
硼酸塩琉璃系の 四配位原子에
관한 研究

이를 教育學 碩士學位 論文으로 提出함




提出者 李 永 哲


指導教授 康 禎 友

1987年 7月 日

李永哲의 碩士學位 論文을 認准함

濟州大學校 教育大學院

主 審 金 奎 用 

副 審 朴 奎 殷 

副 審 廉 禎 友 

1987年 7月 日

目 次

I. 序 論	1
II. 琉璃의 形成	4
III. 酸化物琉璃의 構造와 性質	7
IV. $R_2O \cdot B_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 琉璃系의 構造	10
V. $MO \cdot B_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 琉璃系의 構造	15
VI. 三成分系 琉璃의 性質	20
1. 機械的性質	20
2. 電氣的性質	20
3. 光學的性質	22
VII. 結 論	23
參考文獻	24

I. 序 論

오늘날 우리의 생활에 이용되고 있는 琉璃(Glass)는 가정용집기류나 건축자재는 물론 각종 광학렌즈, 레이저발생용 유리素子, 半導體素子 및 光通信에 쓰이는 纖維質琉璃 등 그 用途가 날로 다양해져 가고 있다.

이러한 琉璃材料는 그 製造過程이 비교적 간편하고, 유리를 구성하는 물질의 組成을 간단한 方法으로 바꿀 수 있어서 그들의 物理的性質을 使用目的에 알맞도록 쉽게 操作할 수 있다. 따라서 같은 목적에 사용되는 다른 製品보다도 生産原價나 特性面에서 琉璃質製品이 훨씬 우수하다.^(1~3) 최근에는 이러한 특수 유리질을 개발하기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다.^(4~7)

이와 같이 유리는 용도나 種類가 다양해짐에 따라 그 제조과정과 琉璃狀態(Glassy State)도 이에 相應하게 변화해 왔다. 그래서 유리의 定義는 확대 발전되어 왔는데, 1945년 美國材料試驗協會(ASTM; American Society for Testing Materials)는 “유리는 結晶되지 않고 단단한 상태로 冷却된 無機質熔融物”이라고 정의한 바 있다. 그러나 최근에 와서는 蒸着, 高壓縮 등으로도 유리가 形成된다는 것이 입증되었기 때문에 현대에 와서는 유리란 熔融冷却, 蒸着, 高壓縮過程 등으로 인하여 凝固된 原子排列이 不規則한 非晶質固體 無機化合物이라고 정의하고 있다.^(1,2)

유리를 형성하는 물질은 主原料와 副原料로 구분할 수 있다.^(1~3) 주원료로는 단독으로도 유리를 형성할 수 있는, 非結晶性 網目狀構造(Amorphous Network Structure)를 갖는 유리의 필수적인 산화물인 網目形成劑(Glass Former; SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , GeO_2 , As_2O_5 등), 단독으로는 유리를 형성하지 못하고 망목형성제와 一定範圍의 混合比로 용융되어 유리를 형성하는 산화물인 網目修飾劑(Glass Modifier; Na_2O , K_2O , CaO , Li_2O 등), 망목형성제와 망목수식제의 중간성질을 갖는 中間劑(Intermediate Oxide; PbO , Al_2O_3 등) 등이 있다. 그리고 副原料로는 특수재료로서 着色劑, 乳白劑, 澄清劑등이 있다.

이와 같은 유리의 分類方法에는 유리의 組成, 製法, 用途, 色에 의한 것 등 여러가지 방법이 있으나, 가장 일반적으로 사용되는 방법은 다음과 같다.⁽¹⁾

1. 組成에 의한 分類

(1) 硅酸鹽유리(Silicate Glass)

; SiO_2 을 주성분으로 함유한 유리

(2) 硼酸鹽유리(Borate Glass)

; B_2O_3 을 주성분으로 함유한 유리

(3) 磷酸鹽유리 (Phosphate Glass)

; P_2O_5 을 주성분으로 함유한 유리

2. 形狀 및 用途에 의한 分類

(1) 板유리 (Flat Glass)

(2) 空洞유리 (Hollow Glass)

(3) 纖維유리 (Fiber Glass)

(4) 光學유리 (Optical Glass)

(5) 氣泡유리 (Foam Glass)

유리가 특수한 성질을 갖는 것은 그 內部構造에 기인한다고 할 수 있다. 유리의 구조에 대해서는 1932년 Zachariasen 이 不規則網目狀構造(Random Network Structure)說^(3,8)을 제안한 바 있는데, 근래에는 유리의 巨視的性質을 설명하는데 不規則網目모델을 사용하고 있다.

유리의 내부구조에 관한 연구는 X線回折動徑分布法을 사용해 오다가 최근에는 中性子線 및 電子線回折動徑分布法도 이용되어 유리중의 산소원자와 같은 가벼운 원자 주위에 있는 원자의 相對位置를 정밀하게 推定할 수 있게 되었다.^(1~4) 그 외에도 새로운 構造解析用機器가 개발되었는데, 그 중에는 赤外線分光스펙트럼, 核磁氣共鳴(NMR; Nuclear Magnetic Resonance), 電子스핀共鳴(ESR; Electron Spin Resonance), Mössbauer 효과, 螢光X線裝置 등이 있다. 이와 같은 새로운 機器를 이용하여 유리내의 양이온 주위의 이온수를 종래보다 정확하게 측정할 수 있게 되었다. 예를 들면, 붕소원자(B)의 배위수의 결정이 핵자기공명의 측정에 의해 직접 행하여져, 종래 추정되었던 배위수에 의해서는 붕소유리의 組成依存性이 설명될 수 없다는 것이 지적되었다.^(1,9) 그러나 현재에도 유리중에 존재한다고 여겨지는 몇 개의 酸素多面體로 이루어져 있는 構造單位의 해석은 多成分系유리에 대해서는 곤란하다. 현재로는 이것을 유리로부터 나오는 準安定結晶의 구조로부터 추정하던가 유리의 성질로부터 추정하고 있다.^(1,10)

2 성분계(Binary System) 붕산염유리에서 붕소원자의 配位數(Coordination Number)는 대부분 알려져 있다.^(3,4) 그러나 3 성분계(Ternary System) 붕산염유리들의 구조는 현재까지 확실하게 모든 유리들에 대해서 精明되지는 않았다. 붕산알루미늄유리(Boroaluminate Glass)에 알칼리산화물이나 알칼리토류산화물을 첨가시킨 3 성분계 유리에서도 알칼리붕산염과 알칼리토류붕산염유리계와 마찬가지로 붕소원자는 3 배위 또는 4 배위로 산소원자와 결합할 것이 기대된다. 그리고 일부의 3 성분계 유리에 대하여는 B^{11} NMR 분석을 이용하여 보고된 바 있다.^(5,11~15) 그러나 알칼리산화물과 알칼리토류산화물 3 성분계유리 전부에 대한 構造分析이 된 바는 없다.

지금까지 알려진 2 성분계 및 3 성분계 붕산염유리(Borate Glass)에 대한 B^{11} NMR 분석과 유리의 물리적 성질 및 알칼리이온과 알칼리토류이온들의 化學的性質을 조사 분석한 다음 $R_2O \cdot B_2O_3 \cdot Al_2O_3$ (R 은 알칼리원소 ; Li, Na, K, Cs, Rb) 및 $MO \cdot B_2O_3 \cdot Al_2O_3$ (M 은 알칼리토류원소 ; Mg, Ca, Sr, Ba)으로 표기할 수 있는 유리계에서 알칼리산화물 및 알칼리토류산화물의 산소원자만이 3 배위 붕소원자(BO_3)를 4 배위 붕소원자(BO_4)로 만들고 있는지 아니면 산화알루미늄(Al_2O_3)의 산소원자도 BO_3 를 BO_4 로 변환시키는데 기여하고 있는지를 알아보겠다. 또한 알루미늄원자는 유리내에서 산소원자와 어떻게 결합하고 있는지를 규명하여, $R_2O \cdot B_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 및 $MO \cdot B_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 유리계의 4 배위 붕소원자와 4 배위 알루미늄원자에 관한 메카니즘을 알아보려고 한다.



II. 琉璃의 形成

유리는 보통 熔融物로부터 凝固(Solidification)시켜 만든다. 유리의 구조는 실제로 온도에 의존하지 않기 때문에 액체의 구조와 분명히 구별된다.

