

# (Na, Ca)(Al, Si)<sub>4</sub>O<sub>8</sub>의 불안정상의 결정구조 정산

정 수 진

서울대학교 무기재료공학과

## Refinement of the crystal structure of (Na, Ca)(Al, Si)<sub>4</sub>O<sub>8</sub>

Su Jin Chung

*Department of Inorganic Materials Engineering*

*College of Engineering*

*Seoul National University*

*Seoul 151-742, Korea.*

(Received 12 January 1990 ; accepted 2 February 1990)

### 요 약

### Abstract

Albite-anorthite 계의 조성을 갖는 유리를 결정화 시키면 사장석의 공융상 외에도 육방정과 사방정의 두불안정상이 정출되며 이들의 결정화도를 X-선 회절에 의하여 측정하였다. 사방정의 불안정상은 albite 70~80%를 갖는 조성에서 가장 많이 결정화가 일어나며 육방정은 anorthite가 주로된 조성영역에서 결정화가 많이 일어났다.

불안정상 중에서 사방정의 결정구조를 정산하기 위하여 Na<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>Al<sub>1.3</sub>Si<sub>2.7</sub>O<sub>8</sub>의 조성을 갖는 단 결정편을 분리하여 X-선 회절강도를 측정하였다. 이 결정의 격자상수는 a=8.237(1)Å, b=8.644(1)Å, c=4.818(1)Å이며 공간군은 P2<sub>2</sub>2<sub>1</sub>이다. 최종정산한 구조의 R값은 0.040이었고 R<sub>w</sub>는 0.028이었다.

한위치를 7:3의 비율로 통계적으로 차지하고 있는 Na와 Ca의 위치는 총진율 0.5를 가지며 두 위치로 분열되어 있다.

Si가 Al원자는 육환구조내에서는 통계적으로 분포되어 있고 육환층과 층 사이에서는 규칙적인 배열을 보이고 있다.

The crystallized fractions of the two metastable phases in the glasses of plagioclase compositions were estimated by x-ray diffraction method.

The orthorhombic metastable phase is easily crystallized in the composition range of 70 to 80 mol% of albite, whereas the hexagonal metastable phase is mostly crystallized in the anorthite-rich side.

For the purpose of refining the orthorhombic metastable structure some single crystal fragments of the composition Na<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>Al<sub>1.3</sub>Si<sub>2.7</sub>O<sub>8</sub> were separated from the crystallized glasses.

The cell parameters of this crystal are a = 8.237(1)Å, b = 8.644(1)Å and c = 4.818(1)Å. The space group of this crystal is P2<sub>2</sub>2<sub>1</sub>.

Final atomic coordinates give R value of 0.040 and R<sub>w</sub> of 0.028 with anisotropic thermal parameters.

The position of Na and Ca atoms statistically distributed is splitted in two points with the occupancy

of 0.5.

The Si and Al atoms are statistically distributed in the six-membered ring of the Immm-type framework.

## 서 론

절연체로서 많이 쓰이는 규산염중에는 압전성, 초전성, 유전성의 특성을 갖는 화합물이 많이 있으며 특히 규산염 망목구조류는 이와 같은 물성과 구조와의 관계에 모아지는 관심에 따라서 결정구조의 체계적인 분류가 연구되어 왔다.

본인등<sup>(1)</sup>에 의하여 망목구조 규산염과 같은 사면체 착이온 화합물이 갖는 가장 간단한 망목구조로서 Fig. 1과 같은 3가지 기본구조가 수학적으로 유도되었으며, 이는 tridymite-형, Icmm-형, Immm-형으로 명명 되었다.

Tridymite-형 구조에는  $\text{KAlSiO}_4$ ,  $\text{KLiSO}_4$  등 수십종의 화합물이 알려져 있으며, 그중 대부분이 공

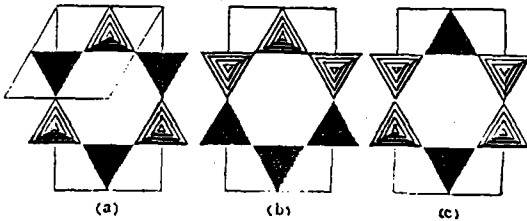


Fig. 1. Three basic framework structures of six membered ring; Tridymite(a), Icmm(b), Immm(c)

간군  $P6_3$ 로써 pyroelectric, piezoelectric 및 ferroelectric 성질을 갖는다. Icmm-형 화합물에는  $\text{RbAlSiO}_4$ ,  $\text{CsAlSiO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{LiSO}_4$  등의 화합물들이 역시 수십종 알려져 있으며 tridymite-형 구조의 polymorphic 구조로서 흔히 나타난다. 이들중 공간군  $Pc2_1n$ 인 구조는 ferroelectric 성질을 가지며 공간군  $P2_1/c$ 를 갖는 구조는 ferroelastic 성질을 갖는다<sup>2)</sup>. 이들 tridymite-형 및 Icmm-형 구조와는 달리 Immm-형 구조를 갖는 화합물은 지금까지 단지 두화합물의 예가 알려져 있으며 이는  $\text{NaAlGe}_3\text{O}_8$ <sup>(3)</sup>와  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ <sup>(4)</sup>로서 albite-anorthite 계에서 불안정상으로 나타나는 구조이다.

