

CaO-Al₂O₃계 유리의 물성에 미치는 SiO₂의 영향

원종원 · 박용완

한양대학교 무기재료공학과

(1994년 1월 28일 접수)

Effect of SiO₂ on the Properties of CaO-Al₂O₃ Glasses

Jong Won Won and Yong Wan Park

Department of Inorganic Materials Engineering, Hanyang University

(Received January 28, 1994)

요 약

Calcium aluminate(CA) 유리는 적외선 투과 영역이 최대 6 μm에 이르면서, 광의 흡수 손실을 좌우하는 Rayleigh 산란계수도 매우 작은 특성을 가지고 있다. 그러나, 실투 경향성이 커서 그 이용이 제한되고 있다. 본 연구에서는 CA 유리의 실투 경향성을 억제하기 위하여 SiO₂ 함량이 30 mol% 이하인 CaO-Al₂O₃-SiO₂계 유리를 제조하고, 조성에 따른 물성 변화를 조사하였다. CA 유리에 SiO₂를 첨가하면 유리의 안정성은 증가하는데, 이는 첨가된 SiO₂가 비가교 산소의 감소 및 끊어진 망목의 재연결에 기여하기 때문이었다. SiO₂의 첨가량이 증가할수록 밀도, 굴절률, 산소 몰체적 그리고 열팽창계수는 감소하였다. 그러나, 전이온도는 SiO₂의 함량이 많아짐에 따라 증가하다가 감소하였다. 이러한 이상현상의 원인은 유리의 단거리 구조 뿐만 아니라 보다 넓은 범위에서 일어나는 구조 변화와 관련된 것으로 추정하였다. SiO₂의 함량이 많아질수록 적외선 투과 한계 파장은 'Si-O' 결합의 비대칭 신축 진동으로 인하여 단파장쪽으로 이동하였다. SiO₂의 함량이 5, 30 mol%인 유리의 적외선 투과 한계 파장은 각각 4.90, 4.55 μm이었다.

ABSTRACT

Calcium aluminate glasses transmit light at relatively long wavelengths up to 6 μm and exhibit also low Rayleigh scattering values. However they have a tendency to get devitrified easily, which limits their use as routine optical materials. Here, the ternary system CaO-Al₂O₃-SiO₂ glasses with low-silica (<30 mol%) were prepared to prevent the devitrification of CaO-Al₂O₃ glasses and the properties were investigated as functions of composition. The addition of SiO₂ to calcium aluminate glasses promoted their stability, which was due to the decrease of non-bridging oxygens and the reconnection of network. As SiO₂ was added, density, refractive index, molar volume of oxygens and thermal expansion coefficient decreased continuously. But the glass transition temperatures with increasing SiO₂ contents were raised and then lowered. It was postulated that the anomaly was related to the changes of the middle range order as well as the short range order. As the amount of SiO₂ in the glass was increased, the IR cut-off values moved to shorter wavelength owing to 'Si-O' antisymmetric stretching vibration. The IR cut-off wavelength of the glasses with 5 and 30 mol% SiO₂ was 4.90, 4.55 μm, respectively.

1. 서 론

CaO-Al₂O₃계 유리(이하 'CA 유리'로 약함)는 산화물 유리로서는 드물게 최대 6 μm 파장까지 적외선을 투과 하며^{1,2)}, 광의 흡수를 좌우하는 레일리(Rayleigh) 산란 손실이 현재 광섬유로 이용되고 있는 실리카 유리보다도

더 작은 특성을 가지고 있다^{3,4)}. 또한 최근에는 자외선 조사에 의한 photochromic 특성이 H. Hosono 등에 의하여 보고되었다^{5,6)}. CA 유리는 이러한 광기능성 뿐만 아니라 900°C 이상의 고연화점과 90~100 GPa의 고영률을 갖는 유리로서 기계적·열적 물성도 우수한 특성을 가지고 있다⁷⁾. 그러나 CA 유리는 실투 경향성이 큰 단

점을 갖고 있기 때문에, CA 유리를 광기능성 재료로 활용하려면 실용적 규모의 다량 용융이 가능하도록 유리화 능력을 향상시켜야 한다.

선행 연구자들은¹⁸⁻¹¹⁾ CA 유리에 Fe₂O₃, SiO₂ 또는 알칼리 산화물 등을 첨가하면 CA 유리의 안정성은 향상된다고 보고하였다. 그러나 이러한 산화물들을 첨가하면, CA 유리의 고유한 광학적 특성이 변하게 되므로 유리의 안정화와 그에 따른 광학적 물성의 변화를 상호 연관시켜서 파악하여야 할 것이다 하지만 기존의 연구들은 유리의 안정화 또는 구조 해석¹²⁻¹⁶⁾에 치중하여, 안정화제 첨가가 CA 유리의 광학적 제반 물성에 미치는 영향에 관해서는 체계적인 연구가 미진하였다.

본 연구에서는 광기능성 재료로 활용할 수 있는 유리로서, CA 유리에 5~30 mol%의 SiO₂를 첨가하여 유리를 제조하고 SiO₂ 첨가량이 유리의 안정성, 열적 성질, 굴절률 및 적외선 투과 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 유리 제조

CaO-Al₂O₃ 이성분계에서 소량의 용액을 이용하여 유리화가 가능한 범위는 Al₂O₃의 함량이 38~65 wt%, 즉 CaO/Al₂O₃의 몰비(이하 'C/A 비'로 약함)가 1~3인 영역이다¹⁷⁾. 그러나, 유리화 영역의 양극단으로 접근함에 따라 액상 온도가 높아지고 실투 경향성이 커져서 많은 양의 유리를 제조할 때에는 초급냉하여야 한다. 하지만 유리화 영역 중에서 C/A 비가 1.5, 2.0인 조성점은 1400 °C 부근의 온도에서 공융점을 형성하므로 다른 조성에 비하여 용융 조작 및 유리화가 용이한 조성이다.

본 실험에서는 C/A 비가 1.5, 2.0인 CA 유리를 기초 유리로 선정하고, 이 기초 유리의 보다 안정한 유리화를 위하여 SiO₂를 5~30 mol% 첨가하여 CaO-Al₂O₃-SiO₂계 유리를 제조하였다. 실험에 사용한 시료의 조성은 Table 1에 나타내었다. C/A 비가 1.5인 조성의 유리들은 F계열(F series)로, C/A 비가 2.0인 조성은 S계열(S series)로 명명하였다.

