

The single crystal growth of various colored cubic zirconia for jewelry

Kyung-Ju Nam[†]

Department of Advanced Materials Research and Development, Fareast Gem&Jewelry Co., Ltd., Pyeongtaek 459-040, Korea

(Received November 26, 2007)

(Accepted December 11, 2007)

Abstract The various colored cubic zirconia single crystals for jewelry were grown by skull melting method of excellent productivity. The cubic zirconia is similar to the character of diamond, which has high refractive index, large dispersion and high hardness. It is possible that the development of new colored cubic zirconia by doping 3d-transition elements or 4f-rare earth elements. The colored cubic zirconia is representative of synthetic gemstone which was grown up by mixing one or over two materials among Pr_6O_{11} , TiO_2 , MnO_2 and Er_2O_3 as coloring agent. Subsequent heat treatment improves the quality of color and uniformity. This study is aimed the color reappearance of cubic zirconia such as natural peridot, smoky-quartz and red-tourmaline.

Key words Cubic zirconia, Skull melting, Synthetic gemstone, Peridot, Smoky-quartz, Red-tourmaline

다양한 색의 보석용 큐빅 지르코니아 단결정 성장

남경주[†]

(주)극동보석, 신소재개발부, 평택, 459-040

(2007년 11월 26일 접수)

(2007년 12월 11일 심사완료)

요약 생산성이 우수한 스컬용융법(Skull melting method)에 의해 다양한 색의 보석용 큐빅지르코니아(Cubic Zirconia) 단결정을 성장시켰다. 큐빅지르코니아 단결정은 굴절률, 분산, 경도가 다이아몬드와 유사하고 3d 전이원소, 4f 희토류원소를 첨가하여 다양한 색개발이 가능하므로 합성보석으로 대표적이다. 첨가제로는 Pr_6O_{11} , TiO_2 , MnO_2 , Er_2O_3 를 2가지 이상 적정 혼합하여 성장시켰고, 색향상과 균일성을 위해 열처리를 병행하였다. 본 연구는 천연 유색보석인 페리도트, 연수정, 적색 투어멀린의 색재현에 그 목적이 있다.

1. 서론

큐빅지르코니아는 다이아몬드와 매우 유사한 광학적 특성인 높은 굴절률, 분산, 경도[1, 2] 때문에 다이아몬드 대용품으로 널리 사용되고 있다. 하지만 인건비와 환경 규제가 상대적으로 적은 중국시장에서의 큐빅지르코니아 생산이 가능해지면서 가격이 폭락하여 국내 기업은 계속되는 적자경영으로 심각하였다. 이러한 위기를 극복하기 위해 국내에서는 유색보석의 대용품인 다양한 색의 큐빅 지르코니아 개발에 전념하고 있으며 이는 세계시장에서 경쟁우위에 설 수 있는 유일한 방법이 되었다. 본 연구에서는 큐빅지르코니아와 같은 고용점 단결정을 대량 성장시키기에 가장 효율적인 스컬 용융법을 이용하여 유색

큐빅지르코니아를 성장시켰으며[3-6] 단결정 성장에 있어 고온에서의 입방구조를 유지하기 위한 안정화제로는 Y_2O_3 를 사용하여[7] 천연 유색보석 중 페리도트, 적색투어멀린, 연수정의 색 재현을 위한 최적의 발색소의 종류와 함량, 더불어 원석내의 균일한 색구현을 위한 열처리 조건을 확립하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 모두 4N 이상의 순도를 가지는 원료를 사용하였으며, Y_2O_3 의 비율을 10 mol%로 고정하고 발색소의 함량은 Pr_6O_{11} , TiO_2 , MnO_2 , Er_2O_3 원소를 각각 1 mol%를 넣어 기초실험 후, 그 결과를 토대로 수차례 조성을 변화시켜 예비 실험을 실시하였으며, 대표적인 실험을 선별하여 Table 1에 나타내었다. 칭량한 원료들은 12시간 동안 혼합하였고 성장속도는 2~5 mm/h로 성장하

[†]Corresponding author

Tel: +82-31-668-2470

Fax: +82-31-668-2476

E-mail: gemart@naver.com

Table 1
The composition for the experimental

No.	Pr ₆ O ₁₁	MnO ₂	TiO ₂	Er ₂ O ₃
(a)	0.2	-	-	-
(b)	0.5	-	-	-
(c)	1.0	-	-	-
(d)	0.1	0.2	0.1	-
(e)	0.2	0.2	0.2	-
(f)	-	0.3	-	0.3
(g)	-	0.3	-	0.5

