

## NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 系の “Immm-構造形” 不安定相

鄭秀鎭, 林應樞, 金基洙, 鄭龍善, 金英進

서울대학교 工科大学 窯業工學科

(1981年 11月 19日 接受)

### The “Orthorhombic” Metastable Phase in the System of NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

S. J. Chung, E. G. Lim, K. S. Kim, Y. S. Chung, and Y. J. Kim

Dept. of Ceramic Eng. Seoul National Univ.

(Received Nov. 19, 1981)

#### ABSTRACT

The crystallization of metastable “orthorhombic” phase from the glass in the system of NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> is studied. These crystals are crystallized in the range of composition from Ab<sub>90</sub>An<sub>10</sub> to An<sub>100</sub>.

The symmetry of these crystals show orthorhombic as a possible space group P2<sub>2</sub>2<sub>1</sub>. Two probable twin models are proposed.

#### 1. 緒 論

Albite-anorthite系の化學組成을 갖는 유리를 1,000°C 近處에서 加熱하여 晶出시키면 斜長石의 共融相外에도 六方晶 및 斜方結晶의 二 不安定相이 生成되며 Davis 와 Tuttle (1952)은 anorthite의 組成을 갖는 이 二 不安定相의 光學的 特性, 格子常數, d 값, 空間群等의 結晶資料와 albite 와의 共融可能性을 報告하였다.

이 중 六方 CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>의 構造는 Takeuchi 와 Donnay(1959)<sup>2)</sup>에 依하여 結算되었으며 이는 網目構造가 아닌 二重層狀構造이다.

그러나 斜方晶의 CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>를 構造精算한 Takeuchi (1973)<sup>3)</sup>는 解析過程에서 이 結晶이 斜方의 pseudo symmetry를 갖는 單斜晶이며 거의 大部分의 結晶이 雙晶을 이루고 있고 雙晶에 依하여 斜方對稱으로 誤讀되며 Si 와 Al이 不規則排列로 되어 있는 것처럼 잘못 解析될 수 있음을 指摘하였다<sup>3)</sup>.

이 不安定 單斜晶의 構造는 Pentinghaus(1973)<sup>4)</sup>가 報告한 NaAlGe<sub>3</sub>O<sub>8</sub>의 構造와 同形으로서 Hahn等(1969)<sup>5)</sup>

에 依하여 “Immm” 構造形으로 報告된 四面體 軸이온의 六環構造로 부터 誘導되는 새로운 形의 網目構造이다.

本 研究은 이 不安定相들이 albite-anorthite系內에 擴大되어 共融相으로 晶出되는지를 確認하며 또한 Si 와 Al의 含量比가 一定치 양은 이 領域內에서의 單斜結晶의 對稱이 어떻게 變하는 가를 규명코저 시도된 것이다.

#### 2. 實 驗

소다長石-灰長石系內의 10等分比로 各各의 組成을 갖도록 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 와 SiO<sub>2</sub>의 試藥을 混合하여 加壓성형하고 이를 아세틸렌 火焰으로 熔融시킨 후 自體重力에 依하여 즉시 물속에 落下시키는 方法으로 急冷하여 유리로 만들었다. 이는 유리가 徐冷되어 三斜의 斜長石이 生成되는 것을 막기 爲한 것이었다.

유리의 化學組成은 X-線螢光分析으로 定量分析하여 알칼리 元素의 飛散을 點檢하였다. 유리로 된 後의 알칼리 元素 卽 Na 와 Ca의 含量은 Al 및 Si에 比하여

