

피스톤 실린더와 DAC 및 방사광을 이용한 흑연의 상변화 실험 연구

나기창 · 김영호¹

충북대학교 지구환경과학과, 충북 청주시 개신동 산48
¹경상대학교 지질학과, 경남 진주시 가좌동 900

요 약 : 피스톤 실린더와 DAC 및 방사광을 이용하여 비정질의 탄질물에서 흑연으로, 흑연에서 다이아몬드로의 상변화의 가능성이 연구되었다. 속성작용이나 낮은 변성도의 흑연생성과정은 피스톤 실린더를 사용하여 0.7 Gpa와 250-360°C의 환경하에서 실시되었으며 초고압 실험은 Mao-Bell형의 DAC와 EDXRD 및 방사광 가속기를 사용하여 상온에서 최고압력 39.6 Gpa 까지 실시되었다. Li_2CO_3 를 촉매로 사용한 피스톤 실린더 실험에서는 온도변화에 따라 TGD가 9에서 53으로 누적적으로 변화하는 무질서흑연을 얻었으며 이로부터 0.7 Gpa에서의 흑연화 온도는 270°C와 300°C 사이임을 알 수 있다. 흑연의 초고압 실험에서는 여러 개의 새로운 XRD 피크가 관찰되며 이들중에는 육방 다이아몬드의 것으로 보이는 것들도 있으리라 사료되나 이를 단정하기에는 보다 구체적인 실험연구가 필요하다. 또한 다른 종류의 고압 실험기거나 특수한 X선을 이용하여 여러 종류의 흑연시료를 대상으로한 연구가 요구된다.

핵심어 : 피스톤 실린더, 방사광, 무질서흑연, 상변이, 초고압, 육방 다이아몬드

서 론

비정질의 탄질물에서 흑연으로의 상 변화와 흑연 내에서의 상변화에 관하여 피스톤 실린더와 DAC 및 방사광을 이용한 실험적 연구가 실시되었다. 고온-고압 하에서의 흑연화작용에 관한 이러한 실험적 연구는 지난 여러 연구자들에 의하여 여러 조건에서 수행되어 온 바 Tagiri and Oba(1983, 1986)는 0.05-0.5 Gpa와 300-600°C에서 TGD(Tagiri's graphitization degree) 35 이상의 흑연을 열수 합성하였으며 이를 각 변성대에 적용하였다. 변성암에서 흑연이 결정화되는 메카니즘에 관하여 Buseck and Bo-Jun(1985)에 의한 고해상투과전자현미경(HRTEM)을 이용한 연구가 있으며 초고압에서의 흑연의 상변화 연구로는 흑연으로부터 육방 다이아몬드구조 생성에 관한 실험적연구(Bundy and Kasper, 1967; Yagi *et al.*, 1992)가 있다.

비정질의 탄질물로부터 공업용 흑연을 제조하는데는 1,300°C이상의 온도조건이 필요한 바 이러한 조건에서의 실험과 구조변화는 Oberlin(1984)에 의하여 잘 설명되고 있으나 이것은 자연계에서 극히 드문 경우에 한한다. 지질학적인 과정에서 속성작용과 낮은

변성도의 변성영역 즉 저온 저압의 자연계에서 비정질의 탄질물이 흑연으로 변하는 것이 일반적인 바 가장 흔히 일어나는 것의 하나는 낮은 f_{O_2} 상태에서 금속 Ni 나 Li_2CO_3 의 촉매에 의한 흑연화작용이다. 이러한 흑연화작용은 주로 옥천대에 분포된 흑연광상에 적용될 수 있으며 Tagiri and Oba(1983,1986)의 실험들은 이에 잘 적용될 수 있다.

초고압에서의 실험은 다이아몬드의 합성을 위하여 여러 방법으로 많이 시도되어왔다. 1,000°C이상의 고온과 3 Gpa 이상의 고압에서 비가역적인 육방 다이아몬드가 나타나는 바 이 구조는 운석에서도 발견되며 광물학에서는 론스달라이트(lonsdaleite)로 알려져 있다. 상온에서도 이러한 구조가 Utsumi and Yagi(1991)에 의하여 발견되었으며 Kim and Na(1994)는 상온과 194 Kbar에서의 DAC와 방사광 가속기를 이용한 실험에서 육방 다이아몬드로의 상천이를 발견하지 못하였던 바 이번 실험에서는 시료와 실험조건 및 방법을 달리하여 이에 관한 합성을 시도하였다.

