

용제법에 의한 규회석 단결정 성장에 관한 연구

이 중 근 · 한 상 목

한양대학교 공과대학 요업과

(접수 1974. 11. 7)

Growth of CaSiO_3 Single Crystals by Flux Method

Chong Keun Lee and Sang Mok Han

Department of Ceramics, Hanyang University, Seoul 133, Korea

(Received November 7, 1974)

요 약

염화나트륨을 용제로 하여 의규회석 ($\alpha\text{-CaSiO}_3$)의 단결정을 성장시켰으며, 육성방법은 백금도가니를 사용하여 1200°C 에서 800°C 까지 $3\text{--}5^\circ\text{C/hr}$ 의 서냉속도로 행하였다. 출발원료는 화학양론적인 몰비 ($\text{CaO}:\text{SiO}_2=1:1$)에 의해 고상 또는 수열반응으로 합성하였으며 이를 원료로해서 얻은 단결정들은 b축으로 성장한 단책상(lath-like)결정이었다. 이는 도가니 벽면에 서냉에 의하여 과포화용액의 침전으로 말미암아 자연 발생적인 핵이 생성되어 성장한 것이며 이 단결정들을 광학현미경으로 크기를 조사하고 X-선 회절법 및 투과와 주사전자현미경으로 여러 특성을 연구하였다.

Abstract

Single crystals of pseudo-wollastonite ($\alpha\text{-CaSiO}_3$) were growth by using NaCl as flux. The experiments for growing crystals were carried out in platinum crucible by cooling slowly the fused matter from 1200°C to 800°C at a rate of $3\text{--}5^\circ\text{C/hr}$. The starting raw materials used have been synthesized with stoichiometric mole ratio ($\text{CaO}:\text{SiO}_2=1:1$) by solid and hydrothermal reaction. The grown crystals obtained in such a method have lath-like habit elongated to b-axis. These seemed to be grown from spontaneous nuclei which were precipitated on the wall of the crucible from the supersaturated solution by slow cooling. The crystal size was measured by an optical microscope and various characteristics were also investigated by using X-ray diffractometer, electron microscope, and scanning microscope.

1. 서 론

규회석(wollastonite; CaSiO_3)은 천연광물의 일종으로서 국내에서도 일부 산출되고 있으며, 이를 원료로한 공업적 이용이 점차 증가함에 따라 고순도의 원료가 요구되고, 따라서 선진국에서는 합성법^{1,2)}에 의하여 대량으로 제조되고 있는 실정이다.

규회석의 부존상태는 석회암이 접촉변성작용을 받는 지대에 특히 많이 산출되며 이때는 부성분으로 석류석, 투회석, 방해석등을 포함한다. 합성 규회석의 결정구조는 SiO_4 사면체가 세계 결합한 Si_2O_7 을 Ca 이온이 연결한 구조로 되어 있다.

규회석은 특히 무기재료로 최근 각광을 받기 시작했으며 반응성이 양호해서 소성온도나 시간을 단축할 수 있다. 그리고 일회 신속 소성이 가능한 원료일뿐 아니라 유전체 손실이 적어서 고주파 절연재료로 쓰거나 황산화 물질을 첨가하여 형광이나 인광체 재료³⁾로도 쓰고 있다. 그러나 이상의 경우는 다결정체의 경우이므로 규회석의 단결정을 얻으면 좀더 상세한 결정구조나 물리적 성질에 대해 연구 할 수 있다.

이 단결정은 인공적으로 스타그나 소다석회유리층에서 때때로 산출되기도 하지만 이때는 불순물을 포함할뿐 아니라 분리가 매우 어려워 순수한 결정을 얻을 수가 없으므로 인공적으로 육성하는 방법의 개발이 시급한 실정이다.

일반으로 규산염의 용융체는 점성이 매우 커서 순수한 조성의 용융체로 부터 커다란 단결정을 얻기는 곤란하다. 따라서 규회석의 단결정을 얻기 위하여는 용제법이 가장 유리하며 이에 대한 연구로 Grodkiewicz⁴⁾가 용제로서 PbO 를 사용하여 단결정을 성장시킨 간단한 보고가 있으나 이때는 용제와 단결정과의 분리문제가 매우 곤란하였으며 瀬戸口⁵⁾는 각종의 알칼리 및 알칼리토류 염화물을 용제로서 시험한 보고가 있다.