Albite-anorthite의 조성을 갖는 soda-lime-alumino-silicate의 glass cermics에서는 사장석의 공용상

외에도 비교적 연구가 되어 있지 않은 육방정 및 사방정의 두 불안정상의 결정들이 존재하며 Davis와 Tuttle<sup>(5)</sup>은 anorthite의 조성을 갖는 이 두 불안정상의 광학적 특성, 격자상수, 공간군 등의 결정 자료와 albite와의 공용 가능성을 보고하였다. 이들 결정구조들의 정산은  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 의 육방정 불안정상을 Takeuchi와 Donnay<sup>(6)</sup>가 보고하였고 사방정 불안정상을 Takeuchi가 보고하였으며  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 의 사방정 불안정상의 구조정산에서 Takeuchi<sup>(4)</sup>는 이 결정이 사방정의 pseudo symmetry를 갖는 단사정이며 거의 대부분의 결정이 쌍정을 이루고 있고 쌍정에 의하여 사방대칭으로 잘못 해석되며 Si와 Al 원자의 위치 불규칙 배열로서 되어 있는 것과 같이 잘못 해석될 수 있음을 지적하였다.

본인의 연구<sup>(7)</sup>에 의하여 이와 같은 불안정상은  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  계에서 공용상으로 존재하는 것이 밝혀졌으며 이 공용상은 Takeuchi가 제시한 공간군  $P2_1$ 이 아니고 공간군  $P22_2$ 임이 밝혀졌고 이와 같은 공간군에서는 Si와 Al이 위치 불규칙 배열 (positional disorder)로서 설명될 수 있다. 또한 이들 혼정상태에서는 화학양론비에 근거하여 원자의 위치규칙 배열은 생각할 수 없으며 공간군  $P22_2$ 에서 두 방향으로의 2나사축의 소멸규칙은 이 결정들이 단사정이 아니고 사방정임을 시사한다.

본 연구에서는 이 사방정 불안정상을  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  계내에서의 공용상 조성으로 합성하고 결정구조 정산이 가능하도록 결정을 육성한 후 정확한 구조정산을 하였다. 구조정산으로 밝혀진 구조에 의하여 Al과 Si의 disorder 문제와 정확한 공간군 및 이들 결정구조들간의 관계를 고찰하였다.

## 실 험

조성의 정확을 위해서 사용한 시약은  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Wako Co. 1급),  $\text{CaCO}_3$  (Wako Co. 1급),  $\text{SiO}_2$  (Junsei Co. E.P. 급),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Shinyo Co. G.R 급)이며 시료의 조성은 albite-anorthite 계 조성을 10 mol % 단위로 나누어 총 11가지 조성의 시료를 배합하였다. 배합된 시료를 V-mixer에서 5시간 mixing한 후에 소결하여 원료 시편으로 사용하였다.

준안정상을 만들기 위해서는 시료를 일단 용융시킨 후에 결정화를 시켜야 한다.

유리에서의 결정성장에 의해 준안정상의 결정을 얻기 위해서는 안정상이 절대로 남아 있어서는 안 되므로 실험에 필요한 유리를 만들기 위해서는 고온에서의 충분한 시간의 유지와 급냉이 필요하다. 이런 조건들 때문에 유리는 oil furnace에서의 용융, 산소프로판 가스로에 의한 용융들의 방법들에 의해서 만들어 보았으나 만족할 만한 결과를 얻지 못하였고 단지 산소-아세틸렌 화염에 의하여 용융시켜 가장 알맞은 유리시료를 얻을 수 있었다.

조성에 맞게 배합된 시료를 금속 mold로 찍어 조성비에 따라 적정 온도에서 sintering 시킨 후에 blow pipe를 사용하여 녹였다. Sintering 온도는 각 조성에 따라 anorthite 쪽에서는 1250°C, albite 쪽에서는 800°C로 하였다.

용융된 유리는 바로 물에 떨어뜨려 급냉되도록 하였다.