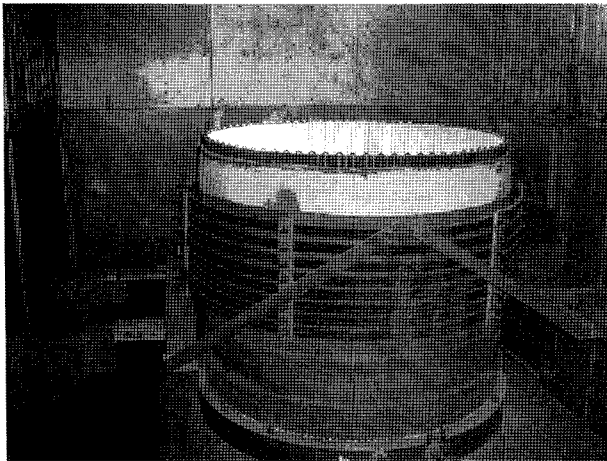


Fig. 1. Photograph of skull melting apparatus.

였다. 결정성장이 완료되면 자연냉각 후 일정한 규격으로 커팅하여 N₂와 O₂ 분위기에서 1000°C, 10시간 열처리하였다. 성장된 단결정을 8 mm 라운드 브릴리언 형태로 연

마하여 육안검사를 행하였으며, 가로×세로×높이를 25×25×5 mm로 연마하여 UV-VIS-Spectrophotometer(UV-3600, Dongil-Shimaz)를 이용하여 투과도를 분석하였다. Fig. 1은 실험에 사용한 스킨용융법의 장비사진이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 첨가제에 따른 색상변화

각 시편들을 형광등과 자연광 아래에서 육안으로 검사하여 천연 유색보석의 목표색과 비교 관찰하였다. (a)~(c)의 Pr₆O₁₁을 첨가한 샘플은 열처리 전에는, Pr₆O₁₁를 0.2, 0.5, 1.0 mol%의 함량에 따라 노란색부터 붉은색을 띠는 갈색으로 나타났고, N₂ 분위기에서 열처리 후 연두색으로 변화하였다. Pr₆O₁₁, TiO₂, MnO₂를 첨가한 (d), (e)는 자색을 띠는 브라운과 회색을 띠는 브라운을 나타내었고 MnO₂의 특성으로 인하여 단결정의 표면과 속의 색편차가 심하여 N₂ 분위기, 1000°C에서 10시간 열처리 후 (d)는 청색빛이 감도는 보라빛의 갈색으로 어두워졌으며, (e)는 약간 밝아지는 경향이 나타났다. MnO₂, Er₂O₃를 0.3 mol%씩 첨가한 (f)는 분홍색을 띠는 자색을 나타내었으며, MnO₂을 0.3 mol%, Er₂O₃를 0.5 mol% 첨가한 (g)는 (f)보다 명도가 증가된 자색을 나타내었다. (d), (e)와 같이 결정의 표면과 속의 색이 다르게 보이는 현상을 없애고 균일한 색구현을 위해 O₂ 분위기, 1000°C에서 10시간 열처리 한 결과 전체적으로 색이 진해지는 경향을 보였다. Fig. 2는 열처리 전의 단결정을 직경 8 mm 라

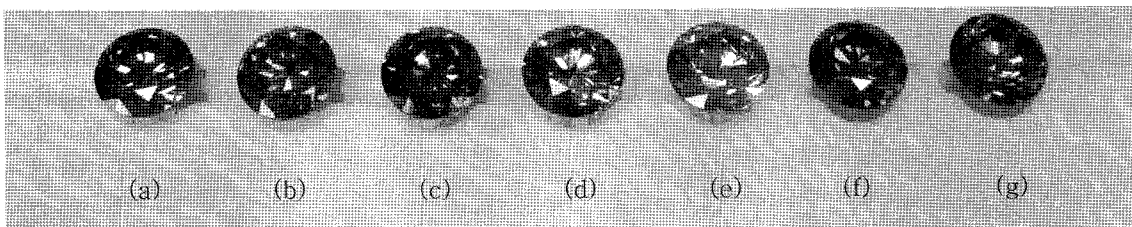


Fig. 2. The color difference of round brilliant cut at cubic zirconia doping with Pr₆O₁₁ (a), (b) and (c), doping with Pr₆O₁₁, TiO₂, MnO₂ (d) and (e), doping with MnO₂ and Er₂O₃ (f) and (g) before heat treatment.