실험 방법

피스톤 실린더와 관련된 실험 시료는 Tagiri and

Oba(1986)의 펜실바니아 피스버그층의 역청탄을 그대로 사용하였으며 이의 화학성분은 C=80.84%, H=4.54%, O=13.55%, 기타가 1.07%이었다. Mckee (1974)와 Mckee and Chatterji(1978)에서와 같이 1 wt%의 Li_2CO_3 와 2 wt%의 금속 Ni를 촉매로 하였는데 0.6 Gpa 이상의 실험에서는 열수합성이 부적합하므로 이번 실험에서는 피스톤 실린더를 사용하였다. 사용된 피스톤 실린더는 QUICKPRESS 1/2" 고압계 (Depths of Earth Co. 제품)이며 흑연로(내경 0.65 mm)와 NaCl 스크리브 및 공간보충재(spacer)가 사용되었다. 압력을 전달하는 물질로는 boron nitride와 MgO 및 파이렉스 분말을 사용하였으며 캡슐은 외경 4 mm, 두께 0.1 mm의 백금 튜브를 사용하였다. 온도-압력 조건은 250-350°C와 0.7 Gpa로 각 실험 과정에서의 온도와 압력의 변화 폭은 최고 10°C와 10 Mpa 이었다. 실험 산물은 XRD와 SEM을 사용하여 비교 확인하였다.

초고압 실험은 Mao-Bell형의 DAC와 EDXRD 및 방사광 가속기(SSRL; Stanford Synchrotron Radiation Laboratory)를 사용하였다. 세부적인 실험내용과 방법은 Kim and Na(1994)와 같으나 이번 실험에서의 시료와 방법상의 차이점은 다음과 같다. 전번의 실험에서는 흑연봉에서 긁어낸 흑연시료를 사용하여 시료의 3 wt% 미만의 NaCl 분말을 흑연시료 상부에 얹었으나 이번에는 일본 Nacalai Tesque 회사의 합성분말을 사용하였으며 압력환산에 보다 효율성을 얻기 위하여 NaCl 분말을 시료와 혼합하였다. 이는 NaCl분말이 흑연분말 사이의 공극에 들어가 가스킷 홀의 압력전달 상황을 보다 정수압상태에

가깝게 해주기 위함이다. 가스킷 홀은 직경 250 μm 두께 0.126 mm이었으나 이번에는 직경 200 μm 의 것을 사용하였다. 이번 실험에서 도달한 최고 압력은 39.6 Gpa이었으며 실험을 위한 작업은 상온에서 실시되었다.

실험 결과

피스톤 실린더 실험결과와 분석 내용은 Table 1과 같다. 합성된 흑연을 TGD 값에 따라 분류하면 300°C 이상의 것은 모두 1단계 흑연(나기창, 1995)에 해당되며 무연탄에서 흑연으로 변화해 가는 온도의 경계는 270°C와 300°C 사이가 됨을 알 수 있다. 무연탄과 실험에 의하여 생성된 TGD 53의 1단계 흑연을 SEM을 이용하여 관찰하였다. 시료인 무연탄에서 1단계 흑연으로 변함에 따라 결정의 크기가 커질 뿐 아니라 층상구조의 발달이 보다 규칙적임을 알 수 있다(Fig. 1).

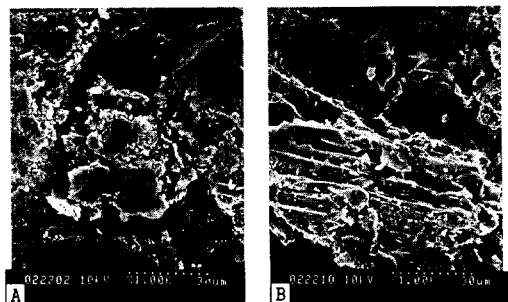


Fig. 1. SEM Photo images of anthracite starting material (A) and disordered graphite synthesized under the condition of 0.7 Gpa and 340°C in piston cylinder(B).

Table 1. Selected results of piston-sylinder experiments

P(Gpa)	T(°C)	time(hours)	catalyst	d_{002} (Å)	* $\text{LC}_{(002)}$ (Å)	*TGD
0.7	270	168	Li_2CO_3	3.553	25	9
0.7	300	168	Li_2CO_3	3.413	120	31
0.7	320	168	Li_2CO_3	3.404	132	33
0.7	340	168	Li_2CO_3	3.372	158	40
0.7	360	168	Li_2CO_3	3.360	219	53
*1.5	1050	42	no	3.359	520	120

*Starting material is powder sample from a graphite pot.

