

수열법에 의한 calcite(CaCO_3) 단결정 성장

이영국, 유영문, 박로학
한국화학연구소

Growth of calcite(CaCO_3) single crystal by hydrothermal method

Youngkuk Lee, Young Moon Yu and Rohak Bak
Korea Research Institute of Chemical Technology

요 약

수열법에 의해 고온 고압용 autoclave내에서 calcite 단결정을 성장하였으며, 자외-가시영역에서의 투과율 등을 측정하였다. Calcite 단결정 성장에 관해 보고된 광화제로는 6M의 M_2CO_3 ($\text{M}=\text{K}, \text{Rb}$)³⁾와 chloride^{1), 2), 4)} 등이 있는데 강알칼리의 경우 성장속도는 크나 autoclave를 백금으로 내장해야 하며 chloride의 경우 자발 핵생성에 의한 성장(spontaneous nucleation and growth)의 경향이 강하여 종자결정위에서 성장하는 것에 비해 autoclave 벽면 위에서 자발 핵생성에 의한 성장이 더 우세한 것으로 알려져 있다.

본 연구에서는 autoclave의 내장재료로 고가의 백금대신 테프론을 사용하고자 성장온도가 테프론의 내온(280°C)보다 낮은 230°C에서 NH_4Cl 을 광화제로 사용하여 calcite 단결정을 성장하였다.

연구결과 NH_4Cl 수열용액으로 calcite 단결정을 성장할 때 자발 핵생성을 억제하려면 NaCl 또는 CH_3COOH 가 소량 첨가된 수열용액에서 온도구배를 6-7°C 이하로 유지하여 성장하여야 함을 확인하였다. 성장된 calcite의 자외 및 청색 가시영역에서 투과율은 80% 정도로 천연보다 약 10% 높았다.

Abstract

Calcite(CaCO_3) single crystals were grown hydrothermally and transmittance of as grown crystals was measured. Instead of platinum, teflon was lined onto the wall of autoclave to prevent the corrosion of autoclave wall by acidic NH_3Cl solution. Spontaneous nucleation and growth of calcite crystal on teflon was reduced considerably by addition of NaCl and/or CH_3COOH and applying low temperature gradient. When the temperature gradient exceeded to a few degrees from the critical temperature gradient(6-7°C), spontaneous nucleation and growth was rapidly increased in any hydrothermal solutions. Precise temperature control is thought to be the most important factor for the growth of calcite single crystal by hydrothermal technique.

As grown calcite single crystal showed high transmittance compared to natural one by UV-visible analysis.

1. 서 론

Calcite(CaCO₃, 방해석)는 공간군 R $\bar{3}c$ 를 갖는 육방정계로 결정축계는 hexagonal 또는 trigonal(rhombohedral)이다. Calcite의 격자상수는 hexagonal축계에서 a=4.98Å, c=17.02Å, Z=6이며, trigonal축계에서 a=6.36Å, $\alpha=46^{\circ}06'$, Z=2로 표시된다.

Calcite는 편광현미경의 편광필터에 응용되는 광학 단결정 재료이며 가시광선 영역에서 복굴절도는 0.17-0.18로 매우 크다. 또한 최근에는 레이저 발진장치의 편광렌즈 및 isolator 등에도 응용되고 있다. 그런데 광학소자로 응용될 수 있을 정도의 고품위 calcite 단결정은 산출량이 극히 적기 때문에 이를 인공적으로 합성하려는 연구가 많이 시도되어 왔고 그 대표적인 예가 고온 용제법, TSZM(Traveling Solvent Zone Melting)법, Czochralski법 및 수열법 등이다. Calcite는 800°C 근처에서 CO₂가 분해되므로 직접 용융에 의한 단결정 성장은 매우 어렵고 용제를 사용하게 되면 용제가 불순물로 함유되며 큰 온도구배로 인한 열응력이 성장된 결정내에 잔류하여 균열 발생이 원인이 된다. 이에 비해 수열법은 CO₂의 분해를 억제할 수 있고, 불순물에 의한 결정의 오염도가 낮아지며 낮은 온도구배를 사용하므로 잔류 열응력도 거의 없는 단결정을 성장시킬 수 있는 장점이 있다. 그러나 성장속도

가 작아 육성기간이 비교적 길고 성장을 관찰할 수 없는 단점이 있다.

