

KAlSiO₄의 단결정 합성 및 동질 다상

박병규 · 정수진

서울대학교 공과대학 무기재료공학과

(1987년 12월 29일 접수)

Synthesis of Single Crystal and Polymorphism of KAlSiO₄

Byung-Kyu Park and Su-Jin Chung

Dept. of Inorganic Materials Engineering Seoul National University

(Received December 29, 1987)

요 약

고압 수열 합성법 및 고온 고상반응에 의하여 kalsilite를 합성하였으며 합성 결정의 상전이를 관찰하였다. Autoclave를 사용하여 420°C~480°C, 1000 기압~1500 기압에서 kalsilite를 합성하였으며 X-선 회절에 의해 나타나는 결정상을 분석하였다. 공간군을 산출하였으며 격자 상수를 정산하였다. DTA 및 고온 X-선 분석을 통하여 kalsilite의 상전이를 관찰하였다. 합성된 kalsilite의 공간군은 P6₃이었으며 단결정의 외형은 basal 면이 가장 잘 발달되었고 pyramid 면과 prism 면이 약간씩 발달한 형태였다. Kalsilite의 상전이에 따른 구조의 변화를 고찰하였다.

ABSTRACT

Single crystals of kalsilite were synthesized by hydrothermal method at 420°C-480°C and 100 atm-1500 atm. The crystal habits are similar to those of KLiSO₄ single crystals. The crystal structure was investigated by means of X-ray single crystal diffraction. The space group of kalsilite is P6₃. Phase transitions were determined by use of DTA and high temperature X-ray Guinier camera. Phase transitions of kalsilite are summarized and discussed.

1. 서 론

Kalsilite는 구조에서 tetrahedral atom이 order 되어 있기 때문에 관심의 대상이 되어 왔으며 최근에는 nepheline과 함께 고강도 glass ceramics로 좋은 특성을 나타내는 것으로 보고 되었다.^{1),2)} Kalsilite는 Holms (1942)³⁾에 의해 처음 발견되었다. Smith and Tuttle (1957-1958)^{4),5)}은 KAlSiO₄ 부근 조성에서 5가지의 구조를 발견하였으며 실험을 통하여 850°C 이하에서 kalsilite가 안정하다고 보고하였다. 이의 결

정 구조는 nepheline-kalsilite intergrowth 시편을 이용하여 Perrotta and Smith(1965)⁶⁾에 의하여 보고되었다.

Dollase and Freeborn(1977)⁷⁾는 자연산 nepheline을 알카리 교환 방법에 의해 합성한 시편이 자연산 kalsilite와 같은 구조를 가지나 산소 원자에 의한 domain structure가 형성되어 공간군은 P6₃mc가 된다고 보고하였다. Andon and Kawahara(1982)⁸⁾는 고압 수열법에 의해 합성한 kalsilite 시료를 이용하여 이 domain structure는 high-low inversion에 의한 것

이라 보고하였다.

위와 같은 연구 결과에서 kalsilite 는 그 구조 및 상 전이에 미진한 점이 있다. 따라서 본 연구에서는 고압 수열법으로 kalsilite 단결정을 합성하여 결정 구조를 밝히고 고온 X-ray diffraction에 의하여 그의 상 전이를 고찰하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1 Kalsilite 합성

출발 원료로 K_2CO_3 는 Wako 사제 1급 시약을 Al_2O_3 와 SiO_2 는 같은 회사제 특급 시약을 각각 사용하였으며 autoclave 는 일본 Sakashita 제 D-100 으로 최고 온도 $500^\circ C$, 최고 압력 3000 기압으로 cylinder 의 벽 세 위치에서 온도를 측정할 수 있는 것을 사용하였다. 먼저 autoclave 의 특성을 파악하기 위하여 여러 filling 에 따라 압력(P)-온도(T)의 관계도를 작성하여 기준에 알려진 H_2O 의 P-T 곡선⁹⁾ 과 비교하여 실험조건을 정하였다. 이에 따라 $K_2CO_3 : Al_2O_3 : SiO_2 = 1 : 1 : 2$ 의 비에 K_2CO_3 의 양을 0.1 mol, 0.3 mol, 0.5 mol 과 1.0 mol 을 더 첨가한 시료를 증류와 함께 약 70% filling 이 되도록 autoclave 에 채운뒤의 벽으로부터 측정할 하루 $440^\circ C \sim 480^\circ C$, 상부 $380^\circ C \sim 420^\circ C$ 의 온도에 1000 기압 \sim 1500 기압의 압력으로 30 일 \sim 40 일씩 가열하여 결정 합성을 하였다.