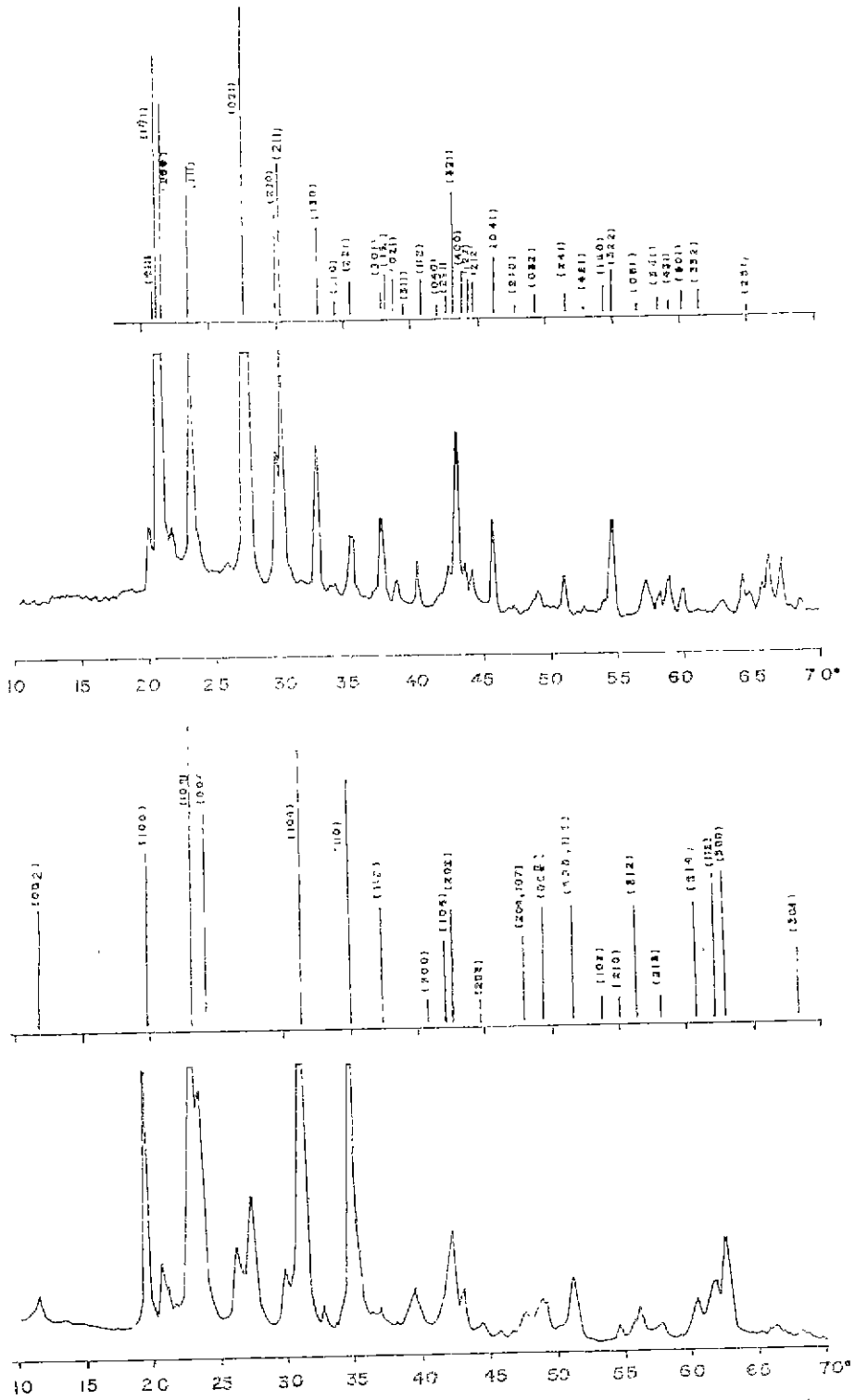


Fig. 1. Powder patterns of metastable crystals. (CuK<sub>α</sub> radiation) a) orthorhombic phase of Na<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>Al<sub>1.3</sub>Si<sub>2.7</sub>O<sub>8</sub> b) hexagonal CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

늘이기 前보다 심한 경우 30% 程度까지 減少되어 있었고 이를 補充하기 爲하여 原料混合時에 Na와 Ca를 過量添加하여 熔融後에 斜長石의 組成과 一致되도록 하였으나 不安定相의 生成은 이와 같은 알칼리元素 補充試料에서 보다도 알칼리元素기 多少적게 들어 있는 試料에서 훨씬 더 잘 되었다. 不安定相이 알칼리缺損 試料에서 더 많이 生成되는 것은 아마도 粘性이 相對적으로 높아지게 되므로 그만큼 結晶化期間을 弛緩

延長시키기 때문인 것으로 思料된다.

