

황수정 육성에 관한 연구

박 로 학 · 유 영 문 · 이 영 국 · 이 강 현 · 정 석 중

한국 화학연구소, 무기 재료 제 1 연구실

A Study on Growth of Citrine

Ro Hak Bak, Young Moon Yu, Young Kuk Lee, Kang Hyeun Lee

and Suk Jong Jung

Korea Research Institute of Chemical Technology

(Received 5 January 1990; accepted 2 February 1990)

요 약

수열육성법에 의해 인공적으로 황수정을 육성하였다. 대형의 보석용 황수정 육성기술을 확립하기 위하여 원료, 종자결정, 용제, 발색제 및 온도구배의 결정육성 요소를 상세히 고찰하였다. 구조 동정, 발색, crystal form, 거시 및 미세 결함의 관찰 및 흡수 spectrum 분석을 통하여 육성된 결정의 품질을 평가하였다. 결정 육성 결과 발색이 우수하고 결함이 적은 길이 205mm, 폭 58mm, 두께 35mm(무게 1kg)의 대형 황수정 육성에 성공하였다.

Abstract

Synthetic citrines were grown by hydrothermal method. For the establishment of growth conditions of large citrine, various types and/or amount of nutrients, seed orientations, mineralizers, colorants and temperature gradients were studied. For the evaluation of the quality of as grown citrine, color tone, crystal form, macro- and micro-defects were observed and crystal structure and absorption spectrums were analyzed. As a result, large sized citrines of 205mm L x 58mmW x 35mmT with excellent color tone and minium defects were grown.

서 론

수정은 무색투명한 수정과 지수정, 황수정, 연수정, 장미수정 등의 형태로 천연에 존재하고 있다. 무색의 수정은 압전성이 뛰어나므로 수정진동자, 주파수 filter 등으로 오래 전부터 사용되어 왔고 유색 수정은 그 색깔의 아름다움으로 인해 옛날부터 장식용구로 이용되어 왔다. 우리나라에서도 무색 및 유색수정의 수요가 많고, 단결정 육성 기술 개발의 필요성과 기능성 소재 산업 육성의 중요성이 인식되어짐에 따라 본 연구실에서 1982년부터 수정육성 연구가 시작되었고 그 연구 결과로 1987년 부터 국산 수정이 생산, 시판되고 있다. 또한 현재에는 우리나라의 보석 관련 산업의 활성화를 위하여 황수정, 연수정 등 유색수정 단결정 육성 연구가 추진되고 있는 중이며 지수정 육성기술은 이미 기업화 과정 중에 있다.

Hexagonal의 결정 구조로서 $P3_21(D_3)$ 의 좌수계와 $P3_21(D_3)$ 의 우수계 공간군⁽¹⁾을 갖는 천연의 황수정은 지수정과 함께 유색수정을 대표하는 보석으로서 결정육성 과정에서 Fe^{3+} 이온이 혼입되는 수정 격자내 위치에 따라 발색이 다르게 이루어지는 것으로 알려져 있다.⁽²⁾⁽³⁾ 그러나 세계적으로 황수정의 결정 육성을 시도한 예는 M. Hosaka 등⁽⁴⁾이

육성온도 400-450°C, 70%의 충진율 및 NaCl 과 KCl을 용제로 사용하여 소형 황수정을 육성하였다는 보고와 春日등⁵⁾이 K₂Cr₂O₇ 등을 용매로 하여 inclusion을 제거하고자 시도한 황수정 제조 방법에 관한 특허 이외에는 보고가 없어서 황수정의 육성 기술은 아직 잘 알려져 있지 못한 실정이다. 그러므로 본 논문에서는 황수정 육성 기술 확립 및 그 기술의 산업화를 추진하기 위하여 수열 육성법에 의한 제반의 황수정 단결정 육성 조건을 상세히 규명하고자 하였다.

