

결정성장에 있어서 대류의 영향에 관한 연구

김무현
기계공학과

<요약>

결정셀내의 조건이 확산, 자연대류 및 강제대류등 세가지 조건에 대하여 용액성장방법을 사용, Lysozyme(protein) 결정성장실험을 실시하였다. 결정의 과도 성장과정을 물질전달에 기초한 지수함수관계식으로 모델링하였고 결정 성장에 미치는 자연대류 및 강제대류의 영향을 중첩적으로 조사하였다. 연구 결과 물질전달에 의한 지수함수모델은 Lysozyme 결정의 과도성장과정을 나타내는데 비교적 타당함을 보여 주었고, 결정성장에 있어서 대류의 영향은 성장을 촉진시키므로 성장공정을 단축시키나 최종크기를 작게하는 것으로 나타났다.

Experimental Study on The Effects of Convections on Lysozyme Crystal Growth

Kim, Moo Hyun
Dept. of Mechanical Engineering

<Abstract>

Lysozyme crystal growth using the solution growth method was experimentally investigated for three cases; diffusion, natural convection and forced convection dominated case. In this study exponential function model on mass transfer is valid to describe the transient lysozyme crystal growth.

Due to the effects of convections, growth rate is promoted to make the growing process short but terminal size become small.

* 본 연구는 1993년도 울산대학교 교비연구지원으로 수행된 연구결과임

1. 서 론

결정(crystal)이란 그 물질을 구성하는 원자의 배열이 고도로 균일한 고체를 말한다. 이러한 원자배열의 균일성은 음파, 전자기파 및 전하입자를 산란시키지 않고 통과시키므로 반도체, 레이저, 마이크로 웨이브 장치, 자기기억장치, 바이오칩(bio-chip)전자기술등에 광범위하게 이용된다(1,2).

결정성장에서 모상(parent phase)은 대부분 유체상태이며 성장되는 결정의 성질 및 특성은, 중력장하의 결정화과정에서 고유적으로 나타나는, 유체상태의 온도 및 농도구배로 인한 자연대류에 의하여 크게 영향을 받는다. 즉 유체내의 대류로 인한 유동은 결정화과정에서 물질전달을 촉진시키므로 순수 확산에 의한 결정성장보다 훨씬 결정의 성장을 증가시키는 반면, 유체내의 유동으로 인하여 결정과 유체상태 인접면에서의 불균일한 온도 및 구성물질의 농도분포는 성장하는 결정의 질을 크게 저하시킨다.

최근들어 고도화된 첨단산업기술의 발전에 따라, 보다 완벽한 양질의 결정이 크게 요구됨에 따라 결정화과정에서 나타나는 구조적 강제대류와 자연대류로 인한 결정의 질저하를 감소시키면서 요구되는 크기의 결정을 얻는데 대한 연구가 크게 관심의 대상이 되고 있다. 1973 - 1974년에 실시된 Sky Lab.에서의 실험, 1984 - 1985년에 실시된 Space Lab.에서의 실험 등은 미세중력장 또는 저중력장(micro-gravity or low-gravity environment)에서 이루어짐으로서, 밀도차에 따른 유동의 영향과 결정체의 침전영향(sedimentation effect)을 최소화함으로서 결정의 질과 크기를 어느정도 향상시킬 수 있었으나 표면장력으로 인한 대류영향등으로 인하여 기대한 만큼의 결과를 얻지는 못하였다(3-5). 보다 완벽한 결정을 얻기 위한 계속적인 노력에 따라 결정화과정에서 나타나는 대류의 역할에 관한 연구가 본격적

으로 이루어지고 있으나 현단계로서는 많은 복합적인 요인때문에 전달현상의 정확한 이해에 즉각적인 증진을 보지 못하고 있으며, 이 분야에 대한 기본적이고 철저한 연구가 계속 요구되고 있다.

결정성장방법에는 3가지, 즉 증기성장방법(vapor growth method), 용융성장방법(melt growth method) 및 용액성장방법(solution growth method)이 있다(1). 용액성장법은 용융성장법에 비하여 저온영역에서 이루어 지므로 실험용기 및 장치의 제작이 비교적 쉽고, 성장하는 결정이 용액에 쌓여 이루어지므로 여러면에서의 성장이 가능하다는 장점이 있어 TGS(triglycine sulfate)결정성장, 프로우틴(protein)결정성장등에 사용되어 각각 적외선탐지기(infrared detectors), 바이오칩 전자기술(biochip eletronics technology) 및 결정학(crystallography)분야에 응용된다. 그러나 결정성장과정에서 나타나는 용액의 유동, 성장하는 결정과 용액 사이의 인접면(interface)에서의 운동학 및 전달현상은 매우 복잡하여 이에 대한 규명은 아직 미흡한 상태이다(6-9).