각 조성의 유리들은 백금 도가니를 이용하여 1600 °C에서 4시간 용융하고 1470 °C로 온도를 낮추어 한시간 유지한 후, 실온의 스테인레스 몰드에 부어 성형, 냉각하였다. 냉각된 유리는 스트레인을 제거하기 위하여 조성에 따라 820 °C ~ 850 °C의 온도 영역에서 1시간 유지한 후에 실온까지 분당 2 °C로 서냉(annealing)하였다. 얻어진 유리의 양은 45 g 내외였으며, 제조된 유리를 입체

Table 1. Glass Compositions

Series	CaO/Al ₂ O ₃ Mol Ratio	Sample	Components (mol%)		
			CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
F	1.5	FS0	60	40	0
		FS5	57	38	5
		FS10	54	36	10
		FS15	51	34	15
		FS20	48	32	20
		FS30	42	28	30
S	2.0	SS0	66.67	33.33	0
		SS5	63.33	31.67	5
		SS10	60.00	30.00	10
		SS15	56.67	28.33	15
		SS20	53.33	26.67	20
		SS30	46.67	23.33	30

현미경을 이용하여 80배의 배율로 관찰한 결과 기포는 관측되지 않았다. 본 실험의 출발 원료로 사용한 시약들의 순도는 CaCO₃ 특급(일본, Yakuri Pure Chemicals Co. LTD), Al₂O₃ 99.6%(일본, Nippon Light Metal Co., A34), SiO₂ 99.99%(미국, Unimin Co.)이었다.

2.2. 물성 측정 및 계산

2.2.1. 물성 측정

유리의 전이온도(T_g)와 결정화 온도(T_c)는 시차열분석(미국, Dupont Instrtmnts, TA 9000)을 이용하여 측정하였다. 분말 시료를 10 °C/min로 실온에서 1200 °C까지 승온하여 얻은 열분석 곡선에서 처음 나타나는 흡열 피크의 시작 온도를 T_g로, T_x는 처음 나타나는 발열 피크의 시작 온도로 정하였다. 각각의 시작 온도는 기선의 접선과 피크 곡선 상의 최대 기울기를 갖는 접선을 이용하여 결정하였다.

열팽창계수는 $\phi 5 \times 15$ mm의 원주형으로 만든 시편을 TMA(일본, Rigaku사 CN8098D1)를 사용해서 5 °C/min로 승온시키며 측정하였으며, 실온에서 300 °C의 값을 구하였다.

밀도 측정은 Archimedes법을 이용하였으며, 각 시료마다 5회 측정하여 그 평균값을 취하였다. 굴절률은 $\lambda = 589.3$ nm(sodium D-line)에서 정밀굴절계(일본, Kalnew Optical Industrial Co., KTR-2)로 측정하였다.

적외선 투과도는 두께가 2.05~3.6 mm 내외인 판상 시료의 양면을 경면 연마한 후에 FT-IR(미국, Nicolet 50XB)을 이용하여 2.2~25 μ m 파장 범위에서 측정하였다. 또한 SiO₂의 첨가에 따른 결합의 기본 진동 파수의

위치 및 강도 변화를 조사하기 위하여 유리분말을 KBr과 1:100의 무게비로 균질하게 혼합하고 1000 kg/cm²의 압력을 가하여 측정용 pellet을 만든 후, KBr pellet을 표준으로 하여 FT-IR을 측정하였다.

본 실험에서 SS0 조성은 실투가 심하여 피상의 시료를 얻을 수 없었으므로, 일정한 크기의 시료를 필요로 하는 측정(밀도, 열팽창계수, 굴절률, 적외선 투과도)은 하지 못하였다.

2.2.2. 계산

투과도는 시료의 두께가 증가함에 따라 지수적으로 감소하므로, 두께의 차이로 인한 효과를 배제하기 위하여 아래와 같은 Beer-Lambert 법칙을 이용하여 흡수계수(α)를 구하였다. 이 식에서 I_0 는 측정 범위상의 최대 투과도이며, I 는 각 파장에서의 투과도이다. 두께는 'cm' 단위로 하였다.

$$\alpha(\lambda) = \ln(I_0/I)/t \quad (1)$$

유리는 산소이온이 양이온을 중심으로 사면체 또는 팔면체의 형태로 치밀 충전된 망목 구조로 생각할 수 있다. 그러므로 산소이온 몰체적(V)은 유리 망목의 치밀 충전 정도를 나타내며 다음과 같은 식으로 표시된다.

$$V = M/(\rho \sum X_i n_i), \quad M = \sum X_i m_i \quad (2)$$

윗 식에서 ρ 는 밀도, X_i 는 구성 산화물의 몰분율, n_i 는 구성 산화물 1몰당의 산소의 몰수를 나타내며 M 은 유리의 몰중량, m_i 는 구성 산화물의 몰중량이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유리의 형성

본 실험에서 SiO₂가 첨가되지 않은 FS0와 SS0 조성은 실투가 일어났으나, SiO₂가 첨가된 조성들은 실투가 일어나지 않았다. CaO의 함량이 SS0에 비하여 상대적으로 적은 FS0 조성은 유리 표면부에서만 부분적으로 실투한 반면, SS0 조성은 금속 몰드에 접촉하여 냉각 속도가 비교적 빠른 바닥 부분을 제외하고는 전체적으로 실투했기 때문에 보다 불안정한 조성으로 판단하였다.

