

## 큐빅지르코니아의 열처리에 의한 색변화 기구 연구

신운<sup>1</sup>, 남경주<sup>2</sup>, 송오성<sup>1\*</sup>  
<sup>1</sup>서울시립대학교 신소재공학과  
<sup>2</sup>(주)극동지앤에스주식회사 신소재개발부

### A Study on the Color Change Mechanism by Vacuum Annealing in Cubic Zirconia

Yun Shen<sup>1</sup>, Kyung-Ju Nam<sup>2</sup> and Ohsung Song<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Dept of Materials Science and Engineering, University of Seoul

<sup>2</sup>Department of Advanced Materials Research and Development, Far East GNS

**요 약** 스킨 용융법으로 제조된 유색 큐빅지르코니아의 색향상을 위해서 1200°C, 1400°C에서 10~60분으로 조건을 바꾸면서 진공열처리를 실시하였다. 진공열처리 시간과 온도가 증가함에 따라 준비된 3가지의 큐빅지르코니아는 점점 채도가 떨어지면서 파스텔톤의 바다 색을 유지하다가 궁극적으로 흑색으로 변화하였다. 일반적인 보석감정법과 XPS를 활용하여 이러한 색변화에 따른 물성의 정량적 변화와 메커니즘을 알아보았다. 열처리에 의한 색변화에 따른 경도와 밀도의 변화는 확인할 수 없었다. XPS에 의해서, 진공열처리에 따른 큐빅지르코니아의 색변화는 상안정제로 혼합된 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 Y-O의 산화수 변화에 따른 현상임을 확인하였다.

**Abstract** Colored cubic-zirconia specimens 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. The three different colored specimens become darker and eventually are black as annealing temperature and time increase. Conventional gem stone grading method and XPS were employed to quantify the property change and to reveal the mechanism of the color change. Color was changed apparently but the hardness and apparent density did not vary with annealing. Based on XPS result, we concluded that the main cause of the color change in cubic zirconia might be the change of Y-O bonding energy state of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase-stabilizer by vacuum annealing.

**Key Words** : Cubic zirconia, Color enhancement, Vacuum annealing, XPS

### 1. 서론

산업적으로 활용도가 높은 큐빅상의 지르코니아는 고융점(2750°C), 고강도(1500 kg/mm<sup>2</sup>), 화학적 내식성, 높은 산소이온 전도도 등으로 인하여 다이아몬드 대체품, 고온용 렌즈, 적외선 window, 레이저 발진봉, 산소센서 등에 많이 이용되고 있다. 상온에서 안정한 큐빅지르코니아 상을 제조하기 위한 방법으로는 지르코니아에 안정화제(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CeO<sub>2</sub>)를 첨가하는 방법이 있는데[1], 안정

화제 중 MgO나 CaO 등은 안정화도가 좋지 못해 상온 과정 중에 정방정계상(tetragonal)을 형성시킨다든지, 편석(segregation)이 큰 문제를 일으키므로, 큐빅상을 안정화시키는 첨가제로는 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 주로 사용된다. 특히, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>계 고용체는 가열, 냉각 시에 일어나는 단사정 혹은 정방정 상전이를 방지할 수 있으므로 상온에서도 가장 안정한 입방정 상을 유지할 수 있어 산업적으로 주목받고 있다. 이러한 YSZ (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilized ZrO<sub>2</sub>)의 경우 안정화제인 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 첨가량에 따라 안정화 정도가 다르게

본 논문은 2010년 중소기업청 산학협력실(극동지앤에스) 사업 큐빅지르코니아의 저에너지 가공공정 개발 연구과제로 수행되었음.

\*교신저자 : 송오성(songos@uos.ac.kr)

접수일 10년 07월 30일

수정일 10년 10월 12일

계재확정일 10년 10월 15일

된다. 부분 안정화된 경우는 응력유도 마르텐사이트 (stress-induced martensite) 변태를 이용하여 파괴인성과 강도를 증진시켜 구조용 재료로 사용하기도 하고, 완전 안정화된 경우는 높은 이온 전도도 (ionic conductivity)를 갖는 재료로서 고체 전해질이나 산소센서 및 다이아몬드 대체품이나 렌즈, 적외선 윈도우 (window), 프리즘 등으로 응용된다. [2-5]

이러한 큐빅지르코니아를 생산하기 위해서는 큐빅지르코니아의 높은 용점으로 인해, 결정성장을 위한 용융 그 자체에 많은 에너지가 소모되는 문제가 있고, 일반적인 아크용접 (arc fusion) 방법을 이용하여 용융한다 하더라도 오염 가능성이 커지는 문제가 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 고주파 커플링 (coupling)에 의해 결정을 성장시키는 스킨 (skull) 용융법이 많이 사용된다. [6,7] 스킨 공정에 의한 큐빅지르코니아 단결정 성장에 관한 연구는 산업화되어 큐빅지르코니아 생산에 가장 적합한 방법으로 알려져 있다.