본 연구는 용액성장법에 따라 결정성장셀내의 조건이 3가지인 경우, 즉 용액의 유출입이 있는 강제대류조건, 온도차에 의한 자연대류조건 그리고 확산조건인 경우에 대해 실험적으로 연구하므로서, Lysozyme(protein)결정성장에 미치는 대류의 영향을 정확히 구명하고 우수한 결정을 얻기 위한 모델을 제시하며 성장과정에서 나타나는 유동 및 전달현상에 관한 기본적 이해를 얻고자 한다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 실험장치

본 실험에서 사용된 실험장치의 개략도는 그림1과 같다. 시험체적은 10 mm 두께의 아크릴판에 지름 20 mm의 구멍을

뚫고 상하에 1 mm 두께의 유리판을 접착하여 만들었다. 이 시험체적의 하부면 중심에 지름 1.5 mm의 저온 구리봉을 위치시켜, 이곳의 온도를 저온부로 하고 주위면을 고온부로 하면 온도차에 의한 자연대류흐름이 형성되는데, 그럼 2는 중심축에 대칭인 유동형태를 보여 준다. 두 지점의 온도를 얻기 위하여 성장셀 하부중앙부위와 주위 아크릴판에 각각 K-타입 열전대를 심었다. 한편 확산조건인 경우의 성장셀은 두께 1 mm의 두개의 유리판사

이에 양면테이프를 접착하여 간격이 결정의 크기와 거의 같은 정도인 0.4 mm가 되도록 하였다. 강제대류조건인 경우는 비교적 얇은 용기를 만들고 용기에 입구와 출구를 내어 용액을 유입, 유출시킴으로서 강제유동을 얻었다. 이때 용액의 주입은 소형모터와 회전속도변환기로서 요구되는 회전속도를 얻고 스크류에 연결, 선속도로 변환한 다음 주사기를 통해 일정율($20\mu\text{m/s}$)로 용액이 유입되도록 하였다.

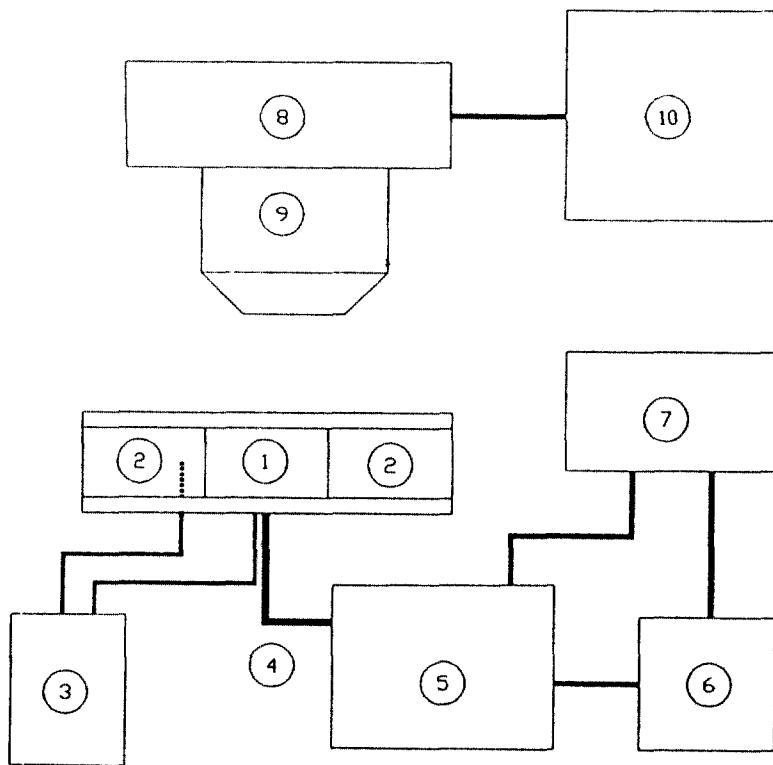


Fig.1 Experimental Set Up for Natural Convection Dominated Case

- | | |
|-----------------------|-------------------|
| ① Test Section | ⑥ Pump |
| ② Acrylic plate | ⑦ Isothermal Bath |
| ③ Digital Thermometer | ⑧ Camera |
| ④ Copper Wire | ⑨ Microscope |
| ⑤ Ice Water Tank | ⑩ Monitor |

