

Cubic zirconia single crystal growth using shell by skull melting method

Jin-Hwa Jung, Seog-Joo Yon and Jeong-Won Seok[†]

Department of Gem and Precious Metals, Dongshin University, Naju 520-714, Korea

(Received April 11, 2013)

(Revised May 29, 2013)

(Accepted May 31, 2013)

Abstract In this research, cubic zirconia is synthesized with a refined CaO from shells as a stabilizer through Skull melting method. The proper process time and concentration are defined by Hydration reaction to produce the refined CaO after two different treatments using 0.1 mol% of HCl respectively with Cockle shell. The highest purity of CaO is reached when the shell is immersed in 1 mol% HCl. In Hydration reaction step, the pure Ca(OH)₂ is produced at 45°C for 24 hours. The highest purity of CaO is measured when the Ca(OH)₂ is treated by heat at 1200°C for 5 hours. The single crystals are grown through Skull melting method by adding the different contents of the refined CaO from 10 mol% to 30 mol% into ZrO₂. The frequency of High-frequency oscillator used for Skull melting method is 3.4 MHz. The descending speed of the single crystal is 3 mm/hour. The grown length of the single crystal is 4 cm. As a result of this study, 15 mol% of CaO has the best crystallinity.

Key words Cubic zirconia, Skull melting, Stabilizer, Cockle shell, Hydration reaction

스켈용융법에 의한 패각을 이용한 큐빅지르코니아 단결정 성장

정진화, 연석주, 석정원[†]

동신대학교 보석귀금속학과, 나주, 520-714

(2013년 4월 11일 접수)

(2013년 5월 29일 심사완료)

(2013년 5월 31일 게재확정)

요약 본 연구에서는 안정화제로, 패각으로부터 정제한 CaO를 사용하여 Skull melting법으로 큐빅 지르코니아를 성장시켰다. 꼬막 패각을 HCl을 0.1~1 mol%로 1차 처리한 후 수화반응을 거쳐 최적의 처리시간과 농도를 검토하였다. HCl을 1 mol%의 농도로 처리했을 때 가장 순도가 높았으며 수화반응시 45°C의 온도로 24시간 동안 반응시킬 때 완전한 Ca(OH)₂를 얻을 수 있었다. Ca(OH)₂를 1200°C에서 5시간 처리하였을 때 CaO의 순도가 가장 높게 측정되었다. 패각으로부터 얻어진 CaO를 ZrO₂에 첨가하여 함량을 10~30 mol%로 변화시켜 Skull melting법으로 단결정을 성장시켰다. Skull melting법에 사용된 고주파 발전기의 주파수는 약 3.4 MHz이며 단결정의 하강속도는 시간당 3 mm로 4 cm 길이로 성장시켰다. 실험결과 CaO의 함량이 15 mol% 일 때 결정성이 가장 우수했다.

1. 서론

지르코니아(ZrO₂, Zirconia)는 세라믹 재료 중에서도 기계적 특성이 뛰어나고 내식성, 고용점(2,750°C), 금속과 유사한 열팽창율, 낮은 열전도도와 작은 전기저항 등의 화학적·열적·전기적 특성이 우수하다[1]. ZrO₂는 베르누이(verneuil)법, FZ(floating zone)법 및 아크퓨전(arc fusion)법으로 성장가능 하지만 스켈용융법에 비해 제품

의 생산성이나 품질이 우수하지 못하다[2-4]. 따라서 현재 산업적 생산은 스켈용융법을 이용하고 있다. ZrO₂는 온도에 따라 상변태가 일어나는데 순수한 ZrO₂의 경우 정방정상에서 단사정상으로 상전이(Transformer)시 체적 변화가 발생하여 crack이 발생한다. 고온에서의 입방구조(cubic structure)를 상온까지 유지시키기 위한 안정화제(stabilizer)로는 CaO, Sc₂O₃, Y₂O₃ 등이 사용될 수 있으나 현재 Y₂O₃가 가장 많이 사용되고 있다[5, 6]. 그러나 최근 희토류 원소의 자원고갈과 수출규제 등에 의해 원자재 가격이 급상승하고 있기 때문에 종래의 Y₂O₃를 대체할 수 있는 저가의 새로운 안정화제에 대한 연구가 필요한 실정이다. 한편, 우리나라 남해안 일대에는 매년

