

고온 및 열처리 흑운모 내 층간구조의 열적 변형률 분석과 적용

전철민¹, 김신애², 문희수¹

¹연세대학교 지구시스템과학과(femini@chollian.net)

²한국원자력연구소 하나로이용기술개발팀

1. 서론

열의 영향에 의해 발생하는 결정구조의 변형(deformation)은 기계적 응력에 의해 발생하는 물리적 변형률(strain)을 평가하는 방법을 적용하여 분석될 수 있다(Catti, 1989). Mookerjee 와 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 $X^T G X$ 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 μ m 이하로 체질하여 준비하였다. XRF, ICP-AES를 이용하여 주성분 및 미량성분의 화학분석을 기초과학연구원 연구소 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 (1.8348Å)을 사용하였고 0-165° (2 θ)구간에서 스텝 간격은 0.05° (2 θ), 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 10⁻³ 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 기준 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 2θ 가 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)은 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.

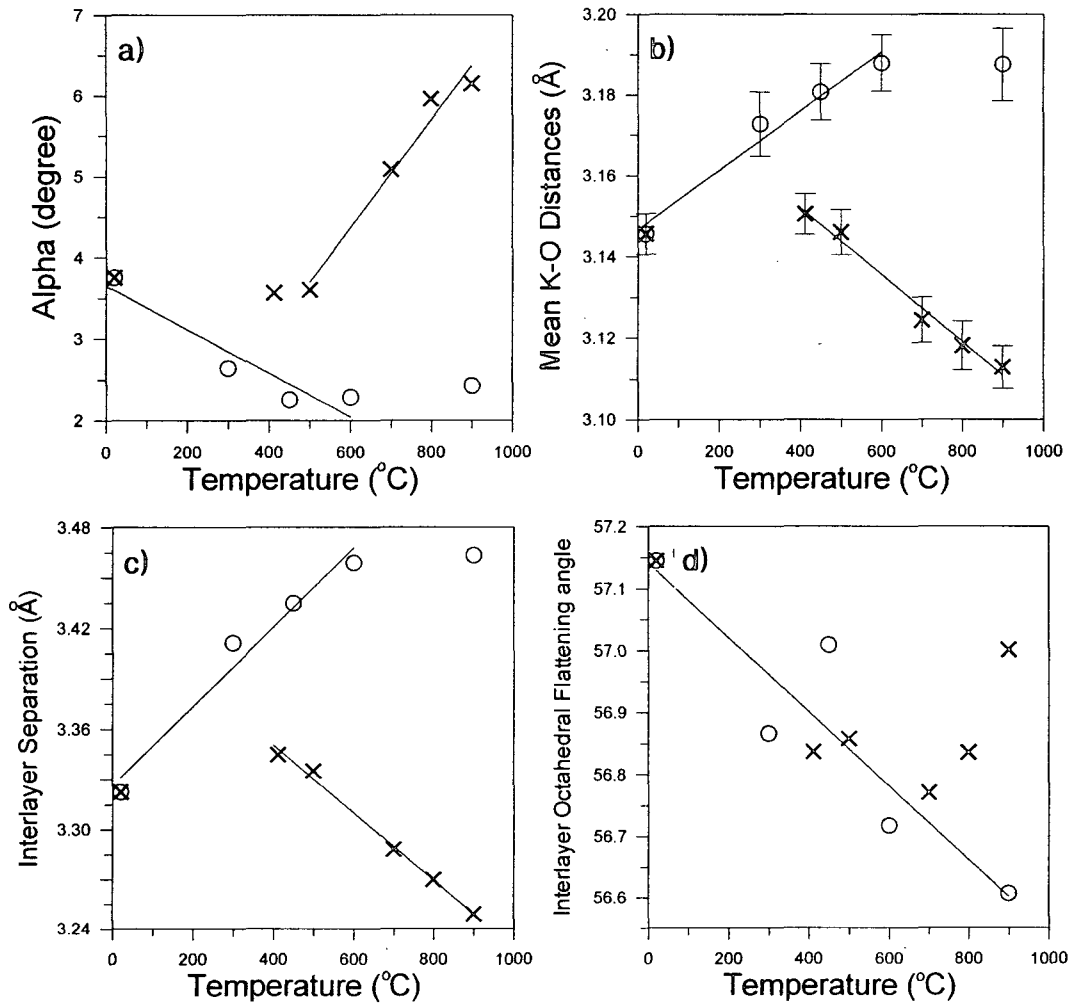


Fig. 1. Plots of a) α (tetrahedron rotation angle), b) mean $\langle K-O \rangle$ distance, c) interlayer separation and d) interlayer octahedral flattening angle versus temperature for in situ (open circles) and heat-treated samples (crosses).

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 복삼방 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(ϵ)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⁺와 H⁺ 간의 정전기적 반발력의 상호작용이 약화되기 때문이며, 이러한 반발력의 약화는 탈수산화작용(dehydroxylation)에 기인하는 것으로 알려져 있다(Ohta *et al.*, 1984). 이와 더불어 K⁺와 F⁻ 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 Δ , (I) their lattice components and (II) the component of inner deformation are reported for K-O bonds.

<i>in situ</i>	Bond length (Å) at 20°C	Bond length (Å) at 600°C	Δ (Å ²)	I	II	$(10^{-5}\epsilon\text{C}^{-1})$
(K-O1) _{inner} [×2]	3.097(6)	3.16(1)	0.41	0.11	0.30	11.2
(K-O2) _{inner} [×4]	3.044(5)	3.146(6)	0.63	0.08	0.55	17.5
(K-O1) _{outer} [×2]	3.260(6)	3.24(1)	-0.12	0.08	-0.20	-3.09
(K-O2) _{outer} [×4]	3.214(5)	3.215(6)	0.01	0.10	-0.09	0.29
<K-O> _{mean}	3.145(6)	3.188(4)				2.33
<i>ex situ</i>	at 400°C	at 900°C	Δ (Å ²)	I	II	$(10^{-5}\epsilon\text{C}^{-1})$
(K-O1) _{inner} [×2]	3.059(7)	3.007(8)	-0.32	-0.03	-0.29	-10.5
(K-O2) _{inner} [×4]	3.056(5)	2.971(5)	-0.52	-0.14	-0.38	-14.5
(K-O1) _{outer} [×2]	3.323(7)	3.231(8)	-0.61	-0.21	-0.40	-16.0
(K-O2) _{outer} [×4]	3.204(5)	3.249(5)	0.29	-0.08	-0.37	7.83
<K-O> _{mean}	3.151(6)	3.113(7)				-2.38

Note: ϵ is the linear thermal expansion of each band, Δ ($d'_{\text{KO}}^2 - d_{\text{KO}}^2 = \text{I} + \text{II}$) 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_{K} and x_{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.