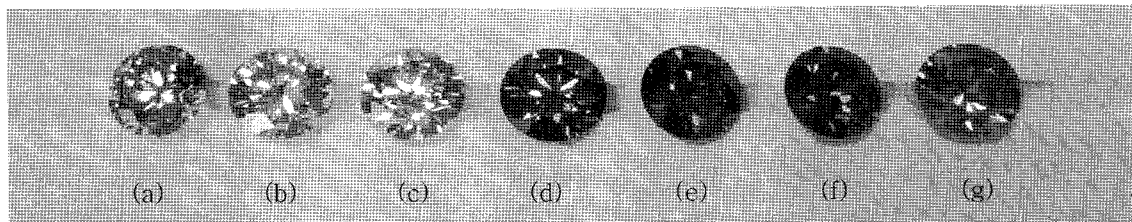


Fig. 3. The color difference of round brilliant cut at cubic zirconia doping with Pr₆O₁₁ (a), (b) and (c), doping with Pr₆O₁₁, TiO₂, MnO₂ (d) and (e), doping with MnO₂ and Er₂O₃ (f) and (g) after heat treatment.

운드 브릴리언트 형태로 연마한 사진이고, Fig. 3은 열처리 후의 단결정을 직경 8 mm 라운드 브릴리언트 형태로 연마한 사진이다.

3.2. UV-VIS Spectrophotometer 분석

Fig. 2, 3에서의 열처리 전후 시편들을 가로×세로×높

이, 25×25×5 mm로 연마하여 UV-VIS-Spectrophotometer를 이용하여 투과도 분석을 실시하였다. Fig. 4는 (a)는 열처리 전과 후의 결과로, 열처리 후 380~570 nm 영역의 투과도가 급격히 상승하여 갈색에서 연두색으로 색이 변화하는 것을 알 수 있었다. 또한 열처리 중, N₂ 가스량의 O₂의 미세함량에 따라 430 nm 영역의 peak 형태가 달라지고, 이는 자연광과 형광등 하에서의 보여지는

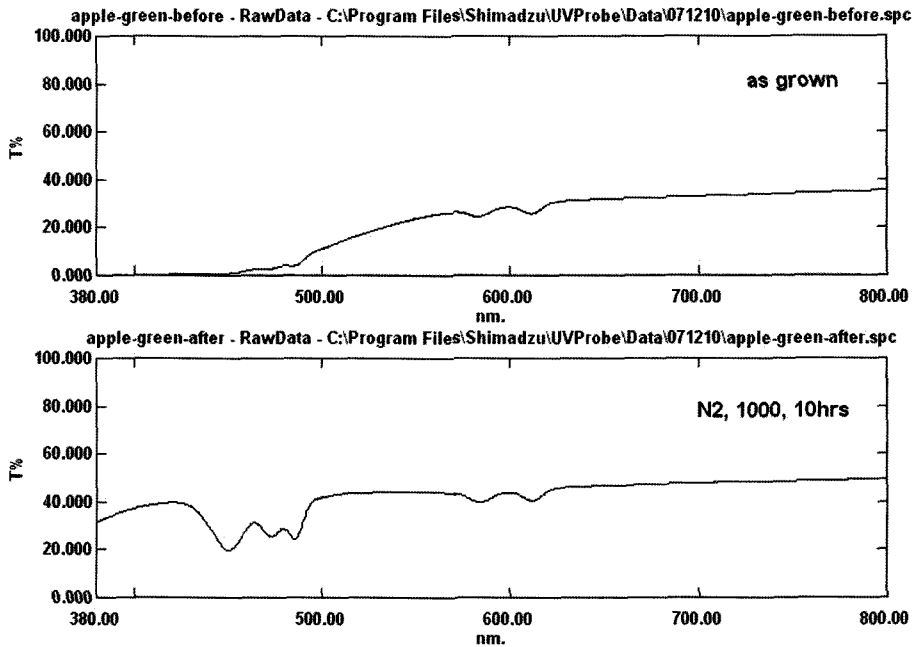


Fig. 4. The transmittance spectra of colored cubic zirconia doping with 0.2 mol% Pr₆O₁₁ before heat treatment (a) and after heat treatment at 1000°C for 10 hrs under N₂ atmosphere.