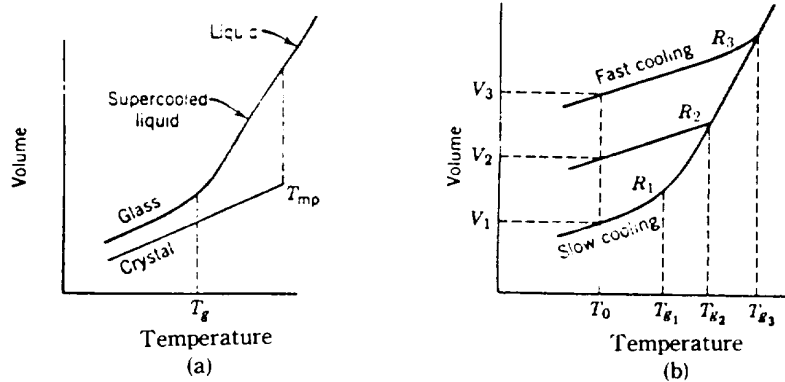


그림 1. (a) 유리·액체 및 결정상태 사이의 체적—온도관계
(b) 냉각비율($R_1 < R_2 < R_3$)에 따른 체적—온도관계

이것은 그림 1 (a)와 같이 결정, 액체 및 比體積(Specific Volume)을 온도의 함수로 표시하면 잘 알 수 있다.^(3,16,17) 액체를 냉각할 때 結晶化(Crystallization)가 일어나면 용점 부근에서 불연속적인 체적변화가 생기지만, 結晶化가 일어나지 않으면 액체 비체적의 감소는 용점 이상에서의 속도와 같고 琉璃轉移範圍(Transformation Glass Range)라 부르는 온도범위가 되면 膨脹係數는 감소한다. 이 온도범위 이하에서는 유리구조가 앞서의 冷却速度 정도로서는 변하지 않는다. 유리상태에서의 팽창계수는 보통 결정체의 경우와 같다. 냉각속도가 늦어지면 유리화하는데 필요한 시간이 증가되며 過冷却液體(Supercooled Liquid)狀態는 보다 낮은 온도까지 지속되면서 높은 밀도의 유리가 된다. 이와 비슷하게 유리상 물질을 途冷온도까지 가열하면 서서히 구조가 풀리게 되고, 유리구조는 시간이 경과하면서 이 온도에서의 과냉각액체에 해당하는 平衡密度에 가까워진다.

그림 1 (a)에서 유리상태의 곡선과 과냉각액체 곡선이 만나는 교점의 온도 T_g 을 琉璃轉移溫度(Glass Transition Temperature)라 하며, 유리의 성질을 결정하는 요인이 된다. 그리고 보통의 용점을 T_{mp} 로 표시하였다. 이와 같은 液體—琉璃 冷却曲線은 여러가지 冷却率에 따라서 약간의 차이가 있다.^(16,17)

緩和時間(Relaxation Time)에 해당하는 서로 다른 냉각속도의 변화는 과냉각액체곡선상의 서로 다른 점에서 유리상태로 변하게 된다. 轉移領域에서 구조가 再排列하는데 걸리는 시간은 실험적 관찰에서 걸리는 시간과 비슷하다. 따라서 이 溫度範圍의 유리의 배열은

평형상태의 구조로 서서히 변화한다. 다소 높은 온도에서는 평형상태의 구조로 빨리 변하고, 상당히 낮은 온도에서는 유리의 배열이 오랜 시간에 걸쳐서 安定하다.

유리구조의 특징을 論할 때는 특수한 유리상 물질의 구조를 흔히 참고로 하는데 이 유리구조를 정하는 데는 그림 1 (b)에 나타나 있는 것처럼 體積-溫度 關係의 범위내에서만 의미가 있다. 高溫으로부터 액체가 結晶化없이 냉각되면 體積-溫度曲線에서 꺾이는 부분의 온도범위에 도달하게 된다. 이 범위에서 층밀리기 粘性度(Shear Viscosity)는 $10^{12} \sim 10^{13}$ 포아즈(Nsm^{-2}) 정도까지 증가하므로 고체와 같은 성질을 나타내게 된다. 그림 1 (b)에서 처럼 琉璃轉移溫度는 냉각속도의 증가에 따라 증가하고 유리의 비체적도 이에 따라 증가한다. 온도 T_0 에서 유리의 비체적은 유리 각각의 냉각속도에 따라서 V_1, V_2 또는 V_3 로 된다. 냉각속도의 변화에 따른 비체적의 차이는 최대 數%의 범위내에 속한다. 그러므로 이 범위내에서만 유리의 形成方法에 관계없이 유리의 구조를 論할 수 있다.

유리의 구조는 다음과 같은 세가지 척도를 생각할 수 있다.

- (1) $2 \sim 10\text{\AA}$ 의 크기, 즉 局部的인 原子의 排列
- (2) $30 \sim \text{數千}\text{\AA}$ 의 크기, 즉 超顯微鏡的 構造(Submicroscopic Structure)
- (3) 마이크로에서 밀리미터 혹은 그 이상의 크기, 즉 微視的構造(Microscopic Structure)나 巨視的構造(Macroscopic Structure)

그러나 유리의 특징적 구조를 원자구조의 척도로 보면 이는 액체처럼 원자의 주기성, 즉 長距離規則(Long Range Order)이 缺如되어 있다. 그러나 數 \AA 정도의 短距離規則(Short Range Order)이 있어 유리를 특징지워 준다. 이 단거리규칙은 원자를 중심으로 하는 配位로 표시하고 흔히 半徑分布函數(Radial Distribution Function)로 나타낸다. 반경분포함수는 유리속에서 任意의 원자를 중심으로 반경 R의 軌道속에 있는 원자의 밀도로서 표시하고 있다.⁽⁹⁾ 따라서 유리구조의 정확한 記述은 단거리규칙이 적용될 때, 즉 반경분포함수의 起伏이 명확히 나타나는 數 \AA 의 범위내에서만 가능하다.^(3,17)

平衡에서의 系(System)는 組成, 溫度, 壓力 및 其他條件에 對應한 최저의 자유에너지를 갖는 상태에 있다. 계의 媒介變數들 중에서 어떤 한 組의 변수를 고정하면 존재하는 몇 개의 相과 이들 각 상의 조성이 정해진다. 이와 같이 유리형성의 범위와 조건을 규정한 그림을 相平衡圖(Phase Equilibrium Diagram)^(3,18)라 한다.

예를 들면, $MgO \cdot B_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 유리계의 상평형도는 그림 2와 같다.

모든 유리의 조성은 그림에서와 같이 유리영역에서만 성분비를 변화시켰을 때 유리가 형성된다. 따라서 본 調査過程의 유리들은 상평형도를 참조하여 제조한 유리들에 대한 것이다.

유리를 제조하는 데는 여러가지 방법이 있지만, 붕산알루미늄유리에다 알칼리산화물(R_2O)이나 알칼리토류산화물(MO)을 첨가시킨 3 성분계 유리를 제조하려면 붕산(H_3BO_3)과

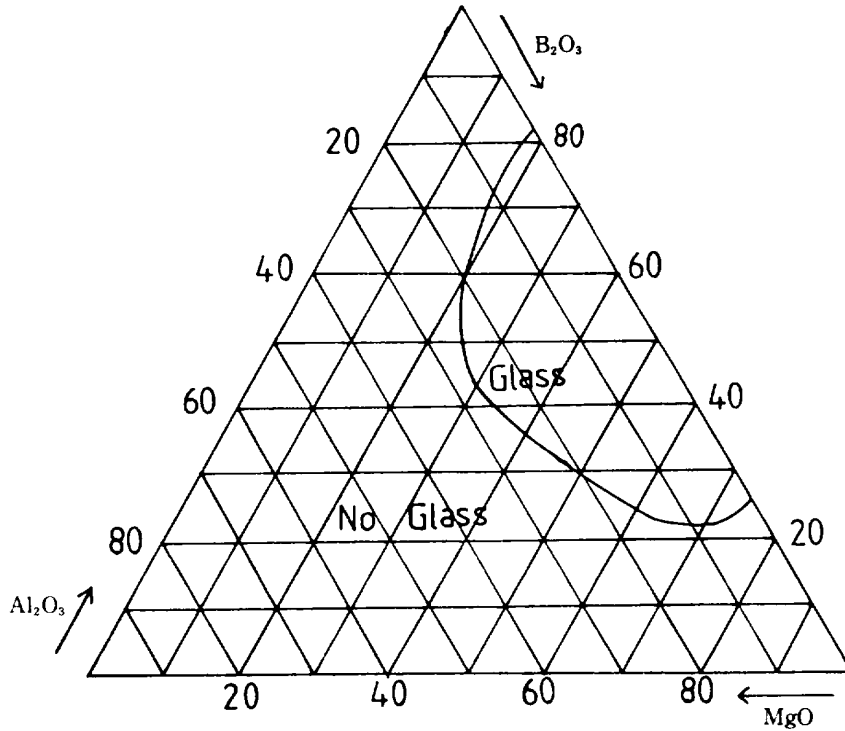
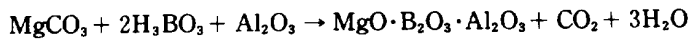


그림 2. 3 성분계 유리의 상평형도(MgO·B₂O₃·Al₂O₃인 경우)

Al₂O₃ 화합물에서 제조하고자 하는 R₂O 나 MO의 성분이 함유된 화합물을 사용한다.

예를 들어 MgO·B₂O₃·Al₂O₃ 유리를 제조하려면 H₃BO₃, Al₂O₃, MgCO₃의 화학시료를 原料로 하여 다음과 같은 화학방정식



을 이용하여 $x \text{ MgO} \cdot y \text{ B}_2\text{O}_3 \cdot z \text{ Al}_2\text{O}_3$ ($x + y + z = 100$; x, y, z 는 mol. %)가 되도록 전기로에서 용융시킨 다음 액체상태의 시료를 급냉시켜 유리를 만든다.

제조된 유리시료들은 그 내부에 結晶粒子가 생겼을 가능성이 있으므로 X선回折實驗 등을 이용하여 확인하여야 한다. 그리고 열처리되지 않은 유리는 開放組織(Open Structure)을 갖고, 열처리한 유리는 열처리에 유리의 조직이 再排列하여 유리에서의 原子間移動을 억제시키므로, 제조한 유리는 300 °C ~ 400 °C에서 열처리를 해야한다.^(1~3)

III. 酸化物琉璃의 構造와 性質

일반유리는 組成상으로 산화규소(SiO_2)가 가장 기본이 되는 성분이다. SiO_2 단일성분으로 만들어진 유리를 石英유리(Quartz Glass, Silica Glass)라 하며, Si가 O와 4 배위 결합을 하여 사면체의 불규칙한 망목구조를 형성한다. 이와 같은 석영유리는 다른 유리에 비해 다음과 같은 특성이 있다.^(1,2)

- (1) 純도가 높다.
- (2) 耐熱성이 높다(軟化溫度가 높다; 1650°C)
- (3) 化學的耐久성이 매우 좋다.
- (4) 紫外線 및 可視光線領域에서의 透過성이 매우 좋다.