CA 유리는 액상 온도가 높고, 액상 온도에서의 점도가 수십 poise 정도에 불과하기 때문에 실투 경향성이 매우 크다⁷⁾. 또한 CaO 함량이 상대적으로 많은 SS0 조성이 FS0 조성에 비하여 실투 경향성이 큰 것은 CA 유리의 단거리 구조적 측면에서 이해할 수 있다⁸⁻¹¹⁾. CA 유리는 Ca²⁺ 이온의 상호분극작용으로 형성된 (AlO₄)⁻ 사면체가 망목을 구성하며, Ca²⁺ 이온은 두개의 (AlO₄)⁻ 사면체에

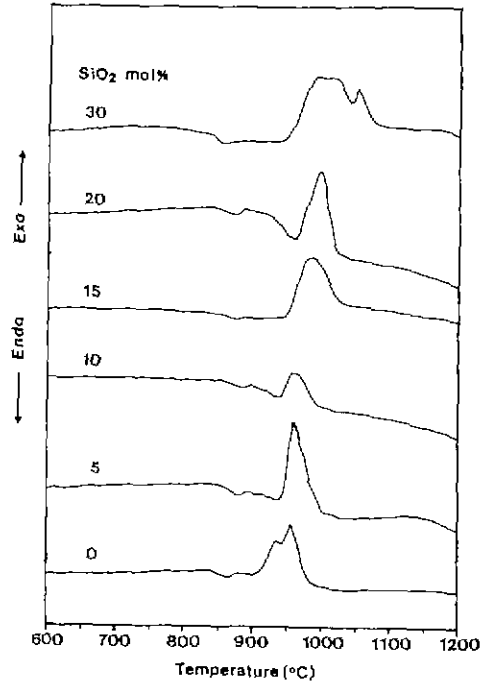


Fig. 1. DTA thermograms of glasses with CaO/Al₂O₃ = 1.5.

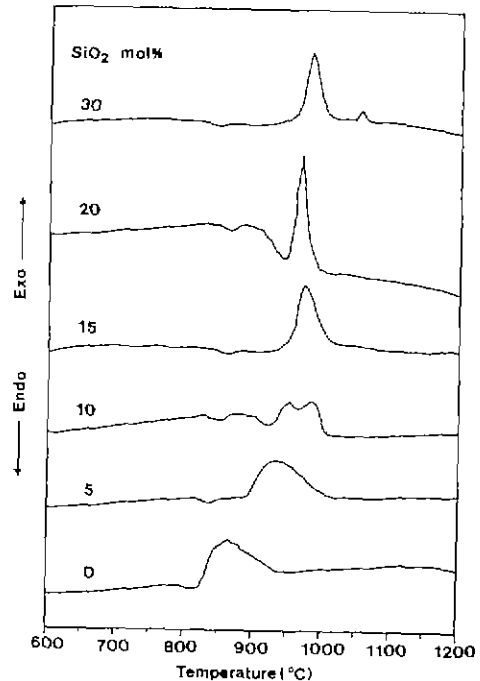


Fig. 2. DTA thermograms of glasses with CaO/Al₂O₃ = 2.0.

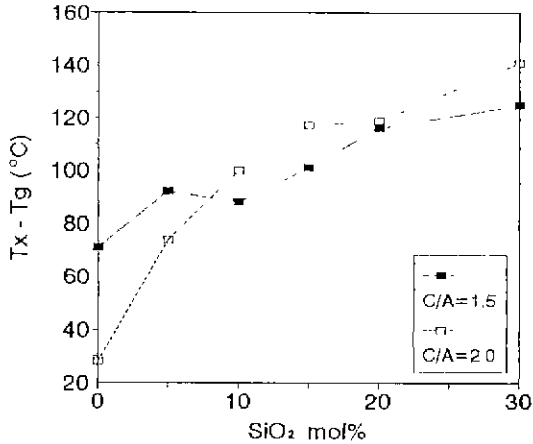


Fig. 3. Effect of SiO₂ content on T_x - T_g.

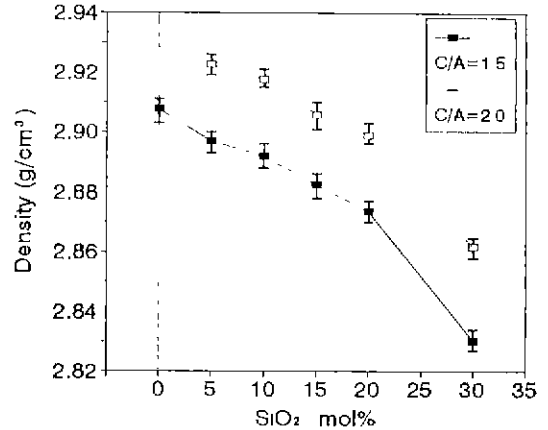


Fig. 4. Effect of SiO₂ content on density.

하나씩 인접하여 전하 보상을 하는 단거리 구조를 갖고 있다. 그러므로 C/A의 몰비가 1이 될 때까지는 Ca²⁺ 이온은 (AlO₄)⁻ 사면체의 전하를 보상하는 역할을 한다. 그러나 C/A 비가 1보다 커지면, 전하 보상에 참여하고 남은 과잉의 Ca²⁺ 이온들이 존재하게 되고 이 이온들은 망목 수식 이온으로 작용하여 비가교 산소를 생성시키는 역할을 하게 된다. 그러므로 과잉 CaO의 함량이 더 많은 SS0 조성은 FS0에 비하여 보다 많은 비가교 산소가 존재하기 때문에 용융액의 점도는 더 낮아져서 실투 경향성은 보다 커지는 것으로 생각된다.

Fig. 1과 2에는 F계열과 S계열의 시차열분석 곡선을 나타내었다. Fig. 3은 SiO₂의 첨가에 따른 유리의 안정성 변화를 관찰하기 위하여, 시차열분석 결과로부터 구한 결정화 온도(T_x)와 전이 온도(T_g)간의 온도차를 나타낸 것으로서 SiO₂의 첨가량이 많아질수록 F계열과 S계열 모두 'T_x-T_g'가 커지는 경향을 보이며, 실투 경향성이 매우 큰 SS0 조성의 T_x-T_g는 매우 작은 값을 나타내고 있다. 일반적으로 유리의 안정성은 'T_x-T_g'의 크기에 비례하므로¹⁸⁾, SiO₂의 첨가량이 증가하면 유리의 안정성은 향상됨을 알 수 있다. 이것은 SiO₂의 함량이 많아짐에 따라 망목 형성 이온(Si⁴⁺, Al³⁺)의 비율은 증가하지만, 망목 수식의 역할을 하는 과잉 Ca²⁺ 이온의 비율은 상대적으로 감소하기 때문이다. 즉 망목 형성 이온에 대한 망목 수식 이온의 비율이 점차 감소하므로, 비가교 산소의 농도는 감소하고 망목의 연결도는 증진되어 점도의 증가를 일으키기 때문에 유리화 능력이 향상되는 것으로 생각할 수 있다.

