

압전성 KAlSiO_4 단결정 육성 및 상변화

오광석 · 박봉모 · 정수진 · 이태근* · 박병규* · 김호성**

서울대학교 무기재료공학과

*서울산업대학교 재료공학과

**전남대학교 무기재료공학과

(1996년 2월 16일 접수)

Crystal Growth and Phase Transition of Piezoelectric KAlSiO_4

Kwang-Suk Oh, Bong-Mo Park, Su-Jin Chung, Tae-Kun Lee*,

Byung-Kyu Park* and Ho-Sung Kim**

Dept. of Inorg. Mater. Eng., Seoul Nat'l. Univ.

*Dept. of Mater. Eng., Seoul Nat'l. Poly. Univ.

**Dept. of Inorg. Mater. Eng., Chun-nam Nat'l. Univ.

(Received February 16, 1996)

요 약

공간군 $P6_3$ 의 kalsilite(KAlSiO_4) 상은 886°C 부근에서 c 미끄럼면이 생성되는 $P6_3mc$ 상으로 변화되며, kalsilite : $\text{K}_2\text{O} : \text{B}_2\text{O}_3 = 1 : 2 : 2$ 의 용액 조성에서 $0.3^\circ\text{C}/\text{hr}$ 의 서냉 속도로 $0.5 \sim 1 \text{ mm}$ 의 kalsilite 단결정을 육성할 수 있었다. (0001)면과 (10 $\bar{1}$ 0)면이 발달한 육각 기둥 모양의 kalsilite 단결정은 서냉 속도에 따라 (10 $\bar{1}$ 1)면이 약간씩 발달한 형태이었고 크기도 증가하였다. 교반에 의해 (10 $\bar{1}$ 0)면이 퇴화되었다. 저온상인 공간군 $P2_12_1$ 의 사방결정 O_1 구조는 $1360 \sim 1400^\circ\text{C}$ 부근에서 고온상인 공간군 $C22_2$ 의 사방결정 O_2 구조로 상전이 하였다.

ABSTRACT

Kalsilite (KAlSiO_4) system undergoes a displacive phase transition from hexagonal phase with $P6_3$ space group to the phase with $P6_3mc$ at 886°C . The flux composition having kalsilite: $\text{K}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3=1:2:2$ has enabled the growth of hexagonal kalsilite with the size of $0.5 \sim 1 \text{ mm}$ at a slow cooling rate ($0.3^\circ\text{C}/\text{hr}$). On decreasing the cooling rate, the size has increased and pyramidal (10 $\bar{1}$ 1) faces are newly developed with the shape of (0001) and (10 $\bar{1}$ 0) faces. Upon stirring, (10 $\bar{1}$ 1) faces are degraded. The space group of O_1 and O_2 are $P2_12_1$ and $C22_2$ respectively. Their orthorhombic modification O_1 and O_2 are synthesized at relatively low and high temperature, respectively.

Key words: Kalsilite, Single crystal, Phase transition, Flux method

1. 서 론

Kalsilite(KAlSiO_4)는 1942년 Holms¹⁾에 의해 Uganda의 화산암에서 처음 발견되어 kalsilite라 명명되었고, Bannister와 Hey²⁾에 의해 확인되었으며 처음으로 X-선 분말 회절 자료가 보고되었다. Kalsilite 단결정은 경도가 6이고 점군이 6이며 공간군 $P6_3$ 으로 초전성(pyroelectricity) 및 압전성(piezoelectricity)을 갖는 단결정 재료로서 개발이 가능하다. 그러나 아직까지 큰 단결정을 육성하지 못하여 이와 같은 용도의 개발이 보고된 바 없다. 이는

Al_2O_3 와 SiO_2 의 점도가 높기 때문에 양질의 단결정을 얻기가 매우 어려워 연구의 진전이 매우 느리기 때문이다. 최근에는 nepheline과 kalsilite가 고강도 glass ceramics로써 좋은 특성을 갖는 것으로 발표되었다^{3,4)}.

현재 kalsilite에 대한 상전이 온도가 정확히 보고되어 있지 않고 상전이 과정도 규명되어 있지 않다. 따라서 KAlSiO_4 의 단결정을 합성하는 연구는 안정한 규산염계 초전 및 압전재료 개발에 기여할 뿐 아니라 상변화를 추적하여 구조적인 관계를 밝히는 연구의 기초적인 연구로서 학문적 의미도 중요하다.

kalsilite 분말 합성은 용제법⁴⁾, 알칼리 교환법^{5,6)}, 고상 소결법^{3,7)}, 수열법^{8,9)} 등으로 수행된 바 있으나 단결정은 수열법에^{6,9,10)} 의해서만 행해졌고 그 크기도 직경 1mm 내외에 지나지 않는다. 용제법은 Al₂O₃와 SiO₂의 점도가 높기 때문에 양질의 단결정을 얻기가 매우 어려워 아직 단결정을 육성한 예가 없었다.