[†]Corresponding author

Tel: +82-61-330-3243

Fax: +82-61-330-3253

E-mail: jwseok@dsu.ac.kr

수만톤 이상의 굴, 꼬막, 바지락 등의 패각이 발생하고 있으며 이를 야적하거나 해안에 매립하고 있어 2차, 3차 환경오염의 원인이 되고 있다. 이중 꼬막은 다른 패각에 비해서 칼슘함량이 높고 백색도가 우수하여 CaO 자원으로서의 활용 가치가 높은 것으로 보고되고 있으므로 이를 재활용할 수 있는 기술개발이 필요하다. 이에 본 연구에서는 안정화제로 꼬막 패각을 정제 하여 CaO를 제조하고, 제조된 CaO를 사용하여 Skull melting 법을 이용한 큐빅 지르코니아 단결정을 합성하고자 하였다. 또한 CaO 순도 및 첨가량의 변화가 큐빅 지르코니아 단결정 성장에 미치는 영향에 대해서 검토하고, 최적의 CaO 함량과 조건을 제시하고자 하였다.

2. 연구방법

꼬막 표면의 불순물 제거를 위해서 일차적으로 패각 표면을 세척한 후 건조하여 HCl의 농도를 0.1~1 mol%로 변화를 주어 처리하였으며 처리된 꼬막은 120°C에서 24시간 건조한 후, 500~1200°C로 3~5시간 소성하여 CaO를 제조하였다. 고온 열처리하여 얻어진 CaO는, 순도를 향상시키기 위해 미분쇄 후 40~50°C의 온도에서 3~24시간 동안 습식수화반응을 행하였으며 수화반응에 의해 얻어진 Ca(OH)₂는 500~1200°C로 3~5시간 소성하여 CaO를 제조하였다. 제조된 CaO 함량을 10~30 mol%로 변화시켜 Skull melting법으로, 2turn coil로 coil turn 수를 고정하였고 이때의 tank condenser는 2000 pF, 고주파 발전기의 주파수는 약 3.4 MHz이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 꼬막 패각으로부터의 CaO 제조

큐빅 지르코니아를 합성할 때 안정화제로서 굴이나 바지락에 비해 CaO 함량이 높고 백색도가 뛰어나며 정제 과정이 용이한 꼬막 패각을 출발물질로 사용하였다[7, 8]. 꼬막 패각의 표면의 불순물을 제거하기 위해 일차적으로 패각 표면을 브러시로 세척한 후, 정제과정에 들어갔다. Fig. 1은 HCl로 전처리한 꼬막 패각의 사진을 나타내었으며, HCl의 농도는 0.1~1 mol%이었다. 그 결과 0.1 mol%의 HCl 농도에서 12시간 처리한 꼬막 패각은 처리 전과 비교하였을 때 표면의 불순물들이 대부분 제거 되었으며, HCl 농도를 1 mol%로 증가시켰을 경우에는 표면에 잔존하는 검은색의 불순물은 전혀 관찰되지 않았다.

꼬막 패각으로부터 제조된 CaO에 대해서 순도를 향상시

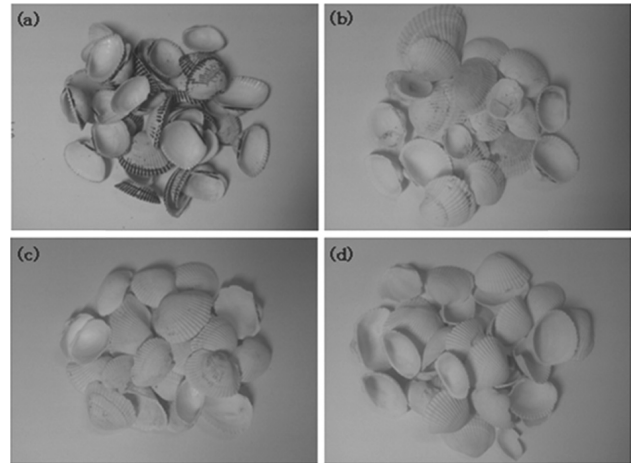


Fig. 1. Photographs of the refinement treated Cockle shell by HCl: (a) non-treatment, (b) 0.1 mol% (c) 0.5 mol% and (d) 1 mol%. Reaction time was fixed for 12 hrs.