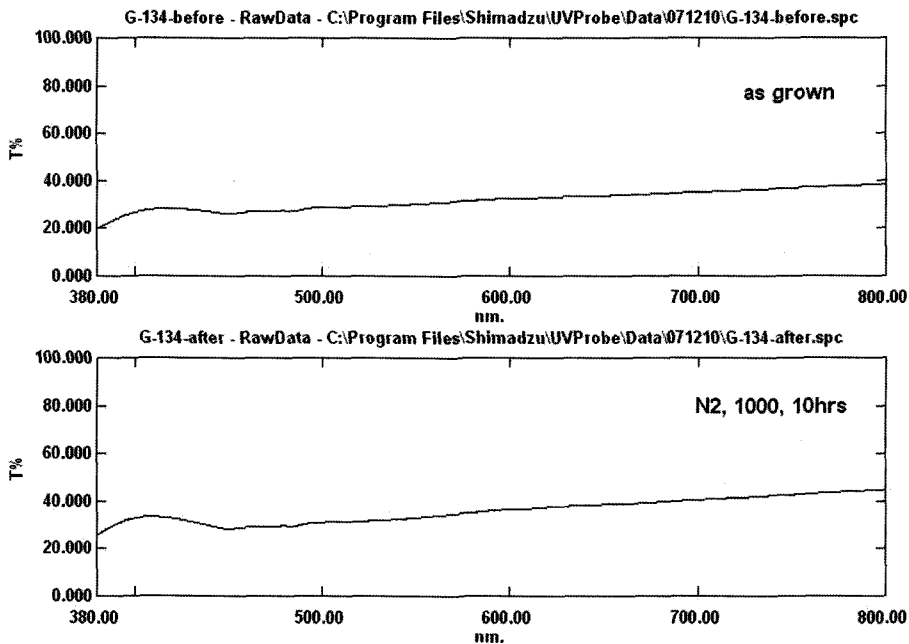


Fig. 5. The transmittance spectra of colored cubic zirconia doping with 0.1 mol% Pr₆O₁₁, 0.2 mol% MnO₂, 0.1 mol% TiO₂, before heat treatment (d) and after heat treatment at 1000°C for 10 hrs under N₂ atmosphere.

color change 현상과 밀접한 관련이 있음을 알 수 있었다. (b)와 (c)의 열처리 전후 투과도 분석 결과에서도 함량에 따른 투과도 세기의 차이만 있을 뿐 같은 결과를 나타내어 본고에서는 생략하였다. Fig. 5는 (d)의 열처리 전과 후의 결과로, 400~480 nm의 영역의 투과도가 미세하게 높아졌고, 전체적인 투과도의 감도가 낮아짐을 알 수 있었다. Fig. 6은 (e)의 열처리 전과 후의 결과이다.

특정 peak의 변화는 뚜렷히 나타나지 않고 전체적인 투과도의 감도가 낮아짐을 알 수 있었다. Fig. 7은 (f)의 열처리 전과 후의 결과이고, Fig. 8은 (g)의 열처리 전과 후의 결과이다. (f), (g)는 열처리에 의해서 특징적인 색 변화를 보이지 않았고, 전체적인 투과도의 감도가 높아지는 것으로 나타났다. 이러한 결과에서 성장된 단결정 전체의 균일한 색구현을 위해서는 열처리가 필수적인 것