Calcite 단결정 성장에 대한 최초의 연구자는 1960년대 초 러시아의 Irkonikova¹⁾였으나 자세한 육성조건 및 결과는 보고되지 않았다. Balascio⁷⁾ 등과 Kinloch³⁾ 등은 각기 독자적으로 350-400°C의 성장조건에서 M₂(M=K, Rb) CO₃ 등을 calcite 성장에 효과적인 광화제로 보고한 바 있으나, 광화제의 강한 부식성 때문에 고가의 백금 내장용기를 사용하였다. 백금 용기는 내부부식성, 내열성이 우수한 내장용기이지만 고가이며 쉽게 파손되는 것이 단점이다. 또한 NH₄Cl 등과 같은 chloride계 광화제의 경우 성장온도는 낮지만 자발 핵생성 경향이 강하여 종자결정위에서의 성장이 어려우며 성장속도가 낮은 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 Khadzhi⁴⁾ 등이 보고한 NH₄Cl 광화제를 이용하여 calcite 단결정을 성장하였다. NH₄Cl은 열수상태에서 철에 대한 부식성이 강하므로 autoclave 내부를 내장해야 하는데 본 연구에서는 저가이고 가공성이 좋은 테프론을 최초로 적용하였다. 그리고 테프론의 내열온도(280°C) 이하에서 Balascio 등이 보고한 성장속도인 0.1mm/day를 얻고 자발핵생성을 억제하여 종자결정위에서만 결정을 성장하는 연구에 주안점을 두고 실험하였다. 또한 성장된 calcite 단결정과 천연 단결정의 광학적 특성을 비교하여 광학소재료의 응용 가능성에 대해 고찰하였다. Table 1에 calcite 연구 동향을 나타내었다.

Table 1. Review of hydrothermal calcite growth

No.	researcher	year	minerlizer	temp(°C)	pressure(atm)	growth rate(mm/day)
1	Irkonikova ¹⁾	1961	NaCl	?	?	?
2	Pogodin ²⁾	1966	Chloride	370	1500	0.05-0.10
3	Kinloch ³⁾	1974	K ₂ CO ₃	410	1700	0.08-0.15
4	Khadzhi ⁴⁾	1985	NH ₄ Cl	250	900	0.15-0.20
5	Higuchi ⁵⁾	1988	H ₂ O-CO ₂	400	1500	0.01-0.02
6	Hirano ⁶⁾	1993	NH ₄ NO ₃	200	1500	0.02-0.04

2. 실험방법

수열법으로 calcite 단결정을 육성하기 위하여 Fig. 1과 같은 결정육성 장치를 제작하였다. 육성장치는 고온고압용 autoclave와 저항가열장치 및 PID 방식의 자동 온도조절기 세 부분으로 이루어져 있다. Autoclave는 스테인레스강 321형의 재질로 내경 27mm, 외경 85mm, 깊이 280mm의 소형과 내경 55mm, 외경 150mm, 깊이가 600mm의 중형을 사용하였고, 이들의 내압은 1,500기압, 내온은 500°C이며 모두 2mm 두께의 테프론으로 내장하였다.

종자결정 지지대 및 원료 바스켓도 테프론으로 제작하였으며 테프론은 열에 약해 200°C 이상의 온도에서 쉽게 변형하는 특성이 있으므로 250°C에서 미리 열처리하여 사용하였다. 원료가 용해되는 부분과 결정이 성장되는 부분 중간에 확실한 온도구배가 발생하도록 개공도 10% 정도의 원판을 autoclave의 중앙에 설치하였다. 발열체는 칸탈선이 내장된 매몰히터를 사용하였으며 균일한 온도유지를 위해 로의 벽면과 autoclave 외부 간격을 5mm 정도로 유지하였다. Autoclave의 외부에 깊이 5mm 정도의 구멍을 내고 열전대를 삽입하여 외부온도를 측정하였으며 육성실험을 하기전에 autoclave 내·외부의 온도를 동시에 측정하여 온도차를 보정하였다. 원료는 천연 calcite 단결정을 5-10mm 크기로 파쇄하여 사용하였으며, 광화제는 NH_4Cl , 첨가제는 HCl , NaCl , CH_3COOH 등을 사용하였다. 종자결정은 천연 calcite 단결정을 (10 $\bar{1}1$)면에 평행하게 절단한 후 연마하여 사용하였다. 종자결정 표면의 결함은 육성된 결정에 그대로 전파되므로 표면 가공시 세심한 주의가 요구되는데, 본 연구에서는 연마제로 고순도 알루미늄 분말을 사용하였고, 연마 후 묽은 염산(5%) 수용액에서 수 초간 에칭한 후 종자결정으로 사용하였다.