유리화된 시료의 alkali 함량을 조사하기 위해 형광분석을 하였다. Rigaku Denki Kogyo Co. X-ray fluorescence spectrometer를 사용하였고 표준 시료를 시약의 alkali 성분을 0.5 mol, 0.7 mol, 1.0 mol, 1.2 mol 씩 첨가하여 기계적 혼합한 후 standard curve를 만들어 사용하였다. 형광분석에 의한 결과는 Na<sub>2</sub>O가 26%, CaO는 33% 정도 감량된 것으로 나타났다. 그러나 시료에 첨가된 alkali 성분의 양은 첨가량이 다시 감량된 것을 생각하여 각각 1.35 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 1.5 CaCO<sub>3</sub>를 첨가하였다.

유리화된 시료중 탄소가 포함되어 있지 않은 깨끗한 유리를 사용하여 Nichrome 전기로와 Siliconite 전기로에서 결정화 시켰다. 이때 결정화 온도는 940 ± 5°C, 960 ± 5°C, 980 ± 5°C, 1000 ± 5°C이며, 결정화 시간은 2일, 4일, 6일, 8일, 10일 이었다.

각각 결정화 된 시료는 Rigaku 제 2037, 3KW 분말회절기를 사용하여 Scintillation counter, Cu target, Ni-filter를 사용하고, 15 mA, 30 KV의 출력으로 2θ는 10°-70°, 400 cps, Scanning speed 4°/min, Chart speed 40mm/min로 분말회절도를 측정하였다.

성장시킨 결정중 편광현미경하에서 완전한 소광을 보이는 단결정을 찾아내어 축조정을 한 후 rota-

tion 사진을 찍고, Weissenberg camera로 Weissenberg, 0차, 1차, 2차, 3차면을 각각 촬영하였다. 이때 사용한 기계는 Rigaku제 Weissenberg camera이며 Cu-target로 출력 20 mA, 35 KV를 사용하였다.

유리로부터 결정화 온도를 알기 위하여, 또한 albite-anorthite계 불안정상 시료에서 hexacelcian과 같은 α-β 전이가 일어나는지 확인하기 위하여 열시차 분석법을 행하였으며 사용기계는 Shimadzu DT-20 B, 승온속도는 15°C/min, 20°C/min로 하였다.

단결정 X-선 회절강도는 Enraf-Nonius 사제 자동 단결정회절 장치인 CAD 4에 의하여 측정하였으며 장치의 구조 및 작동방법에 대한 자세한 설명은 Instruction manual(Enraf-Nonius, Delit, 4-Circle diffractometer CAD-4)에 주어져 있다. 회절강도의 측정은 Ag-Kα (50 KV, 25 mA)로 2θ 범위 30°까지 1/4구를 측정하였으며, 대칭등가점들의 회절강도는 평균치를 구하였다. 결정구조의 정산은 CDC 1700 Computer에 의하여 X-ray Program System인 X-ray 72 및 X-ray 76을 사용하였다.

## 결과 및 고찰

### Albite-anorthite계 조성의 유리 결정화

우선 결정화 온도를 정하기 위하여 DTA 분석을 하였다. 분석결과, 안정상의 결정화는 1000°C부터 시작되었기 때문에 1000°C 이상이 되면 triclinic phase가 되었다. 따라서 준안정상의 결정화는 1000°C 이하에서 시켜야 한다는 결론을 얻었다. 결정화도의 측정은 비정질 소모에 의하여 결정상이 생성되어 결정화가 진행됨에 따라서 비정질이 산란도에 비례하여 감소한다는 이론에 근거하여 비정질 산란 방법을 이용하였다.

따라서, 우선 유리에서 높아진 base line과의 높이와 결정화된 base line과의 차이를 계산하여 줄어든 유리의 %를 구하여 결정화도를 결정하였다. 다음에 triclinic 안정상만이 나타나도록 조성하여 triclinic상의 결정화도를 구한 후 peak 하나를 정하여 강도를 비교함으로써 같은 조성의 triclinic phase의 %를 구할 수 있었다. 그러나 순수한 준안정상만 나타나는 것을 구하기가 어렵기 때문에 준

안정상 하나와 안정상으로 패있는 것, 예를 들면 An 90을 940°C에서 2일간 결정 시킨것이나 An 30을 980°C에서 2일간 열처리 한 것에서 안정상의 결정화도를 뺀 것을 불안정상의 결정화도로 보고 그때의 대표적인 peak 하나를 정하여 안정상과 같은 방법으로 값을 정했다.

이때 각 phase의 비교하는 peak는 3개의 상이 서로 겹치지 않는 것을 이용하기 위해 hexagonal은  $2\theta$  값이 20°, orthorhombic은 33°, triclinic은 35.52°인 peak를 이용했다.

유리의 결정화에 있어서 총 결정화도는 열처리 시간이 증가함에 따라 늘어났으며, An 30 Ab 70·An 50 Ab 50에서 약간 증가하였다가 albite가 증가함에 따라 감소하는 경향이 나타났다.