본 실험에서는 온도에 따른 고상 소결법에 의한 kalsilite 합성, 수열법에 비해 장치가 간단하며 비용이 적게 들고 성장기간도 짧은 용제법에 의해 kalsilite 단결정을 육성하였다. kalsilite 육성에 적합한 용제를 조사를 하였으며, 용제와 성장조건에 의한 kalsilite 단결정 육성 실험을 행하였다. 이로부터 얻은 분말 및 단결정을 X-선 분석과 SEM 관찰을 통해 조건에 따른 생성조건과 생성경향, 크기와 외형변화를 관찰하였다. 또한 X-선 Weissenberg, 고온 Guinier-Lenne camera를 사용하여 KAlSiO₄의 상전이에 대한 규명등으로 이에 대한 구조적인 체계를 새우고자 하였다.

2. 문헌 연구

kalsilite의 구조는 1954년 Kunze⁴⁾에 의하여 공간군이 P6₃22이고, 사방정 KAlSiO₄의 공간군은 P222₁이라 보고 되었다. 그는 67% KAlSiO₄+12% K₃Al₂(LiF)₃+4% LiF+17% Na₂CO₃의 조성으로 kalsilite를 48.5% KAlSiO₄+48.5% K₃Al₂(LiF)₃+3% LiF의 조성으로 사방정 KAlSiO₄의 합성 방법을 제시하였으나, 합성된 kaliophilite와 kalsilite의 X-선 자료는 제시하지 않았다. 1957년 Smith와 Tuttle⁵⁾은 nepheline과 kalsilite체의 상평형 연구에서 고상 소결로 kalsilite 분말을 합성하여 X-선 분말 회절 자료를 제시하였다. KAlSiO₄ 조성을 갖는 것을 kalsilite, natural kaliophilite, anomalous natural kaliophilite, synthetic kaliophilite, orthorhombic KAlSiO₄의 5가지로 분류하고 이들의 대칭과 격자상수의 유사성을 보고하였다. 이듬해의 연구¹¹⁾에서 NaAlSiO₄-KAlSiO₄의 상평형도를 제시하고, kalsilite는 850°C에서 사방정 KAlSiO₄로 상전이 한다고 보고하였다. 1965년 Perrotta와 Smith⁶⁾는 kalsilite의 구조를 정산하여 공간군은 P6₃이고, P6₃22는 Al과 Si가 site disorder된 상태로 잘못 해석한 것임을 지적하였다.

1977년 Dollase와 Freeborn⁸⁾은 nepheline을 알칼리 교환법으로 제조한 kalsilite에서 P6₃와 P6₃mc의 2가지 공간군을 발견하여 보고하였다. Cook등¹²⁾은 KAlSiO₄-KAlO₂계에 관한 연구에서 상평형도를 제시하였는데 사방정 KAlSiO₄의 공간군은 P2₁2₁이라 보고하였다. 1982

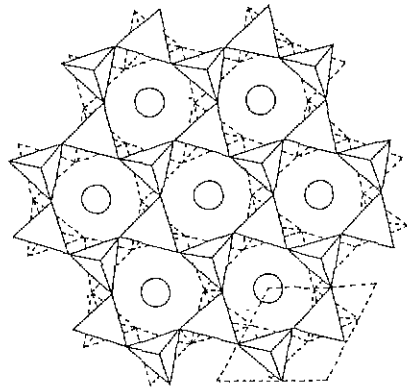


Fig. 1. Structure of kalsilite.

년 Andou와 Kawahara⁹⁾는 800°C와 900°C의 두 온도에서의 X-선 고온 분말 사진을 제시하고, kalsilite는 865°C에서 P6₃에서 P6₃mc로 변위성(displacive) 상전이 한다고 발표하였다.

Fig. 1에 kalsilite의 구조를 나타내었다. AlO₄ 사면체와 SiO₄ 사면체가 육각환을 형성하고 있고 stuffing atom인 K이온이 이 환 가운데 위치하고 있다. 또한 AlO₄ 사면체와 SiO₄ 사면체의 정점이 서로 반대 방향을 향하고 있으며 Al-O 결합 길이와 Si-O 결합 길이가 서로 다르므로 AlO₄ 사면체의 크기와 SiO₄ 사면체의 크기가 서로 다르다. 또한 이 구조는 완전한 육각환의 형태에서 c축을 중심으로 사면체가 약간씩 회전하여 이중 삼각환을 형성하고 있으며, 삼각환의 한 층이 위쪽을 향하고 있으면 다음 층은 반대 방향을 향하고 있기 때문에 c격자의 단위는 2개의 층으로 이루어져 있다.

박병규⁹⁾ 등도 고온 수열법으로 autoclave의 65~75% filling 하에서 30~40일 동안 380~480°C, 1000~1500 기압의 넓은 범위에서 1mm 내외의 kalsilite 단결정을 합성하였다. 그리고 고상소결, 용제법으로 분말을 합성 하였으나 용제법에 의한 결과의 X-선 자료는 제시하지 않았다. 1987년 Andou¹⁰⁾ 등도 수열법으로 kalsilite 단결정을 0.2mm 이하의 크기로 성장시켰으며, Capobianco⁹⁾도 수열법으로 0.2mm 이하의 kalsilite 단결정을 육성하였으며 알칼리 교환법으로 kalsilite 분말을 합성 하였다.