본실험에서는 구입이 용이한 NaCl 을 용제로 택하여 1200°C 에서 유지시킨후 서냉법으로 800°C 까지 냉각시켜 단결정의 형태와 크기를 조사하고 전이온도에서의 전이 여부를 검토하였으며 최고로 길이가 8mm 정도에 폭이 0.3mm 되는 단책상(lath-like)의 단결정을 얻을 수 있었다.

전자현미경의 관찰로 이들이 단책상으로 여러겹 포개어 있는것을 확인할 수 있었으며 이상의 실험을 통하여, 구조해석을 위한 비교적 크고 잘 발달된 규회석 단결정을 얻는데 필요한 여러가지의 기초 자료를 얻을 수 있었다.

2. 실험

용제법에 의한 실험을 위하여는 용해도 곡선에 의한 온도와 용해도를 조사하여 적합한 온도까지 가열한후 적당시간 유지시켜 완전 용해한다음 일정비율로 서서히 냉각한다. 이때 용해도의 저하로 인한 과포화상태로 석출되는 용질이 결정으로 성장하게 된다. 따라서 온도 조건은 Fig. 1. 과 같이 하여 최고온도에서 소정시간을 유지시킨후 일정한 비율로 냉각시키며 단결정을 성장시켰다.

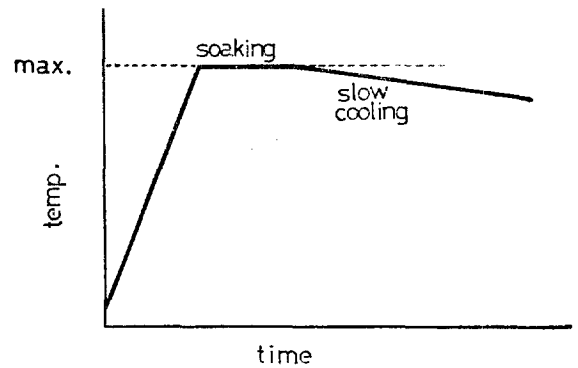


Fig. 1. Heating schedule curve.

2.1. 출발원료

실험에 사용할 출발원료로는 규회석($\beta\text{-CaSiO}_3$)과 의규회석($\alpha\text{-CaSiO}_3$, pseudo-wollastonite) 두종류를 각각 실험실적으로 합성하여 얻었다. 합성에 사용한 원료들은 모두 일급 시약으로서 $\beta\text{-CaSiO}_3$ 의 경우는 CaCO_3 (98.0%)를 1050°C 에서 3 시간 소성하여 얻은 CaO 와 SiO_2 (99.8%)를 몰비 1:1 이 되도록 혼합한 다음 오토클레이브로 30 기압에서 10 시간의 조건으로 가압양생하였다. 이때 생긴 규산칼슘수화물은 xonotlite($\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$)로서 이것을 다시 전기로 속에 넣고 1000°C 에서 10 시간 이상 가열하면 완전히 탈수반응이 일어나 저온형의 $\beta\text{-CaSiO}_3$ 로 된다.

한편 고온형의 $\alpha\text{-CaSiO}_3$ 는 고상반응으로 얻었으며 이때는 CaCO_3 와 SiO_2 를 1:1 의 몰비로 혼합 성형한 후 1300°C 로 5 시간 소성하여 분쇄한 다음 동일한 조건으로 재소성하였다. 이 두가지 출발원료의 X-선 회절도를 Fig. 2. 에 보이며 다른 광물들의 피크(peak)가 없는 순수한 합성물임을 알 수 있다. ($\alpha\text{-CaSiO}_3$: ASTM card 10-486, $\beta\text{-CaSiO}_3$:10-487로 확인)

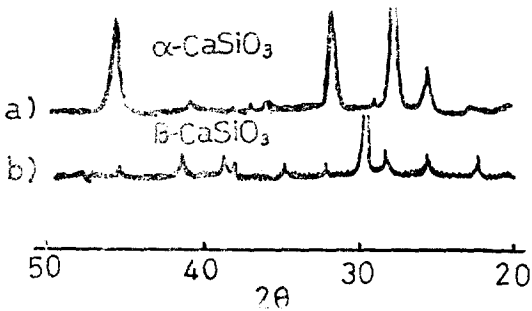


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of starting materials.