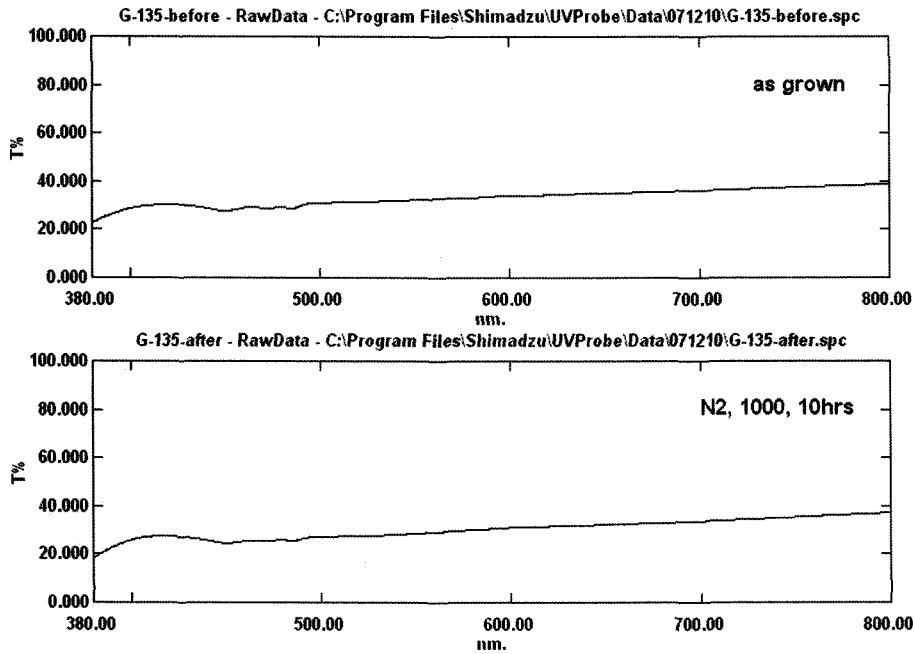


Fig. 6. The transmittance spectra of colored cubic zirconia doping with 0.2 mol% Pr_6O_{11} , 0.2 mol% MnO_2 , 0.2 mol% TiO_2 , before heat treatment (d) and after heat treatment at 1000°C for 10 hrs under N_2 atmosphere.

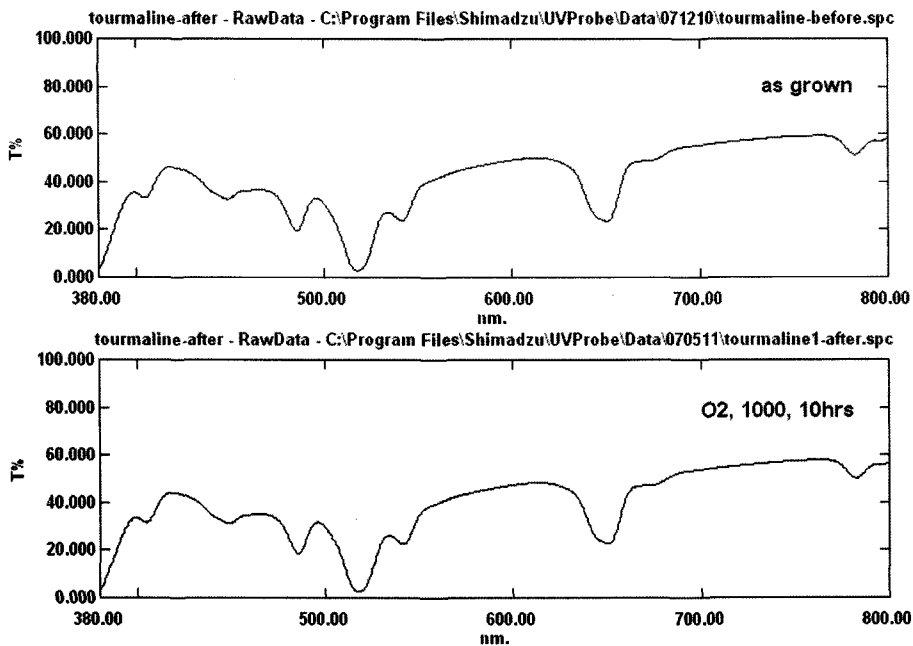


Fig. 7. The transmittance spectra of colored cubic zirconia doping with 0.3 mol% MnO_2 , 0.3 mol% Er_2O_3 before heat treatment (d) and after heat treatment at 1000°C for 10hrs under O_2 atmosphere.