* $\text{LC} = K\lambda / \beta \cos\theta$, $K=0.9$

*TGD = $\frac{d_{002} - 3.70}{\log(\text{LC}_{(002)} / 1000)} \times 100$

Table 2. Phases observed at ambient conditions in DAC experiment

E, KeV	d ₀₀₂ (Å)	*Intensity	phases
13.950	3.372	s	graphite(002)
14.386	3.270	vw	NaCl(111)
15.477	3.040	w	?
16.621	2.830	vs	NaCl(200)
27.781	2.065	w	graphite(100)
22.944	2.050	w	graphite(100)

*s: strong, w: weak, vw: very weak, vs: very strong

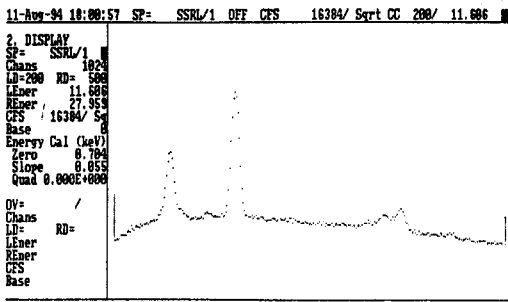


Fig. 2. A spectrum obtained at the starting sample at ambient conditions. Vertical and horizontal axes show intensity of spectrum in arbitrary unit and photon energy in KeV. This spectrum covers from channel 200(left cursor) to 500(right cursor) in the total 1024 channels. Photon energy corresponding to these channels is from 11.606 KeV to 27.959. The d-spacing are listed in Table 2.

초고압 실험의 결과는 Table 2 와 Fig. 2에서 볼 수 있다. Kim and Na(1994)에서보다 보다 해상도가 좋은 XRD 스펙트라를 얻을 수 있었으며 흑연의 미약한 산란 때문에 NaCl의 피크는 흑연에 비하여 미소량임에도 불구하고 매우 뚜렷이 나타나고 있다. 이 모양은 리브타임(live-time) 모드에서 10분간 모은 것인 바 3.040 Å의 지금까지 알려지지 않은 피크가 나타났다. 이를 확인하기 위하여 동일한 실험 생성물을 종래의 방식으로 XRD 패턴에 대하여 조사하였다. NaCl(200) 피크와 CsCl(110) 피크는 실험 과정에서 압력의 변화를 탐지하는 데 사용된다. Fig. 3은 실험 과정에서의 압력변화에 따른 스펙트럼 모양의 변화를 보여주는 것인 바 22.8 Gpa와 27.2 Gpa 사이에 모양을 비교하면 NaCl(200) 피크가 사라지고 CsCl(110)피크가 나타나 31.2 Gpa에서 더욱 강해짐을 볼 수 있다. 따라서 27.2 Gpa 보다 낮은 압력에서는

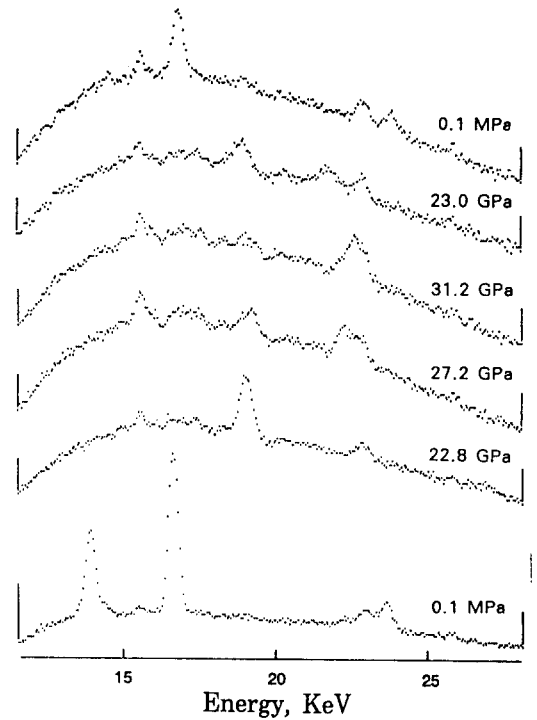


Fig. 3. A series of the spectra acquired at one cycle of loading and unloading processes. Each spectrum ranges from 11.606 KeV to 27.959 KeV in photon energy same as in Fig. 2.