붕소는 규소와 같이 단독으로 산화붕소(B_2O_3)유리를 형성하는데, 그림 3은 B_2O_3 유리와 B_2O_3 결정을 대조 비교한 것이다.^(1,3,26)

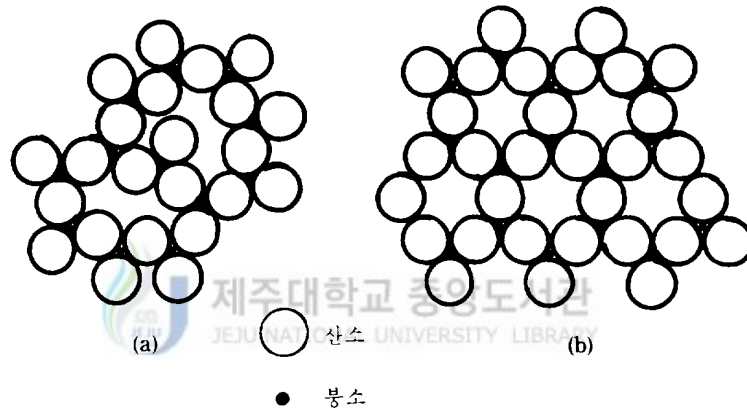


그림 3. (a) B_2O_3 유리의 구조 (b) B_2O_3 결정의 구조

유리는 단거리규칙만을 갖지만 결정구조는 단거리규칙 이외에도 장거리규칙을 갖고 있다.

석영유리는 SiO_4^{-4} 의 正四面體를 형성하여 견실한 구조를 이뤄 팽창계수가 작은 유리가 형성되나, B_2O_3 단독의 유리는 BO_3^{-3} 의 正三角形의 평면적인 구조적 취약성 때문에 보통 유리와 같은 팽창계수가 큰 유리가 된다.^(1,2) 붕소는 3가 이온으로서 삼각형의 중심에 있게되어 세 방향으로 같은 거리만큼 떨어진 산소로 둘러 싸이게 된다. 입체적인 정사면체의 3차원적 연결구조는 평면적인 정삼각형으로 된 것보다 안정되게 견실할 것이다. 따라서 석영유리는 팽창계수가 작고, 큰 점성과 높은 용점을 갖는데 비하여 B_2O_3 단독의 유리는 실용성이 있는 유리가 안될 정도의 物性을 가진다.^(1~3)

그러나 이와 같은 봉산염유리에다 알칼리산화물 또는 알칼리토류산화물을 첨가해 주면 BO_3 평면삼각형은 냉각과정에서 BO_4 입체사면체로 변하여, 유리는 용융점을 크게 높이지 않고 SiO_2 함량을 증가시킨 결과를 가져와 팽창계수가 작을 뿐만 아니라 **耐藥品性**의 유리가 된다. BO_4 사면체는 붕소가 3가 이온이기 때문에 **定常狀態**는 아니며 고온 용융상태에서는 BO_3 삼각형상태로서 점성을 낮추어 주고, 냉각과정에서는 알칼리 공존하에서 BO_4 사면체형으로 변한다. 그리고 BO_4 가 형성되는 **率**은 B_2O_3 와 알칼리 또는 알칼리토류의 **共存比率**에 따라 증가추세에서 감소추세로 **異變**을 일으키기도 한다. 즉 팽창계수가 감소추세에서 증가추세로 변칙적인 변화를 한다. 이런 현상은 보통유리에서 소다(Na_2O)의 함량에 비례하여 팽창계수가 지속적으로 증가하는 것과는 대조적으로, 이를 **酸化硼素異常 (Boric Oxide Anomaly)**이라 한다.⁽²⁾ 따라서 실용의 **硼硅酸系**에서는 B_2O_3 의 함량에 상응하는 알칼리 및 알칼리토류 함량에 엄격한 제한이 생기게 되며, 또 열처리 **加工工程**에서 각별히 주의해야 한다.

Al_2O_3 은 모든 유리에 **微量成分**으로 조성화되어 **琉璃物性補正體**로서, 주로 유리의 **製造工程**에서의 **結晶化防止**, 유리의 **耐風化性**과 **耐水性**의 **補強** 등에 기여한다.⁽²⁾ 그러므로 알

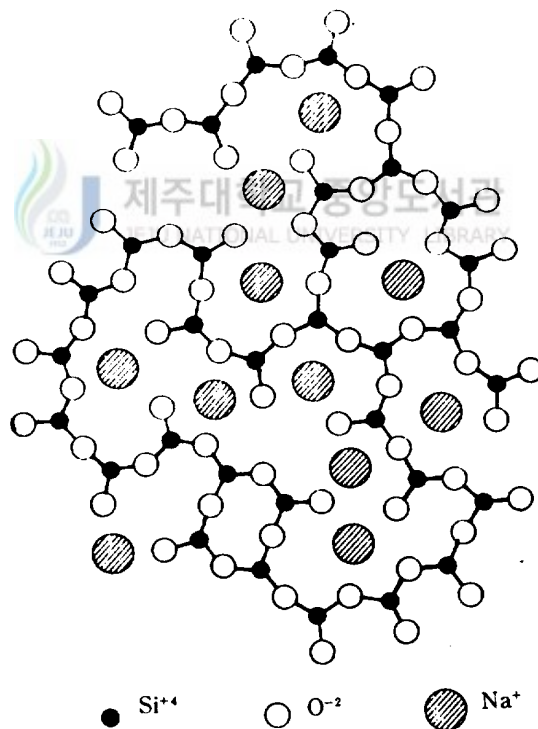


그림 4. 2 성분계 유리의 망목구조 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 인 경우⁽³⁾)

칼리붕산염유리에 Al_2O_3 가 첨가되면, 알칼리가 쉽게 水分을 흡수하여 알칼리용액화되면서, 유리구조를 파괴하는 것을 방지한다.

Al_2O_3 의 Al 은 3 개의 양이온(Al^{+3}) 형태를 가지며 AlO_3 삼각형이나 AlO_4 사면체의 연속 망목상구조를 단독으로 형성하지 못한다.⁽²⁾ 그러나 다른 화합물이 첨가되었을때, Al_2O_3 는 網目形成劑로 작용할 때는 배위수 4 로 결합하고, 中間劑로 작용할 때는 배위수 6 이 된다.⁽³⁾

불규칙망목모델⁽¹⁾에 의하면 유리는 주기성이 없는 3 차원의 망목구조배열을 하고 있고 규칙적인 간격으로 반복되는 구조단위는 없다. 산화물유리의 경우 망목구조는 그림 4 와 같이 酸素多面體(Oxygen Polyhedra)로 구성되어 있다.

그리고 Zachariasen 은 산화물유리 형성을 위한 다음과 같은 4 개의 법칙을 제시하였다.⁽⁸⁾

- (1) 각 산소이온은 두 개 이상의 양이온과 결합하지 않는다.
- (2) 양이온을 둘러싼 산소이온 배위수는 4 또는 2 이하가 되어야 한다.
- (3) 산소다면체는 꼭지점을 공유하지만 모서리나 면은 공유하지 않는다.
- (4) 다면체의 꼭지점에서 적어도 세개는 공유되어야 한다.

IV. R₂O·B₂O₃·Al₂O₃ 琉璃系の 構造

붕산알루미늄유리에 알칼리산화물을 첨가시킨 3 성분계 유리에서 붕소원자와 알루미늄 원자가 산소원자와 어떻게 결합하고 있는지를 알아보려고 한다.

자연계에서 붕소(B)는 B¹⁰(I=3, 자연존재비=19.58%)과 B¹¹(I=3/2, 자연존재비=80.42%)로 존재하는데, B¹⁰은 NMR 선이 너무 작아 識別하기 어려우므로 B¹¹ NMR 선으로 조사하는 것이 편리하다.⁽¹¹⁾

먼저 R₂O·B₂O₃ 2 성분계 유리의 B¹¹ NMR 분석을 고찰해 보겠다. X 선회절실험분석에 의하면 B₂O₃ 유리는 삼각형의 BO₃로 되어있고, R₂O를 넣으면 BO₃의 일부를 BO₄ 사면체로 변화하는 것이 규명되었다. BO₃ 삼각형과 BO₄ 사면체에서는 B¹¹에 미치는 電位均配의 크기가 다르다. 즉 BO₃ 쪽이 크기 때문에 B¹¹ NMR 흡수곡선은 폭 넓은 非對稱吸收帶가 되며, BO₄ 사면체에서는 폭이 좁은 대칭의 銳利한 곡선이 된다.⁽¹⁹⁾

