

전철민<sup>1</sup>, 김신애<sup>2</sup>, 문희수<sup>1</sup>

<sup>1</sup>연세대학교 지구시스템과학과(femini@chollian.net)

<sup>2</sup>한국원자력연구소 하나로이용기술개발팀

## 1. 서론

열의 영향에 의해 발생하는 결정구조의 변형(deformation)은 기계적 응력에 의해 발행하는 물리적 변형률(strain)을 평가하는 방법을 적용하여 분석될 수 있다(Catti, 1989). Mookerjee와 Redfern (2002)는 Catti (1989)가 최초로 소개한 변형률에 관한 이론(formalism)을 발전시키고 명료하게 밝힘으로서 결정구조 내에 변형률(strain)을 이해하고자 하였다. 그 이론의 핵심은 두 원자간 거리의 제곱은  $X^T GX$ 의 함수로 표현될 수 있다는 것인데, 여기서 G는 metric matrix (단위포 부피의 제곱을 구하는 행렬식)를 의미하며 X는 고려 대상 원소의 분별 좌표(fractional coordinates)를 의미한다. 따라서 그 원소간 거리의 제곱의 차이는 내부변형률요소(inner strain component)와 외부(격자)변형률요소(external(lattice) strain component)라는 개념으로 구분된 항으로 표현될 수 있다(Mookerjee and Redfern, 2002). 만일 균질한 탄성응력에 의해 결정구조의 변형을 발생시켰다면, 그 구조는 병진 대칭요소를 보존하며 이 변형률을 외부(격자)변형률과 내부변형률이 중합된 것으로 고려할 수 있음은 잘 알려져 있는 사실이다(Born and Huang, 1954). 이때 외부변형률은 격자상수의 변화로 표현되며, 내부변형률은 원소의 분별 좌표의 변화로 표현된다.

본 연구에서는 고온 및 열처리 흑운모 시료의 중성자분말회절자료를 이용하여 리트벨트법(1969)으로 결정구조를 결정하였으며, K 배위환경(K coordination sphere)의 변화양상에 대한 보다 자세한 고찰을 위하여 흑운모의 K-O 결합들을 구조적 변형률(structural strain)에 있어서 격자요소(lattice component)와 내부요소(inner component)의 개념으로 분석하였다. 또한 전통적인 기하학적 결정구조인자들과의 관계를 상호 비교하여 고찰하였다.

## 2. 시료 및 실험방법

흑운모 시료는 Wards사에서 판매되는 표품 흑운모시료 (Bancroft, Ontario 산)를 사용하였으며, 화학분석과 X-선회절분석, 열시차중량분석 (TG/DTA)을 위하여 분말화 시켰다. 중성자 및 X-선 회절분석을 위한 시료는 입도를 균일하게 하기 위하여 100 $\mu$ m 이하로 체질하여 준비하였다. XRF, ICP-AES를 이용하여 주성분 및 미량성분의 화학분석을 기초과학연구원 서울분소에서 수행하였으며, 구조수의 함량을 정밀하게 얻기 위하여 MAC Science사의 TG-DTA 2000S를 이용하여 열시차/열중량분석 (TG/DTA)을 실시하였다.

한국원자력연구소의 연구용 원자로인 하나로의 ST2 수평공의 중성자빔을 이용한 고분해능 분말회절장치 (HRPD, High Resolution Powder Diffractometer)를 이용하여 고분해능 중성자분말회절분석을 실시하였다. Ge 결정의 (331)면에 의해 단색화된 파장 (1.8348 Å)을 사용하였고 0-165° (2 $\theta$ )구간에서 스텝 간격은 0.05° (2 $\theta$ ), 모니터카운트 95000n의 조건으로 분석이 수행되었으며 32 다중 검출기인 He-3 proportional counter로 회절자료가 수집되었다. 시료환경장치로는 고온장치 (furnace, RT-1300K)가 사용되었으며, 시료 홀더로 바나듐 캔이 이용되었다. 고온장치는 시료환경장치의 안정성을 위해 10<sup>-3</sup> Torr 이상의 진공상태로 유지하였다. 중성자 회절자료는 20°C (room temperature), 300°C, 450°C, 600°C, 900°C 온도

조건에서 *in situ* 상태로 측정되었다. 또한, 대기분위기의 전기로에서 12시간동안 각각 400°C, 500°C, 700°C, 800°C, 900°C의 온도조건으로 열처리된 흑운모 시료를 대상으로 상온에서의 중성자 회절자료들을 취득하였다.