NaCl 피크가, 높은 압력에서는 CsCl 피크가 압력을 지시하고 있음을 알 수 있다. 0.1 Mpa에서 시작하여 31.2 Gpa이상의 압력에 도달한 후 다시 0.1 Mpa에 이르는 동안 15 KeV와 23 KeV 사이에서 압력을 지시해주는 피크들과 더불어 여러 개의 피크들이 나타나나 아직 이들에 대하여는 정확한 해석이 되지 않고 있다.

Fig. 4에서는 0.1 Mpa에서 39.6 Gpa에 이르기까지 나타나는 상들의 d-간격의 변화를 볼 수 있으며 강도에서도 변화가 많은 바 이들로부터 상변화가 존재함을 알 수 있다.

토 의

Fig. 5은 Tagiri and Oba(1986)의 실험에 의한 석탄-흑연의 상변화곡선에 본 실험 결과를 추가한 것으로 실험결과가 비교적 잘 일치함을 알 수 있다. 형성된 흑연들은 모두 무질서흑연에 해당되며 TGD값이

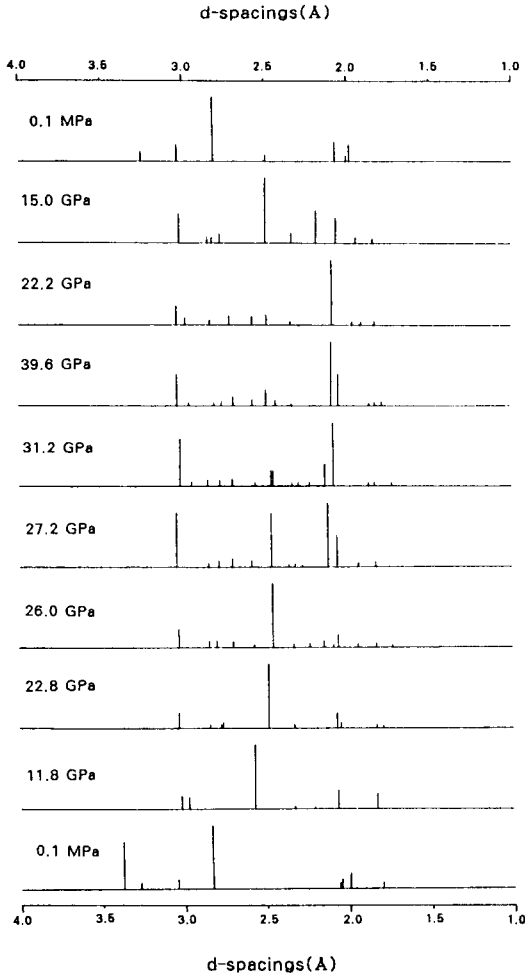


Fig. 4. Variations of d-spacings with changing pressures.

온도 상승에 따라 누진적으로 변하는 것으로 보아 상 변화곡선 자체는 일변선(univariant curve)이 될 수 없을 것임을 알 수 있다. Tagiri and Oba(1986)의 실험 중 0.1 Gpa에서 QFM과 NNO 버퍼를 사용하여 f_{O_2} 를 제어한 실험에서는 무질서흑연이 나타나지 않고 직접 질서흑연이 나타나는 것으로 보아 완전한 일변선을 얻으려면 f_{O_2} 를 제어하여야 함을 알 수 있다. Tagiri and Oba(1986)의 실험이나 본 실험 모두 f_{O_2} 를 제어하지 않은 실험결과인 바 Fig. 5에 나타난 일변선은 실제로는 좁은 점이대를 의미한다 할 수 있다. 따라서 앞으로는 순수한 흑연의 상변화를 알기위하여는 외부에서 인위적으로 f_{O_2} 를 제어한 실험을 통하여 완전한 질서흑연의 상변화 일변선을 얻어야 할 것이다.

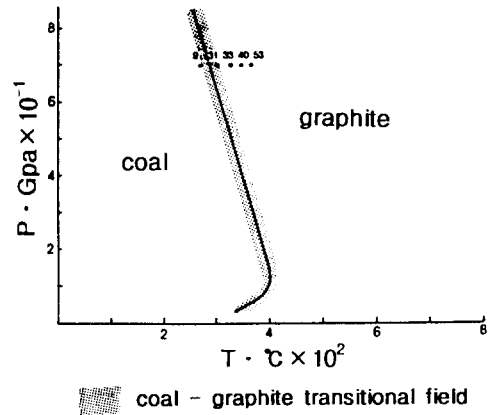


Fig. 5. Formation curve of graphite modified from Tagiri & Oba(1986). Numbers in diagram are TGD values.