3. 실험 방법

3.1. 고상 소결에 의한 합성

KAlSiO₄의 온도에 따른 결정화도와 결정상의 생성

Table 1. Reagents Used for Experiments

Substance	M.W.	Density	Maker	Purity(%)
K ₂ CO ₃	138.21	2.428	Shinyo	99.5
Al ₂ O ₃	101.96	3.965	Shinyo	99.0
SiO ₂	60.08	2.635	Junsei	extra pure
KF	58.10	2.48	Fluka	99.0
WO ₃	231.85	7.16	Kojundo	99.9
H ₃ BO ₃	61.83	1.435	Shinyo	99.5

조건 및 생성경향을 관찰하기 위하여 고상 소결법으로 결정을 합성하였다. 화학양론적 조성으로 시료를 준비한 후 V-mixer와 유발을 사용하여 각각의 시료를 충분히 혼합하여 500 kg/cm²의 압력으로 성형하였다. 이 성형한 시편을 800~1500°C으로 가열하여 KAlSiO₄ 합성 실험을 하였다.

3.2. 단결정 육성

서냉에 의한 용제법으로 단결정을 육성하기 위해서는 결정 육성 구간에서의 정교한 온도 조절이 요구된다. 본 실험에서는 일반적인 튜브로를 사용하였다. 사용된 로는 수직로이며, 이것은 수평로에서 용액교반의 어려움을 피하고 시료 무게에 의한 튜브 손상을 줄이며 용제 회발에 의한 알루미늄 튜브의 오염을 줄이기 위해서이다. 발열체로는 siliconit(A16-1A) 4개를 직렬로 연결하여 사용하였고, 단열벽돌과 kaowool로 단열 시켰다. 몰라이트 튜브 80φ(70×750L)를 발열체 내부에 장치하였고 20 cc, 30 cc 백금도가니를 사용하였다. 성장실험중에 사용한 열전대는 R형(Pt-Pt/Rh13%)이었으며 도가니 부분과 로에 장착된 열전대 부분의 온도차를 보정하였다. 조절장치는 Eurotherm 모델 818형으로 온도조절방식은 PID 이고 냉각속도를 시간당 최소 0.1°C로 할 수 있다.

실험에서 사용된 시약과 그들의 물리적 특성을 Table 1에 나타내었다.

용제로는 K₂O, KF, WO₃, B₂O₃를 사용하였으며 각 실험에서 건조 시료를 소수 셋째 자리까지 칭량하였다. ethanol을 분산제로 사용하여 6시간 이상 습식 분쇄 및 혼합한 후 건조기에 넣어 약 150°C에서 12시간 이상 건조시키고, 다시 건식 분쇄 및 혼합을 하였다. 이 시료를 지름 2 cm, 높이 0.5 cm인 원판으로 성형하였다. 성형된 시료를 백금도가니에 넣어 로에 장착한 후 온도를 계단식(50°C씩 승온 후 6시간 유지)으로 올려가며 완전 용해 여부를 확인하였다. 고온(1000°C 이상)에서도 용해되지 않은 경우 저온상인 kalsilite 육성에 부적합하므로 100°C/hr로 냉각 후 시료가 든 백금 도가니를 증류수에 넣어

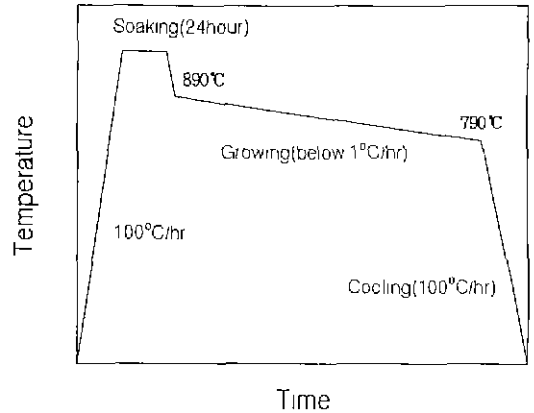


Fig. 2. Temperature schedule for crystal growth experiments.

3~7일간 끓여 용제를 녹여내었다. 상 조사관을 실시하고 완전 용해된 경우는 완전 용해 온도서부터 100°C 구간을 1°C/hr로 서냉하고 그 이하는 100°C/hr로 냉각시켜 용출하여 상분석과 분말 외형을 관찰하였다. 이로서 적합한 용제로 판단되는 경우 결정 성장 실험을 하였다

총 Batch의 질량이 40~60 g 내외가 되도록 하여 20 cc, 30 cc 백금 도가니의 3/4 정도의 용액을 만들었다. Fig 2와 같은 온도 계획으로 먼저 완전용해 온도보다 약 50°C 높은 온도에서 24시간 유지하여 용액을 골고루 섞이게 하여 균질화시키고(soaking), 1°C/hr 혹은 그 이하의 속도로 서냉시킨다. 교반이 필요한 경우 자체 제작한 프로펠러(V자형 백금판, 나비 5 mm, 길이 15 mm)로 회전 시켰다.

3.3. 분말, 단결정 분석 및 관찰

3.3.1. X-선 분석

성장실험으로 부터 얻어진 분말, 단결정을 알루미늄 유발에서 분쇄하여 X-선 회절 분석을 하였다. 사용한 기기는 일본 Rigaku사의 XRD로 Cu Kα, 40 kV, 30 mA의 조건에서 측정하였으며 얻어진 X-선 분말 회절도로 부터 구한 d값들을 JCPDS card와 비교하였다. 편광현미경 하에서 균일하게 소광되는 단결정을 추출하여 Rigaku사의 Weissenberg camera를 17 mA, 35 KV의 조건으로 사용하여 단결정 사진을 촬영하였다.

