

## 高 남 유리의 X線 照射에 따른 Browning 現象에 關한 研究

朴 容 浩 · 姜 元 浩

漢陽大學校 工科大學 無機材料工學科

(1983年 7月13日 接受)

## A Study on the Brown Coloration of the High Lead-Silicate Glass by X-ray Irradiation

Yong-Wan Park and Won-Ho Kang

Hanyang University

(Received July 13, 1983)

### ABSTRACT

The effects of the various amount of  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  added to the high lead-silicate glasses on the X-ray induced coloration were studied.

The light transmissions and chromaticities of the glasses before and after exposing to X-ray radiation were measured to investigate the effects by additives.

The results are as follows;

1. High lead-silicate glass added  $\text{CeO}_2$  or  $\text{MnO}_2$  has a little effect on the transmission, but has a considerable effect on the chromaticity. The chromaticities of 56.6 wt%  $\text{PbO}$  content glasses were changed as 3-7 times as those of 28.3 wt%  $\text{PbO}$  content glasses.
2. By the X-ray irradiation, glasses containing 0.2-0.5 wt%  $\text{CeO}_2$  were changed the least in chromaticity, that is, the most effective in preventing the X-ray induced coloration.
3. By X-ray irradiation,  $\text{MnO}_2$  reduced the transmissions and showed purple coloration.
4. Transmission change amounts of the glasses added  $\text{CeO}_2$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  were less than those of the glasses added  $\text{CeO}_2$  alone by X-ray irradiation.

### 1. 緒 言

酸化物 유리가  $\gamma$ -線이나 X線과 같은 高에너지 光에 노출되면 組成에 따라 여러 가지 色을 나타내는 現象을 보인다. 이 現象은 高에너지 光의 照射에 따른 發色이온의 原子價 전환 또는 發色中心의 生成에 起因하는 것으로 1954년 일본의 R. Yokota<sup>1)</sup>氏가 체계적으로 研究發表한 以來 여러 論文에 發表되었다. 이 現象을 詳히기 위하여 ESR 기법, 적외선 분광법, 자외선 및 가시광선 분광분석법 등이 이용되었으며, 이에 대한 研究는 發色中心의 生成을 根據로 유리의 構造를 밝히려는 데도 응용되어 왔다.

또한 發色中心의 生成을 防止하기 위하여 세륨이온이 사용되고 있으며, 세륨이온의 發色防止 機制에 대하여 미국의 J. S. Stroud<sup>2)</sup>는 少量의  $\text{Ce}^{3+}$ 와  $\text{Ce}^{4+}$ 를 포함한 규산염계 유리의 放射線 照射에 따른 光吸收 變化를 調査해서 說明하였다. 即, 세륨이 없는 유리의 경우에는  $440\mu\text{m}$ ,  $620\mu\text{m}$  주위에 光吸收帶를 形成하나  $\text{Ce}^{3+}$ 를 함유한 유리에서는 이 두 光吸收帶 形成이 억제되는 것이라고 보고하였다.

本研究에서는 高 남 유리에 酸化세륨, 二酸化망간, 酸化第二鐵을 添加하여 X線을 照射할에 따른 變色狀態를 調査하여 添加物의 영향을 알아보고 發色center의 生成防止에 대하여 研明해 보았다.

## 2. 實驗 方法

### 2-1 試料 製造

試驗用 유리는  $\text{SiO}_2\text{-PbO-RO-R}_2\text{O}_3$  系 高 남 유리인 28.3 wt% PbO 조성 유리와 56.6 wt% PbO 조성 유리를 기본유리로 하고  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  를 침가하여 Table 1 과 같은 組成이 되게 하였다. 호주 硅砂 및 特級試藥을 사용하여 原料를 調合하고 샤크트질 도가니에 넣어 전기로에서 1500°C 로 가열 용융하였다. 용융 유리를 가열된 철판 위에 부어 板狀으로 만든 다음 徐冷하고 30×30×10mm 의 크기로 절라  $\text{SiC}$ (#600) 粉末로 1 차 열마후 酸化세륨 연마제 ( $1.6\sim 2.0\mu\text{m}$ ) 를 磨光 연마하였다.