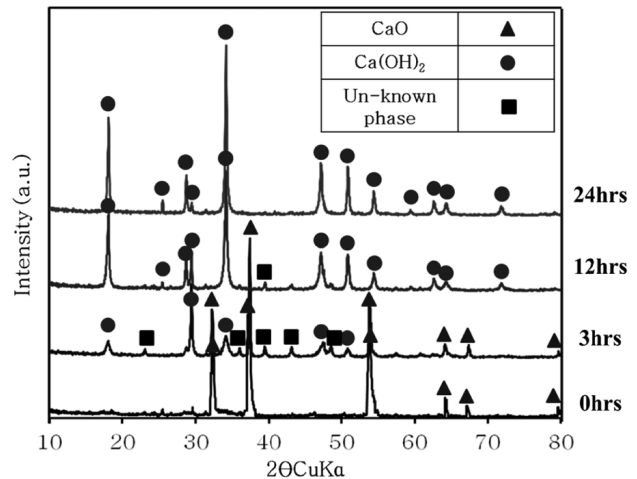


Fig. 2. XRD patterns for hydration reaction of CaO extracted from Cockle-shell. The temperature of hydration reaction was fixed 45°C.

키기 위해 습식수화방법을 선택하였다. 수화조건은 45°C에서 3~24시간 범위 내에서 행하였다. 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. CaO를 3시간 동안 물과 반응을 시킬 경우, 미 반응물의 CaO와 수화된 Ca(OH)₂ 및 미지의 결정상이 혼재된 혼상의 Ca(OH)₂가 얻어졌다. 반면 반응시간을 12시간으로 늘릴 경우, 일부 미지의 결정상이 존재하였지만 거의 대부분 Ca(OH)₂로 수화되었으며, 단일상의 Ca(OH)₂는 24시간 동안 습식 수화반응시켜 얻을 수 있었다. Y. Arai에 의하면, CaO-H₂O계 수화반응으로 Ca(OH)₂의 생성반응은 발열반응으로 간단하지만(식 3-1), 임계점의 압력과 온도가 없는 상태에서는 다음과 같은 두 단계에 걸쳐 Ca(OH)₂가 생성되는 것으로 보고하였다[7, 8].

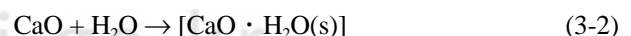
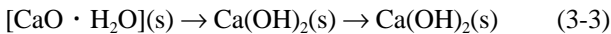


Table 1

Results of ICP analysis for CaO. The CaO sample used for ICP analysis was prepared by the heat treatment at 1200°C for 5 hrs in air using Ca(OH)₂ obtained by hydration reaction

	Concentration (mol%)	Purity (%)	
		Before	After
Non-treatment	-	78~79	82~83
Pretreatment	HCl 1	91~92	95~96
	0.5	88~89	92~93
	0.1	87~88	89~90