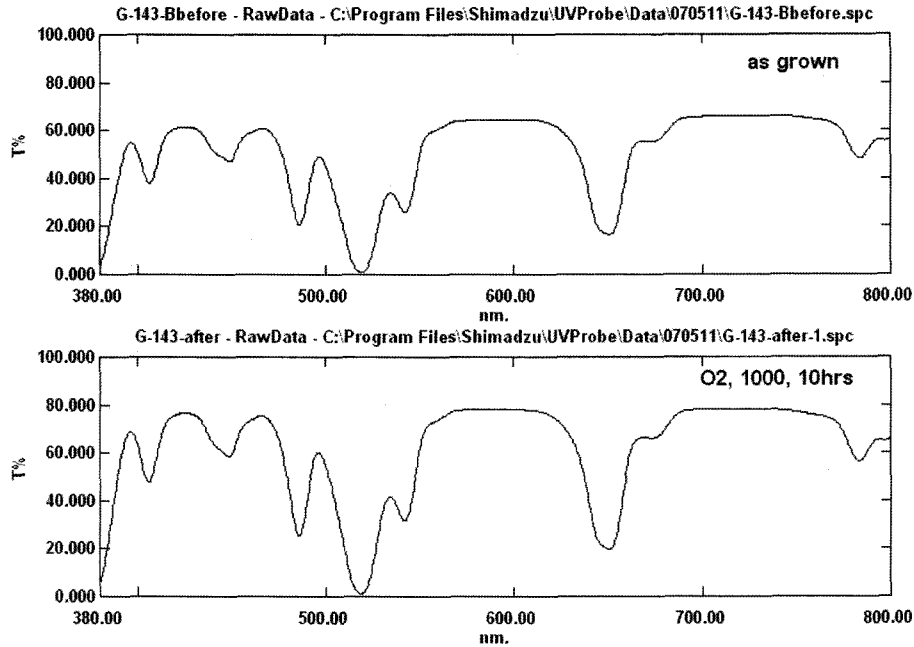


Fig. 8. The transmittance spectra of colored cubic zirconia doping with 0.3 mol% MnO_2 , 0.5 mol% Er_2O_3 before heat treatment (d) and after heat treatment at 1000°C for 10 hrs under O_2 atmosphere.

으로 보여진다.

4. 결 론

천연유색보석의 페리도트, 연수정, 적색 투어멀린의 대용품으로 사용이 가능하도록 큐빅지르코니아 색개발을 위해 Pr_6O_{11} , TiO_2 , MnO_2 , Er_2O_3 를 첨가하여 단결정을 성장시켰다. 페리도트의 대용품으로 사용이 가능한 큐빅지르코니아의 발색소는 Pr_6O_{11} (0.5 mol%)이고, 최적의 열처리 조건은 N_2 분위기, 1000°C 에서 10시간이었다. 연수정의 대용품으로 사용이 가능한 큐빅지르코니아의 발색소는 Pr_6O_{11} (0.2 mol%), MnO_2 (0.2 mol%), TiO_2 (0.2 mol%)의 혼합물이며, 이의 열처리 조건은 N_2 분위기, 1000°C 에서 10시간이었다. 적색 투어멀린의 대용품으로 사용이 가능한 큐빅지르코니아 발색소는 MnO_2 (0.3 mol%), Er_2O_3 (0.5 mol%)의 혼합물이고, 최적의 열처리 조건은 O_2 분위기, 1000°C 에서 10시간이었다. 그러나 최적 열처리 조건은 결정의 크기에 따라서 변할 수 있다. 보석은 다양한 모양과 크기로 사용되며, 그 모양과 크기에 따라 색의 명도나 채도가 다르게 느껴진다. 다양한 모양과 크기에 따른 연구가 추후 과제이다.

참 고 문 헌

- [1] K. Nassau, "Gem made by man", Chilton Book Co., Randor, PA (1980) 232.
- [2] R. Stevens, "An introduction to zirconia", Magnesium Elektron Ltd., United Kingdom (1983).
- [3] C.H.L. Goodman, "Crystal growth", Vol. 1 plenum press, New York, London (1980) 109.
- [4] D.S. Chung and K.K.Orr, "Cubic ZrO_2 single crystal growth by skull method: effect of melt homogenization in crystallization", J. Korean Ceramic Society, 27 (1990) 598.
- [5] M.A. Borik, E.E. Lomonova, V.V. Osiko, V.A. Panov, O.E. Porodinkov, M.A. Vishnyakova, Yu.K. Voron'ko and V.V. Voronov, "Partially stabilized zirconia single crystals: growth from the melt and investigation of the properties", Journal of Crystal Growth 275 (2005) e2173.
- [6] E.E. Lomonova, V.V. Osiko, H.J. Sched and T. Fukuda, "Crystal growth technology: Growth of Zirconia Crystal by Skull Melting Technique", John Wiley & Sons Ltd., Chichester, West Sussex, UK (2003) 481.
- [7] M.A. Taylor, C. Argirusis, M. Kilo, G. borchardt, K.D. Luther and W. Assmus, "Correlation between ionic radius and cation diffusion in stabilized zirconia", Solid State Ionics 173 (2004) 51.