결정을 성장시키는 순서는 먼저 테프론 내장용기를 autoclave에 장착시킨 후 원료 바스켓에

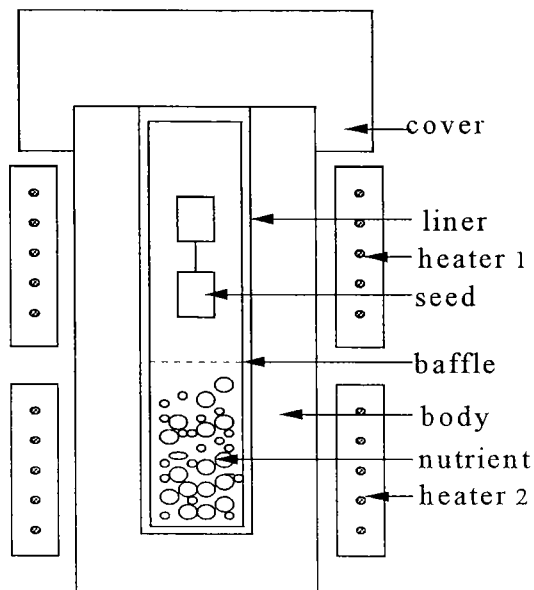


Fig. 1. Autoclave for calcite single crystal growth

적당량의 calcite 조각을 넣고 이것을 autoclave의 하단부에 넣는다. 바스켓 위에 baffle을 얹고 1-2개의 종자결정을 매단 지지대를 autoclave 상단부에 얹은 후 내부 공간의 부피를 계산한다. 이 부피에 충전용액을 곱해서 얻은 부피만큼을 미리 조제한 수열용액에서 채취하여 autoclave에 붓는다. 충전용액(solution volume/autoclave free volume)과 육성온도는 육성압력을 결정하는 중요한 요소이며 충전용액을 잘못 결정하면 육성압력이 지나치게 높아지거나 낮아져 autoclave가 폭발하거나 결정이 전혀 성장하지 않을 수도 있다.

수열육성시 특히 주의해야할 점은 육성 전에 광화제인 NH_4Cl 의 압력-온도-농도-충진율 자료를 분석하여 주어진 온도, 광화제 농도, 충전율로부터 결정되는 압력을 구한 후 autoclave 내압 이하인지를 반드시 확인해야 하는 것이다. 과거에는 Kennedy⁹⁾가 보고한 물의 압력-온도-충진율 자료로부터 수열용액의 압력을 결정했으나, 수용액과 순수한 물의 압력-온도-

충진을 곡선이 매우 다르다는 것이 최근 여러 연구자에 의해 보고된 바 있다.

수용액을 채운 후 뚜껑을 덮고 육성온도까지 10~20°C/hr의 속도로 승온한 후 6-12시간동안 역온도구배(negative temperature gradient)를 두어 종자결정에 잔류되어 있는 미세결함을 제거한 후 autoclave 상하단부에 적당한 온도구배를 유지시켜 용해도차에 의한 용질 석출현상을 이용하여 결정을 성장하였다.