Hexacelsian type의 phase는 anorthite의 조성이 많은 쪽에서 잘 나타나고 있다. Fig. 2에서 보듯이 An 60 Ab 40·An 100의 조성에서 나타나며, albite가 늘어감에 따라 거의 안 나타나고 있다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 Immm type는 전 조성에 걸쳐 나타나고 있으며, 특히 An 30 Ab 70, An 40 Ab 60 부근에서 많이 나타나는 경향이 있다. Fig. 2에서 보듯이 대체로 시간이 흘러감에 따라 준 안정상은 늘었다가 줄거나, 계속 줄어들고 있는데 그 이유는 결정화 시간이 점점 늘어남에 따라서 유리에서 준 안정상이 되는 양보다 준 안정상에서 안정상으로 되는 양이 많

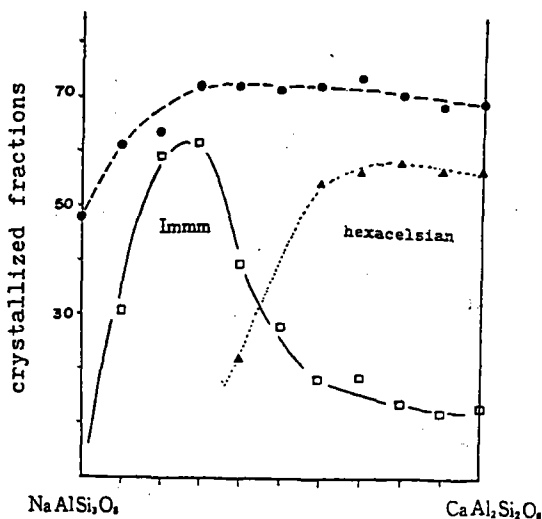


Fig. 2. Crystallized fractions of the glasses of plagioclase compositions.

아지기 때문이다.

### 단결성 X-선 사진

사방정의 불안정상이 가장 많이 나타나는 7 NaAl-Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub>·3 CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>의 조성을 갖는 시료로부터 단결정들을 선취하여 편광 현미경하에서 가장 균질하게 소광되는 단결정 4개를 가지고 각각 rotation, weissenberg 0차, 1차, 2차, 3차 선의 사진을 촬영하였다.

4개의 단결정들의 X-선 사진상에서 모두 같은 소멸규칙을 나타내었으며,  $a=8.24 \text{ \AA}$   $b=8.64 \text{ \AA}$   $c=4.82 \text{ \AA}$ 의 축계에서 상당히 강한 900 reflex와 비교적 약한 300 reflex를 제외하고는 h01 조건에서  $h+1=2n$ , hk0에서  $h+k=2n$ 의 소멸규칙을 나타내므로 가능한 pseudo space group은 pmnn 또는  $P2_{1n}$ 이 된다. 실제 회절기호는  $\frac{2}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m} P-2_1$ 이므로 여기에 부합하는 공간군은  $P2_12_1$ 이 된다.

### 단결정 회절강도 측정 및 결정구조 정산

크기가  $0.02 \times 0.03 \times 0.05 \text{ mm}^3$  되는 결정편과  $0.7 \times 0.7 \times 0.12 \text{ mm}^3$ 인 결정편을 각각 자동단결정 회절장치 CAD-4에 올려놓고 AgK $\alpha$ 를 사용하여 두 set의 회절강도를 얻었다.  $2\theta$ 를 30°까지 측정된 결과 첫번째 결정은 회절반점들의 강도가 약하기 때문에  $2\sigma_1$ 를 넘는 reflex의 수가 430개 정도이었고 두번째 좀 더 큰 결정은 reflex의 총 수가 2552이었고 강도가  $2\sigma_1$ 를 넘는 회절강도의 수는 967개 이었고 pseudo extinction rule인  $h+k+l=2n+1$ 일 때 약한 reflex의 수가 총 reflex의 수의 약 반이었다.

CAD-4상에서 격자상수를 다시 정확히 측정하였으며, 이는  $a=8.237(1) \text{ \AA}$ ,  $b=8.644(1) \text{ \AA}$ ,  $c=4.818(1) \text{ \AA}$ 이었다. 결정구조의 정산은 c축에 평행한 2축이 pseudo symmetry 일 가능성을 생각하여 처음에는 공간군  $P12_1$ 을 근거로 하여 정산하였으며 isotropic temperature factor로서 정산한 최종 discrepancy factor는  $R=0.046$ ,  $R=0.031$ 이었다.

공간군  $P12_1$ 을 근거로 정산한 원자의 좌표와 온도 계수를 Table 1에 제시하였다.