즉, 1단계로 (3-2)식의 반응이 일어나 $[\text{CaO} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 로 표시되는 흡착수를 함유한 생성물이 순간적으로 생성되고 2단계로 (3-3)식의 반응에 의해 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 가 생성한다. 비록 CaO가 MgO, BaO 등과 비교하여 용해도가 높기 때문에 대기 중의 수분과 자연 수화반응이 용이하게 일어나지만[9, 10], 과량의 물이 들어있는 슬러리 상태에서의 반응은 물에 대한 원료물질의 용해속도가 전체의 반응속도를 결정하는 용해 율속반응에 해당하기 때문에 완전하게 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 로 수화시키기 위해서는 충분한 시간이 필요하다고 판단된다. Table 1에는 습식 수화방법으로 제조된 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 에 대해서 1200°C에서 5시간 소성하여 얻어진 CaO의 ICP-AES 성분분석 결과를 나타내었다. 먼저, 전처리 및 수화반응 없이 as-received 꼬막 폐각을 소성한 결과, CaO 순도는 78~79%이였으나, 수화반응 후 소성을 통하여 82~83%의 순도를 갖는 CaO가 제조되었다. HCl로 전처리 한 꼬막 폐각을 수화과정 없이 1200°C에서 5시간 동안 소성한 CaO는, 0.1 mol%에서 87~88%의 순도를 가지고 있었지만, HCl의 농도가 증가하면서 순도도 향상되었으며, 1 mol% 농도에서 92~91%의 값이 얻어졌다. 그리고 수화반응 후에 소성하여 얻어진 CaO의 순도는, 수화반응전과 비교하여 4~5% 증가한 95~96%의 순도를 나타내었다.

3.2. CaO 안정화 큐빅 지르코니아 단결정 성장

꼬막 폐각을 정제하여 얻은 CaO를 안정화제로 사용하여 큐빅 지르코니아 단결정을 성장시키기 위하여 work coil의 turn 수를 2turn으로 실험하였다. 이때의 tank condenser는 2000 pF이며 주파수는 3.4 MHz이다. 꼬막 폐각을 정제하여 얻은 CaO의 함량을 10~30 mol%로 5 mol%씩 증가시켜 CaO 함량에 따른 큐빅 지르코니아의 격자상수, 면간거리, 결정자의 변화를 통해 최적의 CaO 함량을 찾고자 하였다. Fig. 3과 Fig. 4의 (a)는 CaO의 함량을 10 mol%로 첨가하여 단결정을 성장시킨 잉곳(ingot)과 단결정의 모습으로 결정에 크랙이 다량 존

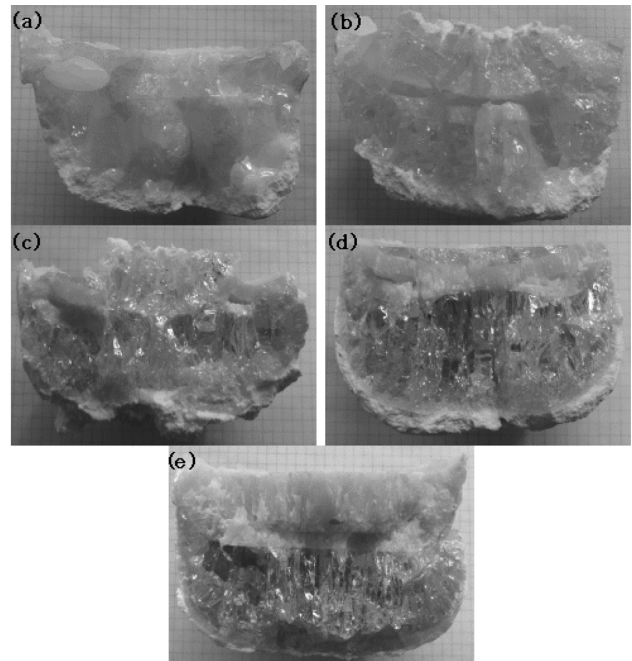


Fig. 3. Ingots of CaO-stabilized cubic zirconia Single crystal grown by skull melting process. (a) $\text{ZrO}_2 + \text{CaO}$ (10 mol%), (b) $\text{ZrO}_2 + \text{CaO}$ (15 mol%), (c) $\text{ZrO}_2 + \text{CaO}$ (20 mol%), (d) $\text{ZrO}_2 + \text{CaO}$ (25 mol%) and (e) $\text{ZrO}_2 + \text{CaO}$ (30 mol%).