3.2. 밀도와 산소이온 몰 체적

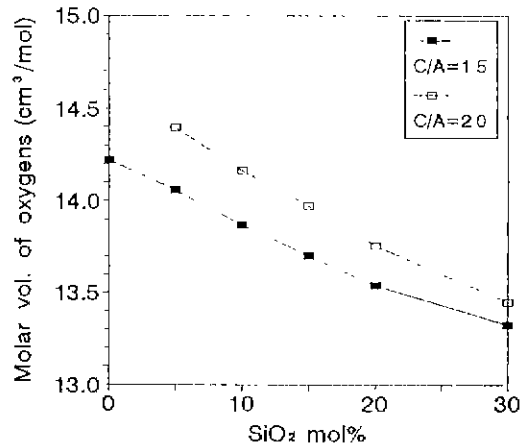


Fig. 5. Effect of SiO₂ content on the molar volume of oxygens.

Fig. 4와 Fig. 5는 SiO₂의 함량에 따른 밀도와 산소이온 몰체적 변화를 각각 나타낸 것으로, 밀도와 산소이온 몰체적은 SiO₂의 첨가량에 반비례하고, CaO의 함량이 상대적으로 많은 S계열이 F계열에 비하여 큰 값을 보였다.

SiO₂의 양이 증가할수록 산소이온 몰 체적이 감소하는 것은 양이온을 배위하고 있는 산소 다면체들의 충전 정도가 치밀해지고, 산소 다면체간의 상호작용이 더욱 강해짐을 의미하는 것이다. 이것은 CA 유리에 도입된 SiO₂가 망목 수식 이온의 역할을 하는 과잉 Ca²⁺ 이온의 농도를 감소시킴에 따라, 과잉 Ca²⁺ 이온을 중심으로 형성된 비가교 산소들이 망목 사면체로 전환되면서 망목의 연결도 및 사면체간의 상호작용이 증진되어 망목의

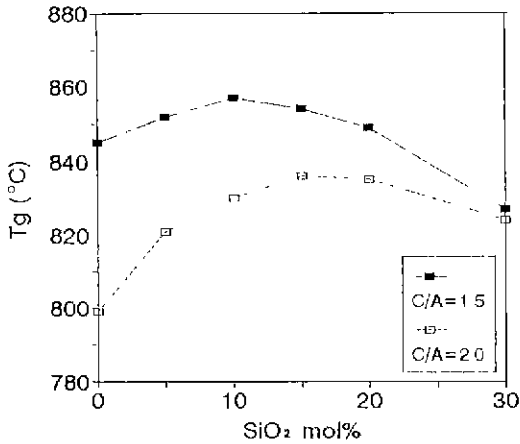


Fig. 6. Effect of SiO₂ content on T_g.

수축이 일어나는데 기인하는 것으로 생각된다. 그러므로 S계열의 산소이온 몰 체적이 F계열에 비하여 큰 값을 갖는 것은 과잉 Ca²⁺ 이온의 양이 상대적으로 많기 때문일 것이다. 망목 구조의 치밀화에 따른 밀도 증가가 예상되지만 실제로는 그 반대 현상을 보인다. 이것은 구조 치밀화에 의한 밀도 증가 요인에 비하여, 망목 사면체 간의 공동을 점하고 있던 Ca²⁺ 이온들이 상대적으로 질량이 가벼운 Si⁴⁺ 이온으로 치환됨에 따른 밀도 감소의 요인이 더 크기 때문인 것으로 판단된다.

3.3. 전이온도

Fig. 6은 전이온도 측정 결과로서 SS0를 제외한 모든 시료가 800°C 이상의 높은 전이온도를 나타내었으며, 같은 양의 SiO₂가 첨가된 경우 CaO의 함량이 상대적으로 적은 F계열의 전이온도가 S계열에 비하여 더 높았다. 각 계열의 전이온도는 SiO₂의 첨가량이 많아짐에 따라 점차 높아져서 최대 전이온도를 나타낸 후 낮아지는 공통된 현상을 보였다. F계열의 최대 전이온도는 SiO₂ 10 mol%(FS10)에서 857°C, S계열은 SiO₂ 15 mol%(SS15)에서 836°C 이었다.

3.1.절에서 기술한 바와 같은 유리의 안정성 변화를 고려하면, CA 유리의 전이온도는 SiO₂의 첨가량이 증가할수록 비가교 산소의 농도가 감소하고 망목의 연결도가 향상되기 때문에 계속 높아질 것으로 예상되지만, 실제로 있어 각 계열에 따라 10~15 mol%의 영역에서 최대 전이온도를 보인 후에 다시 감소하는 이상 현상을 나타내었다. 이러한 현상은 알칼리 규산염계 유리의 전이온도가 비가교 산소의 농도가 감소함에 따라 높아지는 현상과 차이를 보이는 것이다. 이와 같은 전이온도 이상

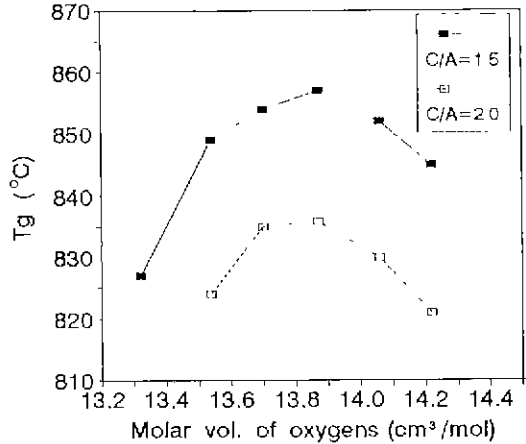


Fig. 7. Relation between T_g and the molar volume of oxygens.

현상의 원인으로서는 Al³⁺ 이온의 배위수 변화 또는 분상 현상을 생각할 수 있다. 그러나 Behrman 등¹⁹⁾이 보고한 바와 같이 C/A 몰비가 1보다 큰 CA 유리는 SiO₂ 첨가에 의해 Al³⁺ 이온의 배위수 변화는 나타나지 않는다는 점과 SiO₂가 오히려 CA 유리의 분상을 억제한다는 사실을 고려하면, 상기한 요인들은 전이온도 이상 현상의 원인으로서는 볼 수 없다.