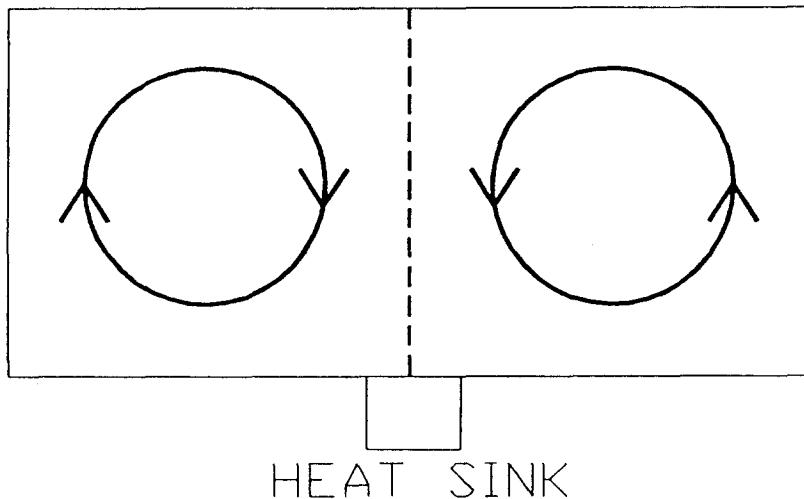


Fig.2 Streamlines of Recirculating Flow in Thermal Driven Natural Convection Dominated Case

2.2 실험방법

실험방법은 우선 Lysozyme용액을 만들고 각 조건에 따라 실시되었다. 실험 용액은 95 % 순도를 가진 Lysozyme(protein) 분말(SIGMA chemical company, USA, L 6876, 1994)을 중류수에 혼합하고 소디움 아세테이트(sodium acetate)를 이용, 최종적으로 프로우틴 농도 30 mg/ml, PH 4.6 인 용액을 얻었다. 표1은 30mg/ml Lysozyme용액의 각종 물성치를 나타낸다. 자연 대류조건인 경우 성장셀이 장착 되기 전에 충분한 시간동안 향온조와 펌프를 작

동시켜 정상상태의 온도에 다다른 후($\Delta T=8^{\circ}\text{C}$), 과도상태에 따른 결정성장과정을 관찰하였다. 본 실험의 경우 최종성장 결정을 얻는데 강제대류조건인 경우 약 10시간, 자연대류조건인 경우 약 30시간, 확산조건인 경우 약 70시간이 소요되었다. 매 실험마다 자세한 관찰과 기록을 위하여 마이크로스코프(배율 50 또는 100)를 용기상단부에 설치한 후 카메라 및 모니터시스템으로 모든 과정을 자세히 조사하였다.

Table(1) Properties of 30 mg/ml-Lysozyme Solution

ρ [kg/m ³]	α [m ² /s]	μ [N · s/m ²]	β [1/°C]
1272	0.899×10^{-7}	0.00233	0.18×10^{-3}

3. 연구결과분석 및 고찰

3.1 결정성장 모델

본 연구에서 결정의 크기는 다음과 같은 지수함수로서 나타낼 수 있다(9).

$$D(t) = D_0 + (D_\infty - D_0)[1 - \exp(-t/\tau)] \quad (1)$$

여기서 $D(t)$ 는 임의의 시간에서의 결정의 크기, D_0 는 초기 결정의 크기, D_∞ 는 최종결정의 크기(terminal size), τ 는 시간상수(time constant)를 나타낸다.

여기서 시간상수값은 결정이 최종크기의 63.2 %에 도달하는데 걸리는 시간으로 정의되고 이는 곧 물질전달계수의 역과 같다. 본 실험의 경우 초기값은 마이크로스코프로 처음 관찰된 결정의 크기를 취하였다. 확산의 경우 최종크기는 약 70시간후 402 μm 였으며 따라서 식(1)은 다음과 같이 된다.

$$D_D(t) = 25 + (377.5)[1 - \exp(-t/24.1)] \quad (2)$$

한편 자연대류조건인 경우는 약 30시간 경과후 $D_\infty = 255 \mu\text{m}$ 에 도달하였으며 위와 같은 식으로 나타내면,

$$D_N(t) = 25 + (230)[1 - \exp(-t/8.5)] \quad (3)$$

와 같다. 강제대류조건인 경우 약 10시간

후 최종 결정의 크기는 134 μm 였고 이 때 시간상수 1.61(시간)을 사용하면 결국 결정의 크기는 다음과 같다.

$$D_F(t) = 20 + (114)[1 - \exp(-t/1.61)] \quad (\mu\text{m}) \quad (4)$$

식(2), (3) 및 (4)에서 하첨자 D,N,F는 각각 확산(Diffusion), 자연대류(Natural convection) 및 강제대류(Forced convection)를 나타낸다.