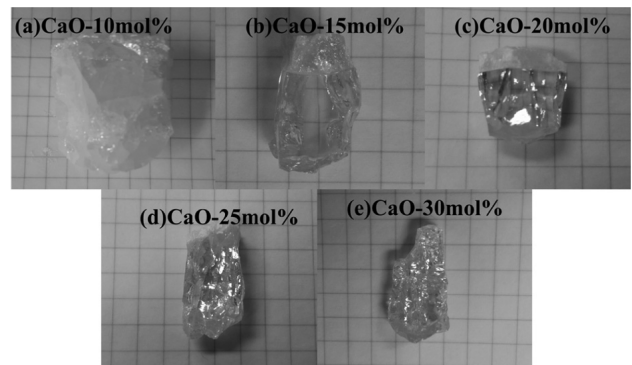


Fig. 4. Cubic zirconia single crystal grows using CaO prepared from Cokle shell.

재하며 투명도가 좋지 못하여 단결정의 크기는 큰 편이지만 보석용 큐빅 지르코니아로 사용하기에는 부적합하다. (b)는 15 mol%의 CaO를 첨가한 것으로 투명도가 10 mol%로 성장시킨 단결정 보다 결정의 크기는 상대적으로 작아졌지만 투명도가 뛰어나므로 보석용으로 사용이 가능하다. (c)는 CaO 함량이 20 mol%로 성장시킨 잉곳으로, 15 mol%의 함량으로 성장시킨 단결정과 투명도가 크게 다르지 않으며 완벽한 투명에 가깝지만 결정의 크기가 급격하게 작아짐을 알 수 있다. (d)는 25 mol%의 함량으로 성장시킨 큐빅 지르코니아의 잉곳이며 (e)는 30 mol%의 함량으로 성장시킨 큐빅 지르코니아이다. CaO 함량이 15 mol% 이상이 되면 투명도는 좋아지지만 성장된 단결정의 사이즈가 점차 작아지므로, 투명도가 좋

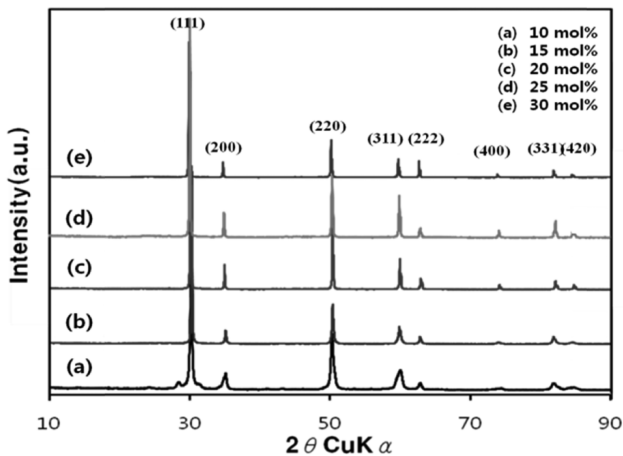


Fig. 5. XRD patterns of CaO-stabilized cubic zirconia single crystals. CaO amount used as stabilizer were as follows: (a) 10 mol%, (b) 15 mol%, (c) 20 mol%, (d) 25 mol% and (e) 30 mol%.

고 단결정 사이즈가 가장 큰 15 mol% 함량의 단결정이 보석용 큐빅 지르코니아로 적합하다고 사료된다.

Fig. 5에는 안정화제로서 CaO를 첨가하여 합성한 큐빅지르코니아 단결정에 대한 XRD 분석결과를 나타내었다. 이 결과로부터 CaO의 첨가량에 상관없이, 합성한 단결정은 단일상의 순수한 큐빅구조임을 알 수 있다. 그리고 CaO의 함량이 10 mol%에서 15 mol%로 증가할 때 (111)면 과 (200)면 피크의 강도가 증가하였다. 이것은, Ca 이온이 2가 상태로 치환이 되어 산소 공공이 형성되며, 이온반경이 Zr^{4+} 이온에 비해 약간 큼에 따라 (200)면의 피크 강도가 증가한 것으로 판단된다. Fig. 6에는 CaO 함량변화가 큐빅지르코니아 (111)면의 면간거리에 미치는 영향을 나타내었다. CaO 함량이 10 mol%에서 15 mol%로 증가할 때 면간거리는 크게 변함이 없었으나, 15 mol% 이상 첨가할 경우 거의 직선적으로 면

