

과염소산-암모늄 결정의 성장 메카니즘

홍기택, 정지석, 최청송
서강대학교 화학공학과

Growth Mechanism of Ammonium Perchlorate

Ki-Taek Hong, Ji-Seok Jeong, Cheong-Song Choi
Dept. of Chemical Engineering, Sogang University

1. 서론

결정화 공정에서 결정의 성장 메카니즘을 정확히 아는 것은 필수적이며 매우 중요하다[1]. 왜냐하면 성장 메카니즘을 조절하여 결정을 원하는 형태로 제조할 수 있기 때문이다. 그러나 실제 결정화 공정에 있어서는 대상물질에 따라 성장 메카니즘이 다를 뿐만 아니라 결정화 방법 및 조건에 따라 성장 메카니즘과 결정의 형태와 같은 특성이 차이를 보인다. 그러므로 본 연구에서는 회분식 결정화 방법과 연속식 결정화 방법으로 제조된 과염소산 암모늄(Ammonium Perchlorate, AP)을 대상 물질로 하여, 이들을 크기별로 분류한후 주사전자 현미경(Scanning Electron Microscope)을 이용하여 결정들의 형태학적 특성을 관찰하였으며 이러한 특성들로 부터 결정화 방법에 따른 AP 결정의 성장 메카니즘을 해석하였다.

2. 실험

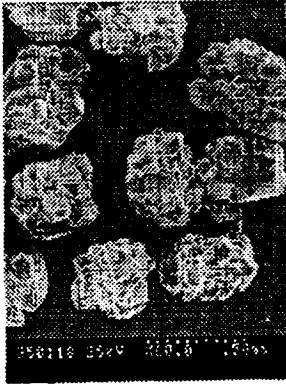
2L의 자켓이 달린 회분식 결정화기에 40°C의 AP 포화용액을 50°C에서 1시간 유지한후 30°C까지 냉각방법과 종(seed)의 크기를 달리 하며 결정을 제조하였다. 연속식 결정화는 65°C AP 과포화용액을 결정화기의 온도를 30°C로 조업하여 결정을 제조하였다. 연속식 결정화에서는 공기중에 존재하는 미세입자에 의한 영향을 알아보기 위하여 시료를 실험실 대기중에 2일간 방치한후 이를 과포화 용액으로 만들어 이를 이용하여 결정을 제조하였으며 또한 금속산화물로 오염된 용액을 이용하여 결정을 제조하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 회분식 결정화 공정

회분식 결정화 공정으로 제조된 결정들의 경우 150~300 μm 까지의 결정의 형태는 냉각속도와 종의 크기등에 거의 영향을 받지 않는다. 즉 결정화 조건에 관계없이 일정한 형태를 나타내는 것을 알 수 있다. 그러나 300 μm 이상으로 결정이 성장하게 되면 그림 1에서와 같이 결정들끼리 서로 응집(aggregation)되는 현상을 발견할 수 있으며 이러한 응집에 의하여 결정이 성장하는 것을 알 수 있다. 그림 2의 (a)와 (b)는 종의 크기를 212~250 μm 를 투입한 후 각각 자연냉각 방법과 제어냉각 방법으로 제조된 결정들이고 (c)와 (d)는 종의 크기를 150~180 μm 를 투입한후 자연냉각 방법으로 제조된 결정들이다. 그림에서 보듯이 자연냉각의 경우에는 결정들이 (a)와 같은 형태로

응집된후 이들의 사이를 서서히 치료(curing)해가며 (c)와 같은 과정을 거쳐서 (d)와 같은 결정으로 성장한다. 그러나 제어냉각의 경우에는 응집된 결정의 형태를 발견하기가 쉽지 않으므로 결정의 형태가 (b)와 같이 나타나게 되면 결정의 defect에 의하여 성장 형태가 달라진 것으로 판단할 우려가 있다. 이와같이 냉각 방식에 따라 결정의 형태 및 성장 메카니즘이 달라지는 이유로는 제어냉각 방식의 경우 항상 일정한 과포화도가 유지되는데 비하여 자연냉각의 경우에는 초기의 냉각속도가 매우 빨라서 과포화도가 높아지므로 발생되는 핵이 상대적으로 많게된다. 그러므로 생성된 핵들과 증으로 넣어준 결정들이 경쟁적으로 성장하게되어 냉각의 후반부로 갈수록 과포화도가 급격히 감소되므로 응집된 결정들 사이를 치료할 수 있는 과포화도가 제어냉각방식보다 적으므로 그림 1의 (a)와 같은 상태로 남게된다. 종의 크기가 작은 경우에는 성장속도가 작으므로 응집된 결정들 사이를 일부 치료할 수 있으므로 그림 (c)와 (d)와 같은 형태를 나타내지만 (b)에 비하여 치료가 덜된 것을 알 수 있다.