임의 시간에서의 결정의 성장속도는 식(2)-(4)를 시간에 대하여 미분하므로서 얻을 수 있고, 결정면(crystal surface)의 성장속도(V)는 근사적으로 결정성장속도의 $1/2$ 로 고려하면 ($V = \frac{1}{2} \cdot \frac{dD}{dt}$) 확산, 자연대류, 강제대류인 경우 각각 다음과 같이 구하여 진다.

$$V_D = 0.002176 \exp(-t/24.1) \quad (\mu\text{m}/\text{s}) \quad (5)$$

$$V_N = 0.003785 \exp(-t/8.50) \quad (\mu\text{m}/\text{s}) \quad (6)$$

$$V_F = 0.009800 \exp(-t/1.61) \quad (\mu\text{m}/\text{s}) \quad (7)$$

표2는 이상 3가지 조건의 실험에서 구하여진 결정의 최종크기(terminal size), 그 때까지 경과시간(terminal time), 시간상수(time constant)를 요약하여 정리하였다.

Table (2) Terminal Values and Time Constants for Three Cases

Cases	Terminal Size	Time Constant	Terminal Time
Diffusion	402 μm	24.10 hours	70 hours
Natural Convection	255 μm	8.50 hours	30 hours
Forced Convection	134 μm	1.61 hours	10 hours

3.2 결정성장에 미치는 대류의 영향

그림 3은 본 실험에서 확산이 지배되는 경우에 얻어진 한 결정의 사진이다. 이 그림은 근사적으로 110-면(110-face) 즉, 결

정의 위(top)에서 바라본 면에서 관찰된 4각형모양 Lysozyme 결정(tetragonal lysozyme crystal)으로서, 이 그림의 한 변의 길이를 결정의 크기, 즉 D로서 고려한 것이다(이 그림의 경우, $D = 0.3 \text{ mm} = 300 \mu\text{m}$)

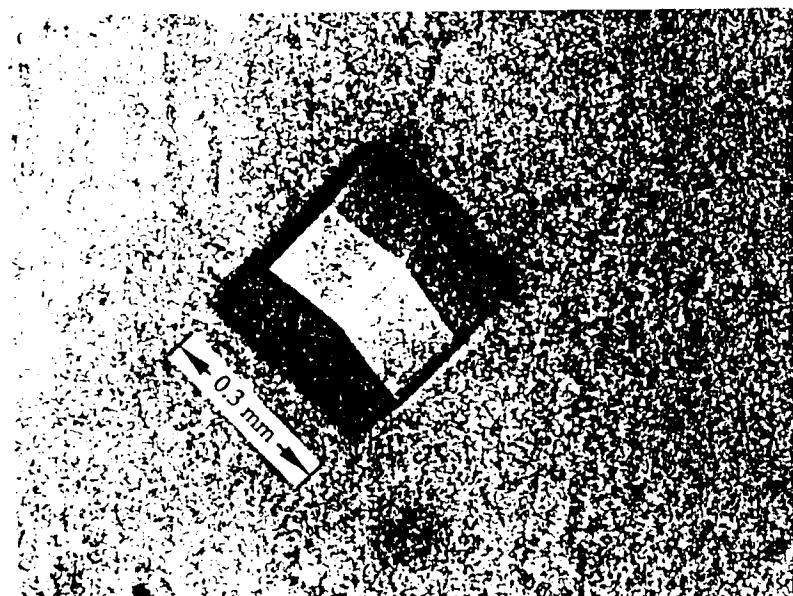


Fig.3 Photograph of A Lysozyme Crystal Grown in Diffusion Dominated Case

그림4, 5 및 6은 각각 확산, 자연대류 및 강제대류 조건인 경우 시간에 따라 성장하는 결정의 크기를 나타낸다. 그림4에서 실선은 식(2)로서 표시된 지수함수를 나타내고 사각형은 실험치이다. 그림을 볼 때 두 값은 크기와 경향에 있어 근사적으로 일치함을 알 수 있어, Lysozyme 결정 성장과정은 물질전달에 기초한 지수함수 모델로 고려하는 것이 타당함을 보여 주었다. 확산지배조건인 경우 초기 성장은 더딘 반면 최종크기에 이르는 데 약 70시간이 소요되었으며 최종크기는 약 $400 \mu\text{m}$ 였다. 자연대류가 지배적인 조건인 경우 초기성장을은 확산경우 보다 크고 약 30간후에 최종크기 $255 \mu\text{m}$ 에 도달하였다. 강

