서 전체 가시광선 영역을 흡수시켜 흑색화가 진행됨을 보이고 있다.

[표 2] La*b*지수의 변화

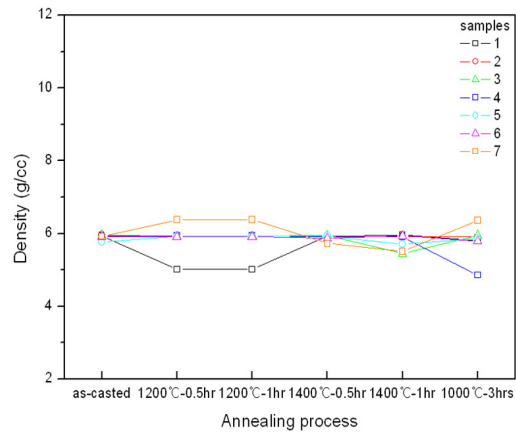
		#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7
As casted	L	94.71	96.25	95.46	97.82	97.32	97.86	96.43
	a*	0.21	-0.47	0.46	-0.06	-0.29	0.08	0.13
	b*	1.14	1.45	-1.27	-0.06	0.74	0.59	0.26
1000℃ 3hr	L	97.64	93.44	91.25	98.18	99.05	94.74	1.28
	a*	0.62	1.32	1.82	0.02	0.34	0.97	1.4
	b*	5.73	3.87	-4.1	0.77	4.05	2.9	0.7
1200℃ 0.5hr	L	96.76	91.41	95.82	97.64	97.84	97.32	97.95
	a*	-0.41	2.17	0.01	-0.17	-0.08	0.25	-0.19
	b*	2.31	3.77	-0.36	0.28	0.93	0.70	1.19
1200℃ 1hr	L	97.29	94.85	95.82	97.50	97.09	97.25	96.09
	a*	-0.20	0.52	0.16	-0.02	-0.05	0.08	0.24
	b*	1.14	0.59	-0.39	0.18	0.83	0.53	0.16
1400℃ 0.5hr	L	95.92	95.56	94.68	94.73	95.41	94.92	90.54
	a*	0.05	-0.04	-0.03	-0.08	-0.06	-0.09	-0.02
	b*	-0.26	-0.29	-0.36	-0.37	-0.31	-0.34	-1.74
1400℃ 1hr	L	96.14	95.81	96.08	95.18	95.77	96.44	94.72
	a*	-0.04	0.02	-0.05	-0.07	-0.06	0.03	-0.11
	b*	-0.23	-0.22	-0.24	-0.32	-0.31	-0.25	-0.30

표2에는 7가지 시편의 진공환원열처리가 진행되면서 UV-VIS-NIR 분석기에 내장된 색차계로 La*b*지수의 변화를 표현한 결과물을 나타내었다. 진공환원 열처리가 고온(1400℃)에서 장시간 진행될수록 a*, b*지수가 모두 0~(-)로 변화하며 흑색화가 진행됨을 명확히 보여주고 있다.

그림4에는 7가지 시료의 진공환원 열처리공정에 따른 비커스 경도값의 변화를 나타내었다. 통상의 큐빅지르코니아는 1500~1900 Hv 정도의 범위를 보이는 것으로 알려져 스킵용융법으로 제조된 직후의 물성과 잘 일치하고 있으나 열처리가 진행되면서 모두 밀도의 경향성 없이 측정예러 범위내로 변화하고 있음을 알 수 있다.[5] 진공환원 분위기의 열처리에 따른 산화수의 변화에 따라 기계적인 경도값 특성이 영향 받을 수 있다고 예상되었으나, 본 실험에 의하면 이러한 미시적인 변화에 의한 색 특성이 기계적인 물성에 영향을 미치지 않는 것으로 판단되었다.



[그림 4] 진공환원 열처리 공정에 따른 비커스 경도 변화



[그림 5] 진공환원 열처리 공정에 따른 겉보기밀도 변화

그림5에는 7가지 시료의 진공환원 열처리에 따른 겉보기 밀도의 변화를 나타내었다. 통상의 무색투명한 큐빅지르코니아의 밀도는 5.5정도로 알려져 있으나 본 연구에서는 발색원소를 다량 넣었기 때문에 5~7g/cm³ 정도의 넓은 범위의 밀도 분포를 보였고, 열처리가 진행됨에 따라 모두 측정 범위내 오차범위 상에 있다고 판단되어 특정한 밀도의 경향성을 확인할 수 없었다.

유색 큐빅지르코니아는 진공환원 열처리조건에 따른 UV-VIS-NIR 범위의 흡수 스펙트럼과 La*b* 색지수 변화로부터 확인한 색의 변화를 확인할 수 있었다. 또한 대기 중에서의 열처리를 통하여 원래의 색으로 환원시키거나 중간색을 얻는 것도 가능하였다. 이러한 현상을 이용하면 기존의 큐빅지르코니아가 고부가가치 색상을 얻기 위해 많은 양의 원료와 에너지가 필요한 기존의 스킵 펠트법 외에 비교적 단순한 저온 열처리만으로 단시간 내에 목적하는 색상을 얻을 수 있는 공정이 가능함을 의

미하여, 여러 가지 색상의 귀보석 소재를 모사하는 유사 석의 제조에 응용이 가능하였다.