2.2. 용 제

규회석 단결정을 용제법으로 육성하기 위하여 瀬戸口는 알칼리 또는 알칼리토류 화합물 중 LiCl, KCl 및 NaCl 등에 대하여 용제로서의 적합성 여부를 보고한바 있다. 이들 중에서 LiCl는 CaSiO₃와 반응을 하게되면 Li₂SiO₃, CaCl₂ 또는 2CaO·SiO₂가 생성되며 KCl은 용해도가 너무 낮아 용제로서 적합하지 못하다. 따라서 NaCl이 KCl보다는 비교적 용해도가 높아 본실험에서는 NaCl만을 택하여 용제로 사용하였으며 NaCl의 CaSiO₃에 대한 용해도⁵⁾ 곡선은 Fig. 3.과 같고 이 그림에서 1125°C는 저온형인 β에서 고온형인 α로의 전이 온도이다.

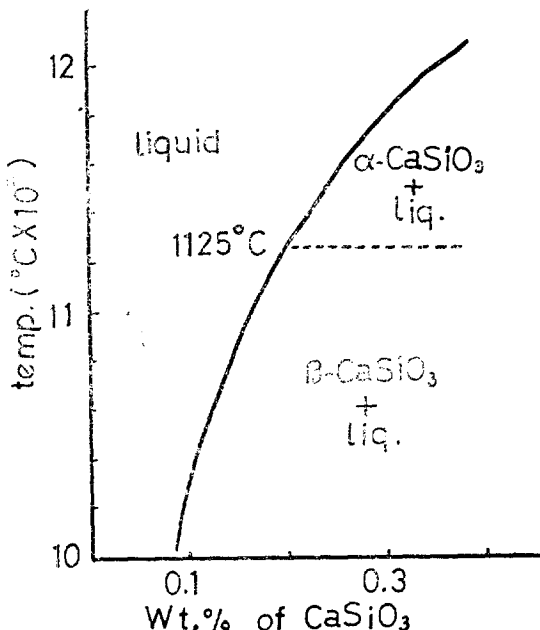


Fig. 3. Solubility curve of CaSiO₃ in NaCl.

2.3. 육성방법

단결정을 성장시키는 장치는 Fig. 4a와 같으며 백금 도가니에 용제와 출발원료를 일정 비율로 혼합하여 담은 다음 백금 뚜껑으로 밀폐한다. 이때 도가니 속에 미리 백금판을 벽면에 붙여 넣어주면 이후의 단결정 채취시에 백금판만을 Fig. 4b처럼 꺼내므로써 쉽게 단결정을 얻을 수가 있다. 백금도가니를 전기로(Kanthal 발열체)의 중심부에 넣고 자동온도하강장치(오차범위±5°C)를 이용하여 일정비율로 서서히 온도를 낮추어 800°C에서 도가니를 꺼내어 온수로 용제만을 용해시켜 비교적 순수한 단결정을 얻을 수가 있었다.

본실험에서는 α-CaSiO₃의 성장을 위하여 전이온도인 1125°C보다 높은 온도를 택한것이며 예비실험결과 온도가 높아갈수록 결정 성장은 감소되며 유리질이 형성되므로 최고온도를 1200°C로 일정하게 고정시키고 유지시간과 서냉속도를 변화시키면서 채취한 결정의 형태를 편광현미경으로 관찰하고 30개 이상의 시료에 대한 길이 및 폭을 측정하여 이들값의 평균치를 나타내었다. 한편 전자현미경과 주사현미경으로도 시료들을 관찰하였다.

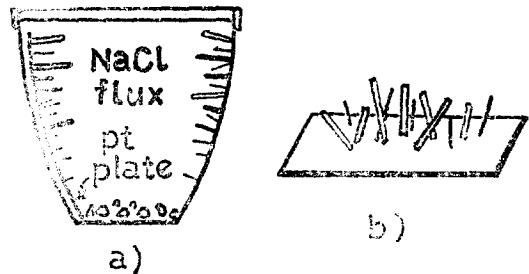


Fig. 4. Pt-crucible and grown crystals.

3. 결과 및 고찰

규회석 단결정의 육성 조건을 규명하기 위하여 Table 1에 나타낸것 처럼 여러 조건으로 실험을 행하였으며, 각조건에서 성장한 시편들의 평균 크기를 Table 1에 나타내었다. 이때 성장한 결정들은 Fig. 4에 보는 바와 같이 도가니 벽면에 침상들이 성장하며 바닥에도 작은 피상들이 성장하였다. 출발원료를 α와 β형으로 각기 동일 조건에서 실험할때 도가니 벽면에 성장한 침상들의 결정형태를 조사하기 위하여 X-선회절분석(Cu Kα)을 행하였다.

Table 1. Growing condition and grown crystal size.

