

CaO·MgO·2 SiO₂-Al₂O₃계의 고용체의 결정구조

안영필 · 김복희 · 石澤 伸夫*
한양대학교 무기재료공학과
*동경공업대학 무기재료공학과
(1986년 7월 25일 접수)

Structure Refinements of Solid Solutions in the System CaO·MgO·2SiO₂-Al₂O₃

Young-Pil Ahn, Bok-Hee Kim and N. Ishizowa*
Dept. of Inorganic Materials Eng., Hanyong Univ.

*Dept. of Inorganic Materials Eng., Tokyo Institute of Technology
(Received July 25, 1986)

ABSTRACT

This study was to refine the crystal structure of solid solution, to determine the position and amount of Al in diopside, and to relate crystal structure changes and properties of solid solution.

Single crystals of the solid solution in the system CaO·MgO·2SiO₂ - Al₂O₃ were made from the melt with slow cooling and used to refine the structure. The following were obtained.

1. Tetrahedra rotated around axis parallel to the direction which the angle 03-03-03 became small.
2. Tetrahedron became large and regular. Average T-O bond distance increased 0.53 percent.
3. M1 octahedron became small and average M1-O bond distance decreased 1.1 percent.
4. M2 polyhedron became small and average M2-O bond distance decreased 0.37 percent. Polyhedron was affected not so much compared with any cation site.
5. Distance between metal ions, distances between T and oxygens which were coordinated with M2 and neighboring tetrahedron, distances between M2 and oxygens which coordinated with M1 and M2 were not changed almost.
6. Al³⁺ substituted Mg²⁺ and Si⁴⁺ with same amount.

1. 서 론

Diopside는 천연적으로는 여러 물질이 고용되어 산출됨으로써 별다른 중요성을 갖지 못하였지만 Dolomite와 Quartz를 이용하여 Diopside의 합성이 용이하고 1350°C 근방에서 쉽게 결정화하며 온도 변화에 따른 열팽창 특성이 직선적이고 비교적 적어서 열충격 저항

및 전기 저항이 뛰어나 전기 절연체로서 적합하다.⁽¹⁾ 또 Diopside를 주성분으로 하여 용융하고 quenching하여 분쇄하는 방법으로 시료를 준비하여 제 가인처리함으로써 제조된 소결체는 기계적 강도 및 경도의 증진, 고주파 절연물로서 뛰어난 특성을 갖는다.⁽²⁾

이 Diopside의 결정구조가 1928년 Warren과 Bragg에 의하여 최초로 밝혀졌으며⁽³⁾ Wyckoff와 Merwin

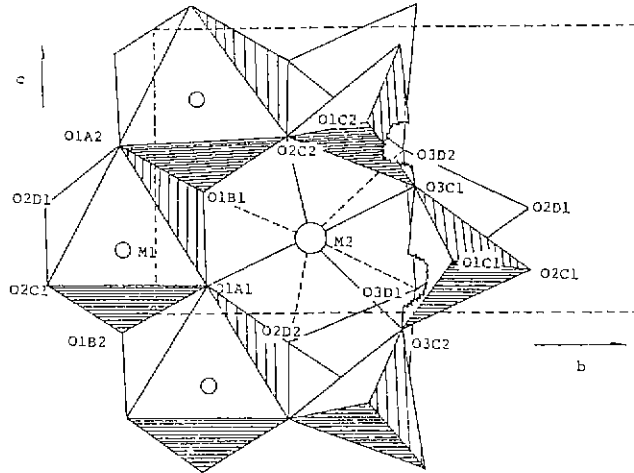


Fig. 1. Diopside structure projected down near

에 의해 Diopside 결정은 monoclinic 이고 그 공간군은 $C2/c$ 임이 밝혀졌고⁽⁴⁾ Deer, Prewitt 등이 좀 더 자세하게 연구 발표하였다.^(5,6) Diopside 결정구조는 tetrahedral chain 이 c 축에 평행하게 이어져 있고 또 이 chain 들은 octahedra 및 polyhedra 와 교대로 되어 있으며 하나의 unit cell 에는 4개의 tetrahedral chain 이 있다. 또 각 site 에 있는 양이온은 여러개의 산소와 결합되어 있어서 양이온과 산소와의 관계를 표시하기 어려우므로 Fig. 1 과 같이 M1은 octahedral site 를 점유하고 있는 양이온을, M2는 polyhedral site 를 점유하고 있는 양이온을, T는 tetrahedral site 를 점유하고 있는 양이온을 나타내고 이들 양이온과 결합하고 있는 각각의 산소이온에 번호를 붙여서 구별한다.⁽⁶⁾

이와같은 물성과 구조를 갖고 있는 Diopside 에 Al_2O_3 를 고용시킴으로써 어떠한 물성을 가지며 또 구조에 어떠한 영향을 주는가 하는 연구의 일환으로 본 연구에서는 Al_2O_3 가 Diopside 에 고용됨을 확인하고 Al 이 고용되는 위치, 고용량 및 고용에 따른 구조 변화를 밝히고자 고용체의 단결정을 제조하고 구조분석을 행하였다.