예를 들면, Li₂O·B₂O₃ 유리계의 B¹¹ NMR 흡수곡선은 그림 5와 같다.⁽²⁰⁾

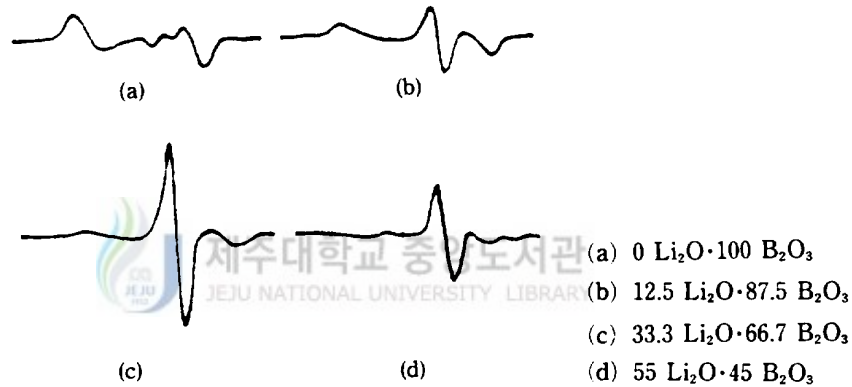


그림 5. Li₂O·B₂O₃ 유리계의 B¹¹ NMR 선⁽¹⁾

그림에서 보는 바와 같이 0 mol. % Li₂O의 경우는 3 배위라는 것을 나타내며, Li₂O의 함유량이 증가함에 따라 4 배위 붕소가 증가한다는 것을 알 수 있다. 붕소원자가 4 배위로만 결합하는 NaBH₄ 결정^(3,4,6)과 시료의 B¹¹ NMR 흡수곡선을 비교하므로써 유리내의 전체 붕소원자에 대한 4 배위 붕소원자의 비율(N₄)을 다음과 같은 式^(6,11)에서 구할 수 있다.

$$N_4 = 2.5 \frac{I \cdot W_s \cdot P_s}{I_s \cdot W \cdot P} \dots \dots \dots (1)$$

I : 흡수선의 積分強度

W ; 시료의 무게

P ; 시료내 붕소원자의 Wt. %.

첨자 s ; NaBH_4 에 대한 것.

$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 이외의 알칼리붕산염유리들에 대해서도 같은 방법으로 구하면 그림 6 과 같다. (20,25)

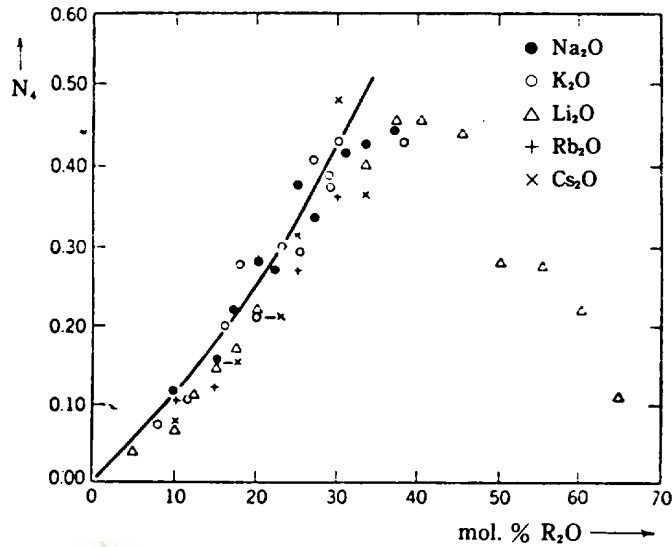


그림 6. 알칼리 붕산염유리계의 N_4 값 (25)

그림에서 실선은 유리조성을 $x \text{ R}_2\text{O} \cdot (100-x) \text{ B}_2\text{O}_3$ ($x = \text{mol. \%}$)로 표시할 때의 $N_4 = x / (100-x)$ 식을 나타내고 있다. R_2O 의 함량이 30 mol. %까지는 실험치와 잘 일치하고 있으며, R_2O 가 1분자 도입되면 3 배위 붕소(BO_3) 2 개가 4 배위 붕소(BO_4)로 변화하는 것을 나타내고 있다. 그림 6 에서 보는 바와 같이 알칼리붕산염유리에서 $35 \leq \text{mol. \% R}_2\text{O} \leq 40$ 일때까지는 R_2O 가 증가함에 따라 BO_4 가 증가하다가 그 이상이 되면 감소하는 알칼리修飾양이온의 특성을 알 수 있다. N_4 가 최대가 되고 나서 감소하는 것은 하나 혹은 두개의 非架橋酸素(Nonbridging Oxygen)를 포함하는 BO_3^- 나 BO_3^{-2} 가 상당량 생성되고 있음을 의미하고 있다. 이들 비가교산소는 BO_4 사면체보다 BO_3 삼각형 쪽에서 더 잘 형성되는데 그 이유는 修飾陽이온에 의한 부분전하를 중성화 해주는 것이 삼각형의 배열을 할 때 더 용이하기 때문이다. (3,4)

이와 같은 구조상의 특성을 띤 알칼리붕산염유리에다 Al_2O_3 를 첨가하여 3 성분계 유리를 형성하였을때 붕소뿐만 아니라 알루미늄의 배위수는 각 성분의 함유량이 변화하면 달라지리라는 것을 기대할 수 있다.

이미 보고된 $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 유리계의 B^{11} NMR 분석에 의한 N_4 값의 경향⁽¹³⁾을 보면, Li_2O 는 網目修飾劑로 작용하고 있으며, Al_2O_3 의 함유량을 고정시켰을 때는 대략 $30 \leq \text{mol. \% Li}_2\text{O} \leq 40$ 에서 N_4 값이 최대가 되고 그 이상 Li_2O 의 含有量이 증가하면 N_4 값은 감소하였다. 그리고 Li_2O 의 함유량을 고정시키고 Al_2O_3 의 함유량을 증가시키면 N_4 값은 일정하게 감소하였다. 이런 구조는 0 mol. % Al_2O_3 유리, 즉 $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ 2 성분계 유리에서와 같은 경향(그림 6)을 보이고 있으며, $39.0 \text{ Li}_2\text{O}\cdot 55.5 \text{ B}_2\text{O}_3\cdot 5.5 \text{ Al}_2\text{O}_3$ 유리에서 $N_4=0.43$ 으로 최대값을 이루고 있다. 그림 6 과 같이 $40 \text{ Li}_2\text{O}\cdot 60 \text{ B}_2\text{O}_3$ 에서 N_4 값은 대략 $N=0.45$ 로 볼 수 있어 近似的으로 一致한다.

그리고 $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 유리계⁽¹⁴⁾의 경우, N_4 값의 경향을 보면 Na_2O 는 망목수식계로 작용하고 있고 $30 \text{ Na}_2\text{O}\cdot 60 \text{ B}_2\text{O}_3\cdot 10 \text{ Al}_2\text{O}_3$ 유리에서 $N_4=0.31$ 로 최대가 되며 표 1 과 같이 실험적으로 구할 수 있다고 하였다.⁽¹⁴⁾

표 1. $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 유리계의 N_4 값⁽¹⁴⁾

Na_2O (mol.%)	B_2O_3 (mol.%)	Al_2O_3 (mol.%)	N_4
5	85	10	0.048
10	80	10	0.110
10	75	15	0.101
10	70	20	0.065
15	75	10	0.111
20	55	25	0.092
20	70	10	0.187
20	60	20	0.125
25	50	25	0.092
30	40	30	0.052
30	45	25	0.129
30	50	20	0.269
30	70	0	0.382
30	60	10	0.311
35	50	15	0.296
40	30	30	0.047
40	40	20	0.210
45	40	15	0.242
50	35	15	0.146
60	35	5	0.158

유리계의 Al_2O_3 함유량이 증가하면 N_4 값은 감소하는 경향과 Na_2O 의 함유량이 많아지면 N_4 값이 최대점까지 증가하였다가 감소하는 傾向은 다른 알칼리붕산염유리와 동일하다. 그러나 표 1 을 보면 $30 \text{ Na}_2\text{O}\cdot 70 \text{ B}_2\text{O}_3\cdot 0 \text{ Al}_2\text{O}_3$ 유리에서 $N_4=0.382$ 인데, 그림 6 의 $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ 유리계를 보면 $30 \text{ Na}_2\text{O}\cdot 70 \text{ B}_2\text{O}_3\cdot 0 \text{ Al}_2\text{O}_3$ 경우 대략 $N_4=0.42$ 정도이다. 그러므로 $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 유리계의 N_4 값 결정은 잘못되었다고 본다. 유리의 組成比가 다르

던지 아니면 시료의 질량을 측정할 때 잘못 되었으리라고 믿는다. 그래서 실험값에 0.06 정도를 더하면 일치하리라고 본다.

이상과 같이 알칼리붕산염 2 성분계 유리와 3 성분계 유리에서, Al_2O_3 의 함유량이 미량(5 mol. % 이하)일 때는 Al_2O_3 첨가와와는 무관하게 N_4 값은 대체적으로 일치한다. 그러나 Al_2O_3 함유량이 증가하여 가면 N_4 값은 감소하고 있다. 이것은 Al_2O_3 의 함유량이 미량일 때는 BO_4 형성에 영향이 없고 많을 때는 BO_4 형성을 억제하고 있다는 것을 나타내고 있다.

지금까지 알아본 바와 같이, 알칼리붕산염 2 성분계 유리는 동일한 화학적 성질을 띤 알칼리산화물이 붕산염(B_2O_3)과 결합하여 동일한 구조상의 특징을 갖고 있다. 이런 알칼리붕산염유리에 산소원자와 3 배위로 결합하고 있는 $Al_2O_3^{(26)}$ 을 첨가한 $R_2O \cdot B_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 유리계의 구조특징은 같다고 볼 수 있다. 이미 보고된 $Li_2O \cdot B_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 와 $Na_2O \cdot B_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 유리계의 B^{11} NMR 선을 기초로 하여 아직 구조가 규명되지 않은 $K_2O \cdot B_2O_3 \cdot Al_2O_3$, $Rb_2O \cdot B_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 및 $Cs_2O \cdot B_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 유리계의 구조를 일반화시키면 다음과 같다.