Form	Weight(gr)		Soaking		Cooling		Average crystal size(mm)	
	Raw materials	Flux	Temp. (°C)	Time (hr)	Rate °C/hr	Length	Width	
α-Ca-SiO ₃	0.5	30	1,200	1	5	4.0	0.16	
	"	"	"	12	"	4.6	0.21	
	"	"	"	24	"	5.2	0.28	
	"	"	"	"	4	6.3	0.28	
	"	"	"	"	3	7.5	0.30	
β-Ca-SiO ₃	0.5	30	1,200	1	5	2.0	0.05	
	"	"	"	12	"	2.3	0.07	
	"	"	"	24	"	3.1	0.12	
	"	"	"	"	4	3.3	0.12	
	"	"	"	"	3	4.0	0.19	

Fig. 5.의 회절도는 침상 단결정을 분쇄하여 분말 방법으로 조사한것이며 이때는 출발원료의 차이가 있음에도 벽면에 성장한 침상들은 두가지가 모두 동일한 고온형의 α형임을 알수 있다. 즉 1200°C까지 가열되면 0.4wt%의 규회석이 용해되고 서냉함에 따라 자연 발생적으로 핵이 생성되어 이를 중심으로 하여 결정이 성장되는 것이다.⁶⁾ 또한 이들은 3~5°C/hr의 서냉속도로 전이온도(1125°C)를 통과하여도 일단 1200°C에서 안정된 α형으로 존재하고 있었기 때문에 β형으로의 전이는 일어나지 않음을 Fig. 5.로서 확인할 수 있었다.

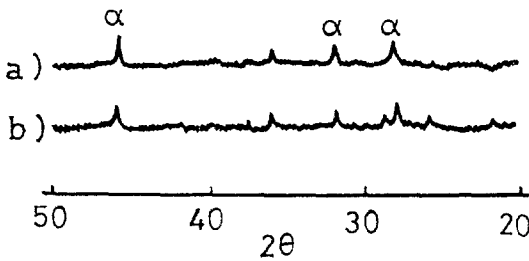


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of acicular crystals grown on the wall.

도거나 바닥면에 과상 및 침상의 혼합물로 성장된 시편들도 X-선회절분석을 한바 이들은 출발원료가 α형인 경우는 Fig. 6의 (a)처럼 α형만이 존재하나 Fig. 6의 (b)와 같이 β형인 경우에는 α와 β형의 두형

태가 공존하는데 이것은 β형의 일부가 고온에서 완전히 α형으로 전이되지 않았던 때문인 것으로 보인다.

그리고 바닥에 일부 구형으로된 유리상이 보이는데 이것은 미용해분의 규회석이 소다성분과 작용하여 소다석회질 유리상이 되는 것으로 보인다.

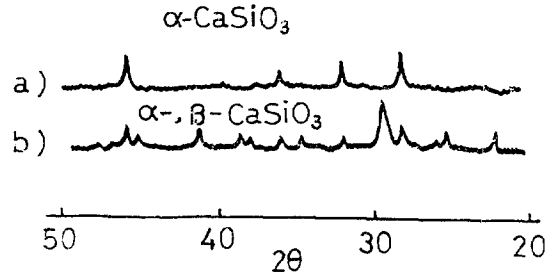
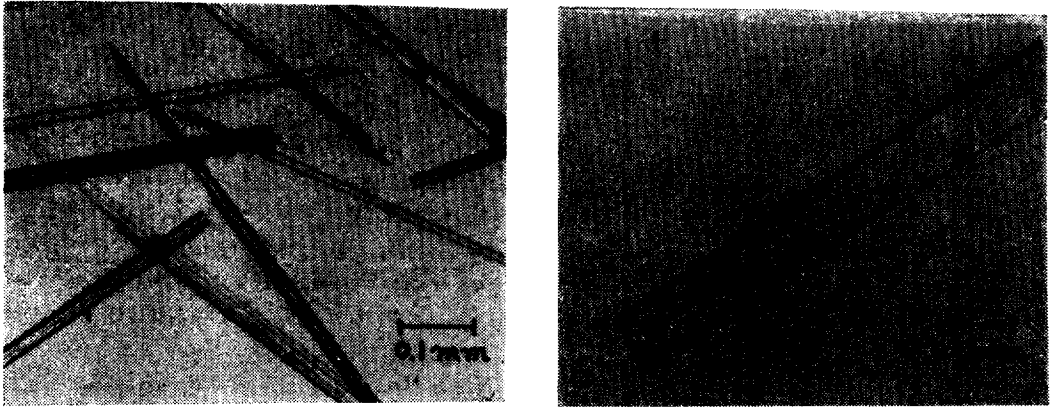


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of aggregate crystals grown at the bottom.