실 험

수열육성법으로 황수정을 육성하기 위하여 사용한 autoclave의 단면도를 Fig. 1에 나타내었다. 본 실험에서는 지름 2cm, 높이 26cm(82 cc)인 소형(Fig. 1 a)과 지름 12cm, 높이 200cm(약 23 l)인 대형(Fig. 1 b)의 두가지를 사용하였다. 전자는 황수정 육성조건을 규명하는 실험에 사용하였고, 후자는 확립된 육성조건으로 대형의 황수정 육성과 재현성 실험을 수행하는데 사용하였다.

황수정의 육성 조건을 규명하기 위하여 결정 육

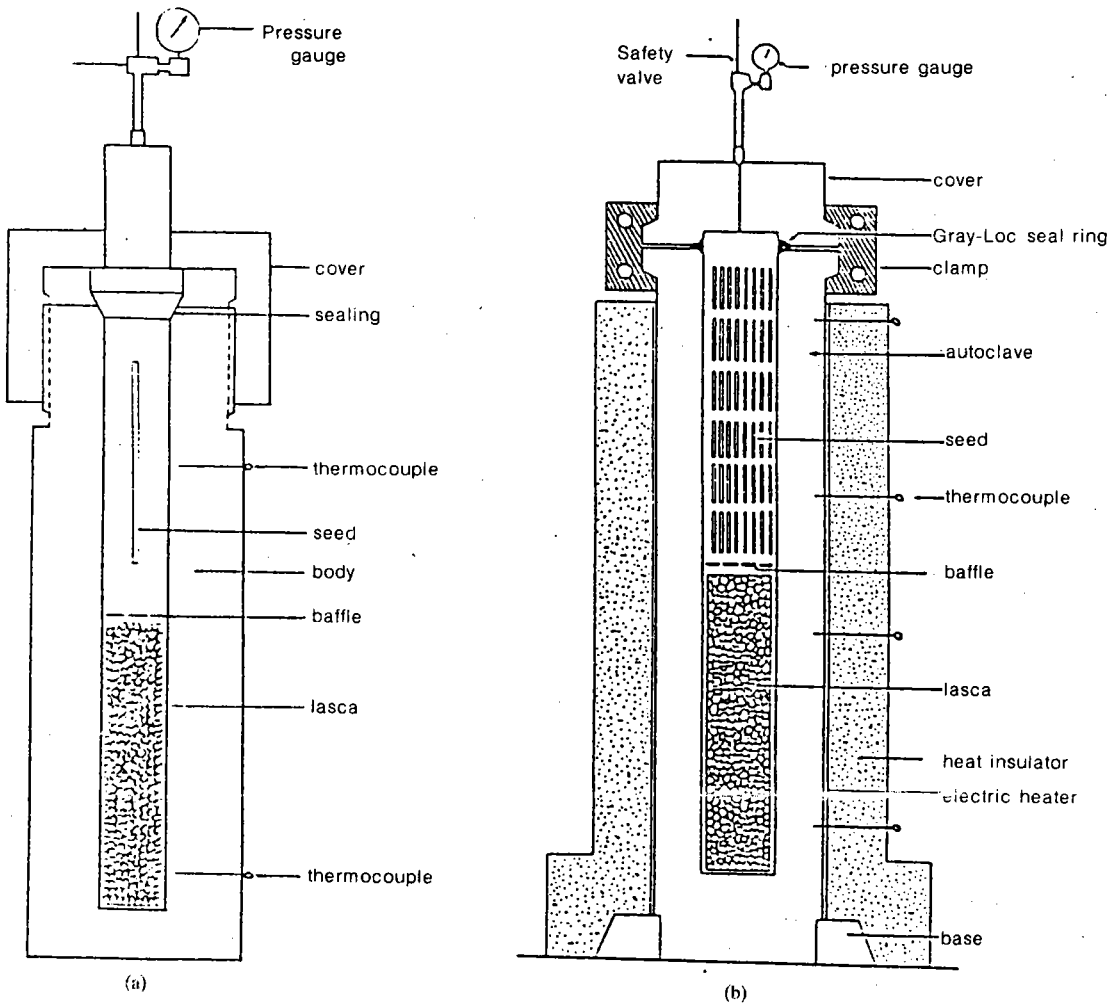


Fig. 1. Autoclave for hydrothermal growth.
 (a) Morey-type sealing type autoclave
 (b) Gray-Loc sealing type autoclave