(1) $R_2O \cdot B_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 유리계에서 알칼리산화물 R_2O 의 함유량이 증가함에 비례하여 4 배위 붕소는 대략 $30 \leq \text{mol. \% } R_2O \leq 40$ 에서 최대가 되고, 그 이상 증가할 때는 일정하게 감소할 것이다.

(2) Al_2O_3 의 함유량이 微量(약 5 mol. % 이하)일 때는 $R_2O \cdot B_2O_3$ 유리계와 동일한 비율의 BO_4 만 존재하지만, Al_2O_3 의 함유량이 많아지면 일정하게 BO_4 는 감소할 것이다.

(3) 이와 같은 구조변화는 R_2O 가 망목수식제로 작용하여, 알칼리산화물의 산소가 먼저 3 배위 Al_2O_3 의 구조를 AlO_3 에서 AlO_4 로 만들고 나머지 산소가 BO_3 을 BO_4 로 만들고 있다. 이것은 Al의 전자수가 B보다 많으므로 電子가로막기⁽²³⁾에 의해 산소는 B보다 쉽게 Al과 결합한다는 화학적 성질과도 일치한다.

(4) 그러나 미량의 Al_2O_3 유리계에서는 Al은 AlO_3 로만 존재하고, R_2O 의 산소는 BO_3 를 BO_4 로 만들고 있다고 본다. 그렇지만 Al이 BO_3 단위의 산소와 결합하여 하나의 산소를 공유하는 BO_3-AlO_4 단위를 형성할 가능성을 전혀 배제할 수는 없다. 그러므로 Al^{27} NMR 분석을 하여보면 Al의 결합상태를 더욱 더 확실하게 알 수 있을 것이다.

(5) $30 \leq \text{mol. \% } R_2O \leq 40$ 이상인 유리계에서 R_2O 의 함유량이 증가하면 비가교산소가 상당량 형성되어 BO_3^- 또는 BO_3^{-2} 단위가 나타나므로 R_2O 의 산소는 BO_4 를 만들지 않는다. 그러므로 BO_4 는 점차적으로 감소하게 되고 상당량의 알칼리이온은 BO_3^- 또는 BO_3^{-2} 와 결합하여 유리질 형성이온으로 존재한다.

(6) 알칼리이온(Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Rb^+)들의 수는 N_4 최대값까지 R_2O 의 함유량에 비례하여 많아진다. 이들 이온들은 BO_4 , AlO_4 망목상구조 주위에 排列되고 이동이온으로 존재한다. 그러므로 N_4 가 감소하게 되면 이동이온들의 수도 감소한다.

(7) AlO_4 와 BO_4 에서 Al이 B보다 원자의 크기가 크므로 AlO_4 에 수식되는 알칼리이온 (R^+)은 BO_4 에 수식되는 R^+ 보다 더 가까이 그리고 더 강하게 결합할 수 있을 것이므로 유리내의 AlO_4 의 증가는 유리 전체의 내부구조를 보다 더 구속시킬 것이다. 그러므로 AlO_4 망목상구조가 많은 유리는 강도가 크리라는 것을 기대할 수 있다.

그런데 지금까지 糾明한 Al의 配位數決定은 B^{11} NMR 선을 분석하여 추정된 것이다. 유리내 Al의 배위수가 과연 4 배위로만 존재하는지는 Al_2O_3 함유량을 다양하게 변화시키면서 유리들을 제조하여, 각각의 유리에 대한 Al^{27} 의 NMR 선을 분석하면 더욱 더 확실하게 규명할 수 있을 것이다.



V. MO·B₂O₃·Al₂O₃ 琉璃系の 構造

붕산알루미늄유리에 알칼리토류산화물을 첨가시킨 3 성분계 유리구조에 관하여 알아보겠다. MO·B₂O₃ 유리계는 다른 붕산염유리계와 마찬가지로 B¹¹ NMR 분석에 의해 유리에 첨가된 MO의 산소 한 개가 두 개의 BO₃ 가운데로 들어가 BO₃를 BO₄로 변환시키고 있다.^(5,12,15) 이와 같은 경향은 MO의 함유량이 증가함에 따라 점차적으로 증가하다가 약 40 mol. % MO를 최대점으로 하여 BO₄의 비율은 감소하는 일반적인 구조변화의 특성을 갖고 있다.

그러나 최대 N₄값은 알칼리붕산염유리의 경우(그림 6)와는 달리 SrO·B₂O₃일때⁽⁶⁾ N₄=0.68로 제일 크고, CaO·B₂O₃는 N₄=0.55이며(그림 7), BaO·B₂O₃경우⁽²⁷⁾는 N₄=0.30 정도로 차이가 많다. 이와 같이 BaO·B₂O₃유리의 N₄가 다른 MO·B₂O₃유리계보다 적은 것은, 알칼리토류산화물이 망목수식제로 작용하는 것은 동일하나 첨가된 BaO의 산소가 전부 BO₄를 형성하는 것이 아니고 극히 일부는 Ba⁺²이온으로 보다는 Ba—O 결합상태로 존재하고 있다고 밖에는 볼 수 없다.

이와 같은 2 성분계 유리에 Al₂O₃를 첨가한 MO·B₂O₃·Al₂O₃ 3 성분계 유리들의 B¹¹ NMR 분석을 이용한 유리의 구조변화를 알아보면 다음과 같다.