성장이 끝난 후 결정을 회수하여 XRD, FT-IR, Visible spectrometer 및 광학 현미경 등을 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 결정육성결과

테프론의 내열온도인 280°C이하에서 수열법에

의해 calcite 단결정을 성장하였다. 본 실험의 조건 및 결과를 Table 2에 정리하였다. 육성온도가 다른 1-4회의 실험결과를 고찰하면 온도구배가 2°C까지 낮아져도 자발핵생성에 의한 종자결정위에서의 성장이 우세하여 원료의 대부분이 autoclave 최상부에 다결정으로 석출함을 확인하였다. NH₄Cl에 NaCl 또는 CH₃COOH 등을 첨가한 광화제를 사용한 경우 온도구배가 8°C(5, 6, 7, 10회 실험)이상이면 자발핵생성에 의해 autoclave 벽면위에 다결정 성장이 우세하였고 6°C(8, 9, 11회 실험)이하이면 종자결정위에서 calcite 단결정이 성장함을 확인하였다. 이로부터 NH₄Cl광화제로 종자결정위에 calcite를 성장하려면 NaCl 또는 CH₃COOH 등을 첨가하고 온도구배를 6°C이하로 유지해야함을 확인하였다. 특히 CH₃COOH를 첨가한 경우 0.15mm/day이상의 성장속도를 보였다.

Table 2. Experimental data and result of calcite single crystal growth

No	mineralizer	conc.	growth temp.(°C)	ΔT (°C)	P (atm)	seed	rate (mm/d)	result
1	NH ₄ Cl	1.0M	240	10	620	(10 $\bar{1}1$)	-	SN, O
2	NH ₄ Cl	1.0M	240	5	610	(10 $\bar{1}1$)	-	SN, O
3	NH ₄ Cl	1.0M	240	3	610	(10 $\bar{1}1$)	-	SN, O
4	NH ₄ Cl HCl	1.0M 0.1M	240	2	610	(10 $\bar{1}1$)	-	SN, O
5	NH ₄ Cl HCl	1.0M 0.1M	240	10	620	(10 $\bar{1}1$)	-	SN, O
6	NH ₄ Cl NaCl	1.0M 1.0M	240	10	630	(10 $\bar{1}1$)	-	SN, O
7	NH ₄ Cl CH ₃ COOH	1.0M 0.1M	240	10	620	(10 $\bar{1}1$)	-	SN, O
8	NH ₄ Cl CH ₃ COOH	1.0M 0.1M	240	5	610	(10 $\bar{1}1$)	0.18	GS, T
9	NH ₄ Cl NaCl	1.0M 0.1M	240	5	610	(10 $\bar{1}1$)	0.09	GS, T
10	NH ₄ Cl CH ₃ COOH	1.0M 0.1M	240	8	610	(10 $\bar{1}1$)	0.30	GS, O
11	NH ₄ Cl CH ₃ COOH	1.0M 0.1M	230	6	605	(10 $\bar{1}1$)	0.22	GS, T

SN:spontaneous nucleation on the teflon wall
GS:growth on the calcite seed

O:opaque
T:transparent

수열법에 의한 calcite(CaCO₃) 단결정 성장

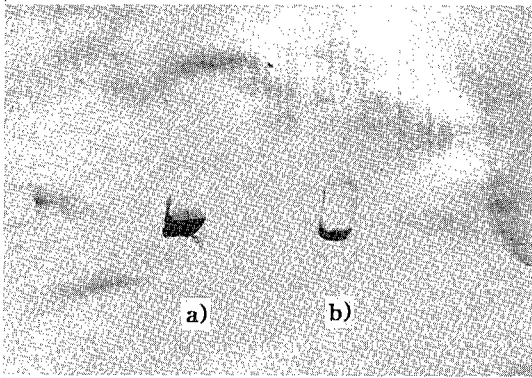


Fig. 2. Photograph of as grown calcite single crystals at 230°C, 1M NH₄Cl+0.1M CH₃COOH solution
 a) grown under 10°C of temperature gradient (#10)
 b) grown under 6°C of temperature gradient (#11)

3-2 투과율 측정

본 연구에서 성장된 calcite 단결정과 천연 calcite 단결정의 190-400nm 범위의 자외-청색가시영역에서 측정된 투과율을 Fig. 2에 나타내었다. 천연의 경우 평균 70% 정도의 투과율을 보인 반면 성장된 단결정은 80%의 투과율을 나타내어 더 우수한 광학적 특성을 보였다.