各各의 熔融冷却시킨 유리는 X-線回折分析으로 結晶質의 퍼크가 나타나 있지 않은 것을 確認한 다음 940°C~1000°C의 各溫度別로 2日乃至 10日間 等溫 加熱後 X-線粉末回折에 依하여 生成結晶을 點檢하였고 回折圖上의 生成相들의 相對強度比 卽 퍼크의 높이 비와 유리 및 晶質試料의 백그라운드 強度比에 依하여 結晶化度를 概算하였다.

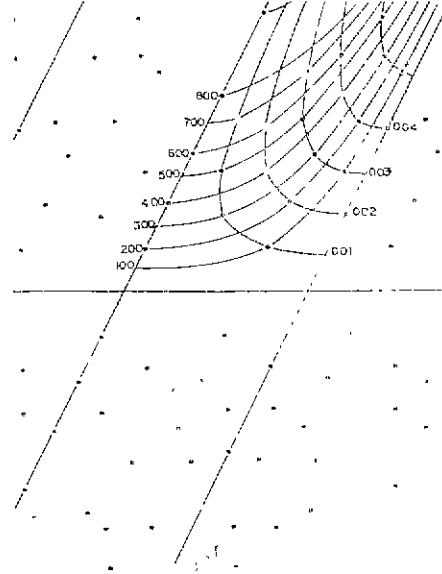


Fig. 2. (a) Zero-level weissenberg photograph of orthorhombic phase and indexing of reciprocal lattice, CuK-radiation.

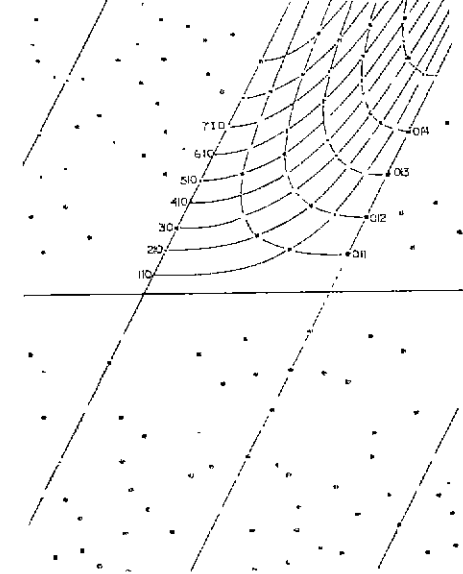
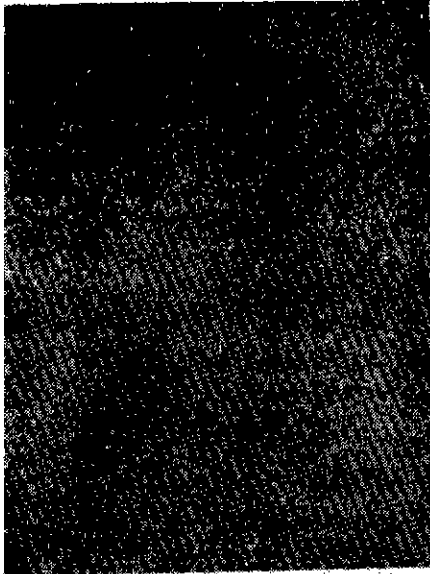


Fig. 2. (b) 1st-level weissenberg photograph of orthorhombic phase and indexing of reciprocal lattice, CuK-radiation.