3.3.2. 고온 X-선 Guinier-Lenne camera 사진 촬영

연속적인 결정형의 변화를 관찰하기 위하여 Nonius Guinier-Lenne camera를 사용하여 고온 X-선 분말 사진을 촬영하였다. 이 camera는 최고온도 1200°C까지 승온 가능하며 승온시 120시간까지 연속 촬영이 가능하고 필름의 속도도 0.5 mm/hr에서 20 mm/hr까지 조정 가

능하다. 본 실험에서는 1100°C까지 30°C/hr, 15°C/hr, 7.5°C/hr의 승온 속도로 촬영하였으며 다시 60°C/hr와 30°C/hr로 냉각시키며 촬영하였고 필름의 이동속도는 0.5 mm/hr와 1.0 mm/hr로 하였고 35 KV, 20 mA의 X-선 강도로 촬영하였다.

3.3.3. 결정외형 및 표면 관찰

작은 단결정의 외형과 표면을 관찰하기 위하여 JEOL사의 모델 JSM-35 SEM을 사용하여 단결정을 촬영하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 용제법에 의한 단결정 육성

4.1.1. 용제 선택

일반적으로 잘 알려진 용제 K₂O, KF, K₂W₂O₇ 등의 단일 용제로 실험을 하였을 경우에는 용융되지 않았거나, 유리상 또는 다른 상이 형성되었으며 B₂O₃와 KF 혼합 용제를 사용하였을 경우에도 결과는 동일하였다. B₂O₃와 K₂O의 혼합 용제를 사용하였을 경우 KAlSi₃O₈ : B₂O₃ : K₂O의 비가 중량비로 1 : 1 : 2의 경우에 Kasilite 분말을 얻을 수 있었으며 이들의 결과를 Table 2에 요약하였다. 여기서 백금 도가니가 손상된 것은 시료들을 충분히 하소하였고 불순물을 완전히 제거하였으므로 과다한 알

칼리 첨가에 의한 것이라 사료되었다. Kasilite 단결정 육성에는 K₂O-B₂O₃계 용제가 적합하고 백금도가니의 손상은 K₂O-B₂O₃ 용제의 조성을 조절하므로써 해결할 수 있으리라 생각되었다.

4.1.2. 단결정 육성

용제 선택 실험 결과에 따라 단결정 육성 용제로는 K₂O-B₂O₃계를 사용하였다. 백금도가니의 손상을 막기 위하여 질량비 Kalsilite : K₂O : B₂O₃ = 1 : 2 : 2의 조성으로 890~790°C 온도 범위에서 1°C/hr로 서냉한 결과의 XRD pattern과 SEM 사진을 Fig. 3, 4에 나타내었다. 전체적으로 kalsilite 단일상이었으며 단결정은 (0001) 면과 (10 $\bar{1}$ 0)의 prism 면이 발달한 0.1~0.2 mm 크기의 육각기둥 모양이었다.

같은 조성과 온도 범위에서 0.3°C/hr로 서냉시켜 육성한 kasilite 단결정의 크기는 0.5~1 mm로 증가하였으며 모양은 (0001)면과 (10 $\bar{1}$ 0)면이 역시 잘 발달하였고 (10 $\bar{1}$ 1)의 pyramid 면이 약간씩 발달한 형태이었으며 SEM 사진을 Fig. 5에 나타내었다.

단결정 육성시 용액의 점도가 큰 경우 성장 속도를 빠르게 하기 위하여 교반을 한다. 이는 용액의 흐름을 빠르게 하고 성장 경계층의 두께를 얇게 하여 성장속도를 증가시켜 준다¹⁴⁾. 본 연구에서는 자체 제작한 백금 프로펠러를 사용하여 87 rpm으로 교반하면서 1°C/hr, 0.3

Table 2. Results of Single and Mixed Flux Experiments

Flux	Composition (Weight ratio)	Temperature (°C)	Result
K ₂ O	K ₂ O·2SiO ₂ :2KAlSiO ₄ = 87:13 KAlSiO ₄ : K ₂ O = 1 : 1, 1 : 3	1300	Glass
		1200	Unmelted. glass (Pt crucible damage)
KF	KAlSiO ₄ :KF = 1:4	1100	unmelted
		1200	Othorhombic KAlSiO ₄
		1300	
K ₂ W ₂ O ₇ WO ₃	KAlSiO ₄ :K ₂ W ₂ O ₇ = 1:5, 1:10 KAlSiO ₄ :WO ₃ = 1:0.5, 1:2, 1:3	1360	Unmelted
		1250	Unmelted, W compound
B ₂ O ₃	KAlSiO ₄ :B ₂ O ₃ = 1:1 = 1:5	1200	Glass
		1050	Glass
B ₂ O ₃ & KF	B ₂ O ₃ :KF:KAlSiO ₄ = 1:2:1 = 2:1:1 = 2:2:1	~810	Another Phase
		~740	Another Phase
		~760	Glass
B ₂ O ₃ & K ₂ O	KAlSiO ₄ :B ₂ O ₃ :K ₂ O:Al ₂ O ₃ = 1:2:1·0.5 = 1:1:2:0.5 = 1:2:1:0 = 1:1:2:0	1050	Unmelted
			Unmelted
			Glass
			Kalsilite powder (Pt crucible damage)