성에 사용한 원료는 인공적으로 육성한 무색 수정의 파쇄물, 브라질산 특급 lasca 및 국산 천연 규석을 사용하였다. 종자결정은 Y-bar, Z-plate, AT, r 및 X-cut plate를 사용하였다. 발색제는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe 금속분말 및 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 를 1-10 g / l의 범위에서, 용제는 특급의 K_2CO_3 및 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 시약을 각각 0-30 g / l의 범위에서 변화하여 최적조건을 규명하였다. 충전율과 성장온도를 각각 80%와 360°C로 고정하였으며 용해온도를 조정하여 온도차를 5-50°C 범위내에서 변화시키면서 2주동안 육성하였다. 대형 autoclave에서의 황수정 육성은 이보다 장기간 수행하였다. 결정육성 후 육성된 황수정의 품질평가는 crystal form, habit plane, hydrothermal etch pit, 발색 및 거시결합 등의 육안 관찰과 구조동정을 위한 분말법에 의한 X선 회절 분석, 편광현미경에 의한 각종 미세 결합의 관찰 및 U-V/VIS spectrum에 의한 흡수과장의 분석을 통해 수행하였다.

결과 및 고찰

결정육성 실험 결과 및 고찰

본 실험의 결과로 육성된 황수정의 일부를 Fig. 2에 나타내었다. 소형 autoclave에서는 길이 47mm, 폭 14mm, 두께 8mm(무게 11.7g)의 크기의 황수정을 얻을 수 있었고 대형 autoclave에서는 길이 75mm, 폭 36mm, 두께 43mm(무게 228.2g) 크기의 중형 황수정과 길이 205mm, 폭 58mm, 두께 35mm(무게 1009.5g) 크기의 대형 황수정을 육성하였다. 육성된 황수정은 육성조건에 따라 성장속도의 차이가 크고 황색의 발색 정도와 균열 등의 결합 유무에 큰 편차를 나타냈다.

결정육성에 사용한 원료에 의한 결정의 품질은 인공 육성된 무색수정의 파쇄물이 가장 좋았고, 브라질산 천연 lasca는 양호하였으나 국산 천연 규석은 결정의 품질이 가장 낮았다. 이것은 천연규석 중에 다량으로 혼입되어 있는 Al 이온 등 불순물의 영향으로 인한 것으로 생각한다.

종자 결정의 방위에 따른 성장특성은 각각 다음과 같이 나타났다. AT, 및 r-cut plate 종자결정을 사용한 경우 황색의 착색이 거의 일어나지 않

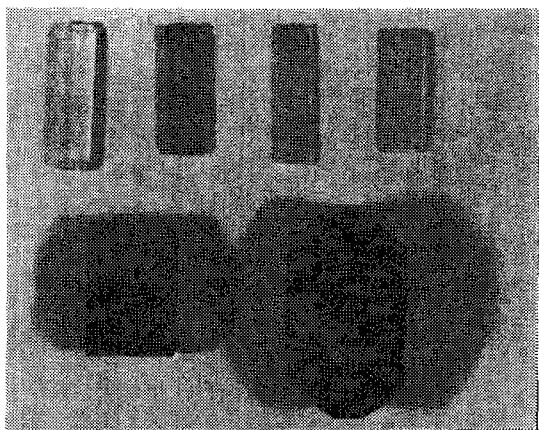


Fig. 2. As-grown citrine single crystals by hydrothermal method.