MgO·B₂O₃·Al₂O₃ 유리계에서 MgO의 함유량이 증가함에 따라 N₄값은 증가하다가 40

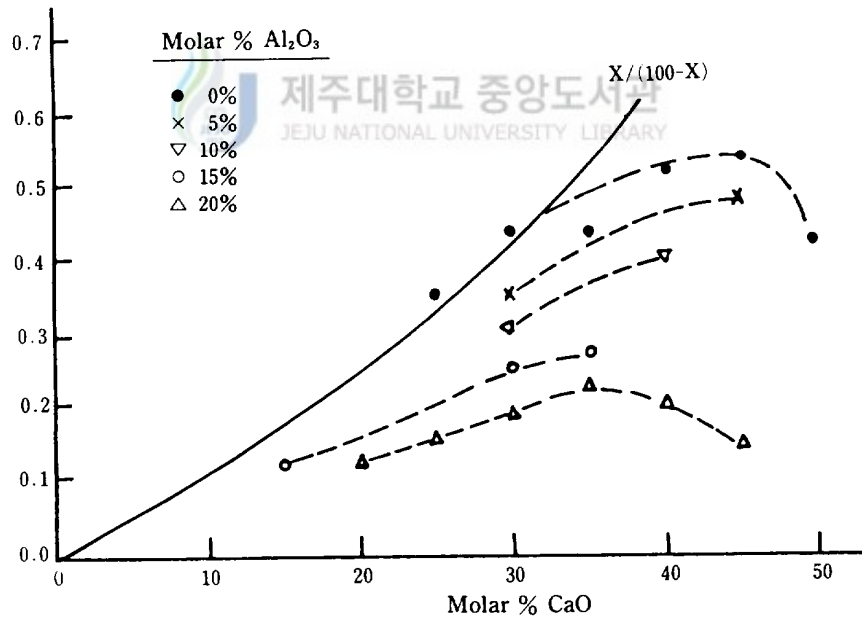


그림 7. CaO·B₂O₃·Al₂O₃ 유리계의 N₄값⁽⁵⁾

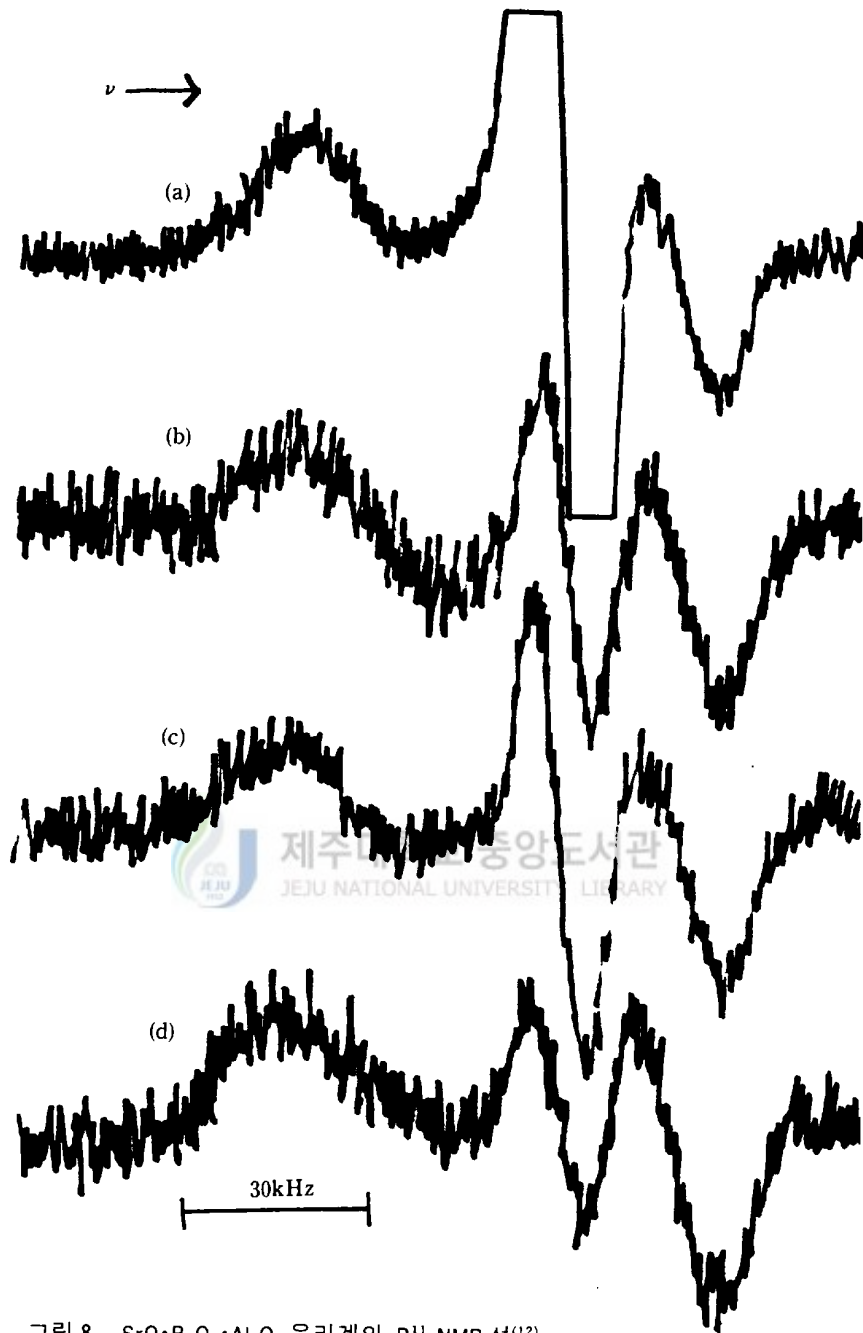


그림 8. $\text{SrO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 유리계의 ^{11}B NMR 선⁽¹²⁾

- (a) $10 \text{ SrO}\cdot 70 \text{ B}_2\text{O}_3\cdot 20 \text{ Al}_2\text{O}_3$ (b) $20 \text{ SrO}\cdot 60 \text{ B}_2\text{O}_3\cdot 20 \text{ Al}_2\text{O}_3$
(c) $40 \text{ SrO}\cdot 40 \text{ B}_2\text{O}_3\cdot 20 \text{ Al}_2\text{O}_3$ (d) $50 \text{ SrO}\cdot 30 \text{ B}_2\text{O}_3\cdot 20 \text{ Al}_2\text{O}_3$

MgO·50 B₂O₃·10 Al₂O₃ 유리에서 N₄=0.514로 최대를 이루고 그 이상 MgO의 함유량이 증가하면 N₄값은 감소하였다.⁽¹⁵⁾ 그리고 Al₂O₃의 함유량이 유리내에 많아지면 N₄값은 감소하는 경향을 나타내었고, BaO·B₂O₃·Al₂O₃ 유리계⁽²⁷⁾에서도 마찬가지로 Al₂O₃의 함유량을 고정시켜 BaO의 함유량을 증가시키면 35 mol. % BaO까지는 N₄가 증가하다가 그 이후로는 감소하였으며, BaO의 함유량을 고정하고 Al₂O₃의 함유량을 변화시켰을 때는 Al₂O₃의 함유량이 많아지면 N₄는 감소한다. 그렇지만 N₄값은 0.26미만이였다. 그리고 CaO·B₂O₃·Al₂O₃ 유리계에서도 동일한 경향의 구조특성⁽⁶⁾이 보고된 바 있는데, 그림 7에 N₄값의 경향을 제시하였다.

SrO·B₂O₃·Al₂O₃ 유리계의 경우도 마찬가지로 동일한 경향의 구조특성이 보고된 바 있다.⁽¹²⁾ 그림 8에 대표적인 유리시료의 B¹¹ NMR 선(공명진동수가 15 MHz 일때)를 제시하였다.

이와 같은 B¹¹ NMR 선의 형태는 모든 봉산염유리계에서 동일하게 나타난다. 그리고 SrO의 함유량의 변화에 따른 N₄값의 경향을 그림 9에 제시하였다.

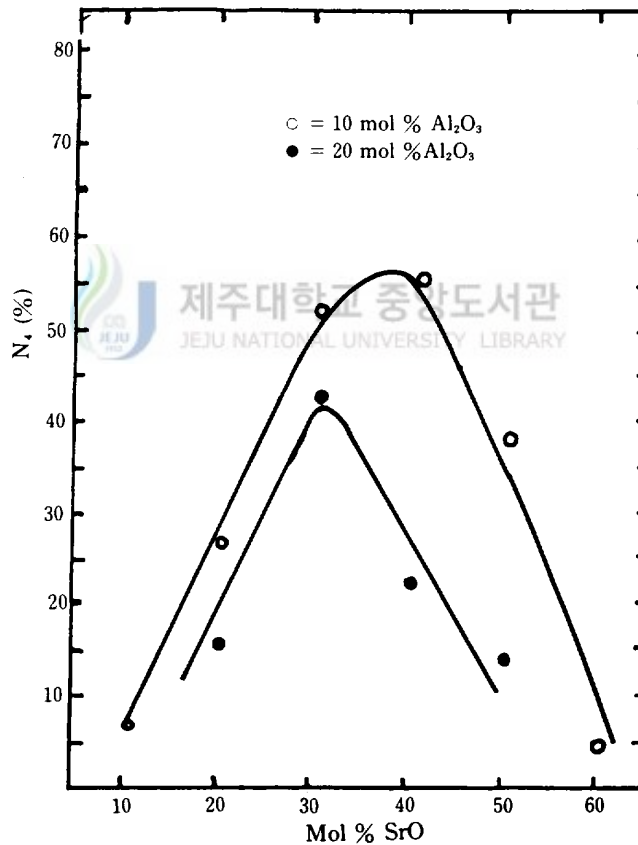


그림 9. SrO·B₂O₃·Al₂O₃ 유리계의 N₄값⁽¹²⁾

이상과 같이 알아본 결과, $MO \cdot B_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 유리계의 구조특성은 알칼리토류산화물의 함유량이 증가함에 따라 N_4 값은 30 mol. % MO까지는 일정하게 증가하고 $35 \leq \text{mol. \% MO} \leq 40$ 까지는 서서히 증가하며 그 이상이 되면 N_4 값은 감소한다. 그리고 Al_2O_3 의 함유량이 증가해가면 일정하게 N_4 값은 $MO \cdot B_2O_3$ 유리계보다는 감소한다고 일반화시킬 수 있다. 이와 같은 구조변화는 다음과 같이 설명할 수 있다.

(1) $MO \cdot B_2O_3$ 유리계보다 BO_4 의 비율이 감소한 결과를 가져온 것은 $R_2O \cdot B_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 유리계와 마찬가지로 $MO \cdot B_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 유리계 전 영역에서 MO의 산소는 Al과 B를 4배위로 만들고 있다. 그러므로 유리내에는 BO_3 와 BO_4 및 AlO_4 만 존재한다.

(2) 30 mol. % MO까지 MO의 함유량의 증가에 따라 일정한 비율로 N_4 값이 증가한 것은 MO의 산소가 먼저 100%의 Al을 AlO_4 로 만들고 나머지 산소가 BO_4 를 형성하고 있기 때문이다.

(3) 30~40 mol. % MO에서는 알칼리토류산화물에 따라 약간 차이가 있다. CaO나 MgO의 봉산알루미늄유리에서는 MO의 산소가 Al을 먼저 4배위로 만들고 나머지 산소가 BO_4 를 형성한다고 보지만 SrO와 BaO 유리의 경우는 다른 알칼리토류원소보다 전자수가 많으므로 구조변화의 특성은 다르다고 본다.

(4) 알칼리토류이온은 알칼리이온들보다 이온반경이 크기 때문^(3,22)에 障碍를 많이 받아 이동상태가 알칼리이온보다 힘들고, 遊離化시키는데는 알칼리토류산화물이 비교적 알칼리산화물보다 에너지를 많이 필요로 한다. 그리고 같은 원자가를 갖는 원소라도 전자가 많은 원소일수록 전자공급이 용이하여 음이온과 우선적으로 결합⁽²³⁾하므로 SrO에서 산소가 분리되는 동안 3배위 Al_2O_3 는 BO_3 단위의 산소와 최우선적으로 결합하여 AlO_4 가 되어 AlO_4-BO_3 구조단위의 망목상구조를 형성한다. MO가 분리되는 동안 이런 과정을 통하여 3배위 Al의 50%를 4배위 Al로 만든다. 나머지 50%의 Al은 분리된 MO의 산소 한 개가 AlO_3 2개를 AlO_4 로 만들어 유리내에는 4배위 알루미늄만 존재한다. 그런 다음 나머지 MO의 산소 한 개는 BO_3 2개를 BO_4 로 만들고 있다고 볼 수 있다. 이런 관점의 이론적인 N_4 값은 실험치 N_4 값과 잘 일치하고 있다.

(5) $^{56}Ba^{138}$ 는 알칼리토류 원소 중 전자수가 제일 많다. 그러므로 Ba-O의 친화력은 매우 강하다. $BaO \cdot B_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 유리계에서 BaO의 산소는 遊離되면서 극히 일부는 Ba-O 결합상태로 있고 나머지 산소는 우선 50%의 AlO_3 을 AlO_4 로 만들고 난 다음 여분의 산소가 BO_4 를 형성한다고 본다. 그리고 50%의 AlO_3 는 B_2O_3 의 산소와 결합하여 AlO_4 를 형성한다.