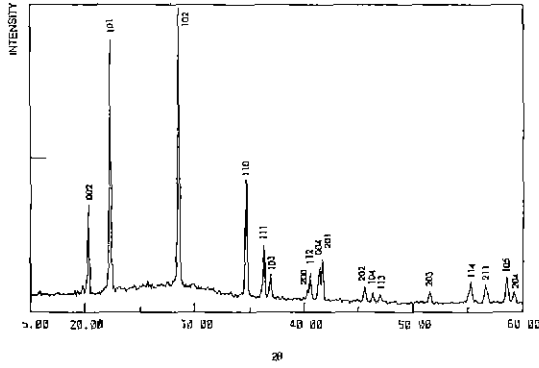
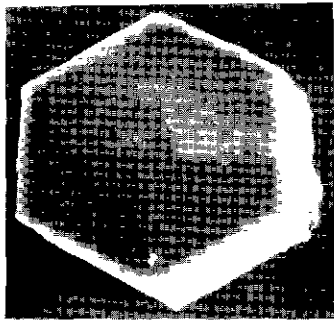
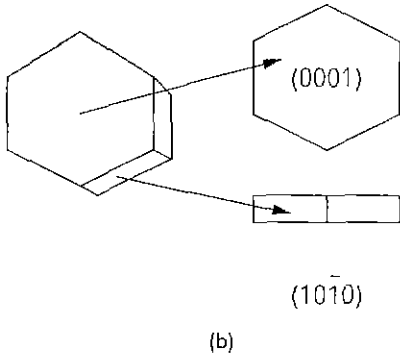


Fig. 3. XRD pattern of kalsilite single crystal grown by $B_2O_3:K_2O=1:1$ flux.



0.1mm

(a)



(b)

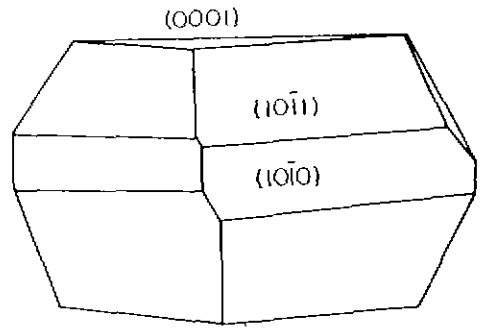
Fig. 4. Kalsilite single crystal grown by $K_2O:B_2O_3=1:1$ flux ($1^\circ C/hr$)
(a) SEM micrograph, (b) Schematic diagram

$^\circ C/hr$ 로 서냉한 결과, Fig. 6에 나타낸 바와 같이 교반하지 않은 경우에 비해 $(10\bar{1}0)$ 면도 깨끗하지 못하였고 intergrowth 현상이 일어났다. 이는 농도가 높고 점도가 큰 용액에서 지나치게 많은 교반을 하였을 경우, 과도한



0.1mm

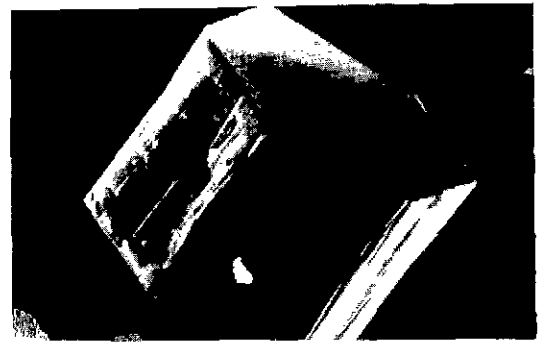
(a)



(b)

Fig. 5. Kalsilite single crystal grown by $K_2O:B_2O_3=1:1$ flux ($0.3^\circ C/hr$)

(a) SEM micrograph, (b) Schematic diagram



0.1mm

Fig. 6. Kalsilite single crystal grown with stirring by $K_2O:B_2O_3=1:1$ flux ($1^\circ C/hr$)

성장 속도를 갖게 되거나 핵 생성에 필요한 에너지를 부여하기 때문에 핵 형성의 증가로 입자의 크기도 작아지거나 결정의 표면에 핵형성이 이루어져 intergro-

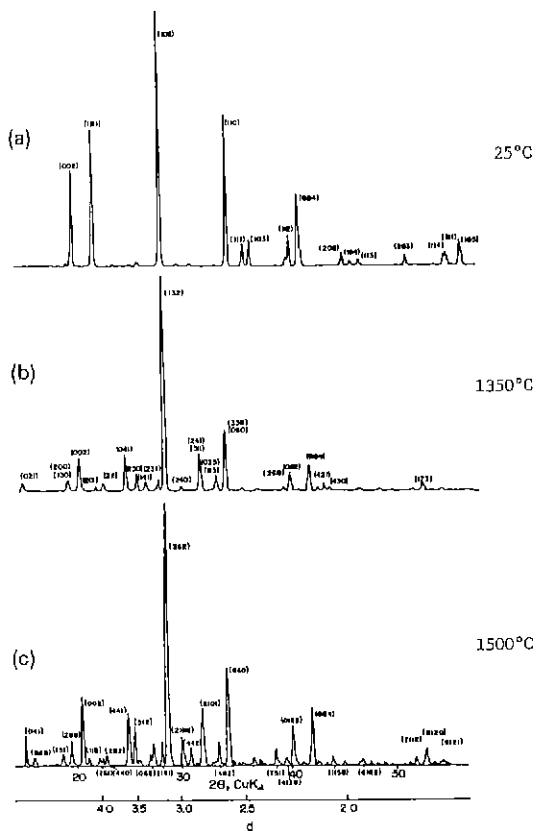


Fig. 7. XRD patterns of kalsilite; (a) hexagonal, (b) orthothombic (O_1) and (c) orthothombic (O_2).

wth가 유발되었다고 생각되었으며 차후에 교반 속도에 대한 연구가 뒤따라야 할 것이다.