모든 결정구조는 리트벨트법(Rietveld, 1969)을 이용하여 중성자분말회절자료를 refine함으로써 결정되었다. 구조 해석에 이용된 소프트웨어는 FullProf (Laboratoire Leon Brillouin, CEA-CNRS, France)로서 2000년 1월 버전을 사용하였다. 초기모형으로는 Russell과 Guggenheim (1999)의 단결정법에 의한 연구결과를 사용하였으며, 원자 점유율은 화학분석 결과를 토대로 설정되었다. Refinement의 순서는 구조인자 및 실험인자를 위 초기모형의 고정된 값에서 순차적으로 한 인자씩 계산에 참여시킴으로서 변수를 증가시키는 방식으로 수행하였다. 일반적인 순서는 문헌에 따라 다소 다르나 Young (1993)이 기술한 바처럼 스케일 인자, 0 점 조준 인자, 6 개의 기저선 (background) 함수 인자, 단위포 및 편향성 인자, 피크 형태 함수 인자, 원자 자리 좌표 인자, 비대칭성 인자, 전체 열진동 인자의 순으로 수행하였다. 피크 함수로는 Gauss와 Lorentz 함수의 혼합 형태인 Pseudo-Voigt (PV) 함수를 선택하였으며, 이때 중간 높이 최대 폭 (FWHM=H)은 2θ가 변함에 따라 3개의 인자 U, V, W가 변하면서 계산 도중에 결정되도록 하였다(Cagliotti *et al.*, 1958). 흑운모의 편향방향인 [001]의 방향으로 편향성을 보정하기 위하여 March의 편향보정함수(Dollase, 1986)를 이용하였다.

### 3. 결과 및 토의

XRF를 이용한 주원소분석 및 Fluorine의 정량분석, 시차열중량분석 (TG-DTA)을 이용하여 결정된 구조식은  $(K_{1.96}, Na_{0.13}, Ca_{0.01})(Mg_{3.15}, Fe^{2+}_{2.59}, Ti_{0.17}, Mn_{0.09})(Si_{5.98}, Al_{1.92}, Ti_{0.10})O_{20}[(OH)_{1.47}, F_{1.98}]$ 이다. refinement의 완성도 및 신뢰도를 지시해주는 다양한 R 지수들(Young, 1993)을 살펴보면,  $R_p$ 는 2.98%~5.06%, 가중치 지수  $R_{wp}$ 는 3.84%~6.77%, Bragg position의 일치성을 지시해주는 지수  $R_B$  값은 5.62%~12.7%로 나타났다.

고온실험에서 열팽창은 c축 방향으로 우세하게 나타났다. 또한 열처리 시료에서도 처리 온도가 증가함에 따라 나타나는 수축이 c축 방향으로 우세하였다. 결국 K이 존재하는 층간 영역(interlayer)에서의 변화결과들은 이러한 c축 방향으로의 열팽창 및 수축을 조절(control)하고 있는 것으로 나타났다. 이러한 K 배위공간(K coordination sphere)에 대한 주요 결정 구조인자들은 Fig. 1에 나타내었다. a) 복삼방 비틀림(ditrigonal distortion)과 d) 층간 팔면체 평평각(interlayer octahedral flattening angle)는 구조의 왜곡변형과 관련이 있으며, b) 평균 K-O결합거리와 c) 층간두께(interlayer separation) 층간영역의 팽창 및 수축과 관련이 있는 전통적인 기하학적 결정구조인자들이다.

K 배위공간의 변화양상에 대한 보다 자세한 고찰을 위하여 흑운모의 K-O 결합들을 구조적 변형률(structural strain)에 있어서 격자요소(lattice component)와 내부요소(inner component)의 개념으로 분석하였다(Table 1).

*in situ* 고온실험의 경우, 이 층간 영역에서의 변형률의 이방성을 볼 수 있는데, 6개의 긴 K-O결합은 음의 내부변형률요소(inner strain component)를 가지며 6개의 짧은 결합은 양의 변형률요소를 가지고 있음을 알 수 있었다. 양의 내부변형률요소는 단위포 팽창으로 기대되는 결합길이의 증가분보다 더 많이 신장되었음을 의미하며, 음의 내부변형률요소는 그 반대의 의미를 가진다. 이와 같이 K배위환경(층간영역)에서 열적 내부변형률에 기인한 큰 영향이 관찰되는 것은 열적 구조변화에 있어서 외부변형률에 비해 내부변형률이 주도적임을 지시한다. 그러나 긴 K-O2 결합에서는 예외적으로 격자(외부)변형률이 내부변형률보다 다소 우세한 것으로 보이며, 짧은 결합들이 갖는 경향을 유지한다.