Fig. 5에서 0.1 Gpa보다 낮은 압력에서는 정(+)의 온도-압력 경사를 보여주고 그 이상의 압력에서는 부(-)의 경사를 보여준은 온도와 압력이 증가함에 따라 휘발성분이나 기타 개스들이 빠져나오는 반응에서 일반적으로 나타나는 현상이며 또한 0.1 Gpa이상에서는 압력이 증가함에 따라 흑연의 안정 영역이 넓어진다는 French and Eugster(1965)의 연구 결과와 잘 일치한다. 변성대에서 흔히 볼 수 있는 흑연화도의 누진적인 변화를 고려한다면 탄질세일이나 탄질천매암에서 볼 수 있는 흑연화작용은 버퍼를 이용하여 f_{O_2} 를 인위적으로 제어한 실험보다는 본 실험에서처럼 밀봉된 캡슐 속에서 방출되는 개스에 의하여 자연적으로 f_{O_2} 가 제어된 실험결과가 더욱 자연현상과 잘 부합된다고 볼 수도 있으나 이에 관하여는 보다 많은 실험이 요구된다.

이번 초고압 실험에서는 Kim and Na(1994)에서와 다른 시료를 사용한 관계로 전번보다 해상도가 좋은 고압상의 스펙트럼을 얻을 수 있었으나 이들 스펙트럼의 상에 관하여는 아직 미해석 상태이다. 초고압 실험에서 나타나는 상들의 d-간격변화(Fig.4) 중에서 31.2 Gpa와 39.6 Gpa에서의 d-간격 변화 모양을 비교하여 보면 CsCl(110) 피크는 2.131 Å에서 2.090 Å으로 변하고 2.095 Å의 것은 2.095 Å으로 강도와는 반대로 변함을 볼 수 있다. 만일 이 피크가 새로운 것이라면 이를 육방 다이아몬드 상의(002) 피크로 간주할 수도 있다. 그러나 이러한 설명은 다른 피크들의 변화와 상호 조화되지 않고 있다. 기존 연구 결과에 의하

면 육방 다이아몬드 구조로부터의 새로운(002) 피크는 18 Gpa보다 높은 압력하에서 나타난다고 알려져 있다(Yagi *et al.*, 1992). 그러나 본 실험에서 나타난 피크들 중에서 육방 다이아몬드의 피크가 어느 것이라고 단정하기는 어렵다.

압력을 완전히 제거한 0.1 Mpa 하에서 시료에서의 모양과 비교되는 흑연의(002) 피크를 볼 수 없는 바 이는 층상구조에서 흑연이 내재하고있는 결합상의 특성에 기인한다고 볼 수 있다. 즉 흑연은 횡적으로는 공유결합을 하며 c축을 따라서는 환데어발스(Van der Waals) 결합을 하고있기 때문에 이러한 구조가 압력을 받으면 a축과 c축을 따라 우세한 방향성이 생긴다. 이에 따라 횡방향보다 c축 방향으로 보다 압축되는 데 압력을 완전히 제거하였을 때 본 상태로 회복되는 데는 얼마간의 시간을 요하게 되기 때문이다.

또 하나 언급할 것은 모든 실험 과정에서 15.530 KeV(i.e., $d = 3.029 \text{ \AA}$)에 여러 강도로 하나의 피크가 나타난다는 사실이다. 이 피크는 0.1 Mpa로 압력을 제거하여도 사라지지 않는데 아직 이 피크가 무엇을 의미하는지는 알 수 없으므로 앞으로 더 연구할 필요가 있다.

결 언

1. 피스톤 실린더를 사용하여 0.7 Gpa와 270-360°C에서 Li_2CO_3 를 촉매로 흑연의 합성실험을 한 결과 온도 변화에 따라 누진적으로 TGD가 9에서 53으로 변화하는 무질서흑연을 얻었다. 이로부터 0.7 Gpa에서의 흑연화 온도는 270°C와 300°C 사이임을 알 수 있다.

2. DAC와 방사광 가속기를 사용하여 39.6 Gpa에 이르는 초고압 실험을 상온에서 수행한 결과 육방 다이아몬드의 것으로 보이는 새로운 물질들이 형성되었음을 확인할 수 있었다. 그러나 이를 확실히 육방 다이아몬드라고 단정하기에는 보다 구체적인 실험 자료가 필요하다.