4.2. KAlSiO_4 의 상변화

고상 소결에 의하여 800~1500°C에서 온도에 따라 합성한 시편을 X-선 회절 분석한 결과, 상온에서 나타난 KAlSiO_4 는 Fig. 7의 a)와 같이 자연산 kalsilite와 같은 육방 결정과 b)와 같은 사방 결정(O_1 구조)과 c)와 같은 또 다른 사방 결정(O_2 구조)의 세가지 이었다. natural kaliophilite, anomalous natural kaliophilite, synthetic kaliophilite 결정은 나타나지 않았다. 800°C 정도의 낮은 온도에서는 육방정 kalsilite가 합성되었고, 사방 결정중 O_1 구조는 1000~1300°C에서 고르게 잘 나타났으며 최소자승법에 의해 정산한 O_1 구조의 격자상수는 $a=8.937 \text{ \AA}$, $b=15.697 \text{ \AA}$, $c=8.581 \text{ \AA}$ 으로 이는 beryllonite의 구조류에서 나타나는 격자상수 값과 유사하였다. O_2 구조는 O_1 구조가 나타나는 온도보다 더 높은 1400~1500°C에서



Fig. 8. Weissenberg photograph of O_1 crystal ($hk0$) plane and indexing of reciprocal lattice.

나타났고, 이의 격자상수는 $a=18.326 \text{ \AA}$, $b=31.257 \text{ \AA}$, $c=8.556 \text{ \AA}$ 으로 O_1 구조와 c 격자상수는 거의 같았으나 a, b 격자상수는 O_1 구조에 비해 거의 두배의 값을 가지며 이는 Cook등¹²⁾이 보고한 값과 다르게 나타났다.

O_1, O_2 구조의 결정 구조 해석을 위하여 용제법으로 합성한 시료에서 추출한 O_1 구조 단결정의 Weissenberg ($hk0$) 면의 사진을 Fig. 8에 index와 함께 제시하였다. 여기에서 나타난 소멸규칙으로부터 산출된 O_1 구조의 공간군은 $P2_12_1$ 이었다. O_1 결정과 같은 방법으로 촬영된 O_2 결정의 Weissenberg ($h0l$) 면의 사진을 Fig. 9에 index와 함께 나타내었다. 여기에서 나타난 소멸규칙으로부터 산출된 공간군은 $C22_2$ 이었다.

온도에 따른 공간군 $P2_12_1$ 의 O_1 구조와 공간군 $C22_2$,

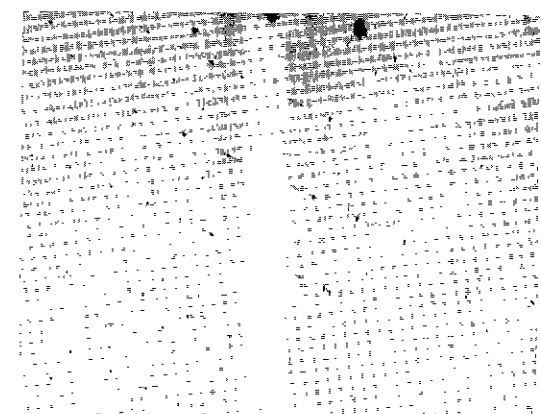
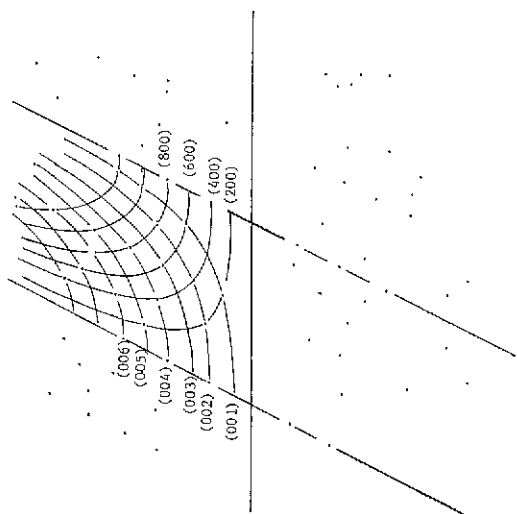


Fig. 9. Weissenberg photograph of O_1 crystal ($h0l$) plane and indexing of reciprocal lattice.

의 O_2 구조의 합성 경향은 1300°C 까지는 O_1 구조가 합성되었고 1400°C 이상에서는 O_2 구조가 합성되었으며, O_1 구조와 O_2 구조의 X-선의 data 변화를 Table 3에 비교하여 나타내었다.