제대류경우는 초기에 매우 빠른 속도로 결정이 성장하는 반면, 4시간후 성장이 현저하게 둔화되었고 9-10시간후 최종크기에 도달하였으며 그 크기는 약 $134 \mu\text{m}$ 로서 앞의 두 경우 보다 작았다.

그림 7은 자연대류조건인 경우 본 실험의 결과와 Lee(10)의 실험결과를 비교한 것이다. 본 실험은 온도차에 의해 열적으로 구동되는 자연대류(thermal driven natural convection)인 반면 Lee의 경우는 농도차에 의한 자연대류(solutial driven natural convection)이므로, 엄밀한 비교는 다소 무리일 것이나 정성적으로는 대략 일치하는 경향을 보였으며 최종크기에 있어서는 약 $50 \mu\text{m}$ 차이를 보였다.

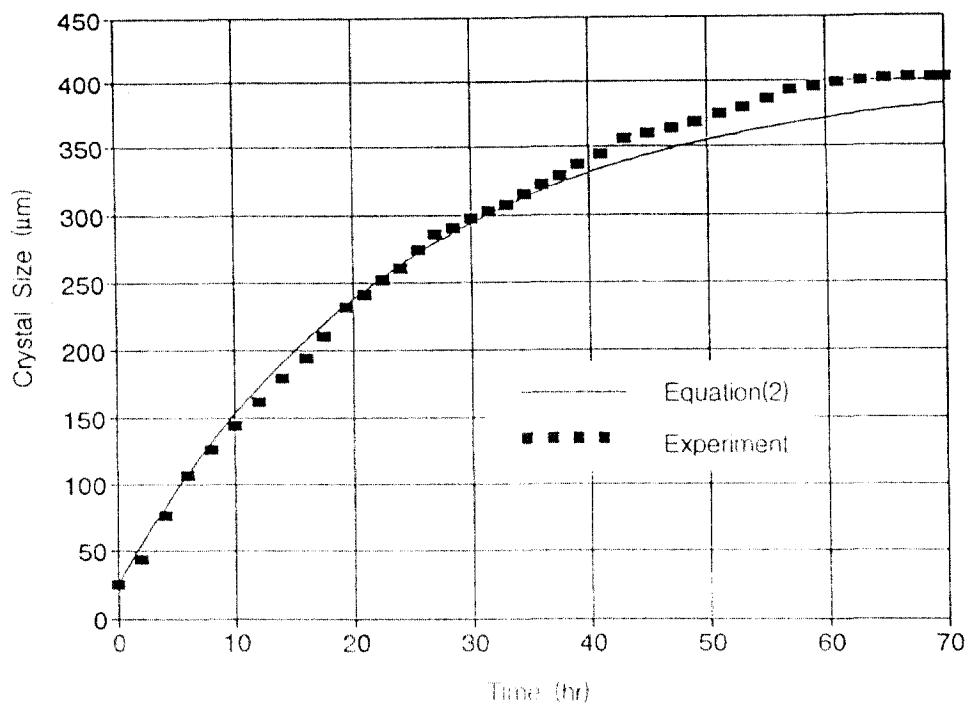


Fig.4 Crystal Size for Diffusion Dominated Case