2. 실험 방법

2.1 단결정 제조

단결정을 제조하기 위하여 사용한 원료는 화학시약인 $CaCO_3$, MgO , Al_2O_3 및 SiO_2 이었으며

$(1-x) CaO \cdot MgO \cdot 2 SiO_2 - x Al_2O_3$ ($x = 0.00, 0.05, 0.10$) 에 맞추도록 적시천평으로 평량하고 메칠 알코올을 사용하여 습식으로 혼합하였다.

조합된 원료중 Al_2O_3 가 들어 있지 않은 $x = 0.00$ 은 백금 도가니에, $x = 0.05$ 및 0.10 은 알루미늄 도가니 (Al_2O_3 함량 99% 이상 日本化學陶業株)에 넣어 SiC 발열체로 된 진기로를 사용하여 $1450^\circ C$, 2hr로 용융하고 이 용융물로부터 결정을 성장시키기 위하여 용융 온도로부터 $1200^\circ C$ 까지는 $0.25^\circ C/min$ 의 냉각속도로 서냉하였으며 $1200^\circ C$ 부터 상온까지는 아무런 제어 없이 자연 냉각시켰다.

2.2 결정 구조 해석

이와같이 제조된 단결정의 성장형태는 장주형으로 Fig. 2 와 같다. 얻어진 단결정중에서 광학현미경을 통하여 비교적 크고 잘 발달되었다고 판단되는 결정을 골라 capillary 끝에 붙이고 Weissenberg camera 로 진동사진을 촬영하여 평가하고 구조해석에 적당한 결정이 선정될 때까지 반복, 선별하였다.

적당한 결정이 선별되면 그 결정을 이용하여 Weissenberg 진동사진 및 0층, 1층, 2층 사진을 촬영하여 공간군 및 격자상수를 측정하였다. 그 결과 공간군은 $C2/c$ 임을 확인하였다.^(7,8)

선별된 단결정의 화학조성을 알기 위하여 Model ISI DS-130 을 사용하고 표준시료로는 $(1-x) CaO \cdot MgO \cdot 2 SiO_2 - x Al_2O_3$ 의 $x = 0.0, x = 0.2, x = 0.4$ 인 bulk glass 를 이용하였다. 분석된 각 단결정의 화학조성을 진기적 중성을 떠도록 쓰면 다음과 같다.

DS-0	Ca (Mg _{0.98} Al _{0.02}) (Si _{1.98} Al _{0.02}) O ₈
DS-1	Ca (Mg _{0.84} Al _{0.16}) (Si _{1.84} Al _{0.16}) O ₈
DS-2	Ca (Mg _{0.69} Al _{0.31}) (Si _{1.69} Al _{0.31}) O ₈

(단 DS-0 은 $x = 0.00$, DS-1 은 $x = 0.05$, DS-2

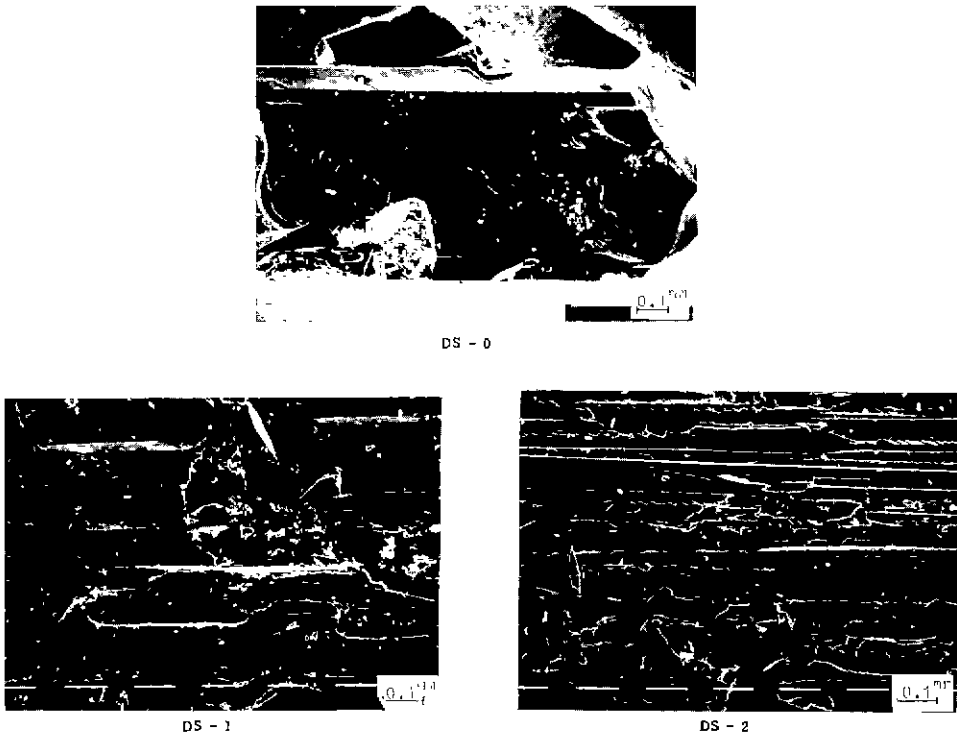


Fig. 2. Scanning electron micrographs of each crystal grown from the melt.