Na와 Ca 원자는 각각 population parameter 0.7과 0.3으로 고정하여 (Na, Ca)1과 (Na, Ca)2 위치에 함께 점유하며 각 위치에서 점유율은 0.5로 고정하였다. 즉 이 두 위치는 원래 하나의 위치가 둘로

(Na, Ca) (Al, Si)<sub>2</sub>O<sub>8</sub>의 불안정상의 결정구조 정산

**Table 1.** Atomic coordinates and isotropic thermal parameters in the Na<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>Al<sub>1.3</sub>Si<sub>2.7</sub>O<sub>8</sub> structure based on the space group P12<sub>1</sub>1. The standard deviations are given in parentheses.

scale factor = 0.59708, final R = 0.046, R<sub>w</sub> = 0.031

atom	x	y	z	B
(Na, Ca) 1	0.7497(15)	0.4794(4)	0.08599(4)	1.28(5)
	2 0.2488(17)	0.00	0.2975(3)	1.54(6)
(Al, Si) 1	0.9418(4)	0.1499(4)	0.8889(8)	1.09(4)
	2 0.0583(5)	0.3328(4)	0.3903(9)	1.06(4)
	3 0.4383(5)	0.3338(4)	0.3913(8)	0.78(3)
	4 0.5619(4)	0.1488(4)	0.8898(7)	0.80(3)
O	1 0.0431(12)	0.1849(10)	0.1754(22)	1.11(21)
	2 0.0219(16)	-.0080(11)	0.7519(17)	1.79(24)
	3 0.7509(12)	0.1430(7)	-.0088(10)	2.08(12)
	4 0.9522(15)	0.2981(11)	0.6733(16)	1.24(24)
	5 0.5617(12)	0.294(12)	0.6631(23)	1.34(16)
	6 0.5181(12)	0.2940(12)	0.6631(23)	1.34(16)
	7 0.2490(18)	0.3678(3)	0.4756(4)	1.38(8)
	8 0.4432(13)	0.1885(11)	0.1630(21)	1.68(21)

splitting 된 것이다.

결정구조 전반에 걸쳐 강한 pseudo symmetry P<sub>2</sub>의 특징을 나타내며 산소 원자의 미미한 shift를 고려치 않으면 거의 P22<sub>2</sub>의 대칭성을 갖는다. a 축에 수직인 pseudo mirror plane은 산소 원자의 위치로 보아 존재하지 않을 것으로 보여지며 이는 또한 Takeuchi 등<sup>(4)</sup>이 CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>의 구조정산에서 보고한 바와 같이 이 결정이 약한 압전성을 나타내므로 대칭중심을 갖지 않는다고 알려져 있다. 이와 같은 압전성은 Al 원자와 Si 원자의 규칙적인 배열에만 기인하는 것이 아니라 산소 원자의 상대적인 위치에도 기인하므로 본 결정에서도 a 축에 수직인 거울면은 존재하지 않는다고 보여진다. 만약에 a 축에 수직인 거울면이 존재할 경우에 이는 b 축과 c 축에 평행하게 있는 2축과 함께 공간군 Pmnn이 되어 b 축 c 축에 수직인 미끄럼면이 존재하여야 하나 본 결정에서는 이 미끄럼면이 존재하지 않고 따라서 거울면도 없으며 대칭중심을 갖지 않는 것으로 확인할 수 있었다. 공간군 P12<sub>1</sub>1으로 정산했

**Table 2.** Atomic coordinates and thermal parameters in the Na<sub>0.7</sub>Ca<sub>0.3</sub>Si<sub>2.7</sub>O<sub>8</sub> structure based on the space group P22<sub>2</sub>1. The standard deviations are given in parentheses.

Scale factor = 0.59054, final R = 0.040, R<sub>w</sub> = 0.028

	(Na, Ca)	(Al, Si)2	(Al, Si)3	O1
x	0.2567(14)	0.0598(5)	0.4397(4)	0.0532(12)
y	0.0093(4)	0.3427(4)	0.3417(3)	0.1935(9)
z	0.0791(4)	0.1381(8)	0.1417(7)	0.9226(21)
u11	1.16(17)	1.17(17)	0.98(15)	1.60(34)
u22	1.71(7)	1.78(12)	0.27(8)	1.14(32)
u33	4.26(19)	1.46(15)	0.45(11)	1.91(32)
u12	-0.53(36)	-0.41(11)	-0.42(9)	0.23(29)
u13	-0.95(33)	0.52(12)	0.31(10)	-0.38(31)
u23	0.96(16)	0.18(14)	-0.16(10)	-0.28(22)
	O2	O6	O7	O8
x	0.0194	0.4797(13)	0.2552(18)	0.4486(12)
y	0.0000	0.0000	0.3631(2)	0.1967(10)
z	0.5000	0.5000	0.2332(4)	0.9153(21)
u11	1.44(55)	1.83(34)	1.13(15)	2.14(39)
u22	1.34(56)	1.82(51)	3.79(12)	1.88(38)
u33	2.08(77)	2.05(69)	1.97(10)	0.65(31)
u12	-0.00	-0.00	0.25(44)	-0.20(33)
u13	-0.00	-0.00	-0.15(39)	-0.01(32)
u23	-0.11(60)	-0.68(54)	-0.85(10)	-0.17(23)