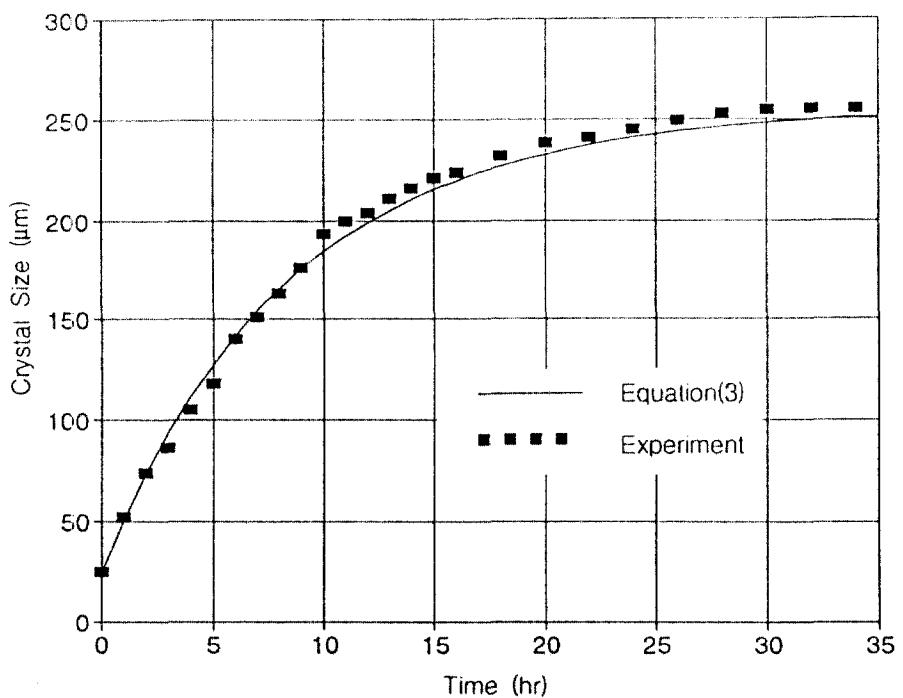


Fig.5 Crystal Size for Natural Convection Dominated Case

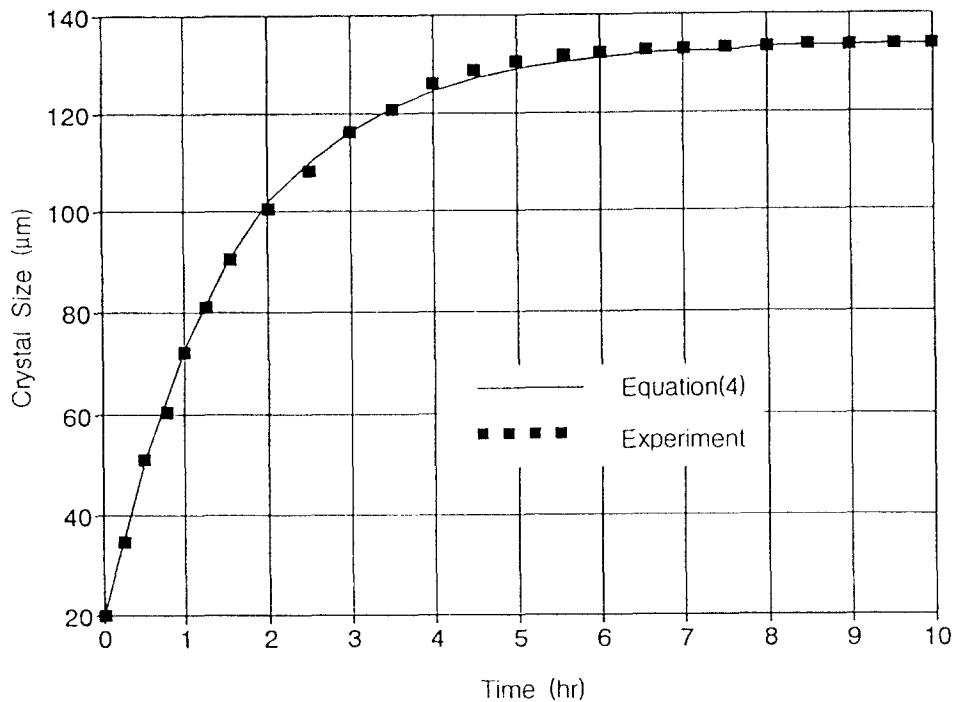


Fig.6 Crystal Size for Forced Convection dominated Case

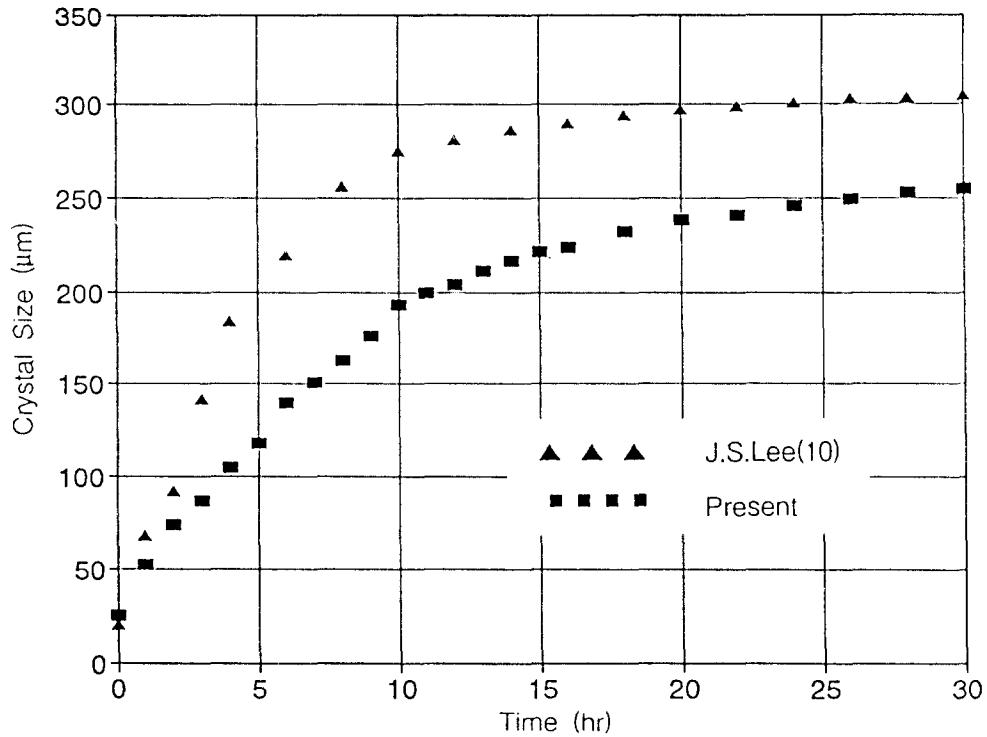


Fig.7 Comparison of Crystal Sizes for Natural Convection Case

그림 8은 세가지 조건인 경우의 결정성장속도로서 식(5)-(7)을 그래프로 나타낸 것이다. 예상한 바와 같이 초기 결정성장율의 크기는 강제대류, 자연대류, 확산의 순으로 나타났고 최종크기에 이르는데 소요되는 시간은 그 반대로 확산, 자연대류, 강제대류순으로 나타났다. 결과적으로 대류유동은 용액내에서 결정면으로 물질(입자)전달을 촉진시키므로 초기 성장율을 증가시키나, 용액과 결정면간의 인접경계에서의 구성물질의 불균일성으로 인하여 결정의 질(Uniformity)을 저하시키는 요인이 되기도 한다. 아울러 연속적인 인접경계에서의 구성물질의 불균일성과 이로 인한 결정의 불균일성은 결정의 성장율을

급격히 저하시키는 원인으로 고찰된다. 이는 확산의 경우 성장을곡선이 매우 완만한 것과 비교가 되는 바, 확산조건의 경우 용액에서 결정면으로의 물질입자전달이 원활하지 못하므로 초기 성장율은 멀어지고, 결정면에서의 입자의 부착(surface kinetics 또는 surface attachment)이 느리나 매우 순조롭게 진행되므로 성장하는 결정도 균일할 뿐 아니라 성장율이 지속적이어서, 결국 최종결정은 대류경우보다 더 크게 되는 것이다. 한편 이 그림에서 각 그래프의 하부면적은 각 경우의 최종결정의 크기의 $\frac{1}{2}$ 과 같다는 물리적 의미를 갖는다.