는 $x = 0.10$ 을 의미함)

그러나 편의상 화학식을 다음과 같이 약해서 구조해석의 input 자료로 사용하였다.

- DS-0 Ca Mg Si₂O₆
- DS-1 Ca (Mg_{0.85} Al_{0.15}) (Si_{1.70} Al_{0.30}) O₆
- DS-2 Ca (Mg_{0.70} Al_{0.30}) (Si_{1.70} Al_{0.30}) O₆

여기에서 보면 Al의 양이 실제보다 많은데 이것은 알루미나 도가니에서 녹아 들어간 것으로 보인다.

선정된 단결정의 공간군 및 화학조성을 알았으므로 이 단결정의 회절강도 측정을 다음과 같이 행하였다. 단결정의 회절강도 측정은 Phillips사의 Four Circle X-ray Diffractometer PW1100를 사용하여 graphite monochromator로 단색된 Mo K_α radiation을 이용하고 $\omega - 2\theta$ 주사법으로 $1 \leq \theta \leq 40^\circ$ 의 범위에서 행하여졌다. 이때의 주사속도는 ω 가 3°/min으로 주사폭은 2°이었다. total counts가 10,000 이하인 경우에는 2회 반복하여 scan하였으며 측정된 회절강도에 대하여 L-P (Lorentz-Polarization) 인자 보정을 하였고 흡수 보정은 구상자료로 가정한 흡수 보정 인자 A*의 값을 International Tables for X-Ray Crystallography로 부터 인용하여 행하였다.⁽⁹⁾

결정구조 해석에 사용된 컴퓨터는 일본 동경 공업 대학의 컴퓨터 센터에 있는 HITACHI M 200H 이었으며 사용된 프로그램은 Table 1과 같다. 특히 parameter의 정밀화는 완전 matrix 최소자승법 프로그램 LINUS⁽¹⁰⁾로서 anisotropic temperature factor를 사용하여 행하여 졌으며 원자 산란 인자는 International Tables for X-Ray Crystallography의 값을 사용하여 M site는 Mg의 산란인자를, Tsite에는 Si의 산란인자를 적용하였으며 population parameter는 refine 하지 않았다.⁽¹¹⁾ 모든 원자의 좌표는 L. Levin과 C. T. Prewitt의 좌표를 채택하여 해석을 진행하였으며⁽¹²⁾ 구조해석의 초기에는 isotropic temperature factor로써 refine하였고 이때 R 및 R_w의 값은 DS-0가 0.082, 0.082, DS-1이 0.077, 0.083, DS-2가 0.050, 0.050이었고 다시 anisotropic temperature factor로써 refine하여 얻은 최종적인 R 및 R_w의 값은 각각 DS-0가 0.025, 0.029, DS-1이 0.044, 0.050, DS-2가 0.032, 0.036이었다. 구조해석에 사용된 단결정의 크기, 측정된 회절강도 수, R, R_w를 Table 2에 나타내었다.

Table 1. The Names and Authors of used Programs.

Calculation	program name and author
Observed structure factor calculation	XUTIL (ISHIZAWA 1980)
Full-matrix least-squares procedure	LINUS (COPPENS & HAMILTON 1970)
Fourier synthesis	RSSFR (SAKURAI 1967)
Calculating the interatomic distances and bond angles	RDA4 (SAKURAI 1967)

Table 2. Indensity Data Collection Information.

	DS-0	DS-1	DS-2
Space group	C2/c	C2/c	C2/c
Crystal size (mm) ³	0.05 x 0.15 x 0.3	0.05 x 0.15 x 0.35	0.125 x 0.125 x 0.35
No. of observed reflections	1291	1155	1130
No. of reflections used in refinement *	1271	1085	1126
R **	0.025	0.044	0.032
R _w ***	0.029	0.050	0.036
Used radiation	MoK _α		
Absorption coefficient (cm ⁻¹)	20		

* All were greater than 3σ(|F_o|) ** R = Σ ||F_o| - |F_c|| / Σ |F_o|

*** R_w = [Σ w (|F_o| - |F_c|)² / Σ w |F_c|²]^{1/2}

3. 결 과

Four Circle X-ray Diffractometer 에 의하여 24 °C 에서 측정된 25개의 반사의 2θ 로 부터 최소 자승법 으로 각 단결정의 격자상수를 구한 결과 Table 3과 같다.