을 때 나타나는 구조의 대칭성 P22<sub>2</sub>에 따라서 이 결정의 공간군은 단결정 사진에서도 나타난 바와 같이 P22<sub>2</sub>이 적합할 것으로 생각되었다. 공간군 P22<sub>2</sub>을 근거로 하여 anisotropic temperature factor로서 정산한 구조의 최종 R 값은 R=0.040, R<sub>w</sub>=0.028이었다. 최종 정산한 구조의 atomic coordinate와 thermal parameter를 Table 2에 나타내었다. Na와 Ca의 위치적인 disorder는 P2의 경우와 같이 고정하였고, tetrahedral center의 Al과 Si의 점유율은 Al을 13/40, Si를 27/40로 하고 완전히 disorder 된 것으로 간주하였다. Table 2에서 제시된 좌표에 따라 작도한 구조를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 산소 원자의

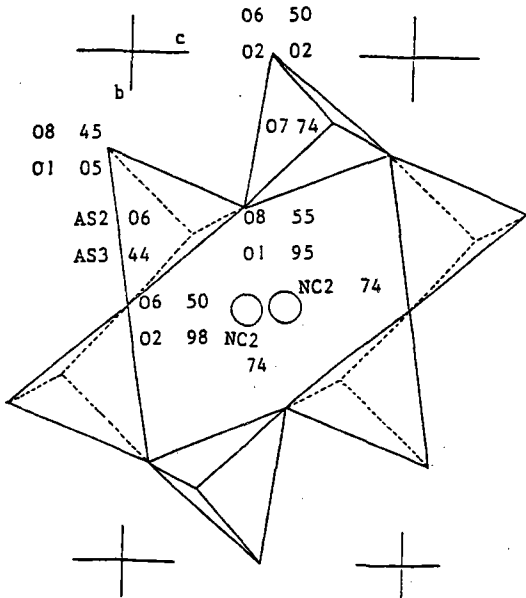


Fig. 3. Projection on (100) of the crystal structure  $\text{Na}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Al}_{1.3}\text{Si}_{2.7}\text{O}_8$  based on the space group  $P22_12_1$ .

미미한 shift 만을 빼면 Takeuchi 등<sup>(4)</sup>이 정산한 단사정의  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 의 구조와도 거의 동일하다.

#### 4 결합장과 결합각

공간군  $P22_12_1$ 에 따라서 정산한 구조의 결합장을 Table 3에 제시하였다. Table 3에서 (Al,Si)2와 (Al,Si)3은 각각 다른 6환층에 속해 있는 tetrahedral atom 이고 이들의 결합장 (Al,Si)-O는 서로 다르다.

망목구조 규산염에서 Al-O의 평균 결합장은 1.74 Å고 Si-O의 평균 결합장은 1.62 Å이다. 이들 평균 결합장과 본 구조의 결합장을 비교하여 tetrahedral site의 Al과 Si의 점유비를 구할 수 있다. 이 계산으로부터 (Al,Si)2 원자가 포함된 6환층의 tetrahedron은 Si:Al의 점유비가 59:41이고 (Al,Si)3 원자가 포함된 6환층의 Si:Al의 점유비는 83:17이 된다.

(Al,Si)2 원자와 (Al,Si)3 원자가 중심을 이루는 tetrahedral angle은 Table 4에 나타난 바와 같이 평균값이 각각 109.48이므로 거의 정확한 정사면체를 이루고 있다. 따라서 (Al,Si)의 점유비는 O-O 결합장으로부터도 구할 수 있고 Table 8에 주어진 O-O 결합장으로부터 계산한 Si:Al의 점유비는

Table 3. Bond lengths in the structure based on the space group  $P22_12_1$ . standard deviations are given in parentheses.