(6) 40 mol. % MO 이상인 유리계에서는 BO_3 단위 중에서 하나 혹은 두 개의 비가교산소를 갖는 BO_3^- 나 BO_3^{-2} 가 생성되어 BO_4 는 감소하고 Ca^{+2} , Sr^{+2} , Mg^{+2} , Ba^{+2} 이동이온들의 비율이 감소하는 구성을 이룬다. 이와 같은 구조특성은 $R_2O \cdot B_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 유리계에서와 동

일하다.

지금까지 Al_2O_3 는 3 배위 화합물이지만 유리형성시에는 AlO_4 의 4 배위로 결합한다고 B^{11} NMR 분석을 이용하여 추정하였다. 그러나 Al 은 유리내에서 가능한 배위수가 4 혹은 6으로 알려져 있는데⁽³⁾ 봉산염유리에서도 6 배위가 존재할 가능성을 전혀 배제할 수는 없다.⁽²⁴⁾ 그러므로 봉산알루미늄 3 성분계 유리의 Al^{27} NMR 선을 분석해보면 더욱 더 확실한 것을 알 수 있을 것이다.

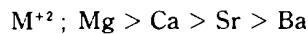
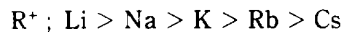


VI. 三成分系 琉璃의 性質

유리의 여러가지 성질중 망목수식체의 이온반경, 결합력 및 4 배위 붕소와 4 배위 알루미늄을 중심으로 $R_2O \cdot B_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 및 $MO \cdot B_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 유리계의 期待되는 성질을 알아보겠다.

1. 機械的性質

유리의 機械的強度의 측정치는 매우 偏差가 커서 일반적인 규칙성은 없다.⁽¹⁾ 그러나 유리를 구성하는 원자들의 原子間結合力이 강한 유리는 강도도 강할 것이다. BO_4 와 AlO_4 의 결합력은 BO_3 와 AlO_3 보다 강하므로 4 배위 원자의 증가에 비례하여 강도는 증가할 것이다. $Na_2O \cdot MO \cdot 5 SiO_2$ 유리의 경우는 SiO_2 의 함유량이 많고, 이온電界가 강한 修飾이온을 함유하는 유리가 강도는 크다.⁽¹⁾ 그리고 알칼리와 알칼리토류원소의 결합력은 원자반경이 작고 原子價가 클수록 결합력이 강하며, 그 순서는 다음과 같다.⁽²⁾



이와 같은 관계를 고려하면, 3 성분계 유리의 강도는 망목수식이온들의 결합력이 강할수록 크고, 같은 성분의 유리경우는 BO_4 와 AlO_4 가 많은 유리일수록 강도는 크리라는 것을 기대할 수 있다. 특히 AlO_4 망목상구조에 배속되는 R^+ , M^{+2} 이온들은 BO_4 에서 보다 더 강하게 결합하므로 AlO_4 가 많을수록 유리의 강도는 크다.

2. 電氣的性質

유리는 이온전도성 물질이며 주로 Na^+ 와 같은 이동이온이 전압에 의해 流動하여 전기를 전달한다. 어떤 종류의 無알칼리유리에서 전기를 전달하는 것은 산소이온의 移動에 의한 것이라는 견해도 있다.⁽¹⁾

유리의 轉移溫度以下에서 轉導率(電氣傳導度)은 다음과 같은 式으로 나타낼 수 있다.⁽¹⁾

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{u}{kT}} \dots\dots\dots (2)$$

여기서 σ 는 傳導率, σ_0 는 유리의 固有定數, k 는 볼쯔만상수, T 는 절대온도, u 는 電氣傳導의 活性化에너지이다. u 는 물론 유리의 종류에 따라 다르나, 이온전도의 경우 대개 15~30 kcal/mol. 정도이다. 그리고 σ_0 는 유리의 종류에 의존하지 않으며 대개 $10 \sim 10^{12} \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 정도이다. 따라서 傳導率은 주로 u 로 정해진다. 이온결정과 유사한 모델로부터 σ_0 는 移動이온(Mobile Ion)의 농도와 관계되는 量이며, u 는 이동이온이

유리구조중의 한 安定位置로부터 인접 安定位置로 跳躍할 때 넘어야 하는 障壁의 높이라고 할 수 있다.⁽²⁸⁾ 그러므로 傳導率은 활성화에너지가 크면 작아지고 온도에 의존하게 된다.

온도가 올라감에 따라서 유리내의 熱에너지가 증가하고 열에너지는 R^+ , M^{+2} 이온들과 B와 Al의 망목상구조 사이의 결합력을 약화시켜 이동도를 높여준다. 따라서 傳導率은 증가할 것이다. 이와 같이 온도가 증가하면 $R_2O \cdot B_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 및 $MO \cdot B_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 유리계의 傳導率도 커질 것이다.

알칼리규산염유리에서 電氣傳導의 활성화에너지는 組成比에 依存한다.⁽²⁹⁾ 이것은 알칼리 導入量과 함께 전기전도의 활성화에너지가 감소하여 가고, 그 효과는 이온반경이 큰 것일수록 급격하게 감소함을 의미한다. 그리고 같은 성분비의 알칼리산화물인 경우는 이온반경이 큰 원소일수록 활성화에너지는 크다 ($Cs_2O > Rb_2O > K_2O > Na_2O > Li_2O$ 순으로). 이와 같은 것은 알칼리규산염유리에서 알칼리이온이 도입됨에 따라 비가교산소가 늘어, 유리구조가 開放的으로 되어 알칼리이온이 이동하기 쉽게 되기 때문이다. 그리고 Li 으로부터 Cs 에로 이온반경이 커짐에 따라 이동할 때의 障壁가 커지므로 활성화에너지는 커진다. 마찬가지로 알칼리토류이온(M^{+2})의 반경이 커짐에 따라 활성화에너지는 커질 것이다 ($BaO > SrO > CaO > MgO$ 순으로).

그러므로 동일한 온도에서 $R_2O \cdot B_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 유리계가 $MO \cdot B_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 유리계보다 傳導率은 클 것이고, 같은 성분의 3 성분계 유리에서는 망목수식계의 이온반경이 작은 산화물 유리가 이온의 이동도가 커서 傳導率은 클 것이다. 그리고 유리구조에 빈자리(Interstitial Site)가 많이 생겨서 이온의 移動이 쉽게되면 활성화에너지는 적어지고 傳導率은 증가할 것이다. 그러므로 BO_3^- 나 BO_3^{-2} 와 같은 비가교산소가 많아지면 빈자리가 많아서 傳導率은 급격히 증가할 것이며(최대 N_4 값 이상에서), 도입된 $R_2O(MO)$ 의 함유량에 비례해서 거의 같거나 서서히 傳導率이 증가할 것이다. 그러나 4 배위로 결합할 때의 B^{+3} 보다 Al^{+3} 의 이온반경이 크므로⁽³⁾ AlO_4 가 유리내에 많아지면 傳導率은 감소할 것이 기대된다. 그리고 BO_4 의 존재비율은 傳導率에 무관하다.

유리의 誘電率(Dielectric Constant)은 그 組成, 溫度 및 交流周波數에 따라 다르며 주파수에 의한 영향은 비교적 작다.⁽¹⁾ 低振動數에서 알칼리 또는 알칼리토류유리의 誘電特性은 양이온(R^+ , M^{+2})의 密度 및 移動度의 정도에 의하여 결정된다.

알칼리 및 알칼리토류산화물이 많아져 BO_3^- 나 BO_3^{-2} 가 생성되면, 유리구조의 빈자리가 많이 생긴다. 誘電率은 mol. % $R_2O(MO)$ 의 증가에 따라 서서히 증가하다가 최대 N_4 값 이상에서 급격히 증가하는 誘電特性을 가질 것이다. 그리고 AlO_4 의 증가는 망목구조를 폐쇄시켜 $R^+(M^{+2})$ 이온의 이동을 억제시킬 것이다. 이런 경향은 이미 보고된 $Li_2O \cdot B_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 유리계⁽¹³⁾, $MgO \cdot B_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 유리계⁽¹⁵⁾, $BaO \cdot B_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 유리계⁽²⁷⁾에서와 비교

적 잘 일치하고 있다. 따라서 유리의 유전특성은 BO_4 와는 무관하고 AlO_4 의 증가와는 반비례한다.

3. 光學的性質

光이 유리에 照射되면 反射, 吸收, 屈折, 散亂 등의 현상이 일어나므로 光의 산란을 이용하여 유리의 구조를 고찰할 수도 있다.⁽¹⁾ 여기서는 굴절률에 대해서만 알아보겠다.