Table에서 보면 α형이 β형 보다는 1200°C의 최고 온도에서 결정이 더 잘 발달된 것을 알 수 있으며 이것은 β형이 일단 가열시 α형으로 일부가 전이되며 미용해분의 일부는 전이가 일어나지 않고 그대로 β형으로 존재하는 때문인 것으로 추측된다. 결정 육성시 백금 도가니 뚜껑의 밀폐 상태가 매 조건마다 동일하지 못하여 고온에서 용체가 일부 휘발해 나가는 현상을 확인할 수 있었으며 이런 원인 때문에 성장 속도의 측정은 용체의 양을 일정하게 유지할 수 없는한 곤란한 문제이다. 그러나 대체로 고온에서 유지시간이 길수록 그리고 서냉속도가 느릴수록 결정은 더 잘 발달하는 것을 Table에서 알 수 있다.

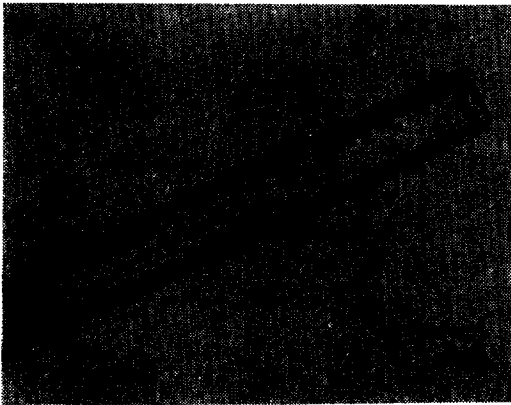
Fig. 7은 채취한 시편들을 슬라이드글라스 위에 받아 편광현미경으로 관찰한 것의 일부인데 대체로 잘 발달된 결정편입을 알 수 있으며 이들은 일견 이차원적 관찰에서 침상으로 보이나 큰 결정사진(b,c)에서 자세히 보면 실은 침상이 아니고 얇은 단채형입을 관찰할 수 있다. 따라서 결정형태를 좀더 명확히 관찰하기 위하여 시편을 Au로 증착한후 주사현미경으로 관찰한 결과 (Fig. 8) 이들 결정들은 단채상으로 성장하며 일부 결정에서는 단채상이 여러겹 포개어진 것을 또한 알 수 있다. (Fig. 7의 c와 8의 b)

한편 아주 미세한 결정들을 투과형 전자현미경으로 조사하기 위하여 카본막위에 분산시켜 관찰한 결과 (Fig. 9) 역시 이 결정들은 대단히 얇고 긴 단채형입

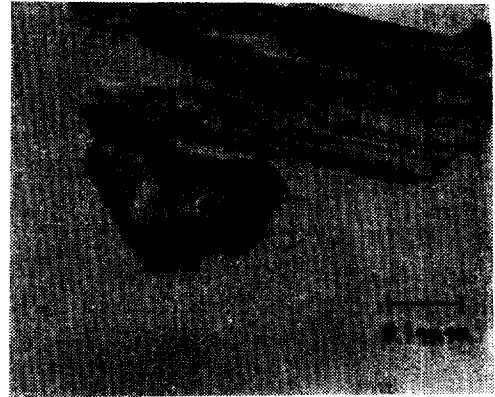


a

b



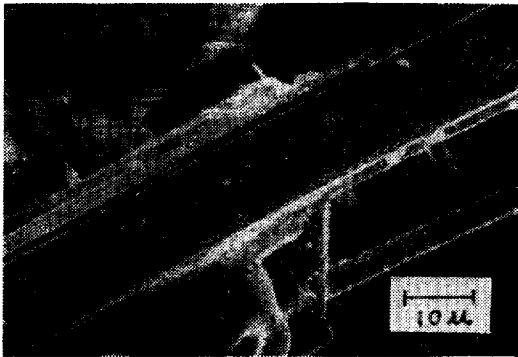
c



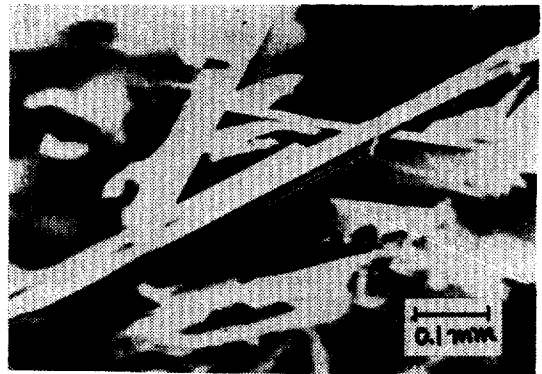
d

(a), (b), (c) : acicular
(d) : aggregate

Fig. 7. Optical micrographs of grown crystals.