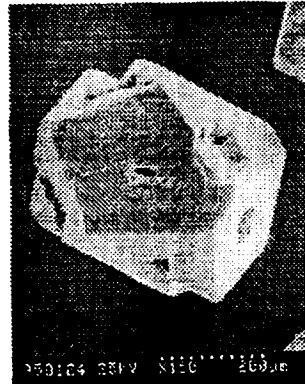
(a) Natural Cooling (seed 212~250 μm)



(b) Controlled Cooling (seed 212~250 μm)



(c) Natural Cooling (seed 150~180 μm)



(d) Natural Cooling (seed 150~180 μm)

Fig.1 AP shape of batch cooling crystallization

3.2 연속식 결정화 공정

연속식 결정화 공정에서는 결정의 형태 변화가 용액의 상태에 따라 커다란 차이를 나타낸다. 즉 모액의 상태에 따라 결정의 형태가 크게 달라짐을 알 수

있다[2]. 깨끗한 용액으로 부터 결정을 제조한 경우에는 그림 2와 같이 크기 별로 이들의 형태가 변하는 모습을 확연하게 알 수 있다. 즉 그림 (a)와 같이 면의 발달이 거의 없이 구형에 가까운 형태를 지니고 있다. 그러나 이들이 성장하게 되면 (b)와 같이 면이 점점 발달하게 되고 크기가 커질수록 (c)와 (d)로 성장함을 알 수 있다.