(Na, Ca) O1	2.432(13)	O8	2.397(13)
O2	2.818(12)	O1	2.425(12)
O6	2.737(11)	O8	2.381(13)
		mean	2.528(12)
(Al, Si)2-O1	1.658(10)	(Al, Si)-O6	1.667(5)
O2	1.639(6)	649 O7	1.593(15)
O1	1.685(11)	O8	1.663(10)
O7	1.682(15)	O8	1.642(11)
mean	1.669(10)	mean	1.641(10)
O-O distances		O-O distances	
around (Al, Si)2 tetrahedron		around (Al, Si)3 tetrahedron	
O1-O2	2.650(10)	O6-O7	2.726(15)
O1-O2	2.742(9)	O6-O8	2.638(10)
O1-O1	2.744(14)	O6-O8	2.718(9)
O1-O7	2.675(13)	O7-O8	2.637(13)
O2-O7	2.789(16)	O7-O8	2.643(17)
O1-O7	2.744(17)	O8-O8	2.714(14)
mean	2.724(13)	mean	2.679(13)

Table 4. Bond angles of tetrahedral atoms.

O7 - AS2 - O1	106.4(4)
O7 - " - O2	113.7(4)
O7 - " - O1	109.2(4)
O2 - " - O7	112.0(4)
O1 - " - O1	110.3(5)
O2 - " - O1	105.3(5)
Mean	109.48
O7 - AS3 - O8	108.3(4)
O7 - " - O6	113.5(4)
O7 - " - O8	109.6(4)
O6 - " - O8	109.4(4)
O8 - " - O8	110.5(5)
O6 - " - O8	105.7(5)
Mean	109.48

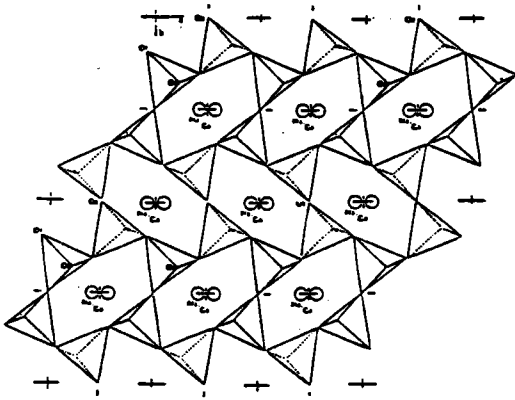


Fig. 4. Projection on (100) of the crystal structure  $\text{Na}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Al}_{1.3}\text{Si}_{2.7}\text{O}_8$  based on the space group  $P22121$ .

(Al,Si)-O 로 부터 구한값과 일치한다.

이상에서 계산한 Si:Al의 점유비로부터  $\text{Na}_7\text{Ca}_3\text{Al}_{13}\text{Si}_{27}\text{O}_{80}$ 의 결정구조에 있어서 Si/Al은 a축 방향에 따르는 적층순서에서 한 층은 거의 Si가 차지하고 있으며 그 다음 층은 거의 Al과 Si가 대략 같은 비로 차지하고 있다고 말할 수 있다. 이 층 내에서 Al과 Si는 불규칙 배열을 하고 있는 것으로 유추된다.

Tetrahedral bridging angle은 각 층 내에서는 133.4°이고 층과 층 사이의 07원자에서는 145.6°이다.

### 상하군 관계

$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 계 내에 존재하는  $I\text{-}mm\bar{m}$  구조형 불안정상은 Takeuchi<sup>(4)</sup>가 정산한  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 와 사면체 착이온의 결합방식이 같은 구조형을 가질 것이나  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 와 같은 Al과 Si 원자의 엄격한 규칙배열은 화학양론비에 미루어 기대하기 어렵다.  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 에서 보고된 바와 같이  $I\text{-}mm\bar{m}$  구조형 불안정상은 약한 압전성을 가지며 Al과 Si의 규칙-불규칙 배열과는 상관없이 대칭중심을 갖지 않는다. c축에 평행한 나사축은 b축에 평행한 나사축과는 달리 육환고리 내의 사면체 배열에서 Al과 Si의 불규칙 배열을 강요하지만 층과 층 사이의 규칙배열은 간섭치 않는다. 따라서 본 정산에서 구한  $(\text{Na,Ca})(\text{Al,Si})_3\text{O}_8$ 의 구조는  $P222_1$ 으로서 육환구조의 층 사이에서 Al/Si의 규칙배열을 나타낸다.  $I\text{-}mm\bar{m}$  구조는 사면체 착이온의 6환구조 뿐만 아니라 4-8환도 포함하므로 4-8환 고리의 4회 회전 대칭을 이상적으로 만들면 이

Order Index

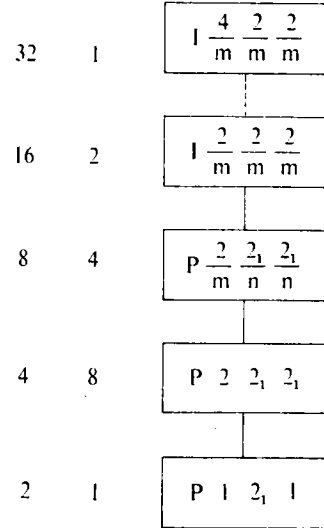


Fig. 5. Selected subgroup-supergroup relations for  $I\text{-}mm\bar{m}$  type structures.