a



b

Fig. 8. Scanning electron micrographs of lath-like crystals

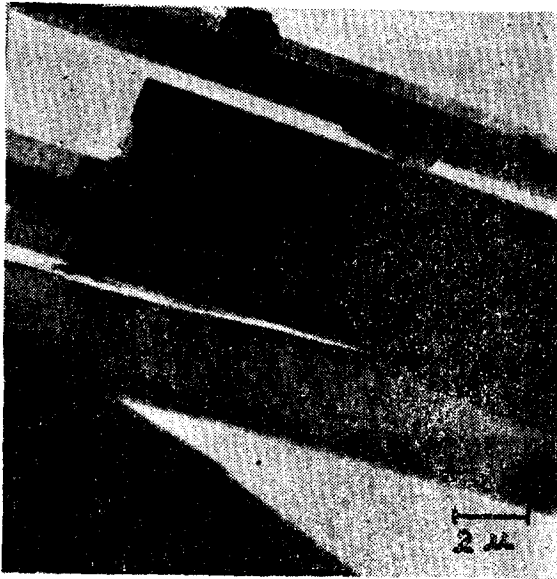


Fig. 9. Electron micrograph of lath-like crystals

을 알 수 있고 또 일부 시료에서 대체로 용제법에 의하여 성장시킨 결정들에게서 공통적으로 나타나는 회전성장의 흔적으로 보이는 성장구⁷⁾가 나타나 있다. 이 결정 들은 대체로 b-축으로 성장한다고 보고 된바 있다⁸⁾. 용제법으로 성장시키는 문제는 과포화용액의 존재하에 농도나 온도의 급부적인 변동, 충격, 진동등의 외부에서 받는 에너지 및 기타의 조건에 따라 크게 지배된다. 본 실험에서는 핵 성장제를 첨가하지 않았는데 그것은 서냉하여 감에 따라 과포화용액에 의한 석출이 자연력발생을 일으키며 이를 중심으로 하여 결정이 성장되기 때문이다.

본 실험에서는 백금도가니의 용량 문제때문에 용제의 양이 제한되어 비교적 큰 결정을 얻을 수는 없었으나 기초자료를 위한 몇가지 조건을 규명할 수 있었다.

4. 결 론

NaCl을 용제로 하고 α -CaSiO₃와 β -CaSiO₃를 출발 원료로 해서 1200°C에서 800°C까지 3~5°C/hr의 냉각속도로 단결정을 성장시킨 결과 도가니 벽면에 단축상의 α -CaSiO₃ 단결정을 얻을 수 있었다. 육성조건은 유지시간이 길수록 그리고 냉각속도가 느릴수록 결정이 잘 발달하였으며 α -CaSiO₃를 출발원료로 해서 한 경우가 β -CaSiO₃의 경우보다 양호하였다. 일단 벽면에 성장한 α -CaSiO₃ 결정은 서냉에 의해 1125°C의 전이온도를 통과하여도 전이는 일어나지 않는다. 그리고 광학현미경에 의해 침상으로 보이던 이들 결정들은 전자현미경으로 관찰한 결과 침상이 아니고 얇은 단축상임을 확인할 수 있었다.

문 헌

1. V. W. Ohnemüller and A. Solf, *Tonind. Ztg.* 93 (1969), 41.
2. H. G. Kurczyk and J. Wuhner, *Keram. Zeits.* 23 (1971), 127.
3. H. C. Froelich, *J. Electrochem. Soc.* 93(1948), 101.
4. W. H. Grodkiewicz and L. G. Van Vitert, *J. Am. Ceram. Soc.* 46(1963), 356.
5. 瀬戸口, 坂本, 日窯協誌, 75(1967), 325.
6. H. E. Buckley, *Crystal Growth*, John Wiley, N. Y., 1961, p. 15.
7. 結晶工學ハンドブック, 共立出版株式, 1967, p. 194.
8. H. F. W. Taylor, "The Chemistry of Cement (I)," Academic Press, N. Y., 1964, p. 256.