$P6_3$ 의 공간군을 갖는다고 알려진¹¹⁾ 육방정 kasilite 단결정의 상온에서 1100°C 까지의 고온 Guinier-Lenne camera의 사진 촬영 결과는 Fig. 10과 같다. 사진에서 나타난 바와 같이 대부분의 reflection은 온도가 올라감에 따라 d 값이 증가하였으나 (002), (004)면의 d 값은 감소하였다. 이는 온도가 올라감에 따라 a 축 방향으로는 팽창하고 c 축 방향으로는 수축한다고 생각할 수 있다. 886°C 부근에서부터 1100°C 까지의 온도에서 (111), (113)면이 소멸되었고 886°C 부근에서 reflection의 선도 불연속점을 나타내었다. 이는 hhl 에서 $l=2n+1$, reflection이 소멸되는 규칙으로 이에 따라 c 미끄럼면이 존재하는 상으로

Table 3. X-ray Data for O_1 and O_2 Structures

O_1 structure				O_2 structure			
hkl	I/I ₀	d _{obs}	d _{cal}	hkl	I/I ₀	d _{obs}	d _{cal}
021	8	5.78	5.7916	041	14	5.78	5.7700
—	—	—	—	060	6	5.28	5.2095
130	10	4.49	4.5154	151	8	4.84	4.8664
200	10	4.49	4.4686	260	12	4.52	4.5288
002	25	4.28	4.2907	002	28	4.28	4.2780
—	—	—	—	—	—	—	—
201	3	4.00	3.9634	112	5	4.14	4.1295
040	1	3.92	3.9243	261	5	4.00	4.0027
211	7	3.85	3.8428	440	4	3.95	3.9524
041	27	3.57	3.5689	202	6	3.88	3.8764
—	—	—	—	441	18	3.56	3.5881
230	12	3.40	3.3980	—	—	—	—
141	9	3.31	3.3144	312	15	3.49	3.4824
—	—	—	—	190	2	3.42	3.4122
231	10	3.17	3.1594	281	1	3.31	3.3136
132	100	3.11	3.1104	062	11	3.28	3.3061
240	5	2.96	2.9487	231	12	3.18	3.1695
051	2	2.94	2.9484	132	100	3.11	3.1099
—	—	—	—	240	2	2.98	2.9726
241	29	2.80	2.7886	051	13	2.96	2.9583
311	29	2.80	2.7701	—	—	—	—
023	12	2.68	2.6874	442	10	2.90	2.9030
113	12	2.68	2.6842	241	2	2.81	2.8082
060	38	2.61	2.6162	311	22	2.79	2.7959
330	38	2.61	2.5889	023	1	2.70	2.6995
242	2	2.44	2.4301	113	12	2.68	2.6810
203	3	2.41	2.4092	060	39	2.62	2.6349
—	—	—	—	330	1	2.61	2.6048
260	5	2.26	2.2577	242	2	2.45	2.4550
062	14	2.22	2.2337	203	3	2.41	2.4046
004	18	2.14	2.1484	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
421	6	2.09	2.0846	751	5	2.32	2.3241
430	4	2.04	2.0548	—	—	—	—
360	2	1.95	1.9685	820	3	2.27	2.2666
432	1	1.86	1.8533	260	3	2.27	2.2644
520	1	1.75	1.7428	062	15	2.22	2.2248
173	6	1.73	1.7314	004	19	2.14	2.1390
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	6,10,1	2	2.11	2.1167
462	3	1.58	1.5797	421	4	2.07	2.0705
—	—	—	—	430	1	2.01	2.0029
—	—	—	—	360	3	1.94	1.9456
—	—	—	—	432	1	1.86	1.8637
—	—	—	—	520	5	1.76	1.7558
—	—	—	—	173	2	1.73	1.7288
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	8,12,0	8	1.72	1.7202
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	8,12,1	1	1.68	1.6865
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	8,12,2	3	1.59	1.5960

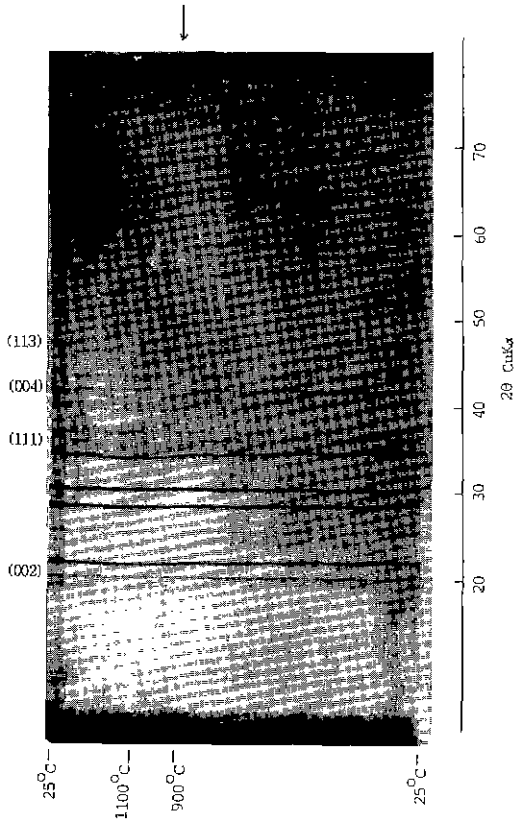


Fig. 10. High temperature Guinier-Lenne camera photograph of kalsilite from room temperature to 1100°C.