屈折率과 物質과의 관계는 다음의 Lorentz-Lorenz 의 式⁽³⁰⁾으로 표시된다.

$$(n^2-1)V/(n^2+2)=(4/3)\pi N\alpha =R \quad \dots\dots\dots (3)$$

여기서 n 은 屈折率, V 는 分子容(분자량/밀도), N 은 아보가드로 수, α 는 分極率, R 은 分子屈折이라 부르며 온도, 압력, 集合狀態에 무관하게 각 물질에 고유한 常數이다. 그런데 n 가 1에 가까워지면 다음과 같은 Gladstone-Dale 의 式⁽³¹⁾이 된다.

$$(n-1) V=2\pi N\alpha =R \quad \dots\dots\dots (4)$$

따라서 굴절률은 分子屈折이 클수록, 分子容이 작을수록 커진다. 그리고 泉谷⁽³²⁾은 알칼리 또는 알칼리토류와 같은 低原子價이온을 함유하는 유리에서 굴절률은 주로 分極性에 의해 결정되나 高原子價이온에서는 산소이온의 분극성이 작아지기 때문에 이온의 배위수가 중요한 역할을 하게 된다고 지적한 바 있다. 그리고 이미 보고된 $SrO \cdot B_2O_3 \cdot Al_2O_3$ ⁽¹²⁾ 및 $MgO \cdot B_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 유리계⁽¹⁵⁾에서 굴절률은 AlO_4 와 BO_4 에는 무관하게 도입된 MO 에 비례하여 증가하고 있다. 그러므로 굴절률은 유리내의 BO_4 와 AlO_4 의 존재비율과는 무관할 것이고, 도입된 알칼리 및 알칼리토류이온들의 數가 굴절률을 변화시킬 것이다. 따라서 $R_2O(MO) \cdot B_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 유리계의 굴절률은 $R_2O(MO)$ 의 함유량이 증가함에 따라, 즉 R^+ , M^{+2} 의 증가에 따라 굴절률은 높아진다고 일반화시킬 수 있다. 즉 산소이온의 充塡度에 의해 굴절률은 높아질 것이다.

VII. 結 論

$R_2O \cdot B_2O_3 \cdot Al_2O_3$ (R ; Li, Na, K, Rb, Cs) 및 $MO \cdot B_2O_3 \cdot Al_2O_3$ (M ; Ca, Sr, Ba, Mg) 유리계의 原子的構造와 物理的性質에 관하여 고찰한 것을 一般化시켜 요약하면 다음과 같다.

(1) 이들 유리들은 $30 \leq \text{mol. \% } R_2O(MO) \leq 40$ 을 境界値로 하여 내부구조가 다르다. 그리고 B_2O_3 와 Al_2O_3 는 망목형성제로 작용하고, $R_2O(MO)$ 는 망목수식제로 작용한다.

(2) 유리계 전영역에 걸쳐 도입된 $R_2O(MO)$ 의 산소는 먼저 Al 을 전부 4 배위 (AlO_4) 로 만든 다음 나머지 산소가 BO_4 를 형성한다.

(3) 그러나 5 mol. % Al_2O_3 이하의 $R_2O \cdot B_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 유리계에서는 Al 이 3 배위로만 결합한다고 믿어지며, $BaO \cdot B_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 유리계에 도입된 BaO 의 극히 일부는 Ba—O 결합 상태로 존재하기 때문에 4 배위원자를 형성하는 산소가 적어, 다른 알칼리토류붕산염유리보다 N_4 값이 작게 관측되었다. 이들 3 성분계 유리의 Al^{27} NMR 분석을 해보면 더욱 더 확실하게 알 수 있을 것이다.

(4) 전자수가 아주 많은 Sr 과 Ba 의 경우는 30~40 mol. % MO 에서 Al 은 먼저 B_2O_3 의 산소와 결합하여 AlO_4 가 되고 나머지 50%의 Al 은 MO 의 산소와 결합하여 AlO_4 가 형성된다. 따라서 AlO_4-BO_3 단위가 존재한다.

(5) 境界値 이상의 유리계에서 R^+ , M^{+2} 이온들이 많아지면 BO_3 중에서 BO_3^- 나 BO_3^{-2} 가 생성되므로 BO_4 는 감소한다. 그리고 이들 이온들은 BO_4 , AlO_4 망목구조 주위에 배속하게 되며 이동이온의 수는 감소한다.

(6) AlO_4 구조단위와 주위에 배속되는 $R^+(M^{+2})$ 이온과의 결합력이 BO_4 보다는 강하므로 유리의 강도는 AlO_4 가 많을수록 크다. 그리고 R^+ , M^{+2} 이온의 반경과 이동이온으로서의 存在比率은 유리의 유전특성과 屈折率에 영향을 주지만, 굴절률은 BO_4 와 AlO_4 의 존재비율과는 무관할 것이다.

(7) 유리구조에서 BO_3^- 나 BO_3^{-2} 가 생성되어 빈자리(Interstitial Site)가 많이 생기면 R^+ , M^{+2} 의 이동이 용이해져 誘電特性이 커지지만 BO_4 존재비율과는 무관하고 AlO_4 존재에 는 영향을 받을 것이다.

參 考 文 獻

1. 김병호 ; 유리공학, 서울, 청문각(1986).
2. 연상현 ; 유리의 개념과 실제, 서울, 학연사(1986).
3. 김병훈외 10인 공역(W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhimann ; Introduction to Ceramics) ; 세라믹총론, 서울, 반도출판사(1983).
4. P. J. Bray ; NMR Studies of Glass and Related Crystalline Solid, New York, Plenum Press (1960).
5. S. G. Bishop ; Ph. D. Thesis, Brown University (1965).
6. M. J. Park ; Ph. D. Thesis, Brown University (1970).
7. M. J. Park, S. K. Kim and P. J. Bray ; Phys. Chem. Glasses, 20, 31 (1979).
8. W. H. Zachariasen ; J. Am. Chem. Soc., 54, 3841 (1932).
9. P. J. Bray ; J. Non-Crystal. Solids, 6, 27 (1971).
10. B. E. Warren, et al ; J. Appl. Cryst., 3, 59 (1970).
11. 강정우 ; 석사학위논문, 고려대학교(1980).
12. 강정우, 홍석경, 정석중, 박만장 ; 고려대학교 이공론집, 제23집(1982).
13. 김문수, 정석중, 김현태 ; 전남대학교 논문집(자연과학편), 제30집(1985).
14. 정석중외 4인 ; 기초과학연구지(전남대학교 부설 기초과학연구소), 14, 1(1983).
15. 전영윤외 5인 ; 이화학연구지(전남대학교 부설 이화학연구소), 13, 1(1982).
16. C. Kittel ; Intro. to Solid State Physics, 5ed., New York, John Wiley & Sons, Inc. (1976).
17. C. Kittel ; Intro. to Solid State Physics, 6ed., New York, John Wiley & Sons, Inc. (1986).
18. C. G. Bergeron, S. H. Risbud ; Intro. to Phase Equilibria in Ceramics (1984).
19. P. J. Bray et al. ; Phys. Chem. Glasses, 4, 47 (1963).
20. P. J. Bray and J. G. O'Keefe ; Physics Chem. Glasses, 4, 37 (1963).
21. 강명진 ; 석사학위논문, 전남대학교(1987).
22. 전학제외 3인 ; 이화학대사전, 서울, 창원사(1976).
23. 구원회외 9인 공역(Mortimer 저) ; 일반화학 제 4 판, 서울, 청문각(1983).
24. 강정우 ; 제주대학교 논문집(자연과학편), 제19집(1984).
25. P. J. Bray ; Introduction of Radiation with Solids, Plenum Press, New York (1967).
26. 한봉희외(Van Vlack ; Materials Science for Engineer) ; 재료과학, 서울, 문운당

(1979).

27. 정석중, 김현태, 문상래 ; 전남대학교 논문집 (자연과학편), 제29집 (1984).
28. O. L. Anderson and D. A. Stuart ; J. Amer. Ceram. Soc., 37, 573 (1954).
29. R. J. Charles ; J. Amer. Ceram. Soc., 49, 55 (1966).
30. H. A. Lorentz ; Ann. Phy. Chem., 9, 641 (1880).
31. S. H. Gladstone and T. P. Dale ; Phil. Trans. Ray. Soc., 153, 317 (1863).
32. 泉谷徹郎 ; 大工試報告, No. 311 (1958).



< Abstract >

**A Study on the 4-Coordinated Atoms in the
Borate Glass System**

Lee Young-cheol

Physics Major

*Graduate School of Education, Cheju National University
Cheju Korea*

*Supervised by Professor **Khang Jeong-woo***

This is the paper which, compared and studied in part the reported $B^{11}NMR$'s result, generalized the structure of $R_2O(MO) \cdot B_2O_3 \cdot Al_2O_3$ glass system. Here R is alkali elements such as Li, Na, K, Rb, Cs and M is alkali earth elements such as Mg, Ca, Sr, Ba.

First of all, oxygen of R_2O (MO) makes AlO_3 from AlO_4 , and the remnant of oxygen makes BO_3 from BO_4 . As mol. % Al_2O_3 increases, BO_4 unit decreases.

But Al of $R_2O \cdot B_2O_3 \cdot Al_2O_3$ glass system less than 5 mol. % Al_2O_3 seems to exist in only AlO_3 , and in case of Sr and Ba with many electron number, AlO_4-BO_3 unit seems to exist in 30~40 mol. % SrO (BaO).

After N_4 (the proportion of 4-coordinated boron to the whole boron within glass) becomes the maximum value, that is, when R_2O (MO) is over 30~40 mol. % R_2O (MO), R_2O (MO) generates BO_3^- or BO_3^{-2} with nonbridging oxygen. And as $R^+(M^{+2})$ is attached around the network structure, the number of mobile ion is reduced.

Even though dielectric character depends on the radius and density of mobile ion, it will suddenly become increasing when BO_3^- or BO_3^{-2} increase. And glass with many AlO_4 unit may be powerful in hardness.

*A thesis submitted to the Committee of the Graduate School of Education, Cheju National University in partial fulfillment of the Requirements for the degree of Master of Education in July, 1987.