### 2-2. X 線 照射試驗

試料를 GARDNER 社의 XL-20 COLORIMETER

로 可視部에서의 평균투과율과 色度를 測定하여 CIE<sup>7</sup> 좌표로 표기하였다. 測定한 試料는 RIGAKU 社의 Model 13064M X-ray spectrometer 로 Rh Target 를 써서 50KV, 20 mA 로 80초 동안 X線을 照射하고 5분 후에 다시 평균투과율과 色度를 測定하였다. 測定이 끝난 試料는 暗所에서 室溫으로 24時間 방치한 후 같은 方法으로 평균투과율 및 色度를 測定하였다.

## 3. 結果 및 考察

### 3-1 酸化세륨의 침가에 따른 영향

A유리와 B유리에 각각 酸化세륨을 0~1.0 wt % 침가했을 때 평균투과율과 色度는 각각 Fig. 1, 2와 같았다. Fig. 1에서 나타나있는 바와 같이 酸化세튬을 침가했을 때 A계열, B계열 유리 다같이 투과율은 3% 이내의 작은 변화를 했다. 그러나 B유리의 色度는 Fig. 2에서 보는 바와 같이 황갈색 방향으로 상당히 기울어져 있

Table 1. Chemical compositions of the glasses for test

a. Base glasses (wt %)					
	$\text{SiO}_2$	PbO	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$
A	56.7	28.3	4.0	8.7	2.0
B	38.3	56.6	—	5.1	—

b. Samples added  $\text{CeO}_2$  and  $\text{MnO}_2$  (wt %)

A glass	$\text{CeO}_2$	$\text{MnO}_2$	B glass	$\text{CeO}_2$	$\text{MnO}_2$
A 1	0.1	—	B 1	0.1	—
A 2	0.2	—	B 2	0.2	—
A 3	0.5	—	B 3	0.5	—
A 4	1.0	—	B 4	1.0	—
A 5	—	0.1	B 5	—	0.1
A 6	—	0.2	B 6	—	0.2
A 7	—	0.5	B 7	—	0.5
A 8	—	1.0	B 8	—	1.0
A 9	0.1	0.1	B 9	0.1	0.1
A 10	0.1	0.2	B 10	0.1	0.2
A 11	1.0	0.5	B 11	1.0	0.5
A 12	1.0	1.0	B 12	1.0	1.0

c. Samples added  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

	B13	B14	B15	B16	B17	B18	B19	B20	B21	B22
$\text{CeO}_2$	—	—	0.5	0.5	1.0	1.0	—	—	—	—
$\text{MnO}_2$	—	—	—	—	—	—	0.5	0.5	1.0	1.0
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.05	0.1	0.05	1.0	0.05	0.1	0.05	0.1	0.05	0.1

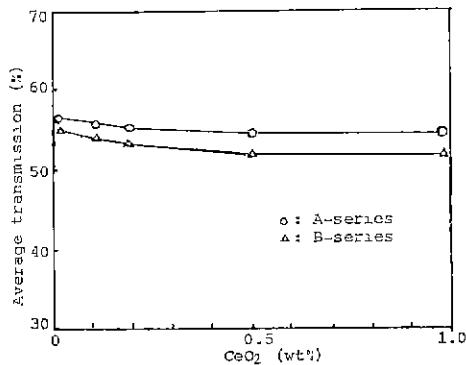


Fig. 1. Average transmissions of A, B-series glasses according to the addition of  $\text{CeO}_2$  in visible range