전이 된다고 생각할 수 있으며, 냉각 과정에서 바로 다시 (111), (113)면이 나타나는 것으로 보아 이는 displacive 상전이 이었다. $P6_3$ 에서 c 미끄럼면이 생기는 상은 $P6_3mc$ 로의 변화이며, 이는 Fig. 1의 상태에서 위 아래 사면체가 c축을 중심으로 서로 반대 방향으로 약간씩 회전하여 c 미끄럼면이 생기는 상태로 변하는 것으로 볼 수 있다. 이는 많은 망목 구조에서 tridymite 구조형이 $Icmm$ 구조형으로 전이되는 것과는 다른 현상이다.

5. 결 론

온도에 따른 고상소결에 의한 합성, 용제법에 의한 kalsilite 단결정 육성 및 상전이 변화를 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 내릴 수 있었다.

1. K_2O , KF , WO_3 , $\text{K}_2\text{W}_2\text{O}_7$, B_2O_3 의 단일, 혹은 이들을 혼합한 용제 중 K_2O 와 B_2O_3 를 혼합한 용제가 kalsilite 단결정 육성에 적합하였다.

2. B_2O_3 의 양이 증가할수록 유리질화가 진행되며, K_2O 와 B_2O_3 의 질량 비가 동일한 용제 조성(kalsilite : K_2O : $\text{B}_2\text{O}_3=1:2:2$)에서 1°C/hr의 서냉 실험을 한 결과 0.1~0.2 mm 크기의 작은 kalsilite 단결정을 육성할 수 있었으며 (0001)면과 (10 $\bar{1}$ 0)면이 발달한 육각 기둥 모양이었다.

3. 서냉속도를 0.3°C/hr로 육성한 결정의 크기는 0.5~1 mm로 증가되었으며, (0001)면과 (10 $\bar{1}$ 0)면이 역시 잘 발달하였고 (10 $\bar{1}$ 1)면이 약간씩 발달한 형태였고 교반의 영향으로 (10 $\bar{1}$ 0)면이 퇴화되었다.

4. 공간군 $P6_3$ 의 kalsilite 상은 886°C 부근에서 c 미끄럼면이 생성되는 $P6_3mc$ 상으로 변화되며, 고상 소결과 용제법에 의해 합성되는 공간군 $P2_12_1$ 의 사방결정 O_1 구조는 1300~1400°C 부근에서 공간군 $C222_1$ 의 사방결정 O_2 구조로 상전이 하였다.

감사의 글

본 연구는 94년도 교육부 신소재분야 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials)에 의해 이루어졌음.

REFERENCES

1. A. Holms, "A suit of volcanic rocks from south-west Uganda containing kalsilite (a polymorph of KAlSiO_4)," *Mineral Mag.*, **26**, 191 (1942).
2. F.A. Bannister and M.H. Hey, "Kalsilite, a polymorph of KAlSiO_4 from Uganda," *Mineral Mag.*, **26**, 218 (1942).
3. O.F. Tuttle and J.V. Smith, "The nepheline-kalsilite system 1, X-Ray data for the crystalline phase," *Am. J. Sci.*, **255**, 282 (1957).
4. G. Kunze, "Über die rhombische Modifikation von KAlSiO_4 in Anlehnung an den Kalsilite," *Heidelberger Beitr. Zur Min und Pet.*, **4**, 99 (1954)
5. W.A. Dollase and W.P. Freeborn, "The structure of KAlSiO_4 with $P6_3mc$ symmetry," *Am Mineralogist*, **62**, 336 (1977)
6. C. Capobianco, and Michael Carpenter, "Thermally induced changes in kalsilite (KAlSiO_4)," *American Mineralogist*, **74**, 797-811 (1989)
7. A.J. Perrotta and J.V. Smith, "The crystal structure of kalsilite KAlSiO_4 ," *Mineral Mag.*, **35**, 588 (1965).
8. Y. Andou and A. Kawahara, "The existance of high-low inversion point of kalsilite," *Mineral. J.*, **11**(2), 72 (1982).
9. 박병규, 정수진, "KAlSiO₄의 단결정 합성 및 동질 다상,"

- J. Korean Cer. Soc.*, **25**(1), 73-77 (1988).
10. A. Kawahara, Y. Andow, F. Marumo and M. Okuno, "The crystal structure of high temperature form of kalsilite (KAlSiO_4) at 950°C ," *Mineralogical Journal*, **13** (5), 260-270 (1987).
 11. O.F. Tuttle and J.V. Smith, "The nepheline-kalsilite system II: phase relation," *Am. J. Sci.*, **256**, 571 (1958).
 12. L.P. Cook, R.S. Roth, H.S. Parker and T. Negas, "The system $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$: part I-phases on the $\text{KAlSiO}_4-\text{KAlO}_2$ Join," *Am. Mineralogist*, **62**, 1180 (1977).
 13. J.V. Smith and S.W. Bailey, "Second review of Al-O and Si-O tetrahedral distance," *Acta. Crystallogr.*, **16**, 80 (1963).
 14. D. Elwell and J.J. Scheel, *Crystal Growth from High Temperature Solutions*, Academic Press, New York, p. 381-396, 1975.