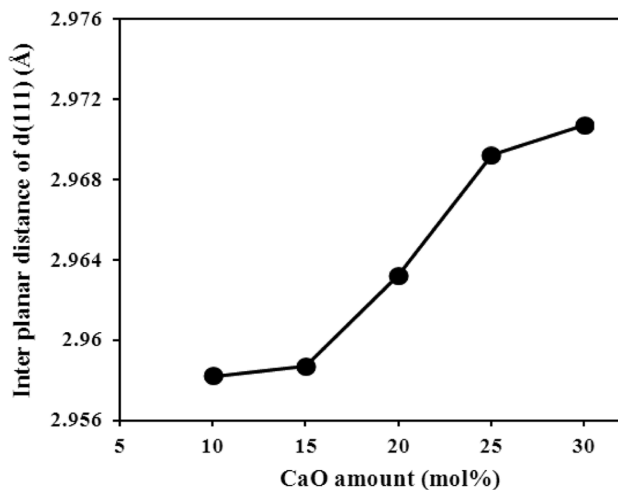


Fig. 6. Effect of CaO amount on the interlayer spacing (d(111)) of cubic zirconia single crystals.

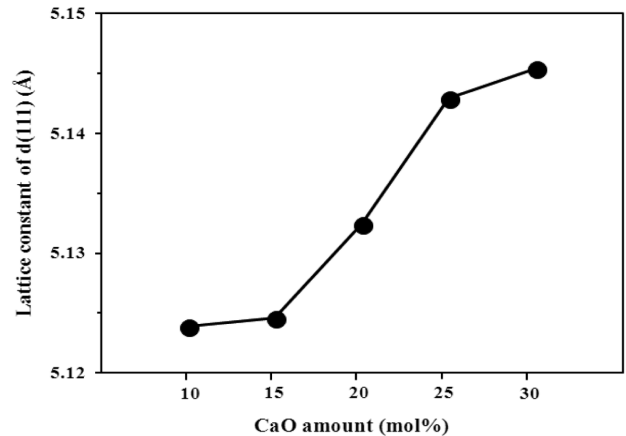


Fig. 7. Effect of CaO amount on the lattice constant (d(111)) of cubic zirconia single crystals.

간거리가 증가하는 것을 알 수 있다. Fig. 7에는 CaO 첨가량 변화에 따른 큐빅지르코니아의 격자상수 변화를 나타내었다. 이 결과로부터 알 수 있듯이 면간거리의 결과와 흡사하게 CaO 첨가량이 증가할수록 격자상수 값이 커졌다.

즉, CaO의 첨가량이 증가함과 더불어 치환되는 Ca 량이 급속히 증가하였기 때문에 면간거리 및 격자상수가 증가한 것으로 판단된다. Fig. 8에는 CaO 첨가량이 결정자의 크기에 미치는 영향을 나타내었다. 결정자의 크기는 Scherrer식을 이용하여 구했다(식 3-4).

여기서, β 는 회절선의 반치폭(FWHM)으로부터 구하였으며, K는 형상인자로 0.9 또는 1.84이었다. 10 mol%의 CaO를 첨가할 경우, 약 42 Å의 결정자크기를 가지고 있었으며, 15 mol%에서 55 Å까지 증가하였다. 그리고 15 mol% 이상의 CaO를 첨가할 경우 결정자 크기는 거의 수직적으로 증가하였으며, 30 mol%에서는 101 Å까지 크기가 증가하였다. 이상과 같이 안정화제로 사용한 CaO