스킨 공정에 의해 제조된  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ 는 앞서 언급한 대로 우수한 특성을 가져 여러 분야에 활용될 수 있으나 특히 보석용 다이아몬드의 대체용으로 가장 많이 사용되고 있다.

유색 다이아몬드를 모사하기 위해서는 앞서 설명한  $Y_2O_3$  안정제 외에 Pr, Ce, Co, Mn 등의 발색원소를 산화물 형태로 첨가하여 가능하면 천연 보석재인 루비, 사파이어, 에머랄드 등의 적, 청, 녹색 계열 및 시트린을 모사한 비비드 옐로 등 여러 가지 색의 구현도 이미 가능하다. [8-10]

그러나 특정 색을 산업적으로 만들기 위해서는 1 ton 이상의 대량생산을 시행해야 하고 급변하는 소비자의 다양한 색상의 수요를 맞추기 위해서 각 색상마다 많은 원료와 에너지를 투입하여 재고가 많이 남는 문제가 있었다.

최근 이봉 등[11]의 보고에 의하면 이러한 문제의 개선을 위해서 이미 제조된 특정 유색 큐빅지르코니아에 진공열처리를 하면 정도에 따라 변색도가 심화되는 현상과 다시 대기 중에서 열처리를 하면 환원되어 원래의 색상으로 되돌아와서 의도한대로 열처리에 따라 색을 변화시키는 공정의 가능성을 보고한 바 있다. 이러한 신공정은 기존 대량생산에 비해 이미 제조된 특정 소재를 이용하여 목적하는 바에 따라 색을 향상시켜 제조할 수 있으므로 바람직하지만 아직 이러한 현상의 구체적인 원인은 알려지지 않았다.

따라서 본 연구에서는 이러한 진공열처리에 따른 색변화의 메커니즘을 X-ray photon spec-troscopy (XPS)를 활용하여 확인하였다.

## 2. 실험방법

Table 1에 나타낸 바와 같이 스킨용융법으로 제조된 세 가지 유색 큐빅지르코니아 시료를 준비하고 전기진공로를 사용하여 비교적 저온인 1200°C에서 30분 동안 처리한 공정을 공정1로, 1400°C에서 60분 동안 처리한 공정을 공정2로 명명하고 진행하였다.

[표 1] 큐빅지르코니아의 시편 진공열처리공정

	as skull casted	1200°C 30min	1400°C 60min
A	A <sub>0</sub> (colorless)	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>
B	B <sub>0</sub> (vivid yellow)	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>
C	C <sub>0</sub> (brown)	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>

모든 시편은  $Y_2O_3$ 이 8wt% 첨가되었고 B, C 는 Pr이 각각 4, 8wt% 첨가된 시편이다. 열처리하기 전의 시편을 각각 ‘0’ 첨자를 붙여 A<sub>0</sub>, B<sub>0</sub>, C<sub>0</sub> 라고 하고 1200°C에서 30분 열처리 한 시편은 첨자‘1’, 1400°C에서 60분에서 열처리 한 시편을 첨자‘2’를 붙여 명명하였다.

각 시편들은 일반적인 보석감정 분석을 진행하였다. 열처리공정에 따라 경도분석(비커스경도기 HV-113, 하중 50g)과 겔보기 밀도 분석을 실시하여 물성의 변화를 확인하였다.

또한 각 큐빅지르코니아 시편을 열처리 진행에 따라 power=150W, 진공도가  $3.6 \times 10^{-9}$ Torr, 소스는 Mg Dual Anode ( $h=1253.6$  eV) 조건으로 XPS를 사용하여 PE(Photon Energy)=160eV에서 wide scan, PE=20eV에서 narrow scan을 진행하여 이때 각 시편의 성분분석과 Zr, Y, O 성분의 결합 에너지를 측정하였다. 이때 B, C 시편에 발색을 위해 투입된 소량의 PrO는 분해능 이하로 나와 Pr원소의 성분 분석을 실시하지 않았다.