Fig. 7은 F와 S계열 시료의 전이온도와 산소이온 몰체적 간의 관계를 나타낸 것으로, 최대 전이온도는 모두 산소이온 몰체적이 대략 13.9(cm³/mol)인 유사한 영역에서 나타나고 있다. 이것은 CA 유리에 첨가된 SiO₂가 산소이온 몰체적 변화(Fig. 5)에서 알 수 있는 바와 같이 망목 구조를 수축시켜 산소 다면체들을 치밀하게 충전시키는 방향으로 지속적으로 작용하지만, 산소이온 몰체적이 13.9 정도에 해당하는 부분을 경계로 그 구조적 역할이 변화함을 시사하는 것으로 판단된다.

이와 같은 유리의 구조 변화와 관련된 물성 변화에 관하여 Smets와 Lomman²⁰⁾이 붕산염계를 비롯한 일부 유리의 물성이 비가교 산소 또는 배위수와 같이 단편적인 단거리 구조적 특성과 뚜렷한 연관성을 갖지 않는다고 말한 점과 유리의 물성은 보다 넓은 범위에서 일어나는 구조적 변화와 관련되어 있다고 기술한 Mckeown²¹⁾의 견해를 참작하면, CA 유리의 전이온도 이상 현상은 SiO₂의 첨가량이 많아짐에 따라 Si⁴⁺ 이온의 역할이 변하면서 유리의 단거리 구조 뿐만 아니라 보다 넓은 범위에 걸쳐 일어나는 구조 변화에 기인하는 것으로 생각되며, 앞으로 이 부분에 대한 구체적인 연구들이 기대된다.

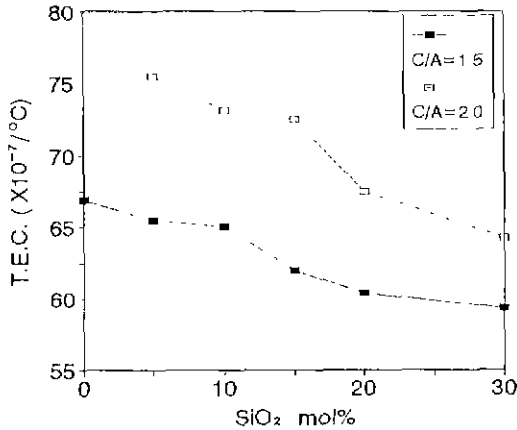


Fig. 8. Effect of SiO₂ content on thermal expansion coefficient (TEC₃₀₀).

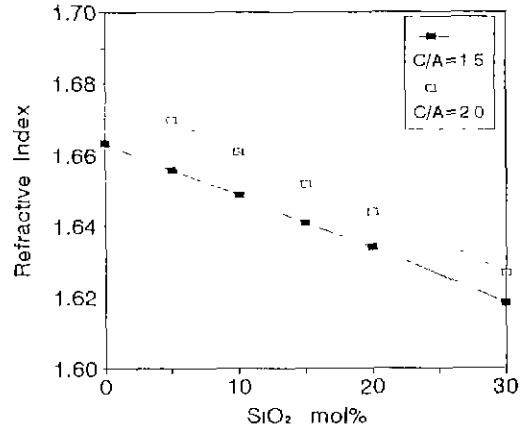


Fig. 9. Effect of SiO₂ content on refractive index.

3.4. 열팽창계수

열팽창계수는 Fig. 8에 나타난 바와 같이 SiO₂의 첨가량이 증가함에 따라 감소하였으며, S계열이 F계열에 비하여 큰 열팽창계수를 나타내었다. SiO₂의 첨가량이 증가할수록 열팽창계수가 감소하는 것은 비가교 산소의 수가 감소하고, 망목의 연결도가 향상되어 망목 사면체 간의 결합력과 결합의 대칭성이 증진된 것에 기인한다고 생각된다. 또한 F계열에 비해 S계열의 열팽창계수가 큰 것은 S계열이 비가교 산소의 생성원이 되는 과잉 Ca²⁺ 이온의 양이 상대적으로 많기 때문에 결합의 대칭성 및 결합력이 상대적으로 작기 때문일 것이라고 보아진다.

3.5. 굴절률

Fig. 9는 SiO₂의 함량에 따른 굴절률 변화로서, SiO₂의 양이 증가할수록 굴절률은 선형적으로 감소하고, CaO의 양이 상대적으로 많은 S계열이 F계열에 비하여 큰 굴절률을 나타내었다. 굴절률은 다음 식과 같이 물 굴절에 비례하고 물 체적에 반비례하는 관계를 가진다.

$$n^2 = \frac{1+2Y}{1-Y}, Y = \frac{4}{3} \pi N_L \alpha \frac{\rho}{M} \quad (3)$$

α : 분극률

ρ : 밀도

N_L : Loschmidt수

M : 몰중량

이 식에서 (4/3)πN_Lα로 나타나는 물 굴절은 분극률 α에 비례하므로 분극률이 큰 이온이 존재하면 굴절률은 커진다. 그리고 산소이온과 같은 음이온은 양이온에 비

하여 분극률이 매우 크고 특히 비가교 산소이온은 가교 산소이온보다 분극률이 더 크기 때문에 굴절률에 큰 영향을 미친다. 또한 구조의 치밀 충전 정도를 나타내는 물체적이 감소하면 굴절률은 커지게 된다.

본 실험에서 SiO₂의 함량이 증가하면, 산소이온 물체적 변화에서 알 수 있는 바와 같이 구조가 치밀해지고, 분극률이 큰 산소이온의 농도가 증가하여 굴절률은 커질 것으로 예상된다. 그러나, SiO₂의 양이 증가할수록 오히려 굴절률이 작아지는 것은 구조 치밀화와 산소이온의 농도 증가로 인한 굴절률 상승 요인에 비해 굴절률을 감소시키는 다른 요인이 보다 더 우세하게 작용함을 의미하는 것이다. 이러한 감소 요인으로서 이온 분극률²⁹⁾이 각각 1.39, 0.14 정도로 큰 Ca²⁺와 Al³⁺ 이온들이 0.08 정도의 작은 분극률을 갖는 Si⁴⁺ 이온에 의해 치환되고 특히 SiO₂의 함량이 증가함에 따라 분극률이 매우 큰 비가교 산소의 농도가 감소되기 때문이라고 해석된다. 즉, 본 조성계에서는 분극률이 큰 Ca²⁺ 이온 및 비가교 산소의 농도 감소로 인한 물 굴절 변화가 굴절률을 결정하는 주된 요소로 작용하는 것으로 판단된다. 그러므로 SiO₂의 함량이 동일한 경우, 구조의 조밀 충전 정도가 낮은 S계열이 F계열에 비하여 큰 굴절률을 갖는 것은 Ca²⁺ 이온과 비가교 산소이온의 농도가 더 크기 때문임을 알 수 있다.