斜方晶과 六方晶의 不安定相이 가장 두드러지게 나타나 있는 回折圖를 選取하여 이를 Fig. 1에 縮小圖示하였다. 이들 試料은 960°C에서 8日間 等溫加熱한 Ab<sub>70</sub>An<sub>30</sub>과 An<sub>100</sub>의 組成을 갖는 試料이며 d값 및 強度의 比가 Davis와 Tuttle(1952)<sup>1)</sup>이 提示한 값과 一致하며 또한 Ab<sub>70</sub>An<sub>30</sub>의 試料에서는 거의 全部가 斜方晶으로 나타나 있다.

이 Ab<sub>70</sub>An<sub>30</sub>의 試料에서 單結晶片을 偏光顯微鏡下에서 여러個 選擇하여 X-線單結晶寫眞을 撮影하였으며 이중 한 結晶의 Weissenberg 0次 및 1次面을 Fig. 2에 提示하였다.

### 3. 結果 및 考察

#### 3.1 結晶化度

Fig. 1에 나타나 있는 粉末回折圖와 Fig. 2에 單結晶 寫眞에 비하여 이 斜方晶의 不安定相이 Davis와 Tuttle이 報告한 斜方結晶 및 Takeuchi 등이 記述한 單斜晶과 同形의 構造임을 알 수 있다.

이 不安定相들의 生成率은 alkali 元素가 多少 부족하게 들어 있는 試料에서 뚜렷이 增大되어 있었으며 에칭된 火焰을 使用치 않고 gas 로에서 熔融시켜서 꺼내어 急冷시킨 試料에서는 잘 나타나지 않았다. 이는 이들 不安定相의 生成이 急冷의 速度 및 유리의 相變化溫度에 大端히 敏感한 것으로 생각된다.

960°C에서 時間 및 組成에 따르는 結晶化度를 Fig. 3에 圖示하였다. Fig. 3 縱軸에 나타낸 結晶化圖는 以上에서 記述한 바와 같이 알칼리 元素의 含量 및 急冷의 速度에 크게 影響을 받으며 따라서 加熱時間에

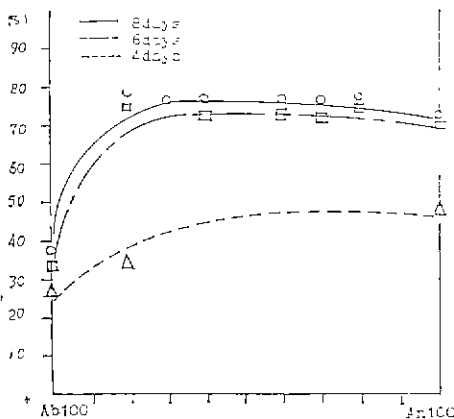


Fig. 3. a) The amount of the total crystallized fractions of glasses after heat treatment at 960°C for 4 days, 6 days and 8 days.

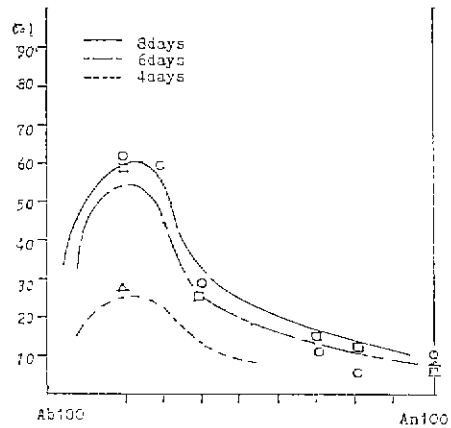


Fig. 3. b) The amount of the  $I_{m\bar{m}m}$  type phase fractions of glasses after heat treatment at 960°C for 4 days, 6 days and 8 days.