Al 이 고용됨에 따른 final atomic parameter 의 변화가 Table 4 에 , tetrahedron 의 원자간 거리및 각도가 Table 5 에 , octahedron 의 원자간 거리및 각도가 Table 6 에 , polyhedron 의 원자간 거리가 Table 7 에 실려 있다. (단 판측된 구조인자와 제산된 구조인자는 저자 보관)

3.1 Tetrahedral chain 의 변화

Diopside 에 Al 이 고용됨으로써 일어나는 tetrahedral chain 의 변화를 살펴보기 위하여 Table 4 에 주어진 원자의 위치로부터 tetrahedral chain 을 a 축에 평행하게 project 하면 Fig. 3 와 같다. Fig. 3 에서 실선으로 그린 것이 Al 이 고용되지 않은 DS-0 의 tetrahedral chain 이고 여기에 Al 이 고용됨으로써 변형되는 tetrahedral chain 을 개략적으로 나타낸 것이 파선이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 모든 tetrahedral chain 은 시계 방향 또는 반시계 방향으로 회전하

고 있으며 또 A chain 과 B chain 의 회전 방향이 서로 반대이며 Al 의 첨가에 따라 "eclipsed position" 으로부터 "staggered position" 으로 변화한다.⁽¹⁴⁾

다음에 tetrahedron 의 원자간 거리및 이루는 각도는 Table 5와 같다. Table 5에서 보는 바와 같이 T-O bond 는 2 가지 종류가 있으며 인접 tetrahedron 을 상호 연결해주는 bridging oxygen 과 Ca²⁺ 이온과 chain 을 연결하는 nonbridging oxygen 으로 되어 있고 전자의 T-O bond 길이가 후자의 T-O bond 보다 길며, 또한 고용되는 Al 양이 증가되어도 인접 polyhedron 과 인접 tetrahedron 과의 연결된 T-O bond 길이는 1% 정도 팽창되었음을 알 수 있다. 즉 이것은 Al 이온이 tetrahedral site 에 치환되어 들어감으로써 tetrahedron 이 팽창되고 있음을 의미하며 평균 T-O bond 길이는 0.53% 만큼 증가하였다. 모든 O-O bond 는 Al 양의 증가로 그 길이가 길어지고 평균 팽창율은 0.55% 이었다. O-T-O 의 사이각은 이상적인 tetrahedra 의 각도인 109.47° 보다 큰 것은 적어지고 작은 것은 커지고 있다. Al 양의 증가와 더불어 O3-O3-O3가 이루는 작은 적어지고 있으며 앞에서 언급한 바 있는 tetrahedral chain 의 회전이 이들 사이의 각도의 감소와 더불어 회전을 하고 있다.

Table 3. Unit Cell Parameters.

	DS-0	DS-1	DS-2
a (Å)	9.751 (3)	9.749 (2)	9.717 (2)
b (Å)	8.931 (3)	8.920 (2)	8.882 (2)
c (Å)	5.255 (2)	5.259 (2)	5.266 (1)
β (°)	105.89 (3)	106.06(2)	106.16 (2)
V (Å ³)	440.2 (2)	439.5 (2)	436.6 (2)
ρ _x *	3.26	3.27	3.30

* ρ_x: theoretical density

Table 4. Final Refined Positions and Anisotropic Temperature Factors of the Crystals.
(M1 = Mg_{1-x} Al_x, M2 = Ca, T = Si_{2-x} Al_x)

	DS-0	DS-1	DS-2
M1			
x	0.00000	0.00000	0.00000
y	0.90815 (8)	0.9082 (2)	0.9080 (1)
z	0.25000	0.25000	0.25000
B	0.42	0.40	0.41
β 11	0.00112	0.0046	0.0050
β 22	0.00148	0.0055	0.0060
β 33	0.00336	0.0045	0.0042
β 13	0.00062	0.0003	0.0005
M2			
x	0.00000	0.00000	0.00000
y	0.30121 (4)	0.30097 (9)	0.30185 (1)
z	0.25000	0.25000	0.25000
B	0.63	0.76	0.88
β 11	0.00193	0.0110	0.0125
β 22	0.00180	0.0093	0.0108
β 33	0.00450	0.0070	0.0081
β 13	0.00008	0.0000	-0.0002
T			
x	0.28652 (4)	0.28705 (7)	0.28741 (5)
y	0.09331 (4)	0.09337 (8)	0.09347 (6)
z	0.23017 (7)	0.2306 (1)	0.2288 (1)
B	0.32	0.33	0.46
β 11	0.00075	0.0035	0.0048
β 22	0.00116	0.0047	0.0065
β 33	0.00314	0.0042	0.0059
β 12	-0.00007	-0.0005	-0.0002
β 13	0.00062	0.0008	0.0012
β 23	-0.00013	-0.0005	-0.0005
O1			
x	0.11580 (9)	0.1154 (2)	0.1140 (1)
y	0.0876	0.087 (2)	0.087 (2)
z	0.1423 (2)	0.1418 (4)	0.1386 (3)
B	0.43	0.45	0.69
β 11	0.00767	0.0039	0.0053
β 22	0.00168	0.0069	0.0108
β 33	0.00414	0.0061	0.0096
β 12	0.00005	0.0006	0.0012
β 13	0.00054	0.0011	0.0015
β 23	0.00008	-0.0005	-0.0011
O2			
x	0.3616 (1)	0.3622 (2)	0.3652 (2)
y	0.2497 (1)	0.2504 (2)	0.2526 (2)
z	0.3199 (2)	0.3213 (4)	0.3206 (3)
B	0.60	0.73	0.88
β 11	0.00178	0.01	0.0132
β 22	0.00146	0.0064	0.0092
β 33	0.00614	0.0115	0.0113
β 12	-0.00059	-0.0025	-0.0015
β 13	0.00104	0.0033	0.0036
β 23	-0.00038	-0.0018	-0.001
O3			
x	0.3506 (1)	0.3508 (2)	0.3517 (1)
y	0.0180 (1)	0.0185 (2)	0.0186 (2)
z	0.9955 (2)	0.9955 (4)	0.9941 (3)
B	0.51	0.57	0.72
β 11	0.00112	0.0059	0.007
β 22	0.00223	0.0097	0.0118
β 33	0.00378	0.0055	0.0083
β 12	-0.00005	-0.0005	0.0004
β 13	0.00085	0.0008	0.0014
β 23	-0.00101	-0.0027	0.0032