3.6. 적외선 투과도

Fig. 10, 11은 적외선 투과도를 나타낸 곡선으로서, SiO₂의 함량이 증가함에 따라 적외선 흡수단(IR absorption edge)은 단파장 영역으로 이동하는 경향을 보이고 있다. 2.9 μm 영역에 나타나는 강한 흡수대는 시료 내의 'O-

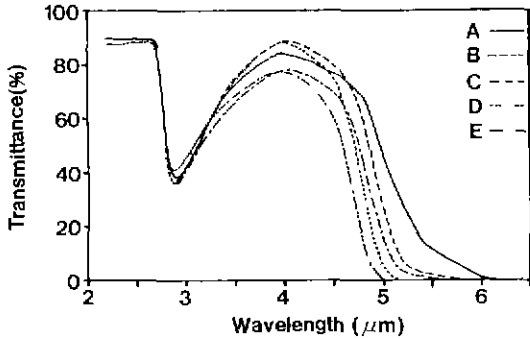


Fig. 10. Infrared transmittance in glasses with CaO/Al₂O₃=1.5.
 A. SiO₂ 0 mol%, 2.92 mm thick
 B. SiO₂ 5 mol%, 2.05 mm thick
 C. SiO₂ 10 mol%, 2.28 mm thick
 D. SiO₂ 20 mol%, 3.60 mm thick
 E. SiO₂ 30 mol%, 2.64 mm thick

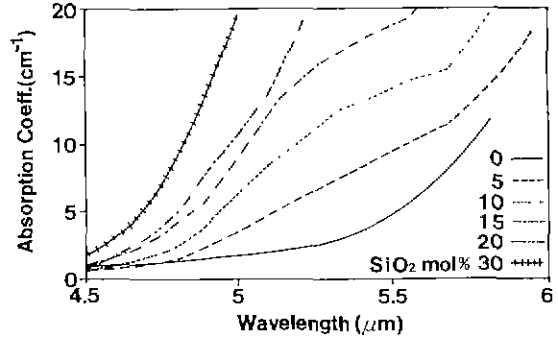


Fig. 12. Effect of SiO₂ content on absorption coefficient, in glasses with CaO/Al₂O₃=1.5.

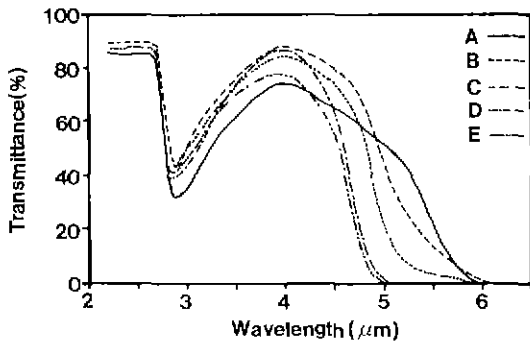


Fig. 11. Infrared transmittance in glasses with CaO/Al₂O₃=2.0.
 A. SiO₂ 0 mol%, 2.09 mm thick
 B. SiO₂ 5 mol%, 2.59 mm thick
 C. SiO₂ 10 mol%, 2.20 mm thick
 D. SiO₂ 20 mol%, 2.62 mm thick
 E. SiO₂ 30 mol%, 2.46 mm thick

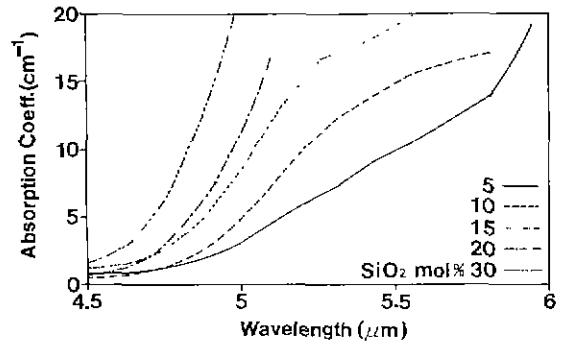


Fig. 13. Effect of SiO₂ content on absorption coefficient, in glasses with CaO/Al₂O₃=2.0

H' 결합의 신축 진동에 의한 것이다. 두께의 차이로 인한 효과를 제거하기 위하여 흡수 계수를 계산한 결과를 Fig. 12, 13에 나타내었다. 흡수 계수는 4.5 μm 이하의 파장에서는 매우 작지만, 그 이상에서는 SiO₂의 양이 많을수록 급격히 증가한다. 흡수 계수를 이용하여 두께가 1 cm인 시료의 투과도를 계산하고, 그로부터 구한 최대 투과도의 10%의 투과율을 보이는 파장을 적외선 투과 한계 파장(IR cut-off)으로 규정하면, 그 결과는 Fig. 14와 같으며 SiO₂의 함량이 많아짐에 따라 투과 한계는 4.5 μm 근방으로 이동하고 C/A비가 2.0인 S계열이 F계열(C/A=

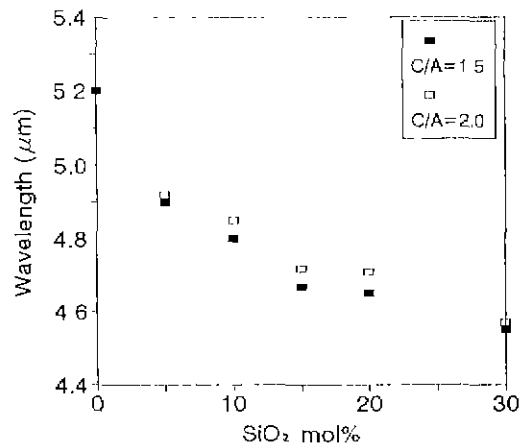


Fig. 14. Effect of SiO₂ content on IR cut-off wavelength, in glasses with a thickness of 1 cm.