구조의 공간군은  $I4/mmm$ 이 된다.  $I\text{-}mm\bar{m}$ 은 6환 고리의 6회 회전축을 이상적으로 편 것으로서  $I4/mmm$ 의 최대 하군이 된다.

본 구조의 정산에서 나타난 것과 같이 6-환 고리가 찌그러져 있으면 공간군은  $P \frac{2}{m} \frac{2_1}{n} \frac{2_1}{n}$ 이 되고 이 구조에서 층간에 Al과 Si의 규칙배열을 추가하면  $P222_1$ 이 된다. 공간군  $P221_1$ 은 층 내에서 Al과 Si 규칙배열을 갖는 구조이다. 이들 공간군 간의 상하군 관계를 Fig. 5에 나타내었다.

### 결 론

$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  (albite)- $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  (anorthite) 계의 조성을 갖는 유리를 900°C-1000°C 사이의 온도 범위에서 결정화 시킨 실험 결과는 Fig. 2에서 나타난 바와 같이 처음  $I\text{-}mm\bar{m}$  구조 및 hexacelsian의 구조를 갖는 두 불안정상이 생성되었다가 서서히 안정한 plagioclase 상으로 변한다.  $I\text{-}mm\bar{m}$  구조를 갖는 상은  $\text{Na}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Al}_{1.2}\text{Si}_{2.8}\text{O}_8$  -  $\text{Na}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Al}_{1.3}\text{Si}_{2.7}\text{O}_8$ 의 범위에서 가장 많이 생성되었으며 hexacelsian의 구조를 갖는 상은  $\text{Na}_{0.4}\text{Ca}_{0.6}\text{Al}_{1.6}\text{Si}_{2.4}\text{O}_8$  -  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ 의 범위에서 가장 많이 생성되었다. 대략  $\text{Na}_7\text{Ca}_3\text{Al}_{13}\text{Si}_{27}\text{O}_{80}$ 의 조성을 갖는 결정의 격자상수는  $a = 8.237(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.644(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 4.818(1) \text{ \AA}$  이었으며 공간군은  $P222_1$ 이었다.

이 결정을 구조정산한 결과는 Immm 구조형으로써 육환을 이루고 있는 층 사이에 Al과 Si의 규칙배열을 나타낸다. 층 내에서의 Al과 Si의 규칙배열은 c축에 평행한 나사축을 불가능하게 하므로, 만약 X-선 회절강도 분포상에서 001 조건중  $l = 2n$ 이 우연한 소멸이라고 생각하면 Al, Si의 규칙배열도 전연 배재할 수는 없다. 이 경우 구조해석에서 나타난 층 내에서의 불규칙배열은 쌍정 규칙  $2//b$ 에 의한 미세쌍정일 것이고, 이의 확인을 위하여는 고성능 전자현미경에 의한 관찰 연구가 바람직하다.

#### 감사의 글

본 연구는 88년도 문교부 신소재 분야 연구지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드린다.

#### 참고 문헌

- 1) Hahn Th., Lohre G., Chung S.J., A New Tetrahedral Framework Structure in Sulfates and Fluoberyllates, *Naturwissenschaften*, **56**, 456 (1969)
- 2) Hildmann O.B., Ferroelektrische-ferroelastische Eigenschaften, phasenumwandlungen und Kristallstrukturen von  $\text{NH}_4\text{LiSO}_4$ , Dissertation TH achen (1980)
- 3) Pentinghaus H., Polymorphie in den Feldspat Bildenden Systemen  $\text{A}^+[\text{T}^{3+}\text{T}^{4+}_3\text{O}_8]$  und  $\text{A}^{2+}\text{T}^{3+}_2\text{T}^{4+}_2\text{O}_8$ , *Z. Krist.*, **137**, 458 (1973)
- 4) Takeuchi Y., Haga N. and Ito J., The Crystal Structure of Monoclinic  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ; A Case of Monoclinic Structure Closely Simulating Orthorhombic Symmetry, *Z. Krist.*, **137**, 380 (1973)
- 5) Davis G.L. and Tuttle O.F., Two New Crystalline Phases of Anorthite Composition, *Am. J. Sci.*, **107** (1952)
- 6) Takeuchi Y. and Donnay G., The Crystal Structure of Hexagonal  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , *Acta cryst* **12**, 465 (1959)
- 7) Chung S.J., Lim E.G., Kim K.S., Chung Y.S. and Kim Y.J., The Orthorhombic Metastable Phase in the system of  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ , *J. Kor. Ceram. Soc.*, **19**, 13 (1982)
- 8) Tuttle O.F. and Bowen N.L., *J. Geol.*, **58**, 582 (1950)