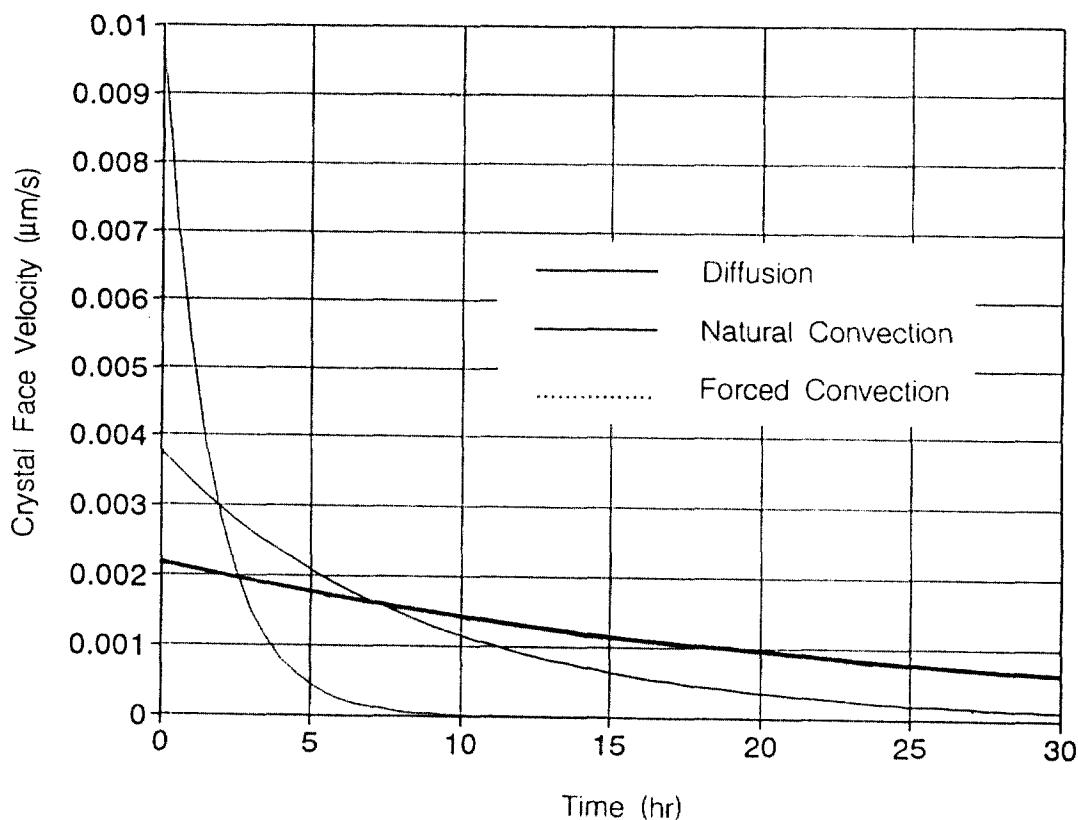


Fig.8 Crystal Growth Rates for Three Cases

4. 결 론

본 연구는 용액성장법에 기초하여 결정셀내의 조건이 순수화산인 경우, 자연대류조건인 경우 및 강제대류조건인 경우등 세가지 조건에 대하여 Lysozyme(protein) 결정성장실험을 실시하였다.

연구결과, 물질전달에 의한 지수함수 모델은 Lysozyme 결정의 과도성장과정을 나타내는데 비교적 타당함을 보여주었다. 초기결정성장을 강제대류경우가 가장 크게 나타났고 그 다음 자연대류, 화산의 순서였으며 최종결정크기에 이르는 데 걸리는 시간은 화산경우가 가장 길었고 그 다음 자연대류, 강제대류로 나타났다. 한편 최종크기에 있어서도 화산, 자연대류, 강제대류순서로 나타났다.

결국 결정성장에 있어서 대류는 성장을 촉진시키므로 성장공정을 짧게하나 최종 결정의 크기를 작게하고 대류, 특히 강제 대류인 경우 성장율의 급격한 감소는 결정의 균일한 성장을 저해하는 요인이 된다는 결과를 얻었다.

참고문헌

- (1) Ostrach, S., 1983, "Fluid Mechanics in Crystal Growth-The 1982 Free Man Scholar Lecture", J.of Fluids Engineering, Vol.105
- (2) J. Lee, 1990," Transport Phenomena in Single Crystal Growth", KSME-Journal
- (3) Schnepple,W., etal, 1985, "Space Lab.3 Vapor Crystal Growth Experiment", NASA Report
- (4) Lal, R.B., etal, 1985, "Growth of Triglycine Sulfate(TGS) Crystals A board Space Lab.3", NASA Report
- (5) Delucas, J., etal, 1986," Preliminary Investigations of Protein Crystal Growth Using The Space Shuttle", J.Crystal Growth, Vol.76
- (6) Pusey, M.L., etal, 1986, "Protein Crystal Growth-Growth Kinetics for Tetragonal Lysozyme Crystals", J. Biol. Chem., Vol.261
- (7) Baird, J.K., etal, 1986," Convective Diffusion in Protein Crystal Growth", J. Crystal Growth, Vol.76
- (8) Littke, W. and John, C., 1984, "Protein Single Crystal Growth under Microgravity", Science, Vol.225, 20 3-204
- (9) Lee, J.S. and Yang, W.J., 1991, "Effects of Natural Convection on Protein(Lysozyme) Crystal Growth in Solution Layer and Cavity", AS ME Paper 91-HT-41
- (10) Lee, J.S., 1993, "Convective Effects on Protein Crystal Growth- Analysis and Experiment", ph. D.Thesis, Dept.of Mechanical Engineering and Applied Mechanics, University of Michigan