았으며, 성장속도 또한 매우 작아 큰 결정이 얻어지지 못하였고, 다른 육성 조건과의 조합에 따라 균열 등 각종 결합이 쉽게 발생하는 경향이 있었다. X-cut plate 종자결정을 사용한 경우 황색의 착색이 결정 성장부면에서 이루어졌으나 Y축 방향으로 성장이 거의 일어나지 않고 Z축 방향으로만 성장하여 결정의 모양이 보석가공용 원석으로 사용할 수 없는 형태로 성장되었다. Y-bar 및 Z-plate 종자결정을 사용하는 경우 Z축 방향으로의 성장속도가 크고, 황색의 착색도 잘 일어났으며, 균열 등 결합의 발생 경향도 가장 적게 나타났다. 그러므로 종자결정의 방위 선택은 Y-bar 또는 Z-plate 종자결정으로 하는 것이 안전한 착색, 최소의 결합 함유 및 최대의 수율을 얻기에 가장 적합한 것으로 판단되었다.

본 실험에서 K_2CO_3 를 소량 첨가하는 경우 결정육성이 잘 이루어지지 않았으며, 여기에 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 을 소량 첨가하는 경우에도 inclusion, void 등이 심하게 나타나 유백·불투명하였다. 용제 K_2CO_3 가 15-20 g / l의 범위로 첨가된 경우에 대체적으로 결정이 잘 성장되었으며, K_2CO_3 단독 또는 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 과 더불어 다량으로 첨가되는 경우에는 용제의 침투로 인한 불순물에 의해 균열이 발생되었다. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 은 그 첨가량의 다소에 관계 없이 결정성장과 황색의 착색 및 inclusion, 균열 등 결합의 제어에 미치는 뚜렷한 영향이 관찰되지 못하였다.

발색제로 사용한 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe 금속 분말 및 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 시약 중에서 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 가 균질한 착색 및 투명도 증가를 나타냈었는데 이는 수열용액 중에서

Fe(OH)₃가 가장 활성도가 높았기 때문으로 생각되며, 본 실험 범위 내에서는 첨가량이 많을수록 황색의 색조가 짙어지고 적을수록 옅어지는 현상을 나타내었다.

온도구배는 결정의 성장속도에 직접적인 영향을 주었는데 온도구배가 클수록 성장속도는 빨라졌으나 결정 내부에 미세한 균열이 발견되었고 착색의 균일도도 떨어졌다. 온도구배에 따른 성장속도는 온도구배가 5-10°C일 때는 0.180-0.288, 15-20°C일 때는 0.389-0.437, 30°C일 때는 0.431-0.446, 40°C일 때는 0.465-0.502, 50°C일 때는 0.540-0.606 mm/day로 나타났으며 비교적 질이 좋은 황수정의 최대 성장 속도는 0.4-0.5 mm/day로 측정되었다. 따라서 적정 온도구배는 30~40°C이었다.

육성된 황수정의 품질 평가

육성된 황수정을 분말법에 의한 X선 회절 실험을 한 결과 무색수정⁽⁶⁾과 특이한 차이점을 발견할 수 없었다.

육성된 황수정을 육안관찰한 결과 육성조건이 적당하지 않은 경우에는 균열, 기포, inclusion 등이 나타나거나 결정성장이 이루어지더라도 황색의 발색이 일어나지 않았다. 그러나 적당한 육성조건 하에서는 habit plane 이 명확하게 발달되고, 황색의 분포와 발색도 우수하며, 결함이 없는 대형의 황수정을 얻을 수 있었다. Y-bar 및 Z-plate 종자결정을 사용하여 최적으로 육성된 결정의 crystal form 을 Fig. 3에 나타내었다. 육성된 황수정의 결정 방위에 따르는 성장 속도를 비교하여 보면 +Z축과 -Z축의 성장속도는 거의 같았으나 X축의 경우 문헌을 보고⁽⁷⁾된 대로 +X축이 -X축 보다 컸다. 본 연구에서는 +X축이 -X축의 약 1.4배로 나타났다. 특정면의 성장속도는 육성우 표면에 나타나는 hydrothermal etch pit으로도 판단할 수 있는데 성장속도가 가장 큰 (0001)면의 etch pit가 가장 많고 거칠었다. 대형 autoclave에서 육성된 황수정을 (0001)면에 평행하게 여러개의 박편(두께 약 1mm)으로 절단하여 관찰한 결과 seed로부터 멀리 떨어짐에 따라(육성시간이 지남에 따라) 진하게 착색되었음을 육안으로 쉽게 확인할 수 있었다. 또한 황수정 단결정을 1-2mm의 박편으로 절단한 후 1 μm의 diamond 연마액으로 polishing 한 후 30% HF에서