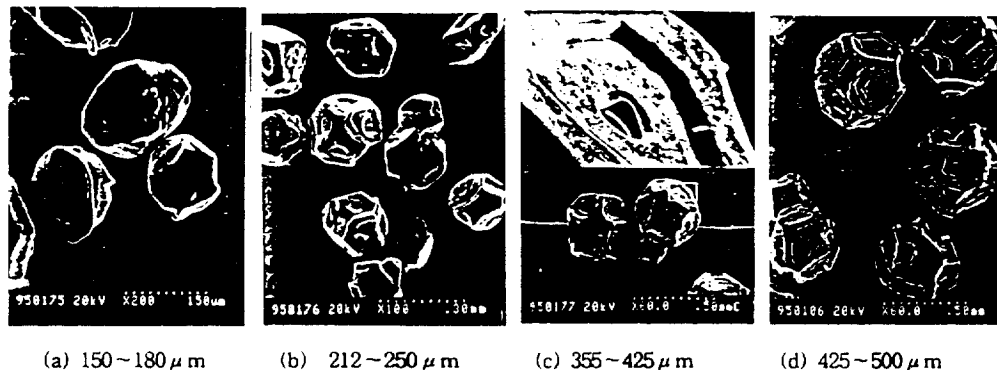


Fig.2 AP shape of Continuous crystallization

3.3 결정성장 메카니즘

전절에서 나타난 AP의 형태학적 특성으로 부터 결정성장 메카니즘을 해석할 수 있다. 회분식 결정화 공정과 연속식 결정화 공정에서의 결정의 형태는 매우 커다란 차이를 보인다. 이와 같이 형태학적으로 차이를 보이는 이유로는 결정화 조건 및 방법에 따른 결정화 공정의 특성으로 해석할 수 있다. 그러나 전체적인 성장 메카니즘에 있어서는 매우 유사한 것으로 판단된다. 왜냐하면 회분식과 연속식에서 제조된 결정들의 일부에서 그림 3과 같은 형태의 결정들이 발견할 수 있었다. 이는 AP의 성장 메카니즘을 단적으로 나타내는 사진으로서 AP의 성장 메카니즘은 기타 다른 물질과는 달리 microrelief가 형성된 결정의 모서리(edge)부분에 핵 크기($5\mu\text{m}$ 내외)의 결정들이 흡착된후 이들 사이를 치료하며 성장하는 것을 볼 수 있다. 이와같이 결정의 모서리 부분에서 성장이 시작되는 것은 결정들이 결정화기내에서 교반에 의하여 결정-결정, 교반기-결정 그리고 결정-기벽 사이의 충돌이 발생하는데 이때 면보다는 모서리부분이 충돌할 확률이 높으므로 어떤 크기(임계크기) 이상으로 성장된 결정 입자들이 강한 충돌에 의하여 결정의 꼭지점이나 모서리 부분에서 대부분의 전단응력으로 attrition이 일어나 소성변형이 생기고 동시에 전위 밀도와 결정내의 탄성변형 에너지가 증가된다. 따라서 용해에 관한 활성화에너지가 격감되므로 용해속도가 증가되어 결정 표면에 microrelief가 형성되면서 전체적으로 결정성장속도가 감소하게 된다. 그러므로 용해속도와 성장속도가 같게 되는 동적 평형에 도달하게 된다. 이와 같은 임계크기 부터는 결정성장 메카니즘이 다음과 같이 특이한 현상으로 해석된다. 즉, microrelief가 생성된 곳에서는 경계면 분리가 지연될 것이므로 결정화 과정에서 이곳에 접촉하게 되는 미세입자(약 $5\mu\text{m}$)들은 adsorption layer를 통하여 모결정에 쉽게 결합된다. 이때 핵들의 흡착과 치료로 성장한 새로운 모서리 부분과 기존의 면사이의 경계 부분의 에너지는 주위보다 상대적으로 높으므로 새로운 핵들이 계속하여 흡착하게 된다. 이와같은 메카니즘에 의하여 결정이 모서리에서 시작하여 각

각의 면의 중심을 향하여 핵들의 흡착과 치료가 동시에 수반되면서 결정이 성장하게 된다. 이를 그림으로 나타내면 그림 4와 같다. 이와같은 메카니즘을 단적으로 나타내는 경우가 회분식의 경우에 있어서는 응집된 모습으로 나타나며 연속식에 있어서는 그림 2와 같이 나타난다. 그림 2에서와 같이 결정의 크기가 증가할수록 결정의 형태가 (d)로 변하는 것은 이와같은 메카니즘에서 핵들이 모서리에 흡착하는 속도와 경계면에 흡착하는 속도에 차가 존재하는 경우에 발생하는 모양으로 결정의 크기가 커질수록 모서리부분이 충돌할 확률이 많아지며 또한 그 강도 역시 커지므로 그림에서와 같은 형태로 성장하게 된다. 연속식 결정화 공정에서 모액이 공기중의 입자에 의하여 오염된 경우에는 이와 비슷한 형태가 발견되기도 하지만 전체적인 형태가 회분식에서 제조한 것과 같은 형태를 나타내는 것은 공기중의 입자들이 성장단계에서 defect로 존재하여 결정의 성장 형태에 영향을 주는 것으로 생각되어 진다.



Fig. 3 Shape of AP

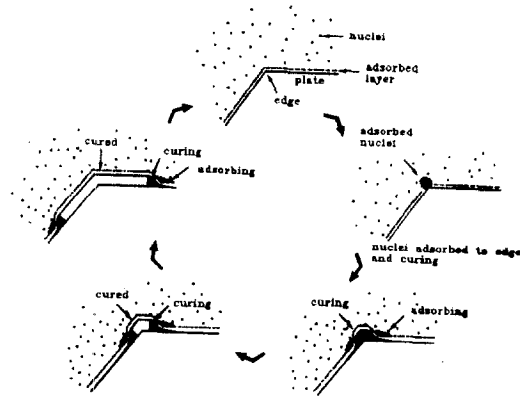


Fig. 4 Growth Mechanism of AP

4. 결론

- ① 과염소산 암모늄 결정의 성장 메카니즘은 모서리 부분에 핵이 흡착한후 면의 중심을 향하여 성장하는 메카니즘이다.
- ② 회분식 결정화 공정에서는 제어냉각 방식을 사용하여 결정화 하는 것이 유리하며 핵의 생성을 제어하여야 한다.
- ③ 연속식 결정화 공정에서는 마그마 밀도를 높여서 핵의 생성을 억제하여야 한다.

참고문헌

1. Mullin J. W. " Crystallization" ,3rd ed. Butterworth Heinemann (1993)
2. Jeong J. S., Hong K. T. and Choi C. S., *Theories and Application of Chem. Eng.*, Vol 1, No. 2, 887~890 (1995)