이와 같이 Al이 tetrahedral site에 있는 Si의 치환함으로써 이온 반경이 큰 Al³⁺ 이온(0.39 Å)⁽¹⁵⁾이 이온 반경이 적은 Si⁴⁺(0.26 Å)⁽¹⁵⁾ 위치를 점유하게 되어 tetrahedral site가 팽창하게 되고 또한 짧은 T-O bond 길이가 길어지고 O-T-O의 각이 109.47°

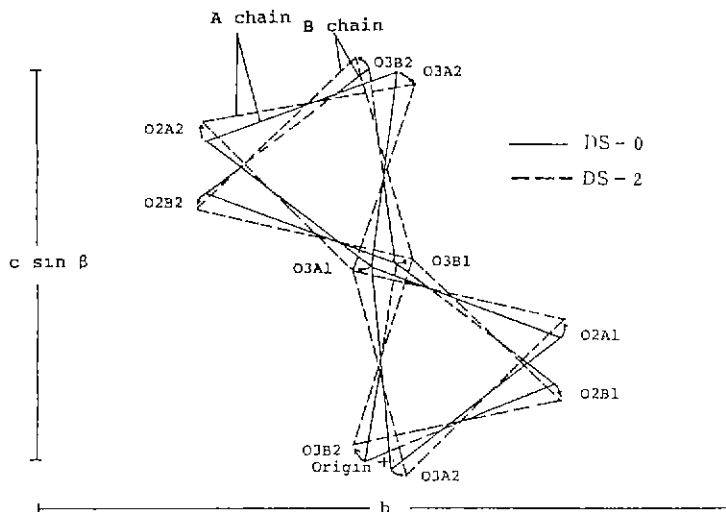


Fig. 3. Rotation of each tetrahedron in the chain, solid line; DS=0, dashed line; DS=2.

에 가까운 쪽으로 변화되어 좀더 규칙적인 tetrahedron이 됨을 알 수 있다. 또 각각의 tetrahedron은 서로 다른 tetrahedral chain만이 아니고 같은 chain이라도 인접한 tetrahedron과는 서로 반대 방향으로 c축을 축으로 하여 회전을 일으키고 있으며 하나의 tetrahedral chain은 +c축 방향으로, 다른 tetrahedral chain은 -c축 방향으로 이동하여 c축의 팽창을 가져온다.

3.2 Octahedral site의 변화

Octahedral site를 점유하고 있는 M1과 산소사이의 M1-O거리, O-M1-O가 이루는 작은 Table 6에 실려 있다. Table 4의 final atomic parameter로부터 M1과 결합하고 있는 산소 O1A1, O1B1은 b의 -축으로, O2C1 및 O2D1은 그 반대인 b의 +축으로 이동되며 또 Table 6에서 모든 M1-O bond 길이가 감소되고 있음을 알 수 있다. 즉 이것은 M1 octahedral site의 수축을 의미하고 또 O2C1, O2D1의 +b축으로의 이동 및 O1A1, O1B1의 -b축으로의 이동이 결국 b축의 수축 현상을 일으킨다고 할 수 있겠다. 모든 M1-O bond 길이는 Al 양의 증가와 함께 감소하여 1.1%의 수축을 보이며 이에 따라 모든 O-O bond 길이는 Al 양의 증가와 더불어 감소하고 있음을 알 수 있다.