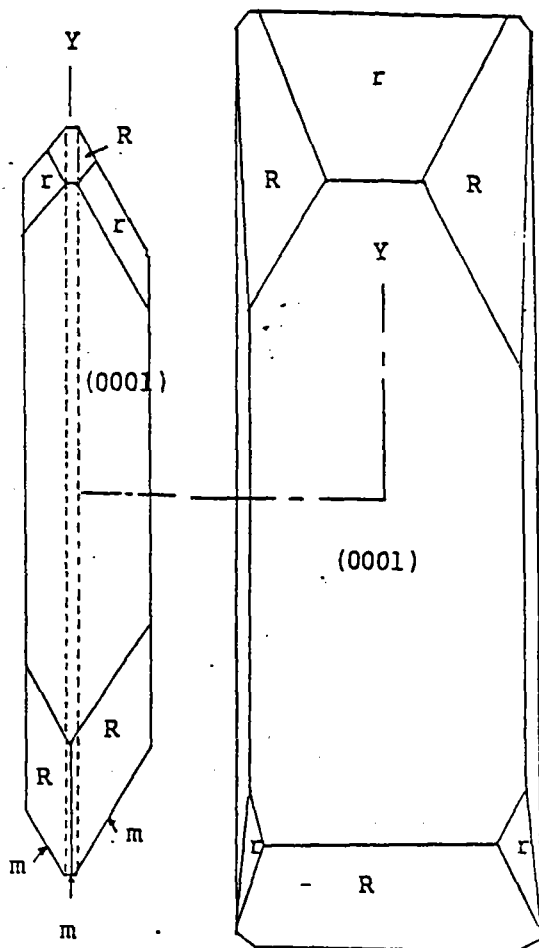


Fig. 3. Crystal form of citrine grown with Y-bar (a) and Z-plate seed(b).

2시간 etching 하여 현미경으로 관찰한 결과 etch pit의 밀도는 15-200개 /mm²였다.

육성된 황수정의 품질을 비교 평가하기 위하여 육성된 황수정에서 (0001)면에 평행한 박편과 천연 황수정에서 임의의 방향으로 박편을 제작하여 표면을 경면 연마한 후 crossed polar 상태에서 편광 현미경으로 관찰을 하였다. Fig. 4에서 볼 수 있는 바와 같이 천연 황수정에서 균열과 inclusion이 많이 존재하고 황색 및 무색의 분포가 명확하게 구분되어 나타나고 있으나 인공적으로 육성된 황수정에서는 기포, 균열 및 함유물이 전혀 존재하지 않았고, 황색의 분포가 거시적으로 볼 때 비교적 균일하여 천연황수정 보다 결정의 품질이 월등하게 우수한 것으로 판단되었다. 육성된 황수정을 미시적으



Fig. 4. Defects of the natural citrine (a) and mosaic-like structure of synthetic citrine (b) under the crossed polar. (x 16)

로 볼 때 비교적 빠른 결정성장 속도에 기인하여 hydrothermal etch pit의 성장이력을 반영하는 것으로 추정되는 mosaic 형태의 미세한 색조 불균일이 형성되어 있었다. 그러나 이 정도의 불균일은 황수정의 용도를 고려해 볼 때 문제가 되지 않는다고 생각되며, 또한 성장속도를 임의로 조절할 수 있으므로 필요하다면 쉽게 제어할 수도 있을 것이라 생각된다.

육성된 황수정과 천연황수정의 흡수 spectrum을 Fig. 5에 비교하여 나타내었다. 천연황수정과 육성된 황수정은 모두 근자외선 영역에서 Fe^{3+} 에 의한 강한 흡수를 나타내었으며 5900 Å 부근에서 약간의 흡수가 나타날 뿐 가시영역에서의 특별한 흡수 spectrum은 나타나지 않았다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 육성된 황수정은 천연황수정 보다 약 40 Å 정도의 차이 만큼 색조가 더 붉은 빛을 띠는 노랑임을 보여주고 있다.