## 3. 실험결과 및 토의

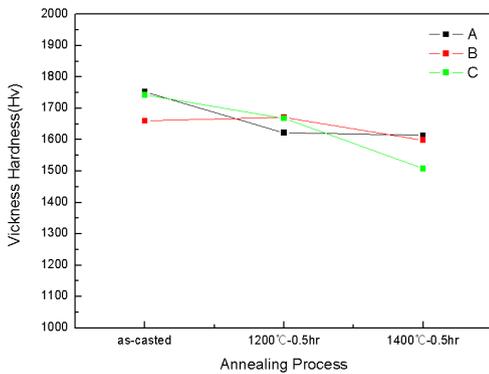
Table 2에는 A시편의 300~900nm (UV-VIS- NIR) 영역의 Lab 지수가 1200°C와 1400°C의 열처리에 의해 어떻게 변화하는지를 나타내었다. 열처리가 진행됨에 따라 L값이 감소하고 a값과 b값이 변화 하면서 불투명한 흑색화가 진행됨을 나타내고 있다. 이때, L\*는 명도, a\*는 red와 green의 정도, b\*는 yellow와 blue의 정도를 나타내는 입체좌표이다.

[표 2] 시편 A의 색차분석

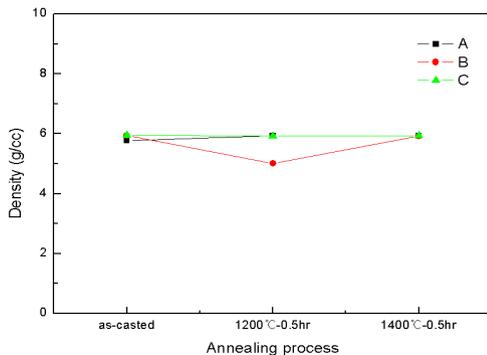
#A	L*	a*	b*
as skull casted	97.32	-0.29	0.74
1200°C- 30min	97.84	-0.08	0.93
1400°C- 60min	95.41	-0.06	-0.31

그림 1에는 A, B, C 시료의 진공환원 열처리공정에 따른 비커스 경도 값의 변화를 나타내었다. 통상의 큐빅 지르코니아는 1500~1900Hv 정도의 범위를 보이는 것으로 알려져 스킵용법으로 제조된 직후의 물성과 잘 일치하고 있으나 열처리가 진행되면서 모두 밀도의 경향성 없이 측정 에러 범위 내로 변화하고 있음을 알 수 있다. [3]

그림 2에는 A, B, C 시료의 진공환원 열처리에 따른 겉보기밀도의 변화를 나타내었다. 통상의 무색투명한 큐빅지르코니아의 밀도는 5.5g/cm<sup>3</sup>정도로 알려져 있으나 본 연구에서는 발색원소를 다량으로 넣었기 때문에 5~7g/cm<sup>3</sup> 정도의 넓은 범위의 밀도 분포를 보였고, 열처리가 진행됨에 따라 모두 측정범위 내의 오차범위 상에 있다고 판단되어 특정한 밀도의 경향성을 확인할 수 없었다.



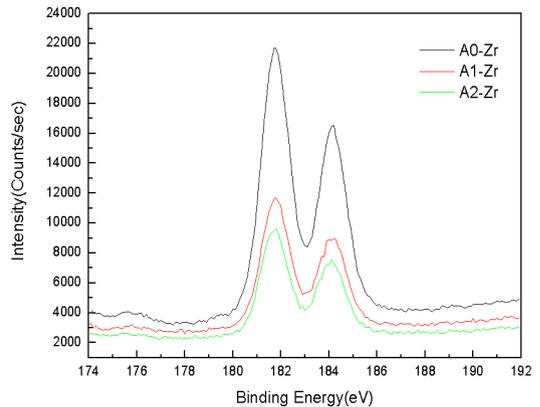
[그림 1] 진공환원 열처리 공정에 따른 비커스 경도 변화



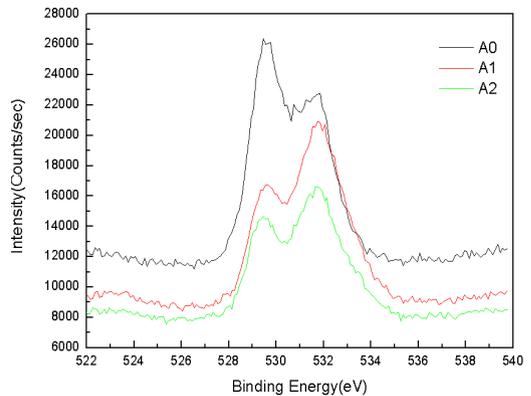
[그림 2] 진공환원 열처리 공정에 따른 겉보기밀도 변화

그림 3에서 무색의 큐빅지르코니아 시편 A에서 열처리 공정이 진행됨에 따른 Zr 원소의 3d<sub>3/2</sub>, 3d<sub>5/2</sub> 피크의 XPS 변화를 나타낸 그래프이다. Zr는 열처리 전, 후에 모두 3d<sub>5/2</sub> 피크가 각각 181.78eV, 181.77eV, 181.73eV로써 거의 동일한 3d<sub>5/2</sub> 피크를 보여 열처리에 따라 지르코니아의 결합상태는 변화가 없는 것으로 판단된다. [12]