이와 같은 결과에서 보면 Al 양의 증가와 더불어 octahedral site가 수축되고 있음을 알 수 있는데 Al³⁺ 이온 반경 (0.535 Å)⁽¹⁵⁾이 Mg²⁺ 이온 (0.720)⁽¹⁵⁾보다 적어서 Al이 Mg와의 치환에 따른 수축이라 할 수

있다.

3.3 Polyhedral site의 변화

M2 polyhedral site의 원자간 거리는 Table 7과 같고 a축에서 project된 Fig.1을 참고하여 M2 위치의 변화를 살펴보면 Al 양의 증가와 더불어 octahedral site와 polyhedral site를 서로 연결하고 있는 산소 이온과 M2 사이의 길이는 별로 변화가 없는 반면에 그렇지 않은 것의 길이는 약간 감소하고 있음을 알 수 있다. 즉 M2-O의 평균 수축율은 0.37%이다. 여기에서 M2 위치는 Ca가 차지하고 있는 곳으로써 Ca²⁺의 이온 반경 (1.12 Å)⁽¹⁵⁾이 Al 이온에 비하여 대단히 크므로 만약 Al 이온이 Ca 이온과 치환한다면 tetrahedron이나 octahedron에 비하여 크게 변형이 일어날 것으로 생각이 드는데 여기서는 다른 것에 비하여 아주 적은 수축만을 보여주고 있어 Al이 Ca를 치환하여 들어 갔다고 보기는 어렵고 Al 양의 증가로 B값이 증가되는 것으로 보아 Mg가 Ca와 치환할 가능성도, 또 Al 이온의 치환에 의한 octahedral site 및 tetrahedral site의 변형에 따른 변화로도 볼 수 있겠다.

4. 고찰

이상의 결과를 토대로 Diopside에 Al₂O₃를 고용시키면 Al 양의 증가와 더불어 tetrahedral chain이 회전을 일으키며 하나의 chain은 c축의 +방향으로 이동되고 다른 하나의 chain은 c축의 -방향으로 이동된

Table 5. Interatomic Distances and Angles of the Tetrahedral Site.

	DS-0	DS-1	DS-2
Intro-tetrahedral distances (Å)			
T - O1 C1	1.602 (1)	1.609 (2)	1.620 (2)
T - O2 C1	1.587 (1)	1.591 (2)	1.603 (2)
T - O3 C1	1.669 (1)	1.660 (2)	1.670 (2)
T - O3 C2	1.687 (2)	1.687 (2)	1.689 (2)
Mean, Nbr *	1.5945	1.600	1.6115
Mean, Br**	1.678	1.678	1.6795
Mean of 4	1.6363	1.639	1.645
T - T	3.112 (1)	3.113 (1)	3.113 (1)
Intra-tetrahedral angles (deg.)			
O1C1 - T - O2C1	118.15 (6)	118.1 (1)	118.08 (8)
O1C1 - T - O3C1	110.11 (5)	110.1 (1)	109.96 (8)
O1C1 - T - O3C2	109.89 (6)	109.7 (1)	109.63 (9)
O2C1 - T - O3C1	109.80 (6)	109.8 (1)	109.95 (9)
O2C1 - T - O3C2	103.68 (6)	103.8 (1)	103.77 (3)
O3C1 - T - O3C2	104.14 (6)	104.3 (1)	104.43 (8)
Ang. Var. ***	27.6	26.8	26.5
T-O3-T	135.99 (7)	136.1 (1)	136.96 (9)
O3-O3-O3	166.06	165.7 (1)	165.64 (8)

* Nbr. = nonbridging oxygen atoms (O1C1 and O2C1)

** Br. = bridging oxygen atoms (O3C1 and O3C2)

*** Ang. Var = defined by $\sum (\theta_i - 109.47^\circ)^2 / 5^{(12)}$

다. 이러한 서로 반대의 이동에 의하여 c 축의 길이가 팽창된다고 할 수 있다. 또 octahedral site에서는 O2C1 및 O2D1은 b 축의 +방향으로, O1A1 및 O1B1은 b 축의 -방향으로 이동함으로써 octahedral site의 수축이 일어나고 또한 b 축의 수축을 가져온다고 할 수 있다. polyhedral site에 존재하는 M2는 octahedral site와 관계가 없는 산소 이온과의 길이만 약간 짧아 들고 있을 뿐 다른 위치에 비하여 아주 적은 변형만이 일어나고 있다. 그외에 a 축의 감소요인은 그림상으로는 기준점을 a 축으로 잡고 있어 명확하게는 알 수 없었지만 tetrahedral site의 T-O 길이가 0.53% 정도 팽창했으나 octahedral site의 M1-O 길이가 1.1% 감소함으로써 적은 tetrahedral site가 약간 팽

강한데 대하여 커다란 octahedral site가 더 크게 수축하여 결과적으로 a 축의 감소를 가져왔다고 하겠다.

tetrahedron의 팽창은 Si⁴⁺보다 큰 Al³⁺이 Si⁴⁺와 치환되는 것에 기인하며 또 octahedron의 수축은 Mg²⁺보다 적은 Al³⁺이 Mg²⁺와 치환하는 것에 기인한다. 그러나 polyhedron은 약간의 수축은 일어났으나 Al³⁺이 Ca²⁺와 치환된다고 할 수 없는 것이 Ca²⁺의 반경이 Al³⁺보다 월등히 크므로 만약 치환되었다고 한다면 어느 위치보다 큰 수축이 일어났을 것이며 혹은 구조 자체를 변형시킬 수도 있을 것이다. 그러나 가장 적은 수축이 일어났고 이를 치환에 의한 것이라기 보다는 다른 위치의 변형에 의한 것이라 할 수 있겠다.