1.5)에 비하여 다소 넓은 투과 영역을 갖는다. 이것은 석영 유리의 투과 한계 파장 4 μm에 비해 약 0.5~1 μm 더 긴 것이다. 그러나 본 실험에서 제조된 유리들은 구조

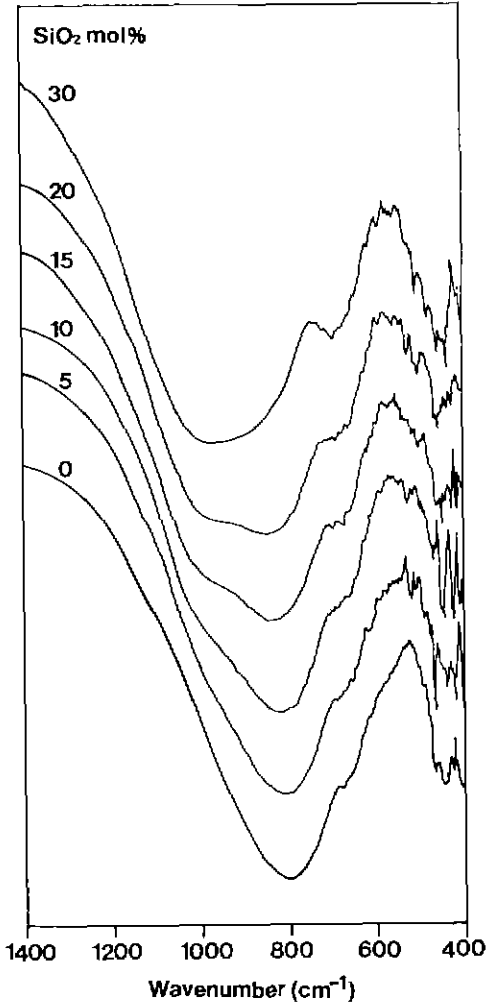


Fig. 15. FT-IR spectra of glasses with $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3=1.5$.

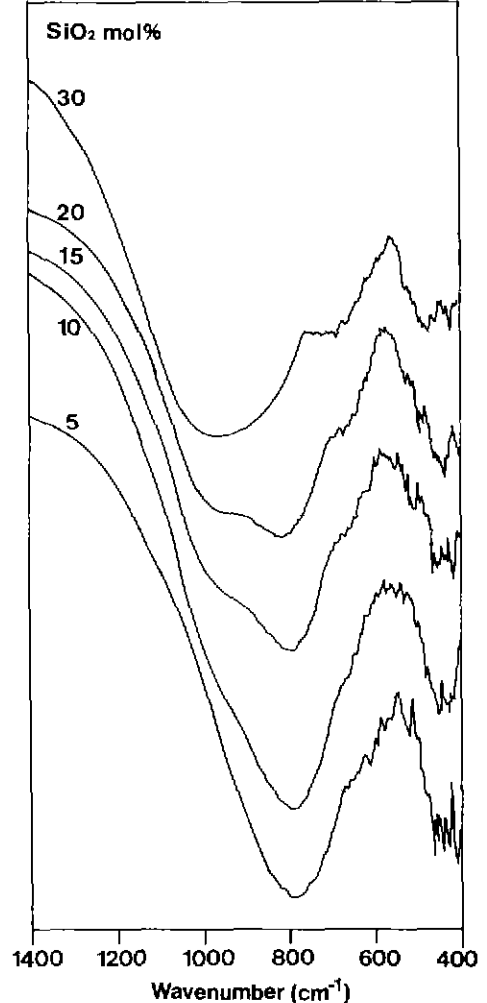


Fig. 16. FT-IR spectra of glasses with $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3=2.0$.

내의 'OH' 기로 인하여 $2.9\ \mu\text{m}$ 에서 강한 흡수대를 형성하는 문제점을 안고 있으므로, 수분의 유입을 방지할 수 있는 제조 공정의 개선이 필요한 것으로 생각된다.

적외선 흡수대를 형성하는 multiphonon 흡수는 원자간 결합의 비조화 진동에 따른 배음(overtone) 및 조합띠(combination band)로 인한 것이다. 배음과 조합띠는 기본 진동(fundamental vibration)의 비조화성 및 기본 진동간의 상호 작용의 결과이므로 보다 긴 파장의 적외선이 투과하기 위해서는 기본 진동의 흡수대를 장파장 쪽으로 이동시켜야 한다. 기본 진동의 파수(wavenumber)는 다음과 같은 식으로 표현된다.

$$\omega = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (4)$$

ω : 기본 진동 파수(cm^{-1})

k : force constant

μ : 환산 질량 [$m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$]

m_1, m_2 : 이온의 질량

식 (4)에 나타난 바와 같이 기본 진동 파수는 진동계를 구성하는 이온들의 질량이 크고, 그 결합력이 작을수록 보다 긴 파장쪽으로 이동하게 된다.

Fig. 15, 16은 SiO_2 첨가에 따른 기본 진동의 변화를 나타낸 것으로서, CA 유리의 기본 진동에 의한 흡수대는 $450, 690, 800\ \text{cm}^{-1}$ 영역에 존재하고 SiO_2 가 존재함에 따라 기본 진동의 흡수대가 높은 파수쪽으로 이동하고 있다. $450\ \text{cm}^{-1}$ 부근의 진동은 가교 산소의 굽힘(bending)진동, $690\ \text{cm}^{-1}$ 부근의 진동은 $(\text{AlO}_4)^-$ 사면체의

'Al-O' 결합의 대칭 신축(stretching) 진동, 800 cm⁻¹ 영역은 'Al-O' 결합의 비대칭 신축 진동에 의한 것으로 알려져 있다¹⁰⁾. CA 유리의 multiphonon 흡수에 가장 큰 영향을 미치는 것은 800 cm⁻¹ 영역의 흡수대이고, 이것은 규산염계 유리의 적외선 흡수대를 결정하는 1100 cm⁻¹ 영역의 흡수대보다 긴 파장에 있기 때문에 CA 유리의 적외선 투과 영역은 규산염계보다 더 넓은 특성을 갖는다. 그러나, CA 유리에 SiO₂가 도입되면, 보다 강한 force constant를 갖는 'Si-O' 결합의 생성으로 인하여 CA 유리의 적외선 투과 한계를 좌우하는 800 cm⁻¹ 영역의 흡수대는 점차 약해지고, 1000 cm⁻¹ 영역에서 형성되는 'Si-O' 결합의 비대칭 신축 진동에 의한 흡수대로 인하여 투과 한계 파장은 짧아지게 된다.