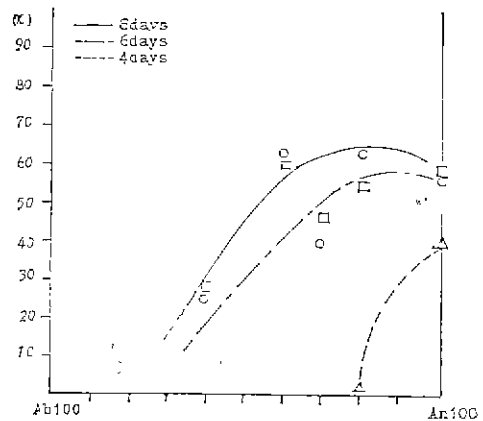


Fig. 3. c) The amount of hexacelsian type phase fractions of glasses after heat treatment at 960°C for 4 days, 6 days and 8 days.

對한 이의 絕對値는 鎭빙성이 적지만 各 組成에 對한 相對的인 結晶化圖는 冷却速度 等の 變數에 따라 큰 差異가 있을 것이므로 全體的인 傾向을 알아 볼 수 있다.

#### 3.2 結晶資料

六方晶의 格子常數는  $a=5.11\text{Å}$ ,  $c=14.72\text{Å}$ 으로 他 著者에 依하여 文獻에 주어진 값과 一致하며 斜方晶의 格子常數와 空間群은 文獻에 나와있는 값과 比較하여 Table 1.에 記載하였다.

Table 1.에 나타난 바와 같이 格子常數는 化學組成에 따라 큰 差異가 없으나 空間群은 서로 發表者에 따라 各各 다르며 이것은 Takeuchi(1973) 등이 指摘한 것과 같이 雙晶과 pseudo-symmetry에 기인되었을 가능성도 있으며 이 構造에 있어서 雙晶과 pseudo-symmetry의 問題가 상당히 심각함을 말해 주고 있다.

CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>에 있어서 斜方의 空間群 P2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2는 Takeuchi等<sup>3)</sup>이 記述한 바와 같이 Si와 Al의 四面體가 規則的으로 排列되어 있는 構造에서는 不可能하며 a軸에 平行한 2<sub>1</sub>軸은 단지 pseudo-symmetry일 것으로 思料되며 이 때의 回折記號 (diffraction symbol)  $\frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$ 은 雙晶에 기인 되었을 것이다.

本 研究에서는 公稱 7NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>-3CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>의 組

成을 갖는 유리로부터 結晶化시킨 試料에서 單一相으로 大部分 結晶화된 것이므로 Al와 Si의 含量比도 이 組成比에서 크게 벗어나지 않을 것이며 따라서 Si와 Al의 規則的인 排列을 기대하기는 어려우며 이를 確認하고자 單結晶片 4個를 拏다서 全部 X-線 單結晶寫眞을 撮影하였으며 그중 한 個의 寫眞을 Fig. 2에 提示하였다. 4個의 結晶이 모두 同一한 強度의 分布와 斜方의 回折記號를 나타내었으며 寫眞上의 對稱面을 사이에 두고 吸光에 依한 差異 以外에는 強度의 差異가 전혀 나타나 있지 않았다. 相當히 強力한 pseudo-symmetry를 나타내며 比較的 弱한 300 reflex를 無視한다면 hol : h+1=2n+1, hko : h+k=2n+1의 消滅條件이 적용하여 可能한 空間群은 Pmmn 또는 P2nn

Table 1. Lattice parameters and space groups of "Immm"-structure type metastable crystals.

Chemical composition	Lattice parameters				Space group	Reference
	a	b	c	β		
CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	8.224(6)	8.606(6)	4.836(5)	—	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2	Davis & Tuttle <sup>1)</sup>
CaAl <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	8.228(1)	8.621(1)	4.827(1)	90.00	P12 <sub>1</sub> 1	Takeuchi et. al. <sup>3)</sup>
Na <sub>0.7</sub> Ca <sub>0.3</sub> (Al, Si) <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	8.22	8.62	4.82	—	P22 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>	This work

으로 된다. 그러나 실제의 消滅條件은 oko : k=2n+1, ool : l=2n+1만이 남게 되므로 실제의 空間群은 P22<sub>1</sub>2<sub>1</sub>만이 唯一하게 可能하다. pseudo-symmetry에 依한 上下群 關係를 살펴보면 Table 2와 같이 要約할 수 있다.