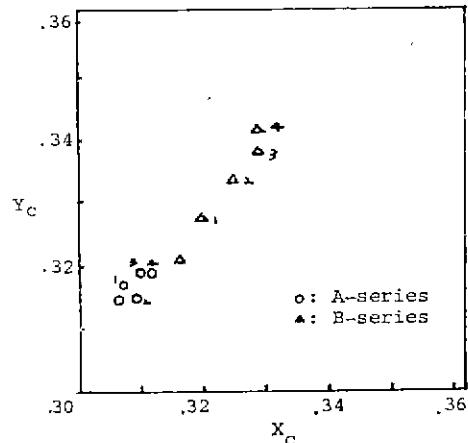


Fig. 2. Chromaticities of A, B-series glasses according to the addition of  $\text{CeO}_2$

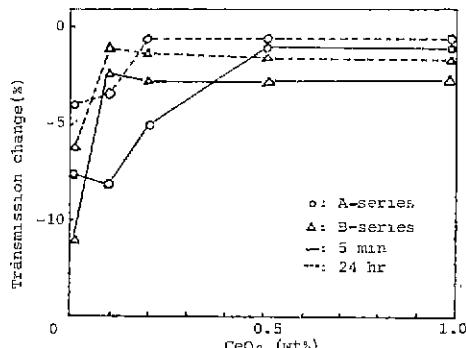


Fig. 3. Transmission changes of A, B-series glasses kept 5 minutes and 24 hours after X-ray irradiation according to the addition of CeO<sub>2</sub>

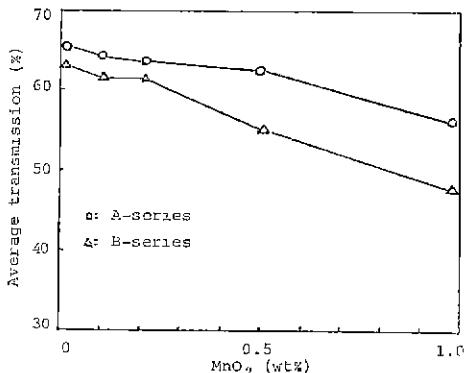


Fig. 4. Average transmissions of A, B-series glasses according to the addition of MnO<sub>2</sub>

Table 2. Chromaticity change amounts of the various CeO<sub>2</sub> content glasses by X-ray irradiation ( $\times 10^4$ )

Sample	Change amount(5min)		recovery amount(24hr)	
	X <sub>c</sub>	Y <sub>c</sub>	X <sub>c</sub>	Y <sub>c</sub>
A	258	250	103	125
A1	330	320	204	192
A2	149	137	144	108
A3	54	57	28	25
A4	65	63	14	26
B	187	134	97	74
B1	87	71	45	38
B2	84	94	43	33
B3	97	100	45	34
B4	74	49	36	31

음을 알 수 있다. C. A. Hampel<sup>3)</sup>도 세륨이 납유리에서 PbCeO<sub>4</sub>를 形成하여 갈색을 나타낸다고 보고한 바 있다. 이 사실은 C. R. Bamford<sup>4)</sup>도 확인하고 있으며, 본 연구에서도 납 함유량이 많은 B유리에서 이 현상이 두드러지게 나타났다. 동일 試料에 대한 X線 照射 후 5分 경과 후와 24시간 경과 후의 光 투과율 및 色度 변화를 Fig. 3 과 Table 2 에 나타내었다. A, B계의 유리는 다같이 CeO<sub>2</sub>를 첨가하므로 투과율의 감소가 작아졌다. A계열 유리의 경우 CeO<sub>2</sub>를 0.2, 0.5 wt % 첨가했을 때 투과율의 變化가 가장 작았으며 회복은 가장 빠른 것으로 나타났다. B계열 유리는 A계열 유리에 비하여 투과율의 변화 및 회복 속도가 느린 것으로 나타났다. 色度에서도 투과율의 변화 때와 비슷한 경향을 나타내었다. X線 照射에 따른 色度 및 투과율의 변화는 유리중의 酸素이온의 線의각 電子가 X線에 의