Table 6. Interatomic Distances and Angels of the M1 Octahedron Site.

	DS-0	DS-1	DS-2
Intra-octahedral distance (Å)			
M1 - O1A1, B1	2.125 (1)	2.123 (2)	2.110 (2)
M1 - O1A2, B2	2.062 (1)	2.057 (2)	2.038 (1)
M1 - O2C1, D1	2.057 (1)	2.050 (2)	2.026 (2)
mean	2.081	2.077	2.058
M1 - M1	3.098 (1)	3.098 (1)	3.0992 (9)
O1A1 - O1B1	2.790 (2)	2.789 (3)	2.780 (2)
O2C1 - O2D1	2.986 (2)	2.982 (3)	2.965 (3)
O1A1 - O2C1	3.029 (2)	3.019 (3)	2.980 (2)
O1A1 - O1A2	3.058 (2)	3.060 (3)	3.051 (2)
O1A2 - O2C1	2.890 (2)	2.891 (3)	2.871 (2)
O1A2 - O2D1	2.971 (2)	2.953 (3)	2.921 (2)
O1A1 - O1B2	2.817 (2)	2.807 (3)	2.759 (2)
mean	2.942	2.929	2.904
Intra-octahedral angles (deg)			
O1A1 - M1 - O1B1	82.06 (5)	82.09 (9)	82.41 (7)
O1A1 - M1 - O1A2	93.84 (4)	94.09 (8)	94.66 (6)
O1A1 - M1 - O2C1	92.80 (5)	92.66 (8)	92.16 (7)
O1A1 - M1 - O1B2	84.57 (4)	84.35 (8)	83.34 (6)
O1A2 - M1 - O2C1	89.12 (5)	89.48 (9)	89.90 (6)
O1A2 - M1 - O2D1	92.33 (5)	91.94 (9)	91.90 (6)
O2C1 - M1 - O2D1	93.05 (6)	93.3 (1)	94.10 (8)

Table 7. Interatomic Distances of the M2 Polyhedral Site.

	DS-0	DS-1	DS-2
Intra-polyhedral distances (Å)			
M2 - O1A1, B1	2.363 (1)	2.359 (2)	2.363 (2)
M2 - O2C2, D2	2.338 (1)	2.329 (2)	2.335 (2)
M2 - O3C1, D1	2.568 (1)	2.568 (2)	2.553 (2)
M2 - O3C2, D2	2.724 (1)	2.724 (2)	2.703 (2)
mean	2.498	2.495	2.4885
O1A1 - O1B1	2.790 (2)	2.789 (3)	2.780 (2)
O1A1 - O2C2	3.029 (2)	3.126 (3)	3.137 (2)
O1A1 - O2D2	2.971 (2)	2.953 (3)	2.921 (2)
O1A1 - O3C1	4.262 (2)	4.262 (3)	4.268 (3)
O1A1 - O3C2	3.629 (2)	3.620 (3)	3.608 (2)
O1A1 - O3D1	4.579 (2)	4.574 (3)	4.551 (2)
O2C2 - O2D2	4.587 (2)	4.567 (3)	4.568 (3)
O2C2 - O3C1	2.575 (2)	2.582 (3)	2.590 (2)
O2C2 - O3C2	4.135 (2)	4.134 (3)	4.138 (3)
O2C2 - O3D1	4.583 (2)	4.575 (3)	4.578 (3)
O3C1 - O3C2	2.647 (2)	2.650 (3)	2.654 (3)
O3C1 - O3D1	3.918 (2)	2.916 (3)	2.885 (2)
O3C1 - O3D2	3.373 (2)	3.364 (3)	3.353 (2)

열팽창에 가장 큰 영향을 주는 polyhedron은 Al의 고용에 의하여 거의 변형이 없으므로 이 polyhedron의 영향으로 고용체에서 열팽창이 좀더 크게 나타나는 것으로 생각되며^(14,17) Table 1에서 고용체가 됨으로써 전체 unit cell의 부피가 감소되고 따라서 중량이 무거워 짐으로써 밀도의 증가를 가져온다고 할 수 있다. 또한 고용체를 생성하는 것이 다른 것에 비하여 낮은 온도에서 용융된 것은⁽¹⁸⁾ tetrahedral site의 Si와 Al이 치환됨으로써 tetrahedron의 팽창에 의하여 T-O bond strength가 감소되기 때문으로 생각된다.^(19,20)