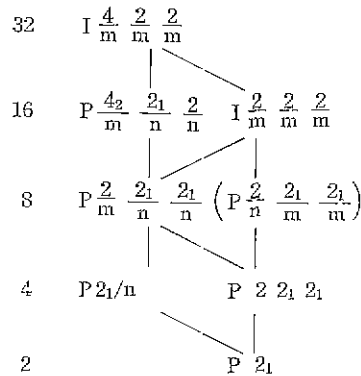
Table 2에서 空間群 P2<sub>1</sub>은 Takenchi<sup>3)</sup>등에 依하여 CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>의 空間群으로 밝혀졌으며 이 P2<sub>1</sub>과 P2<sub>1</sub>/n은 Si와 Al의 四面體가 規則排列을 하고 있는 構造에서 可能하며 P22<sub>1</sub>2<sub>1</sub>과 Pmmn은 不規則排列을 하고 있는 構造에서 可能한 空間群이다. 괄호안의 空間群  $P\frac{2}{n} \frac{2_1}{m} \frac{2_1}{m}$ 은 上下群의 連關은 있으나 Immm의 構造에서 나타나는 pseudo-symmetry 또는 okl 條件에서 k+l=2n+1의 消滅條件이 없으므로 構造的인 關係는 적을 것이다.

空間群  $I\frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$ 은 그 名稱이 유래된 가장 理想的인 六環構造를 갖는 上群이며  $I\frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$ 은 四面體의 四環이 正四角形을 이루는 最上群의 空間群이다.

### 3.3 雙晶問題

Takeuchi等<sup>3)</sup>은 單斜의 CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 構造가 雙晶에 依하여 斜方의 對稱을 가질 수 있음을 指摘하였으며 이의 例로서 雙晶界面에서 Si와 Al이 不規則 排列을

Table 2. Selected sub-group and super-group relations of Immm type structures



갖는 模型을 提示하였다. 그러나 珪酸鹽網目構造에 있어서 雙晶現象은 거의 例外없이 빈번하며 多樣하고 이것은 kalsifite의 構造를 갖는 KLISO<sub>4</sub>等<sup>6)</sup>에서도 잘 나타나는 것과 같이 서로 다른 四面體의 不規則排列에 기인하기 보다는 오히려 四面體間의 連結에 있어서 非틀림의 多樣性에 기인되며 이 Immm形의 構造에서 이와 같은 雙晶模型의 두가지 考案을 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서는 Si와 Al의 四面體가 完全規則排列

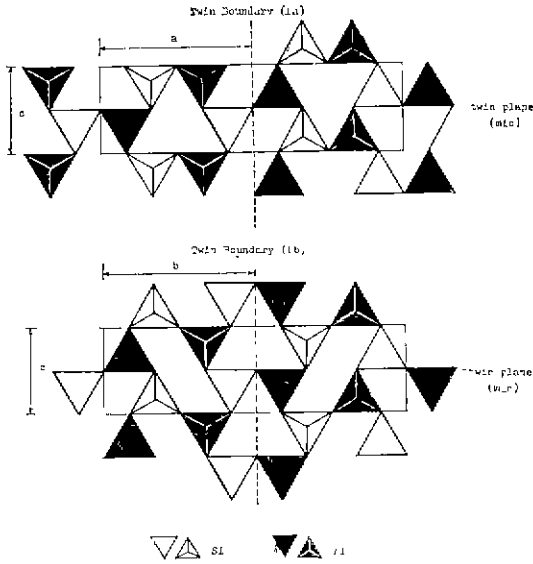


Fig. 4. Schematic representation of two probable twin structures with ordered Al- and Si-tetrahedra. The apices of tetrahedra in each part of twins can be also alternatively changed so that each two fold twin axis along a and b axis resp. exist.