4. 결 론

자발 핵생성에 의한 autoclave 벽면위에서의 다결정 성장을 억제하기 위하여 NaCl, CH₃COOH 등을 첨가한 결과 이들은 온도구배가 6°C이하일 때 calcite의 자발 핵생성을 억제하는데 효과가 있었다. 철에 대한 부식성이 강한 NH₄Cl을 광화제로 사용하였기 때문에 autoclave를 테프론으로 내장하였고 테프론의 내열온도 (280°C) 이하에서 성장속도 0.2mm/day 이상으로 calcite 단결정을 성장하였다.

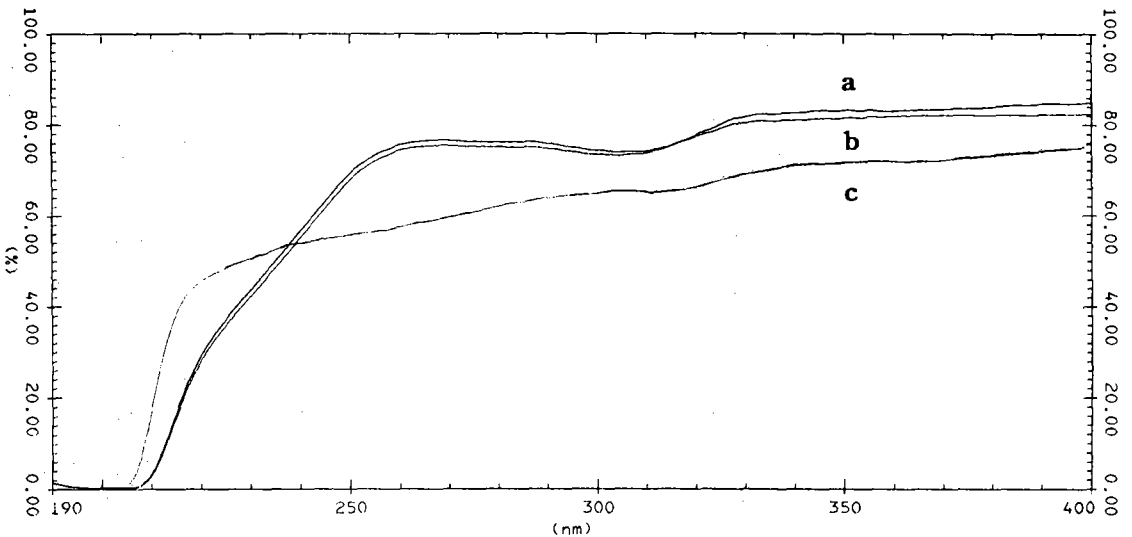


Fig. 3. UV-visible transmittance of as grown and natural calcite single crystals.
 a) as grown crystal of this experiment #9
 b) as grown crystal of this experiment #11
 c) natural calcite

Calcite 단결정이 종자결정 위에서 성장을 하는 온도구배는 NaCl 등이 첨가된 수열용액에서 6°C 이하였으며 단지 2-3°C의 온도구배 증가로도 테프론 벽면에서 자발 핵생성에 의한 결정성장이 우세하게 되므로 종자결정위에서만 결정이 성장되도록 하기 위해서는 정밀한 온도조절이 필요하였다.

성장속도는 미량의 CH₃COOH가 첨가된 1M NH₄Cl 수열용액, 육성온도 230°C, 온도구배 5°C의 조건에서 0.15-0.22mm/day였다. 성장된 calcite의 가시영역에서 투과율은 85% 정도로 천연보다 10% 정도 높음을 확인하였다.

References

1. N. Irkonikova, Soviet Physics Crystallography, 5(1961) 726
2. Y. Pogodin et al, Abstracts for the

- Seventh International Crystallography Congress and Symposium on Crystal Growth, Nauka, Moscow (1066) 266
3. D. Kinloch et al, J. Cryst. Growth, 24 (1974) 610
4. V. Khadzhi et al, Dokl. AN SSSR, 130 (1985) 105
5. M. Higuchi et al, J. Cryst. Growth, 92(1988) 341
6. S. Hirano et al, J. Ceram. Soc. Jpn., 101(1993) 113
7. J. Balascio et al, Mat. Res. Bull. 7 (1972) 1461
8. 저자 등, '95 한국결정학 및 결정성장학회 춘계학술발표대회 abstract
9. G. C. Kennedy, Am. J. Sci. 248, 540 (1950)