2.2 분석 및 관찰

합성된 결정을 일본 Rigaku 사제 D/Max-III B의 X-ray diffractometer 를 사용하여 결정상을 관찰하였으며 least squares computer program 으로 격자 상수를 정산하였다. 현미경 하에서 단결정의 정벽을 관찰하였으며 Weissenberg camera 를 사용하여 단결정 X-선 촬영을 통해 공간군을 산출하였다.

2.3 상전이 관찰

합성된 결정을 DTA 와 TG 를 사용하여 $1350^\circ C$ 까지 분석하여 변화를 관찰하였으며 고온 X-선 Guinier-Lenne camera 를 사용하여 $1100^\circ C$ 까지 연속적인 상의 변화를 추적하였고, 고온 X-ray diffractometer 를 사용하여 $1350^\circ C$ 까지 각 온도에서의 변화를 관찰하였다. 또한 합성된 결정을 $1300^\circ C$ 이상에 1 일 \sim 3 일 동안 가열한 후 냉각시켜 상온에서의 X-선 회절 분석을 통하여 변화를 관찰하였고 고온 X-ray diffractometer 에 의한 분석에서 나타난 각 온도에서의 격자 상수를 least squares computer program 에 의하여 정산하였다.

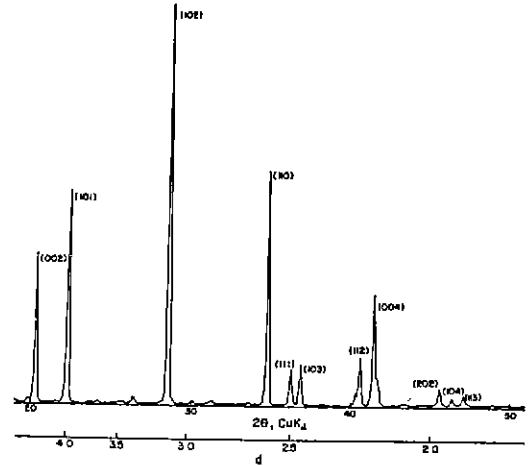


Fig. 1. XRD pattern of hexagonal $KAlSiO_4$.

3. 결과 및 고찰

3.1 Kalsilite 결정 구조 및 정벽

합성된 $KAlSiO_4$ 결정은 Fig. 1 의 X-선 회절도와 같이 전부 육방 결정이었으며 least squares computer program 에 의해 정산된 격자 상수값은 $a = 5.157 \text{ \AA}$, $c = 8.701 \text{ \AA}$ 이었고 Weissenberg 사진에 의하여 산출한 공간군은 $P6_3$ 이었다. K_2O 의 농도를 변화시켜 하루의 온도 $480^\circ C$, 상부의 온도 $420^\circ C$ 에서 약 1300 기압을 유지하며 30 일 동안 가열하여 육성 시킨 단결정 실험에서 K_2O 의 농도가 1.1 mol 로 낮을 때에는 단결정의 크기가 미세하였으며, 1.3 mol 의 K_2O 의 농도에서는 Fig. 2 와 같은 외형 즉, {0001}의 basal 면이 가장 잘 발달하였고 {1010}의 prism 면과 {1011}의 pyramid 면이 약간씩 발달되어 있었으며 결정의 크기는 1 mm 정도이었다. 1.5 mol 의 K_2O 농도에서 성장시킨 kalsilite 단결정은 주로 Fig. 3 과 같은 외형 즉 pyramid 면이 prism 면 보다 잘 발달한 형태이었으며 결정의 크기는 2.0 mm \sim 2.5 mm 정도로 앞의 결과 보다는 결정의 크기는 컸으나 결정 외형이 좋지 않았으며 표면에 결함도 많이 생겨 깨끗한 결정을 얻을 수 없었다.

3.2 Kalsilite 의 상전이

상온에서 $1350^\circ C$ 까지의 DTA 및 TGA 분석에서 가열시에는 $892^\circ C$ 에서 흡열 peak 가 나타났고 그후 $1350^\circ C$ 까지 변화가 없었다. 이를 다시 냉각 시킬때에 $874^\circ C$ 에서 발열 peak 가 나타났으며 이때 TGA curve