사 사

본 연구를 위하여 피스톤 실린더(QUICKPRESS 1/2" High Pressure System)를 대여해 준 아리조나대학의 Holloway 교수에게 감사드리며 SSRL에

서 흑연실험을 할 수 있도록 배려해 준 하와이대학의 L.C. Ming 교수와 인하대학의 고태경교수에게 사의를 표한다. 또한 본 논문을 심사하면서 여러 조언을 해준 안중호교수, 오창환교수, 이성록박사에게도 고마움을 표한다. 본 연구는 전략광물 연구센터의 연구과제(CMR II-1)와 교육부 기초과학연구 프로그램(BSRI 95-5402)에 의하여 재정적으로 지원되었다.

참고문헌

나기창, 1995, 국내 흑연의 변성진화과정 연구. 전략광물 자원 연구센터 연구보고서(미발간). p.1-45
 Bundy, F.P. and Kasper, J.S., 1967, Hexagonal diamond-a new form of carbon. *J. Chem. Phys.*, 46, 3437-3446
 Buseck, P.R. and Bo-Jun, H., 1985, Conversion of carbonaceous material to graphite during metamorphism. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 49, 2003-2016
 French, B.M. and Eugster, H.P., 1964, Experimental control of oxygen fugacities by graphite-gas equilibriums. *J. Geophys. Res.*, 70, 1529-1539
 Kim, Y.H. and Na, K.C., 1994, High pressure X-ray diffraction studies on a graphite using Synchrotron Radiation. *Jour. Petrol. Soc. Korea*, 3, 34-40
 Mckee, D.W., 1974, Effect of metallic impurities on the gasification of graphite in water vapor and hydrogen. *Carbon*, 12, 453-464
 Mckee, D.W. and Chatterji, D., 1978, The catalyzed reaction of graphite with water vapor. *Carbon*, 16, 53-57
 Oberlin, A., 1984, Carbonization and graphitization. *Carbon*, 22, 521-541
 Tagiri, M. and Oba, T., 1983, Synthesis of graphite from bituminous coal at 0.5-2 Kb water pressure and 300-600°C. *J. Japan Assoc. Min. Petro. Econ. Geol.* 78, 190-193
 Tagiri, M. and Oba, T., 1986, Hydrothermal synthesis of graphite from bituminous coal at 0.5-5 Kbar vapor pressure and 300-600°C. *J. Japan Assoc. Min. Petro. Econ. Geol.* 81, 260-271
 Utsumi, W. and Yagi, T., 1991, Formation of hexagonal diamond by room temperature compression of graphite, *Proc. Japan Academy*, 67 B (9), 159-164
 Yagi, T., Utsumi, W., Yamakata, T. and Shimomura, O., 1992, High pressure in-situ X-ray diffraction

study on the phase transformation from graphite to hexagonal diamond at room temperature. Technical Report of ISSP, The Institute for Solid State Physics, University of

Tokyo, A(2507), 29p

(1996년 5월 16일 접수)

(책임편집 : 안중호)

Experimental study on the phase change of a graphite using piston cylinder, DAC and Synchrotron Radiation

Ki Chang Na and Yong-Ho Kim¹

Department of Earth and Environmental Sciences, Chungbuk National University, Cheongju, 361-763, Korea

¹*Department of Geology & Basic Science Research Institute, Gyeongsang National University, Jinju, 660-701, Korea*

ABSTRACT : Possible phase transitions of graphite have been examined experimentally using piston cylinder and DAC with synchrotron radiation. The graphite-forming processes in high pressure and low temperature conditions and the phase change under super high pressure were studied in the conditions of 0.7 Gpa and 270-360°C in piston cylinder and under 39.6 Gpa in DAC. In the piston cylinder experiment using LiCO₃ as a catalyzer, we could synthesize disordered graphites whose TGD values change progressively from 9 to 53. It was known that the temperature of graphitization in 0.7 Gpa is between 270-300°C. Numerous unknown XRD peaks were observed in the super high-pressure experiment. However, it is difficult to pick up a new peak of a hexagonal diamond phase. Application of the different high pressure apparatus as well as a peculiar X-ray source and various graphite specimen would be useful for super high-pressure experiment, and more detailed works are needed to characterize the unknown phase(s) observed in this study.

Key words : piston cylinder, synchrotron radiation, disordered graphite, phase change. super high pressure, hexagonal diamond