4. 결 론

SiO₂는 CA 유리의 유리 형성 능력을 향상시켰다. 이는 SiO₂가 비가교 산소의 농도를 감소시키고 망목의 연결도를 증진시킨 결과이었다. SiO₂의 함량이 많아지면, 유리의 굴절률, 밀도, 산소이온 물 체적 및 열팽창계수는 감소하는데, 이것은 SiO₂의 첨가에 따라 과잉 Ca²⁺ 이온 및 비가교 산소의 농도 감소로 인한 단거리 구조의 변화와 관련된 것으로 판단된다. 그러나 전이온도는 예상과 다른 거동을 보이는데 이는 단거리 구조상의 점진적 변화와 더불어 보다 넓은 범위에서 일어나는 구조 변화와 관계된 것으로 추정되었다.

적외선 투과 한계 파장은 SiO₂의 함량이 많아짐에 따라, 'Si-O' 결합의 비대칭 신축 진동의 증가로 인하여 단파장 쪽으로 이동하였다. SiO₂가 5 mol% 첨가된 시료의 적외선 투과 한계 파장은 4.9 μm, 30 mol%인 경우는 4.55 μm이었다.

감사의 말씀

본 연구는 과학재단의 1993~1994년 특정기초 연구비 지원에 의해 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

REFERENCES

- H.C. Hafner, N.J. Kreidl and R.A. Weidel, "Optical and Physical Properties of Some Calcium Aluminate Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, **41**, 315-323 (1958).
- J.R. Davy, "Deposition of Calcium Aluminate Glasses for Use in the infrared spectrum to 5 μm," *Glass Technology*, **19**(2), 32-36 (1978).
- M.E. Lines, "A Passible Non-Halide Route to Ultra-Low Loss Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **103**, 279-289 (1988).
- M.E. Lines, J.B. Macchesney, K.B. Lyons, A.J. Bruce, A.E. Miller and J. Nassue, "Calcium Aluminate Glasses as Potential Ultralow-Loss Optical Materials at 1.5~1.9 μm," *J. Non-Cryst. Solids* **107**, 251-260 (1989).
- H. Hosono, K. Yamazaki and Y. Abe, "Photosensitive Characteristics of Dopant-Free, Ultraviolet-Sensitive Calcium Aluminate Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, 867-874 (1987).
- H. Hosono, N. Asada and Y. Abe, "Properties and Mechanism of Photochromism in Reduced Calcium Aluminate Glasses," *J. Appl. Phys.*, **67**, 2840-47 (1990).
- 境野照雄, "ニューガラスハンドブック," p. 121, 丸善株式会社 1991.
- P.L. Higby, R.J. Ginther, I.D. Aggarwal and E.J. Friebele, "Glass Formation and Thermal Properties of Low-Silica Calcium Aluminosilicate Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **126**, 209-215 (1990).
- J.E. Shely, "Formation and Properties of Calcium Aluminosilicate Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(3), 155-158 (1985).
- J.E. Shelby, Cathy M. Show and Marie S. Spess, "Calcium Fluoroaluminate Glasses," *J. Appl. Phys.*, **66**(3), 1 (1989).
- P.L. Higby, C.I. Merzbacher, I.D. Aggarwal and E.J. Friebele, "Effect of Small Silica Additions on the Properties and Structure of Calcium Aluminate Glasses," *SPIE Proc.*, **1327**, 198-202 (1990).
- C.I. Merzbacher, K.J. McGrath and P.L. Higby, "²⁹Si NMR and Infrared Reflectance Spectroscopy of Low-Silica Calcium Aluminosilicate Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **136**, 249-259 (1991).
- G. Engelhardt, M. Nofz, K. Forkel, F.G. Wihmann, A. Samoson and E. Lippmaa, "Structural Studies of Calcium Aluminosilicate Glasses by High Resolution Solid State ²⁹Si and ²⁷Al Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance," *Physics and Chemistry of Glasses*, **26**(5), 157-165 (1985).
- B. Himmel, J. Weight, Th. Gerber and M. Nofz, "Structure of Calcium Aluminosilicate Glasses: Wide-Angle X-ray Scattering and Computer Simulation," *J. Non-Cryst. Solids* **136**, 27-36 (1991).
- R.K. Sato, P.F. McMillan, P. Dennison and R. Dupree, "A Structural Investigation of High Alumina Glasses in the CaO-Al₂O₃-SiO₂ System via Raman and Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy," *Physics and Chemistry of Glasses*, **32**(4), 149-156 (1991).
- H. Morikawa, F. Marumo, T. Koyama, M. Yamane and A. Oyobe, "Structural Analysis of 12CaO·7Al₂O₃

- Glass," *J Non-Cryst. Solids*, **56**, 355-360 (1983).
17. H. Rawson, "Inorganic Glass Forming Systems," pp. 199-200, Academic Press Inc. LTD., London 1967.
 18. 作花濟夫, "ガラス非晶質の科學," pp. 256-257, 内田老鶴圃 1985.
 19. C. Haung and E.C. Behrman, "Structure and Properties of Calcium Aluminosilicate Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **136**, 249-259 (1991).
 20. B.M.J. Smets, T.P.A. Lommen, "The Incorporation of Aluminum Oxide and Boron Oxide in Sodium Silicate Glasses, Studied by X-ray Photoelectron Spectroscopy," *Physics and Chemistry of Glasses*, **22**(6), 158-162 (1981).
 21. D.A. McKeown, "Radeal Distribution Analysis of a Series of Silica Rich Sodium Aluminosilicate Glasses using Energy Dispersive X-ray Diffraction," *Physics and Chemistry of Glasses*, **28**(4), (1987).
 22. Milos B. Volf, "Chemical Approach to Glass," pp. 118-127, Elsevier Science Publishing Company Inc., New York 1984