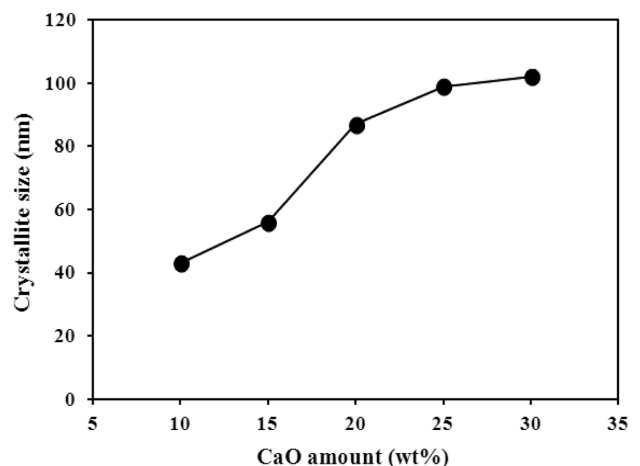


Fig. 8. Effect of CaO amount on the crystallite size (d(111)) of cubic zirconia single crystals.

함량이 증가할수록 격자상수, 면간거리 및 결정자크기가 증가하는 것을 알 수 있었다. 이것은 모결정에 안정화제로 첨가된 Ca^{2+} 이온이 증가함에 따라 Zr^{4+} 이온의 위치에 치환이 되어 산소 vacancy 의 생성이 증가하게 되며, 그에 따른 ligand field energy의 변화를 가져오며 Ca^{2+} 이온이 Zr^{4+} 이온보다 크기 때문에 격자 상수 및 면간거리가 증가하였으며, 이로 인해 모결정 내부에 crystal field energy의 변화를 초래한 것으로 판단 된다.

4. 결 론

본 연구에서는 꼬막 폐각을 이용하여 CaO를 제조하고 제조된 CaO를 안정화제로 사용하여 큐빅 지르코니아를 합성하였다. 꼬막 폐각은 1 mol%의 HCl에 12시간 처리 후 1200°C에서 5시간 소성하였을 때 불순물이 가장 효과적으로 제거되었다. 소성한 CaO를 45°C의 온도에서 24시간 동안 습식 수화반응시켜, 이를 다시 1200°C에서 5시간 동안 열처리했을 때 순도 95~96 mol%의 CaO를 제조할 수 있었다. 제조된 CaO 안정화제를 15 mol% 첨가 하였을 때 큐빅 지르코니아의 투명도와 결정성이 가장 좋았다. Skull melting법에 사용된 최적의 조건은 2turn coil이었으며, tank condenser는 2000 pF, 고주파 발전기의 주파수는 약 3.4 MHz이다.

감사의 글

이 논문은 동신대학교 학술연구비에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

- [1] K. Nassau, "Gems made by man", Chilton Book Co., (Randor, PA. 1980) 232.
- [2] 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(5) (1990) 598.
- [3] M.A. Taylor, Chr. Argirusis, M. Kilo, G. borchardt, K.D. Luther and W. Assmus, "Correlation between ionic radius and cation diffusion in stabilized zircon-ia", Solid State Ionics 173 (2004) 51.
- [4] R.I. Merino, V.M. Orera, O. Povill, W. Assmus and E.E. Lomonova, "Optical and electron paramagnetic resonance characterization of Dy^{3+} in YSZ single crystals", J. Phys. Chem. Solids 58(10) (1997) 1579.
- [5] C.H.L. Goodman, "Crystal growth", Vol. 1 (plenum-press, New York, London, 1980) 109.
- [6] S.H. Kim, J.K. Choi, D.S. Chung and K.K.Orr, "Colored cubic zirconia (CCZ) single crystal growth by skull method", J. Korean Ceramic Society 25(5) (1988) 443.
- [7] I. Kim, A extracting method of calcium using Oyster Shell, Korean Patent Publication. 88-1529 (1988).
- [8] I.-G. Lee, A Study on the synthesis of high purity calcium compounds using the shell resources (2000).
- [9] A.W.D. Hills, "The mechanism of the thermal decomposition of calcium carbonate", Chem. Eng. Sci. 23 (1968) 297.
- [10] M.S. Lee, "A mathematical model of rotary kiln for the calcination of limestone", J. of Kor. Inst. Met. & Mater. 35(12) (1997) 1724.