4. 결론

비교적 저온인 1200~1400℃에서 이미 제작된 유색 큐빅지르코니아의 색상을 진공열처리와 대기 중 열처리를 진행하여 심미적 효과가 큰 목표하는 색상의 지르코니아로 색 향상이 가능하였다. 본 제안공정에 따라 제조된 큐빅지르코니아는 확산 공정시간, 온도에 따라 다양한 색상의 구현이 가능하여 부가가치가 높은 인조 보석용 소재로 사용될 수 있었다.

참고문헌

[1] N. Claussen, "Fracture toughness of Al₂O₃ with an unstabilized ZrO₂ dispersed phase", Journal of the American Ceramic Society, Vol. 59 (1-2), pp. 49-51, 1976.

[2] F. F. Lange, "Transformation toughening - Part 4 Fabrication, fracture toughness and strength of Al₂O₃-ZrO₂ composites", Journal of Materials Science, Vol. 17, pp. 247-254, 1982.

[3] J. Wang, R. Stevens, "Toughening mechanisms in duplex alumina-zirconia ceramics", Journal of Materials Science, Vol. 23, No. 3, pp. 804-808, 1988.

[4] M. Hirano, H. Inada, "Strength and phase stability of yttria-ceria-doped 정방정 zirconia /alumina composites sintered and hot isostatically pressed in argon-oxygen gas atmosphere", Journal of the American Ceramic Society, Vol. 74, pp. 606-611, 1991.

[5] V. I. Aleksandrov, V. V. Osiko, A. M. Prokhrov, V. M. Tatarintsev, "Synthesis and Crystal Growth of Refractory Materials by RF Melting in a Cold Container", North-Holland Publishing Co., Amsterdam, Netherlands, pp. 421-480, 1978.

[6] A. Baermann, W. Guse, H. Saalfeld, "Characterization of different (Me,Zr)O₂ single crystals grown by the "skull-melting" technique", Journal of Crystal Growth, Vol. 79(1-3), pp. 331-335, 1986.

[7] D. B. Zhang, X. M. He, J. P. Chen, J. C. Wang, Y. F. Tang, B. L. Hu, "Research on crystal growth and defects in cubic zirconia", Vol. 79(1-3), pp. 336-340, 1986.

[8] R. C. Buchanan, S. Pope, "Optical and electrical properties of yttria stabilized zirconia(YSZ) crystals". Journal of the Electrochemical Society, Vol. 130, No. 4, pp. 962-966, 1983.

[9] K. R. Han, S. J. Park, K. S. Hong, H. W. Jun, "Preparation of Sintered ATZ by Sol-Gel Process and Properties", J. Kor. Soc. Anal. Sci., Vol. 6, No. 2, pp. 225-229, 1993.

[10] R. Aragon, "Skull melter single crystal growth of magnetite (Fe₃O₄)-ulvospinel (Fe₂TiO₄) solid solution members", Journal of Crystal Growth, Vol. 61, No. 2, pp. 221-228, 1983.

[11] D. Michel, M. Perez, Y. Jorba, R. Collongues, "Growth from skull-melting of zirconia-rare earth oxide crystals", Journal of Crystal Growth, Vol. 43, No. 4, pp. 546-548, 1978.

[12] 주기태 강봉훈, 적포도주색 큐빅상 지르코니아 단결정의 제조방법, 대한민국 특허등록번호 10-076868 8-0000, 2007.

[13] 이재선, 녹색 큐빅지르코니아 단결정의 제조방법, 대한민국 특허등록번호 10-0509346-0000, 2005.

[14] 이재선, 청색 큐빅지르코니아 단결정의 제조방법, 대한민국 특허등록번호 10-0509345-0000, 2005.

[15] D.A. Proter and K.E. Eastering, "Phase transformation in metals and alloys", Van Nostrand Reinhold Co, Ltd, pp. 60-106, 1981.

이 봉 (Feng Li)

[준회원]



- 2009년 8월 : 우석대 자동차공학과 (공학사)
- 2009년 9월 ~ 현재 : 서울시립대학교 신소재공학과 석사과정

<관심분야>
보석재료

신 운 (Yun Shen)

[준회원]



- 2010년 2월 : 강원대학교 신소재 공학과 (공학사)
- 2010년 3월 ~ 현재 : 서울시립대학교 신소재공학과 석사과정

<관심분야>

보석재료, 반도체 재료

송 오 성(Oh-sung Song)

[정회원]



- 1987년 2월 : 서울대학교 금속공학과 (공학사)
- 1989년 2월 : 서울대학교 금속공학과 (공학석사)
- 1994년 5월 : MIT 재료공학과 (공학박사)
- 1997년 9월 ~ 현재 : 서울시립대학교 신소재공학과 교수

<관심분야>

반도체 재료, 자성 재료, 보석재료