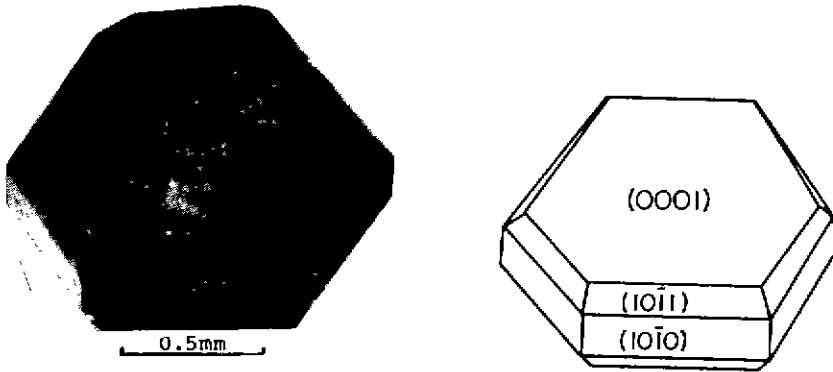


Fig. 2. Single crystal of KAlSiO₄ synthesized at 1.3 mol K₂O solution.

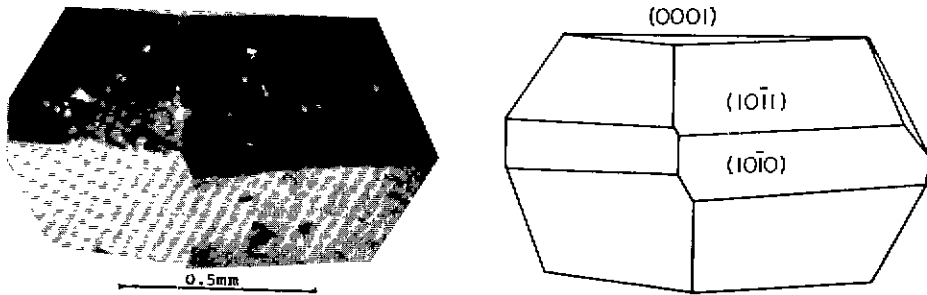


Fig. 3. Single crystal of KAlSiO₄ synthesized at 1.5 mol K₂O solution.

에는 변화가 없었으므로 이는 상전이에 의한 peak라 생각되었다. 상온에서 1100 °C까지의 고온 Guinier - Lenne camera의 사진 촬영 결과에서 대부분의 reflection은 온도가 올라감에 따라 d값이 증가 하였으나 (002), (004) 면의 d값은 감소하였다. 이는 온도가 올라감에 따라 a축 방향으로는 팽창하고 c축 방향으로는 수축한다고 생각할 수 있다. 800 °C 부근에서 reflection의 선은 불연속점을 나타냈으며 여기서부터 1100 °C까지의 온도에서 (111), (113) 면이 소멸되었다. 이는 hkl에서 $l = 2n + 1$ reflection이 소멸되는 규칙으로 이에 따라 c미끄럼면이 존재하는 상으로 전이 된다고 생각할 수 있으며 냉각과정에서 바로 다시 (111), (113) 면이 나타나는 것으로 보아 displacive 상전이이며 이는 DTA 분석 결과에서 나타난 것과 일치하였다.

공간군 P6₃에서 c미끄럼면이 생기는 상은 P6₃mc로의 변화이며 이는 Fig. 4 a)에서와 같이 다소 찌그러진 6환의 2중환이 서로 "staggered" 한 위치에서

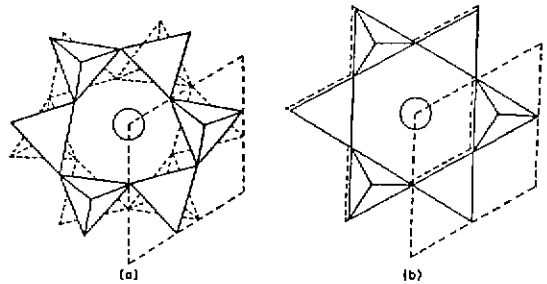


Fig. 4. Schematic diagram of kalsilite structure. a) low form. b) high form.

사면체가 c축을 중심으로 반대 방향으로 약간씩 회전하여 Fig. 4 b)와 같이 hexagonal의 "eclipsed" 한 배열로 변하는 것이다. 이 변화는 많은 망목 구조에서 tridymite 구조형이 Icmn 구조형으로 전이되는 것과는¹⁰⁻¹²⁾ 다른 현상이다. 고온에서의 상변화를 관찰하기 위하여 kalsilite를 상온에서 1350 °C까지 5 °C/min의 속도로 승온하면서 각 온도에서 scanning 한 X-선