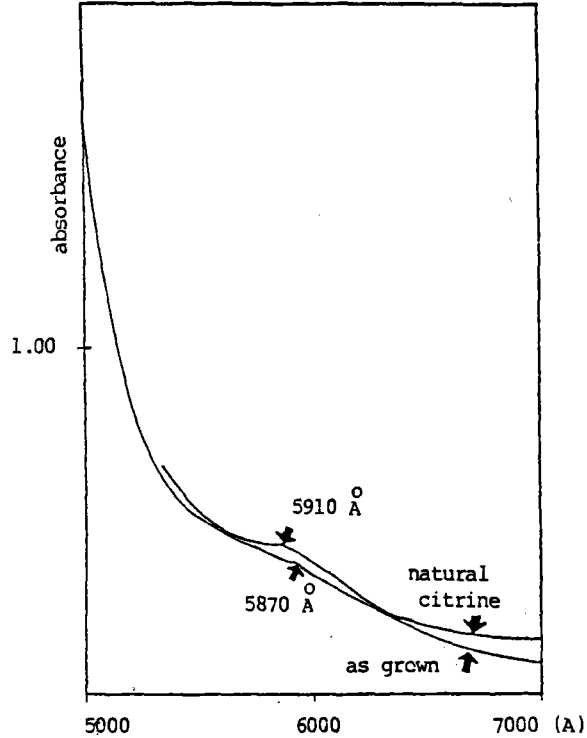


Fig. 5. Absorption spectrum of natural and synthetic citrine.

결론

수열육성법에 의해 천연황수정과 유사한 황수정의 인공적인 육성 기술을 확립하기 위하여 여러가지 결정육성 조건을 면밀히 조사하였고 육성된 결정을 품질평가 하였다.

결정육성용 원료는 불순물 함량이 극히 적은 원료가 적합하였다. Y-bar 및 Z-plate 종자 결정을 이용하여 황수정을 육성하는 것이 다른 방위의 종자결정 보다 결합, 수율 및 발색 색상에 있어서 뛰어나게 우수하였다. 용제는 K_2CO_3 를 적당한 양만큼 이용함으로써 habit plane이 명확하게 발달하고, 발색도 양호하며 결합이 적은 단결정을 얻을 수 있었다. 발색제로서 $Fe(OH)_3$ 를 사용하여 고품위의 천연황수정과 유사한 발색을 얻을 수 있었으며, 사용량에 따라 색조를 조절할 수 있었다. 결정의 성장속도는 결정을 육성하는 온도구배에 비례하며 좋은 품질의 황수정을 얻는 최대의 성장속도는 0.4-0.5 mm/day로 나타났다.

육성된 황수정의 품질 평가는 XRD 법에 의한 구조동정과 발색, hydrothermal etch pit, crystal form,

habit plane 및 거시결합의 육안 관찰, 편광현미경에 의한 미세한 결합 분석 및 천연황수정과 육성된 황수정의 흡수 spectrum 비교 분석방법을 통해 수행하였으며 육성된 결정의 품질이 매우 우수한 황수정임을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 과학기술처에서 시행한 특정연구개발사업의 “합성석 단결정 연구”중 한국화학연구소에서 수행한 “황수정 육성에 관한 연구”의 일부임을 밝힙니다.

Reference

1. Int. Table Crystallography, **A**, 550
2. T.I. Barry, W.J. Moore, *Science*, **144**, 289 (1964)
3. G. Lehmann, W.J. Moore, *J. chem. Phys.*, **44**, 1741 (1966)
4. M. Hosaka, S. Taki, *J. Cryst. Growth*, **64**, 572 (1983)
5. 春日好治, 宮坂均, 日本特許, **87-270498**(1987)
6. JCPDS **33-1161**
7. 水晶振動子와 그 応用, 科学技術調査会(1981)