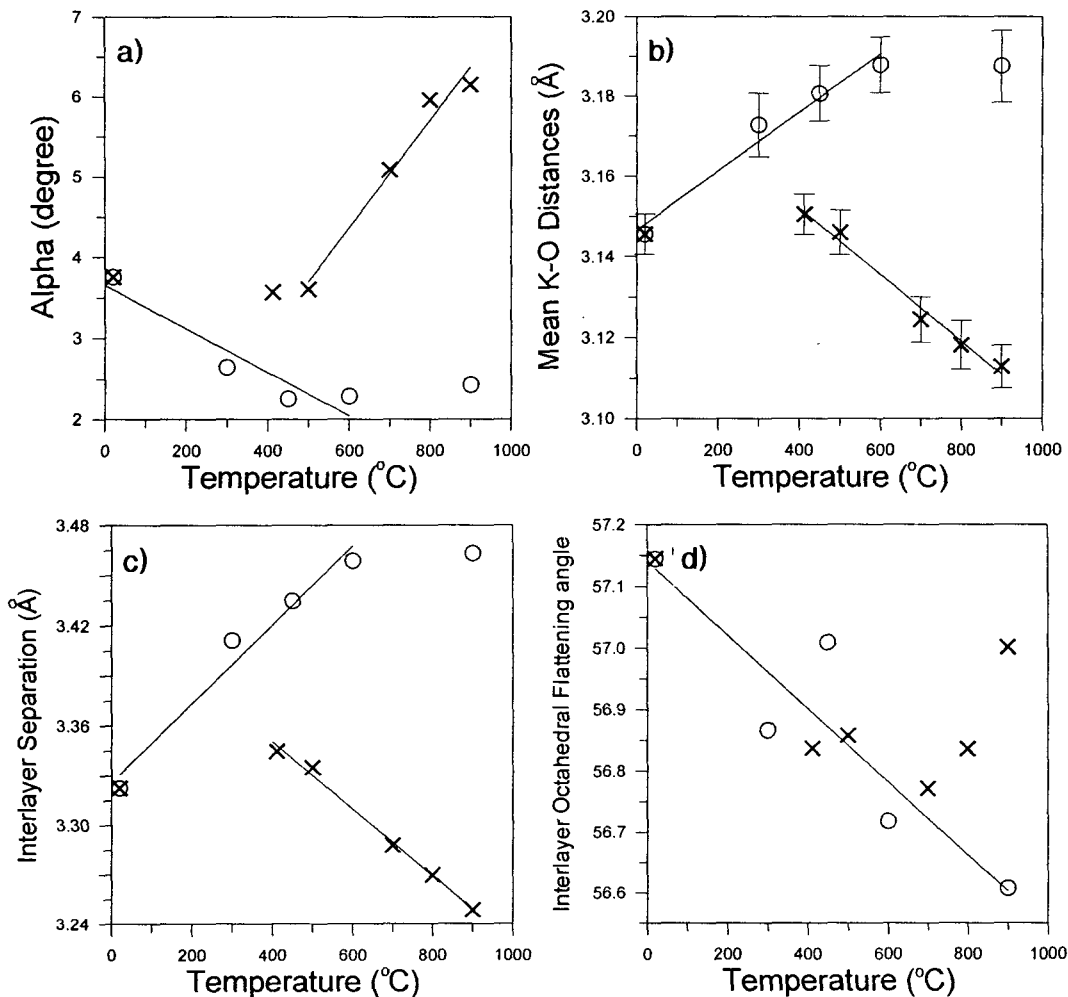


Fig. 1. Plots of a)  $\alpha$  (tetrahedron rotation angle), b) mean  $\langle K-O \rangle$  distance, c) interlayer separation and d) interlayer octahedral flattening angle versus temperature for in situ (open circles) and heat-treated samples (crosses).

*ex situ* 열처리 시료의 경우, 음의 내부변형률요소는 그 결합이 단위포 감소로부터 기대되는 축소 분보다 더 수축되었음을 지시하며 양의 요소는 그 반대의 의미를 갖는다. 열처리된 흑운모 시료 내 K-O 결합의 수축에서 매우 큰 내부변형률요소를 관찰할 수 있으며 결국 이 내부변형률은 복잡방 비틀림의 상당한 증가(400°C에서 3.57°, 900°C에서 6.15°)를 초래하였다. 이러한 결과는 기존의 연구 성과들과도 매우 잘 부합됨을 확인할 수 있었다(Ohta *et al.*, 1982; Russell and Guggenheim, 1999). 전체 K-O 결합의 평균 수축 계수( $\epsilon$ )는 *c* 축에서의 전체 단위포 수축률에 견줄 수 있을 만큼 크며, 따라서 층간 수축이 *c* 축으로의 수축을 지배함을 결정적으로 지시해 주었다. 층간 규모의 감소는 보통 K<sup>+</sup>와 H<sup>+</sup> 간의 정전기적 반발력의 상호작용이 약화되기 때문이며, 이러한 반발력의 약화는 탈수산화작용(dehydroxylation)에 기인하는 것으로 알려져 있다(Ohta *et al.*, 1984). 이와 더불어 K<sup>+</sup>와 F<sup>-</sup> 간의 당기는 힘 때문에 K 층간환경이 *c* 축방 향으로 압축되는 것으로 보고되었다(Russell and Guggenheim, 1999).