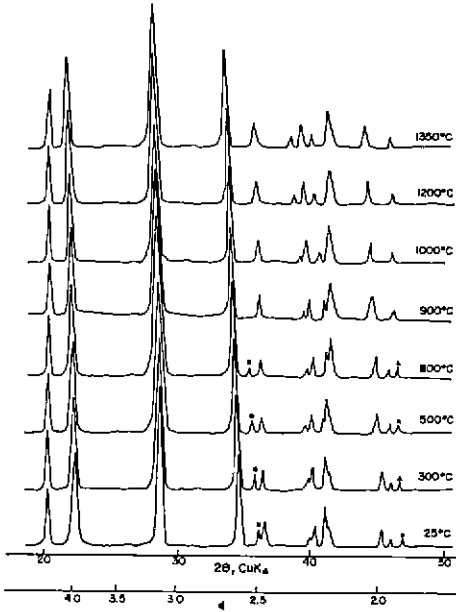


Fig. 5. XRD patterns of $KAlSiO_4$ at various temperatures.
 ● : (111) plane. ▲ : (113) plane.

분말 회절상의 변화는 Fig. 5와 같았다.

이 결과에서도 상온에서 800 °C까지는 각 peak의 d값의 변화 이외는 다른 변화가 없었으며 900 °C 이상 1350 °C까지 (111), (113) 면이 소멸되는 변화만이 관찰되었다. 1350 °C에서 2시간 정도 유지한 후에 냉각 시키며 scanning한 결과는 800 °C에서 (111), (113) 면의 peak이 다시 나타났으며 상온까지 같은 상을 나타내었고 상온에서 오랜시간 경과한 후에도 같은 육방 결정 구조가 계속 유지 되었으며 1350 °C까지의 격자 상수의 변화는 Fig. 6과 같았다. 그러나 1350 °C에서 48시간 유지한 후 냉각 시키면 800 °C에서 (111), (113) 면의 peak가 다시 나타나는 것은 이전의 결과와 같지만 상온에서 육방 결정과 사방정 $KAlSiO_4$ peak가 같이 나타났다. 정산된 사방정 $KAlSiO_4$ 의 격자 상수는 $a = 8.937 \text{ \AA}$, $b = 15.697 \text{ \AA}$, $c = 8.581 \text{ \AA}$ 이었으며 공간군은 $P_{21} 2_2 1$ 이었다. 또한 kalsilite를 1350 °C에서 시간별로 가열한 후 상온에서 X-선으로 분석한 결과는 Fig. 7과 같이 시간이 길수록 사방정 상이 많이 나타났으며 60시간 이상 가열하여야만 전체가 사방정 상으로 변화하였다.

1350 °C에서 오래 유지 할때의 구조 변화는 확인할 수 없었다. Smith와 Tuttle⁵⁾이 육방정이 저온상이고 사방정이 고온상이라 보고한 것은 $KAlSiO_4$ 가 고온에

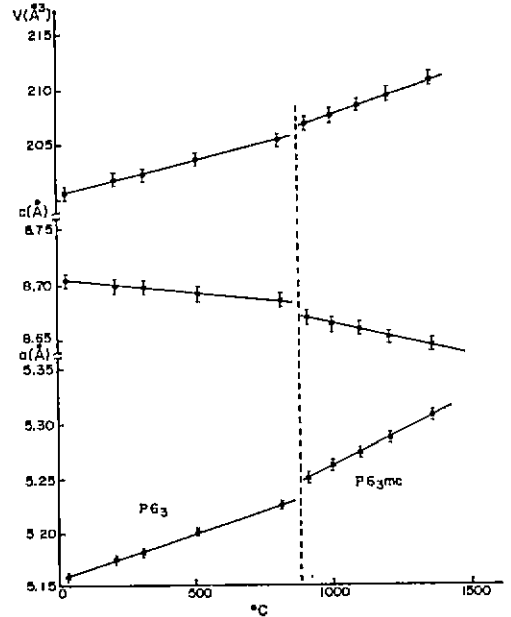


Fig. 6. Lattice parameter variation of $KAlSiO_4$ as a function of the temperature.

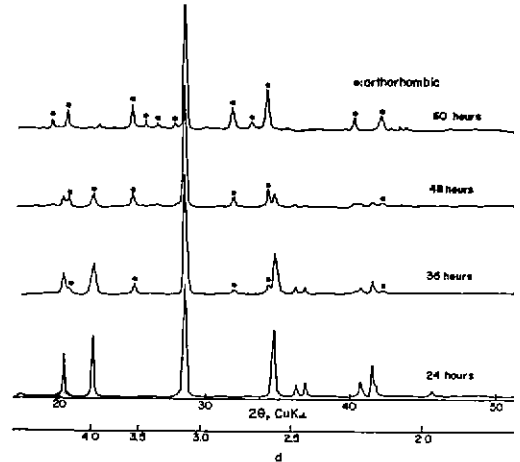


Fig. 7. XRD patterns of $KAlSiO_4$ after thermal treatment at 1350 °C.