그림 4에는 시편 A의 산소의 1s 피크의 변화를 측정한 결과를 나타낸 결과물이다. 그림에 의하면 열처리 전, 후에 산소의 결합 에너지가 변화된 것을 관찰할 수 있다. 그림에서 산소의 열처리에 따라 원래 529.52eV의 산소의 1s 피크는 진공열처리에 따라 -0.1eV, -0.1eV 만큼 작아지는 방향으로 변화가 생겼으며 원래 531.55eV의 피크는 +0.27eV, +0.15eV으로 커지는 방향으로 변화가 생겼다. 따라서 이러한 열처리에 따른 산소의 결합 에너지 상태 변화가 큐빅지르코니아의 색상에 영향을 미친 주된 원인이라고 할 수 있었다.



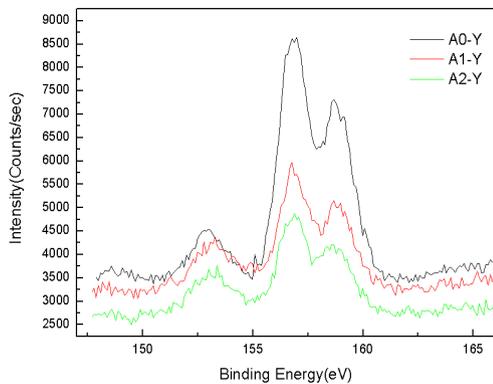
[그림 3] 시편 A의 열처리 전, 후 Zr의 결합 에너지 변화



[그림 4] 시편 A의 열처리 전, 후의 O의 결합 에너지 변화

그림 5에는 시편 A의 진공열처리에 따른 Y의 3d<sub>5/2</sub>, 3d<sub>3/2</sub> 피크를 나타내었다. 분석한 결과 Y의 3d<sub>5/2</sub> 피크가 열처리 전 기준이 되는 156.82eV로부터 각각 +0.3eV, -0.5eV의 변화(shift)가 일어났다. 이러한 변화는 앞서 보인 Zr의 결합에너지 보다 매우 크게 변화한 것이다.

따라서 이상과 같은 논의에서 칼라리스 큐빅에서의 진공열처리에 따른 흑색화 현상은 상안정제로 혼합된 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 산화수 변화에 따라 생기는 현상이라고 판단할 수 있었다.



[그림 5] 시편 A의 열처리 전, 후 Y의 결합 에너지 변화

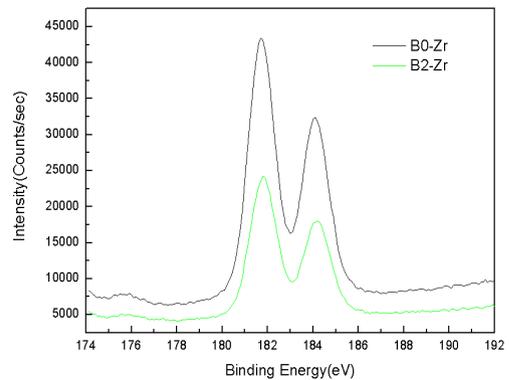
그림 6에는 Pr<sub>3</sub>O<sub>11</sub>이 3% 첨가된 녹색 큐빅지르코니아 B에 대해 XPS로 열처리 전, 후의 Zr, O, Y의 결합에너지를 확인한 결과물을 나타내었다. 발색제로 첨가된 Pr의 결합에너지를 확인할 수 있었다. (a)의 Zr의 3d<sub>5/2</sub> 피크의 경우 앞서 보인 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>만이 첨가된 A시편의 경우와 비슷하게 큰 변화가 없음을 확인하였다.

(b)에서 열처리 공정1에 따라 산소의 1s 피크는 원래 529.52eV에서 +0.15eV 만큼 커지는 방향으로 변화가 생겼으며 열처리 공정2에 의하여 +0.19eV로 커지는 방향으로 변화가 생겼다.