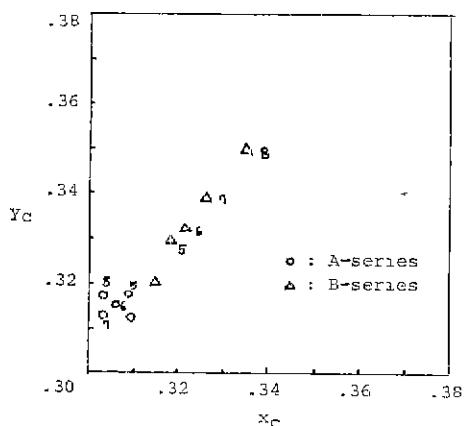


Fig. 5. Chromaticities of A, B-series glasses according to the addition of MnO<sub>2</sub>

해 勵起되고, 勵起된 電子는 알칼리 이온 주위 또는 酸素 결합부위에 모여 F-center의 發色中心을 이루며, 電子를 빼앗긴 正孔(positive hole)은 알칼리 이온 결합부위에 모여 v-center의 發色中心을 이루며 起因하는 것으로 해석된다.<sup>25)6)</sup>

### 3-2 二酸化망간의 添加에 따른 영향

같은 方法으로 A 및 B 유리에 二酸化망간을 0.1~1.0 wt % 첨가했을 때의 光 투과율 및 色度를 각각 Fig. 4, 5에 나타내었다. Fig. 4에서 볼 수 있는 바와 같이 二酸化망간은 酸化제를 보다 투과율을 크게 감소시키는 것으로 나타났으며, 色度는 酸化제를 첨가시켜 비슷한 것으로 나타났다. 이는 C. R. Bamford<sup>4)</sup>의 高납유리에서 망간이 갈색을 나타낸다고 한 보고와 부합된다.

동일 試料에 대한 X線 照射 후 5分 경과 후와 24시

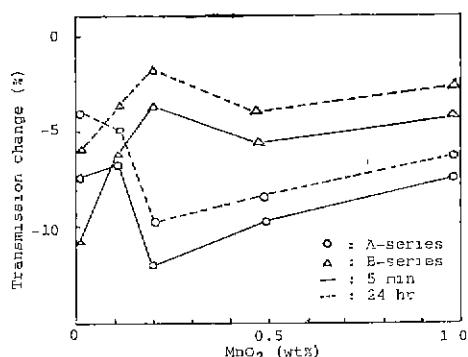


Fig. 6. Transmission changes of A, B-series glasses kept 5 minutes and 24 hours after X-ray irradiation according to the addition of MnO<sub>2</sub>

Table 3. Chromaticity change amounts of the various MnO<sub>2</sub> content glasses by X-ray irradiation.  
( $\times 10^4$ )

Sample	Change amount(5min)		recovery amount(24hr)	
	x <sub>c</sub>	y <sub>c</sub>	x <sub>c</sub>	y <sub>c</sub>
A5	105	98	60	68
A6	168	139	129	133
A7	29	3	21	16
A8	-13	-40	12	14
B5	54	30	44	21
B6	29	7	26	20
B7	11	-1	13	14
B8	-23	15	21	8

간 경과 후의 光 투과율 및 色度의 變化를 Fig. 6 과 Table 3에 나타내었다. 이 경우 酸化체류 첨가시보다 光 투과율의 변화가 크고 회복속도가 느린 것으로 나타났다. X線 照射 後의 色度는 MnO<sub>2</sub>의 增量에 따라 같은 方向에서 紫色 方向으로 變하는 것으로 나타났다 (Table 3). 이와 같은 變色은 X線 照射에 의해 Mn<sup>2+</sup> 상태가 Mn<sup>3+</sup> 상태로 전이되어 紫色을 나타내는 것으로 추정된다. 회복 후의 상태는 照射 後의 상태에서 青色 方向으로 약간 变화하였음을 보여주고 있다.

### 3-3 CeO<sub>2</sub>와 MnO<sub>2</sub>共添의 영향

A 및 B 유리에 CeO<sub>2</sub> 0.1 wt %와 MnO<sub>2</sub> 0.1, 0.2 wt %, 또 CeO<sub>2</sub> 1.0 wt %와 MnO<sub>2</sub> 0.5, 1.0 wt %를 첨가한 유리의 투과율 및 色度는 Fig. 7, 8에 나타낸 바와 같다. 투과율의 변화는 Fig. 4와 같은 양상을 보였으며, 이는 主로 MnO<sub>2</sub>에 의해 나타난 현상이라고 보아진다.