서는 사방정이 합성되기 때문에 합성되는 온도 영역에 따라 구분한 것이라 생각되며 이는 고온상이 저온상보다 high symmetry를 가질 것이라는 일반적인 이론에 어긋나는 현상이다. 즉 사방정 $P_{21} 2_2 1$ 이 육방정 $P6_3$ 의 고온상이라고 생각하기는 어려우며 확인되지 않은 변화에 의한 상을 형성한 후 냉각되는 과정에서 사방

정으로 전이한 것으로 생각되며 이에 대한 검토는 추 후에 이루어 질 것이다.

이상과 같은 관점에서 kalsilite의 상전이를 요약하면 다음과 같다.

4. 결 론

고압 수열법에 의해 합성된 KAISiO₄는 전부 육방 결정이었으며 격자 상수는 a = 5.157 Å, c = 8.701 Å 이었고 공간군은 P6₃이었다. 단결정의 정벽은 basal 면이 가장 잘 발달하였으며 pyramid 면과 prism면이 약간씩 발달한 형태로 model 화합물 KLiSO₄와 유사 하였다. Kalsilite의 상온에서 1350 °C까지의 격자상수의 변화는 온도가 올라갈수록 a 격자 상수는 증가하였고 c 격자 상수는 감소하였으며 1350 °C에서의 격자상수는 a = 5.313 Å, c = 8.653 Å이었다.

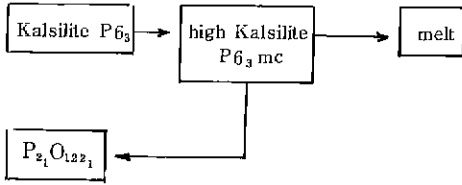


Fig. 8 Schematic diagram of Kalsilite phase transition.

여기서 P6₃mc로부터 0₁으로의 상변화 온도는 관측 할 수 없었으며 0₁의 상온에서 P₂₁ 2₂₁의 공간군을 가 지나 이들의 고온에서의 symmetry의 변화는 관측되지 않았다.

“감사의 글”

본 연구는 86년도 문교부 자유과제 연구비 지원에 의하여 이루어 졌으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. D. A. Duka, J. F. Macdowell and B. R. Karstetter, “Crystallization and chemical strengthening of nepheline glass-ceramics”,

J. Am. Ceram. Soc., **50**(2), 67 (1967).
 2. H. B. Aeorge, “Peraluminous nepheline-kalsilite glass-ceramics”, U S. Patent 4,310, 594 Jan. 12 (1982).
 3. A. Holms, “A suit of volcanic rocks from south-west Uganda containing kalsilite (a polymorph of KAISiO₄)”, *Am. J. of Sci.*, **225**, 282 (1957).
 4. O. F. Tuttle and J. V. Smith, “The nepheline-Kalsilite system I: X-ray data for the crystalline phase”, *Am. J. of Sci.*, **225-282** (1957).
 5. O. F. Tuttle and J. V. Smith, “The nepheline-kalsilite system II: phase relation”, *Am. J. of Sci.*, **256**, 571 (1958).
 6. A. J. Porrotta and J. V. Smith, “The crystal structure of kalsilite KAISiO₄”, *Mineral. Mag.*, **35**, 588 (1965).
 7. W. A. Dollase and W. P. Freeburn, “The structure of KAISiO₄ with P6₃ mc symmetry”, *Am. Mineral.* **62**, 336 (1977).
 8. Y. Anhdou and A. Kawahara, “The existence of high-low inversion point of Kalsilite”, *Mineral. J.*, **11**, No. 2, 72 (1982).
 9. G. C. Kennedy, “A portion of the system SiO₂-H₂O”, *Econ. Geol.*, **45**, 629, (1950).
 10. S. J. Chung, “Tetraedergerüste bei Fluoberyllaten und Sulfaten (Struktur, Polymorphie, Mischkristalle)”, Dissertation, T. H. Aachen. (1972).
 11. Th. Hahn, G. Lohre and S. J. Chung, “A new tetrahedral frame-work structure in sulfates and fluoberyllates”, *Naturwissenschaften*, **56**, 459 (1969).
 12. S. J. Chung, and Th. Hahn, “Tetrahedral – framework structure of NH₄LiBeF₄ and CsLi BeF₄”, *Mater. Res. Bull.*, **7**, 1209 (1972).