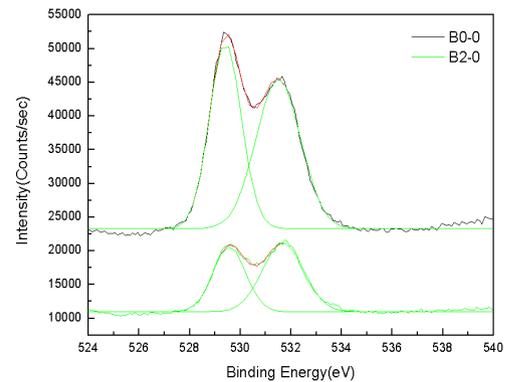
(c)에서 Y의 경우 3d<sub>5/2</sub> 피크가 열처리 전 기준이 되는 156.82eV에서 +0.17eV으로 매우 커지는 방향으로 변화가 생겼다.

이상과 같이 시편 A와 마찬가지로 시편 B의 발색제가 첨가된 경우의 흑색화 현상도 상안정제인 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 산화수 변화에 따라 생기는 현상이라고 판단할 수 있었다.

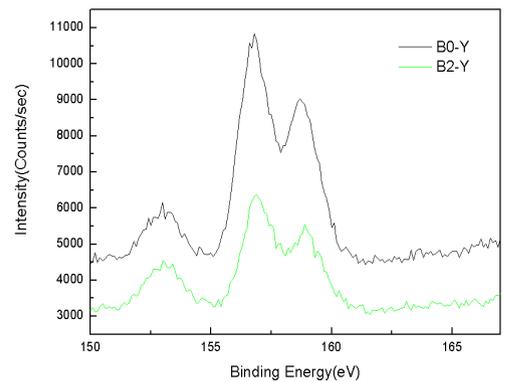
시편 C의 XPS 분석에서도 색변화의 원인이 열처리 공정에 따라 상대적으로 Y와 O의 결합에너지 변화가 주된 이유임을 확인하였다.



(a)



(b)



(c)

[그림 6] 시편 B의 열처리 전, 후 XPS 결합에너지 변화 (a) Zr, (b) O, 그리고 (c) Y.

#### 4. 결론

보석용 대체제인 ZrO<sub>2</sub>-8%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(PrO) 큐빅지르코니아는 1200°C 이상의 진공열처리에 의해 급격하게 색이 변화 할 수 있었고 이때 색을 제외한 경도와 겉보기 밀도

는 크게 변화하지 않았다. 진공열처리의 온도, 시간이 증가함에 따라 궁극적으로 흑색화가 진행되었다. 이러한 색변화의 원인은 XPS의 결합에너지 변화에 근거하여 모두 상안정제로 쓰인  $Y_2O_3$ 의 진공열처리시 O의 산화수 변화에 의한 색변화임을 확인하였다.

## 5. 참고문헌

- [1] M. Hirano, H. Inada, "Strength and phase stability of yttria-ceria-doped tetragonal 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.
- [2] 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.
- [3] A. Baermann, W. Guse, H. Saalfeld, "Characterization of different (Me, Zr)O<sub>2</sub> single crystals grown by the "skull-melting" technique", Journal of Crystal Growth, Vol. 79(1-3), pp. 331-335, 1986.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] R. Aragon, "Skull melter single crystal growth of magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)-ulvospinel (Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>) solid solution members", Journal of Crystal Growth, Vol. 61, No. 2, pp. 221-228, 1983.
- [7] 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.
- [8] 주기태 강봉훈, 적포도주색 큐빅상 지르코니아 단결정의 제조방법, 대한민국 특허등록번호 10-076868 8-0000, 2007.
- [9] 이재선, 녹색 큐빅지르코니아 단결정의 제조방법, 대한민국 특허등록번호 10-0509346-0000, 2005.
- [10] 이재선, 청색 큐빅지르코니아 단결정의 제조방법, 대한민국 특허등록번호 10-0509345-0000, 2005.
- [11] 이봉, 신운, 송오성, "큐빅지르코니아의 색향상을 위

한 저온열처리 공정 연구", 한국산화기술학회논문지 Vol. X, No. X, pp. 1186-1191, 2010.

- [12] B. Vincent Crist, "Handbook of monochromatic XPS spectra", Wiley, pp. 45-109, 2000.

### 신 운(Yun Shen)

[준회원]



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

<관심분야>  
보석재료, 반도체 재료

### 남 경 주(Kyung-Ju Nam)

[정회원]



- 2001년 2월 : 동신대학교 보석공학과 (공학사)
- 2003년 2월 : 동신대학교 보석공학과 (공학석사)
- 2006년 2월 : 동신대학교 보석공학과 (공학박사)
- 2006년 8월 ~ 현재 : 극동지연 에스주식회사 책임연구원

<관심분야>  
보석재료

### 송 오 성(Oh-sung Song)

[종신회원]



- 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