Table 1. Bond lengths, changes of squared bond lengths  $\Delta$ , (I) their lattice components and (II) the component of inner deformation are reported for K-O bonds.

<i>in situ</i>	Bond length	Bond length	$\Delta$ (Å <sup>2</sup> )	I	II	$(10^{-5}\text{°C}^{-1})$
	(Å) at 20°C	(Å) at 60°C				
(K-O1) <sub>inner</sub> [×2]	3.097(6)	3.16(1)	0.41	0.11	0.30	11.2
(K-O2) <sub>inner</sub> [×4]	3.044(5)	3.146(6)	0.63	0.08	0.55	17.5
(K-O1) <sub>outer</sub> [×2]	3.260(6)	3.24(1)	-0.12	0.08	-0.20	-3.09
(K-O2) <sub>outer</sub> [×4]	3.214(5)	3.215(6)	0.01	0.10	-0.09	0.29
<K-O> <sub>mean</sub>	3.145(6)	3.188(4)				2.33
<i>ex situ</i>	at 400°C	at 900°C	$\Delta$ (Å <sup>2</sup> )	I	II	$(10^{-5}\text{°C}^{-1})$
(K-O1) <sub>inner</sub> [×2]	3.059(7)	3.007(8)	-0.32	-0.03	-0.29	-10.5
(K-O2) <sub>inner</sub> [×4]	3.056(5)	2.971(5)	-0.52	-0.14	-0.38	-14.5
(K-O1) <sub>outer</sub> [×2]	3.323(7)	3.231(8)	-0.61	-0.21	-0.40	-16.0
(K-O2) <sub>outer</sub> [×4]	3.204(5)	3.249(5)	0.29	-0.08	-0.37	7.83
<K-O> <sub>mean</sub>	3.151(6)	3.113(7)				-2.38

Note:  $\epsilon$  is the linear thermal expansion of each band,  $\Delta$  ( $d'_{\text{KO}^2} - d_{\text{KO}^2} = \text{I} + \text{II}$ ) is the difference in the K-O bond length,  $\text{I} = (x_{\text{K}} - x_{\text{O}})^T \Delta G (x_{\text{K}} - x_{\text{O}})$  is the contribution of pure lattice deformation and  $\text{II} = [(x_{\text{K}} - x_{\text{O}})^T G' (\Delta x_{\text{K}} - \Delta x_{\text{O}}) + (\Delta x_{\text{K}} - \Delta x_{\text{O}})^T G' (x_{\text{K}} - x_{\text{O}}) + (\Delta x_{\text{K}} - \Delta x_{\text{O}})^T G' (\Delta x_{\text{K}} - \Delta x_{\text{O}})]$  is the strain entirely related to inner deformation (according to Catti *et al.*, 1989; Mookherjee and Redfern, 2002). The  $x_{\text{K}}$  and  $x_{\text{O}}$  is the vector of the fractional coordinates of the atom, respectively, with respect to a common origin and the  $G$  is the metric matrix (the determinant of which gives the square of the unit cell volume). Esd's on the last significant digit are in parentheses. Bond multiplicities are given in brackets.

#### 4. 참고문헌

- Born, M. and Huang, K. (1954) *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Oxford: Clarendon Press.
- Cagliotti, G., Paoletti, A. and Ricci, F. (1958) Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. *Nuclear Instruments*, 3, 223-228.
- Catti, M. (1989) Calculation of elasticity and inner strain: a computational model. *Acta Crystallographica*, A45, 494-500.
- Dollase, W.A. (1986) Correction of intensities for preferred orientation in powder diffractometry: Application of the march model. *Journal of Applied Crystallography*, 19, 267-272.
- Mookerjee, M. and Redfern, S.A.T. (2002) A high-temperature Fourier transform infrared study of the interlayer and Si-O-stretching region in phengite-2M1. *Clay Minerals*, 37, 323-336
- Ohta, T., Takeda, H. and Takéuchi, Y. (1982) Mica polytypism: similarities in the crystal structures of 1M and 2M1 oxybiotite. *American Mineralogist*, 67, 298-310.
- Rietveld, H.M. (1969) A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, 2, 65-71.
- Russell, R.L. and Guggenheim, S. (1999) Crystal structures of near-end-member phlogopite at high temperatures and heat-treated Fe-rich phlogopite: The influence of the O, OH, F site. *The Canadian Mineralogist*, v. 37, p. 711-729.
- Young, R.A. (1993) *The Rietveld method*. International Union of Crystallography, Oxford University Press, p. 298.