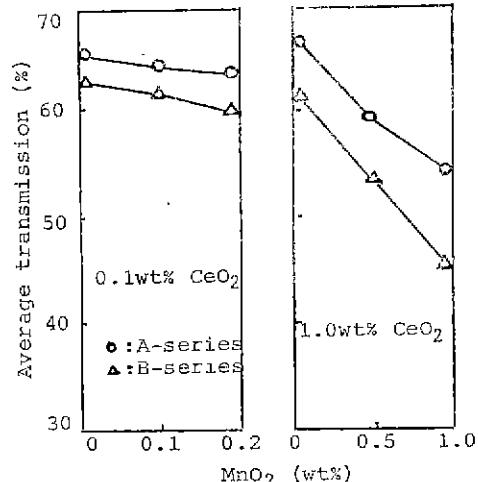


Fig. 7. Average transmissions of A, B-series glasses according to the addition of CeO<sub>2</sub> and MnO<sub>2</sub>

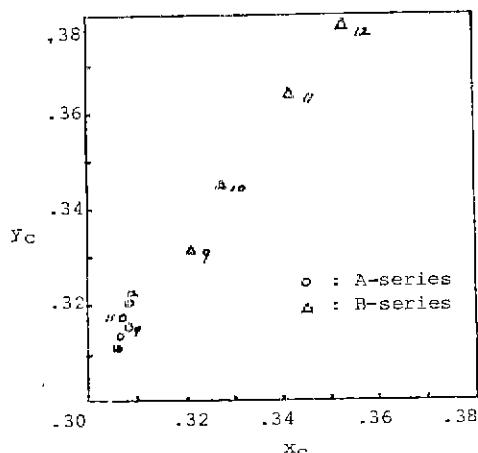


Fig. 8. Chromaticities of A, B-series glasses according to the addition of CeO<sub>2</sub> and MnO<sub>2</sub>

色度의 變化는 Fig. 2, Fig. 5와 같은 양상을 보였다.

동일 試料에 대하여 X線을 照射한 후 5分 경과했을 때의 투과율의 變化를 Fig. 9에 나타내었으며, CeO<sub>2</sub>만을 첨가했을 때 보다 크게 변화했다.

### 3-4 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 添加에 따른 영향

B 계 유리에 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 0.05, 0.1 wt % 씩 첨가하여 光 투과율과 色度의 變化를 調査했다. X線 照射를 하지 않았을 때 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 의해서는 투과율이 거의 변하지 않는 것으로 Fig. 10과 같이 나타났다. X線 照射 후의 투과율의 變化는 Fig. 11에서 보는 바와 같이 MnO<sub>2</sub> 함유 유리는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 거의 영향을 받고 있지 않으나, CeO<sub>2</sub> 함

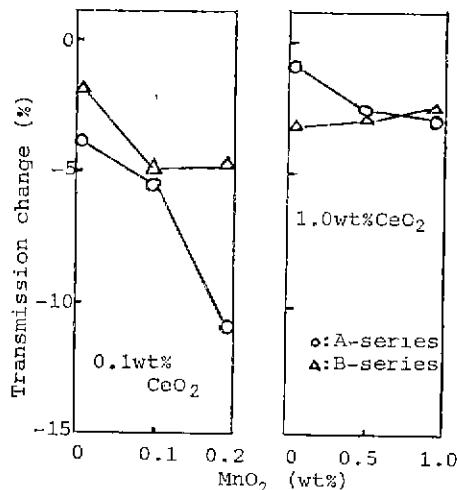


Fig. 9. Transmission changes of A, B-series glasses kept 5 minutes after X-ray irradiation according to the addition of  $\text{CeO}_2$  and  $\text{MnO}_2$