을 하고 있는 境況에도 四面體間의 連結이 약간 돌아 감으로써 雙晶이 形成되고 斜方의 回折記號  $\frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$  이 나타날 수 있는 可能性을 指摘한다. 그러나 이는 이디카치나 Al과 Si의 含量比가 1:1일때를 말하며 本 論文實驗의 試料에는 적합치 않음지 모르나 이와같은 경향은 역시 注意한다.

#### 4. 結 論

소다長石-灰長石系의 組成을 갖는 유리를 加熱하여 結晶화시킴으로써 不安定相을 晶出시킬 수 있으며 이 系內에 六方 및 斜方 또는 單斜의 두 不安定相이 存在한다. 六方の 不安定相은  $An_{100}$ 의 組成으로 부터  $Ab_{40}An_{60}$ 까지의 組成範圍에서 많이 晶出되었으며 斜方の 不安定相  $An_{100}$ 을 제외한 거의 全組成範圍에서 生成되었으며  $Ab_{70}An_{30}$ 의 組成範圍附近에서는 6~8日間 960°C로 加熱했을 때 거의 全部이 相안이 晶出되었다.

이 斜方の 不安定相中에서  $Ab_{70}An_{30}$ 의 組成을 갖는 單結晶은 空間群  $P2_22_1$ 으로 判別할 수 있으나 斜方の 對稱이 雙晶 및 pseudo-symmetry에 依한 것일 可能性과 c軸에 平行한  $Z_2$ 軸은 이와 같은 構造에서 흔히 存在하는 pseudo-symmetry 일 可能性이 많으므로 이 結

晶도 역시 單斜의 構造를 가지며 空間群  $P2_1$ 일 경우를 전면 배제할 수는 없다.

全體적으로 보아 "Immm"形의 構造는 斜長石의 不安定相으로 albite-anorthite系內의 거의 全域에서 晶出되며 嚴密히 같아서 斜方에 아주 近接한 單斜일 것이며 斜方으로 부터의 對稱의 벗어남은 주로 Al와 Si四面體의 規則排列에 따를 것이므로 albite-anorthite系內에서 anorthite쪽으로 갈수록 Al과 Si의 含量이 近似하게 되고 따라서 單斜의 對稱이 두드러질 것이다.

本 研究은 1980年度 문교부 學術연구 조성비에 依하여 수행되었으되 이에 감사를 드린다.

#### 參 考 文 獻

- 1) Davis G. L. and Tuttle O. F., "Two new crystalline phases of the anorthite composition", *Am. J. Sci. Bowen* Vol.107-114 (1952)
- 2) Takeuchi Y and Donnay G., "The crystal structure of hexagonal  $CaAl_2Si_2O_8$ ", *Acta Cryst.* 12 465-470 (1959)
- 3) Takeuchi Y., Haga N. and ITO J., "The crystal structure of monoclinic  $CaAl_2Si_2O_8$ : a case of monoclinic structure closely simulating orthorhombic symmetry", *Z. Krist.* 137, 380-398 (1973)
- 4) Pentinghaus H., "Polymorphie in den feldspat bildender Systemen  $Al^{2+}[T^{3+}T^{4+}_2O_8]$  und  $Al^{2+}[T^{3+}_2T^{4+}_2O_8]$ " *Z. Krist.* 137, 458 (1973)
- 5) Hahn Th., Lohre G. and Chung S.J., "A new tetrahedral framework structure in sulfates and fluoberyllates". *Die Naturwissenschaften* Heft 9, 459 (1959)
- 6) Hahn Th. and Chung S.J., "Strukturen, Fehlordnung und Zwillingsbildung bei Tetraedergerüsten", *Z. Krist.* 137 (1973)