5. 결 론

CaO · MgO · 2SiO₂ - Al₂O₃ 계의 고용체에 대한 결정구조 해석으로 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 이계의 고용체는 Diopside와 같은 공간군 C 2/c 이었다.
2. Al³⁺ 은 Mg²⁺ 및 Si⁴⁺ 와 동량 치환한다.
3. 각 tetrahedral chain은 a축 방향을 축으로 하여 O3-O3-O3의 각이 적어지는 방향으로 회전한다.
4. tetrahedron은 팽창하여 보다 규칙적으로 되며 평균 T-O 길이는 0.53% 증가되었다.
5. M1 octahedron은 적어졌으며 M1-O의 길이는 1.1% 감소하였다.
6. M2 polyhedron은 적어졌으며 평균 M2-O 길이는 0.37% 감소하였으나 다른 위치에 비하여 매우 적었다.
7. 금속 이온들 사이의 거리는 거의 변화가 없고 T와 M2를 연결하여 주고 또 인접 tetrahedron을 연결해주는 산소와 T와의 거리는 거의 변화가 없으며 마찬가지로 M1과 M2를 연결해주는 산소와 M2의 거리도 거의 변화하지 않았다.

“ 후 기 ”

이 연구에 도움을 주신 日本 東京工業大學 無機材料工學科 加藤敏執 교수, 水谷准恭 조교수께 감사드린다.

REFERENCE

1. J. Wührer, "Process for the Production of Synthetic Diopside", U.S. Patent 3,652,207 (1972).
2. 野元堅一郎, "透輝石 燒結體의 製造法", 日本特許 昭 46-20718 (1971).
3. B. Warren and W.L. Bragg, "The Structure of

- Diopside, CaMg(SiO₃)₂", Z. Krist., 69, 168-193 (1928).
4. R.W.G. Wyckoff and H.E. Merwin, "The Space Group of Diopside (CaMg(SiO₃)₂)", Am. J. Sci., 5(9), 379-394 (1925).
5. C.T. Prewitt and C.W. Burnham, "The Crystal Structure of Jadeite, NaAlSi₃O₆", Am. Miner., 51, 956-975 (1966).
6. C.W. Burnham, J.R. Clark, J.J. Papike and C.T. Prewitt, "A Proposed Crystallographic Nomenclature for Clinopyroxene Structures", Z. Krist. Bd. 125, s. 109-119 (1967).
7. International Tables for X-Ray Crystallography Vol. 1, 95, Kynoch Press, Birmingham (1952).
8. 櫻井敏雄 「X線結晶 解析」 裳華房 320-329 (1982).
9. International Tables for X-Ray Crystallography. Vol. 11, 157-169, 300-306, Kynoch Press, Birmingham (1972).
10. P. Coppens and W.C. Hamilton, "Anisotropic Extinction Correction in the Zachariasen Approximation", Acta Cryst., A. 26, 71-83 (1973).
11. International Tables for X-Ray Crystallography. Vol. IV, 71-97, Kynoch Press, Birmingham (1973).
12. L. Levien, C.T. Prewitt and D.J. Weidner, "Structure and Elastic Properties of Quartz at Pressure", Am. Miner., Vol. 65, 920-930 (1980).
13. K. Robinson, G.V. Gibbs and P.H. Ribbe, "Quadratic Elongation: A Quantitative Measure of Distortion in Coordination Polyhedra", Science, Vol. 72, 567-570, May (1971).
14. J.B. Thompson, "Recent Discussion of Pyroxene and Amphiboles, 1. Amphibole semina", Am. Miner., Vol. 55, 292-293 (1970).
15. R.D. Shannon and C.T. Prewitt, "Effective ionic Radii Oxide and Fluorides", Acta Cryst., B25, 925 (1969).
16. M. Cameron, S. Sueno, C.T. Prewitt and J.J. Papike, "High-temperature Crystal Chemis-

- try of Acmite, Diopside, Hedenbergite, Jadeite, Spodumene and Uregite”, *Am. Miner.*, Vol. 58, 594-618 (1973).
17. S. Sueno, M. Cameron, J.J. Papike and C.T. Prewitt, “The High Temperature Crystal Chemistry of Tremolite”, *Am. Miner.*, Vol. 58, 649-664 (1973).
 18. Y.P. Ahn and B.H. Kim, “A Study on the Forming of Solid Solution in $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ System”, *J. Kor. Ceram. Soc.*, 20 (1), 25-30 (1983).
 19. W.H. Zachariasen, “Crystal Structure of Monoclinic Metaboric Acid”, *Acta Cryst.*, Vol. 16, 385-389 (1963).
 20. D.W. Richardson, “Modern ceramics Engineering, Properties, Processing and Use in Design”, 36-37, Marcel Dekker Inc., New York and Basel (1982).