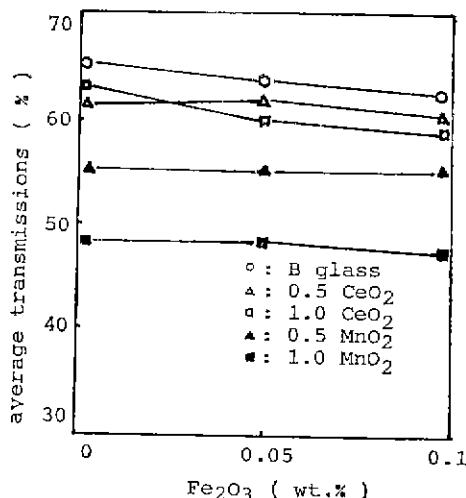


Fig. 10. Average transmissions of B-series glasses according to the addition of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

유리는  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 첨가에 따라 투과율의 변화가 크게 감소하는 것으로 나타났다. 이는 酸化세륨이 유리중의 철분의 이온 상태를  $\text{Fe}^{3+}$  상태로 존재하게 하여 색깔이 거의 없는 철분 상태<sup>3)</sup>로 만들고,自身은  $\text{Ce}^{3+}$  상태로 존재하여 X線 照射에 따른 發色中心의 生成을 억제하므로써 나타난 효과라고 해석된다<sup>5)</sup>.

#### 4. 結 言

高鹼유리에  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$  및  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 를 첨가하고, X線 照射에 따른 光 투과율 및 色度의 變化를 調査한 결과

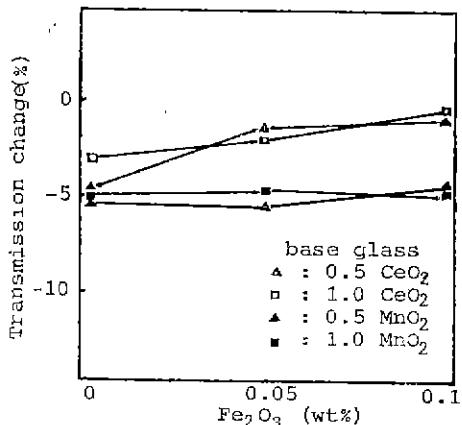


Fig. 11. Transmission changes of B-series glasses kept 5 minutes after X-ray irradiation according to the addition of  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

$\text{PbO}$ 를 28 wt % 함유한 유리 보다 56 wt % 함유한 유리가 色度의 變化 및 X線 照射에 따른 色度變化를 크게 나타내었다.  $\text{CeO}_2$ 를 0.2~0.5 wt % 첨가하면 X線에 의한 Browning 현상 방지에 큰 효과가 있음을 알 수 있었다.  $\text{MnO}_2$ 의 첨가는 투과율을 크게 감소시켰으며 X線 照射에 의해 紫色을 나타내었다.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 첨가는  $\text{CeO}_2$ 와 공존할 때 X線 照射에 따른 Browning 防止에 큰 효과가 있는 것도 알 수 있었다.

#### References

- 1) R. Yokota, "A study on the Color Center of Glass", 東芝レビュー 9 (11) 1086-1096 (1954)
- 2) J. S. Stroud, "Color Centers in a Cerium-containing Silicate Glass", *J. chem. Phys.* 37 (4) 836-841 (1962)
- 3) C. A. Hampel, "Cerium in the Glass Industry", *Glass Ind.* 41 (2) 110-113 (1960)
- 4) C. R. Bamford, "Color Generation and Control in Glass", Elsevier: 50-87 (1977)
- 5) N. Soga, M. Tashiro, "Role of Cerium Ions in Preventing the  $\gamma$ -ray Induced Coloration of Glass", *J. Cer. Ass. Japan* 70 (5) 143-147 (1962)
- 6) S. Sakka, "Radiation-Induced Color Centers in Glasses", *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, 48 (1) 53-65 (1970)
- 7) F. V. Tooley, "The Handbook of Glass Manufacture Vol. II", 976-997 (1974)