

PbO·B₂O₃·Al₂O₃ 유리계의 굴절률에 관한 연구

강 정 우

A Study on the Refractive Index of the PbO·B₂O₃·Al₂O₃ Glass System.

Khang Jeong-woo

Summary

The refractive indices in the PbO·B₂O₃·Al₂O₃ glass system have been measured by the Liquid Immersion method under the Leitz-Ortholuxpol Polarizing microscope as function of the PbO composition.

The refractive index is increasing in proportion to the PbO composition without any connection with Al₂O₃ composition. However, it does not increase above 45 mol. % PbO composition.

The reason is that amount of Pb ion acts as the glass modifier under the 45 mol. % PbO in the PbO·B₂O₃·Al₂O₃ glass system. and that parts of Pb ion become the formation atom of glass acts as the glass former with the above 45 mol. % PbO·B₂O₃·Al₂O₃ glass system.

I. 서 론

유리는 내부구조가 비정질이며 불규칙 망목상 구조(random network structure)를 갖는다.¹⁾

유리를 형성하는 산화물중에서 무정형의 망목상(amorphous network)구조를 갖는 유리형성에 필수적인 산화물을 glass former²⁾라 하며 SiO₂, B₂O₃, P₂O₅, GeO₂ 와 AS₂O₅ 등

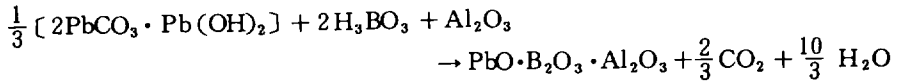
이 이에 속한다. Na_2O , K_2O 와 CaO 등의 산화물들은 그들 자체로는 유리를 형성하지 못하고 glass former와 일정범위의 혼합비로 용융하여 유리를 형성하므로 glass modifier²⁾라 한다. 그리고 PbO , Al_2O_3 와 같은 산화물들은 glass former와 glass modifier의 중간 성질을 갖는 intermediate Oxide이다.

유리는 사용목적에 따라 종류와 용도가 날로 다양해져가고 있다. 이에 따라 유리의 내부구조와 그에 따른 물리적 성질을 규명하려는 연구³⁻⁷⁾도 활발하게 진척되어 왔다. 3성분계 유리인 $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 유리계의 내부구조는 이미 보고된바 있지만 이들 유리의 광학적 특성은 조사된 바 없다.

그러므로 굴절률을 측정하여 $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 유리계의 광학적 특성을 조사하고, 유리의 조성변화에 따른 굴절률의 변화가 유리의 내부구조와 어떤 mechanism을 갖고 있는가를 알아보려고 한다.

II. 실험

$x\text{PbO}-y\text{B}_2\text{O}_3-z\text{Al}_2\text{O}_3$ ($x, y, z = \text{mol. \%}$; $x+y+z=100$) 유리계의 유리들을 제조하기 위하여 일본의 Showa chemical company L.T.D.에서 제조된 붕산(H_3BO_3)과 Wako Pure chemical Industries L.T.D.에서 제조된 산화 알루미늄(Al_2O_3) 및 탄산납($2\text{PbCO}_3-\text{Pb}(\text{OH})_2$)을 원료로 사용하였다. 이들 화학시료를 원료로하여 다음과 같은 화학 방정식



을 이용하여 $x\text{PbO} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 20gr이 되도록 화학시료들을 10^{-4} 까지 평량한 다음, 전기천평으로 정확히 달아서 평량병에 넣고 분말상태에서 고르게 잘 섞이도록 여러번 잘 저은 후, 백금 도가니에 조금씩 넣으면서 $1100^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ 의 전기로에서 용융시켰다.

백금 도가니 내에서 녹아있는 상태의 유리시료가 투명해서 기체 방울이 없다고 생각될 때까지 대략 1~3시간 정도 전기로에 보존한 후, 액체 상태의 시료를 스테인레스 철판 위에 붓고 또 다른 스테인레스 철판으로 급히 덮어버렸다. 이와 같은 방법으로 액체 상태의 시료를 급냉각하여 $\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 유리들을 만들었다.

만들어진 유리시료들은 그 내부에 결정입자가 생겼을 가능성을 배제할 수 없기 때문에 X-ray 회절 실험을 통하여 유리내에 결정입자가 전혀 생겨나지 않았음을 확인하였다. 그리고 열처리 되지 않은 유리는 개방조직(open structure)을 갖고, 열처리한 유리는 열처리에 유리의 조직을 재배열하여 유리에서 원자간의 이동을 억제시키므로, 제조한 유리

들을 400°C의 전기오븐에서 3~4 시간 동안 열처리하여 소성시킨 후 분말로 만들어서 비닐튜브에 넣고 습기가 차지 않게 데시케이터 안에서 보관하였다.

이렇게 제조한 PbO-B₂O₃-Al₂O₃ 유리계의 유리들 중 대표적인 유리의 굴절률을 알아보기 위하여, 굴절률을 이미 알고있는 liquid에 분말로 된 유리시료를 넣고 이것을 현미경으로 비교 관찰하여 유리 알맹이가 액체내에 있을 때와 없을 때에 액체로부터 관측되는 광학적 효과를 비교함으로써 유리의 굴절률을 측정하는 방법인 liquid immersion method⁸⁾에 의하여 대표적인 유리들의 굴절률을 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

Liquid immersion method를 사용하여 측정한 PbO · B₂O₃ · Al₂O₃ 유리계의 굴절률은 표. 1과 같다.

이것을 PbO의 함유량의 함수로 그림. 1에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 Al₂O₃의 함유량에는 관계없이 PbO의 함유량이 많아질수록 굴절률은 증가하다가 PbO의 함유량이 약 45 mol.% 이상이 될 때에는 PbO의 함유량이 증가에 관계없이 일정함을 보이고 있다. 이와 같은 사실로부터 PbO-B₂O₃-Al₂O₃ 유리계의 굴절률은 Al₂O₃의 함유량과는 무관하다는 사실을 알 수 있다.

PbO의 함유량의 변화에 따른 N_d 값⁹⁾ (유리내에 존재하는 전체 붕소원자에 대한 4배위 붕소원자의 상대적인 비율)을 그림. 2에 나타내었다.

그림.2에서 보는 바와 같이 Al₂O₃의 함유량이 많아질

표 1. Liquid immersion method로 측정한 PbO · B₂O₃ · Al₂O₃ 유리계의 굴절률

Specimen	Refractive Index
20 PbO · 75 B ₂ O ₃ · 5 Al ₂ O ₃	1.614
25 PbO · 70 B ₂ O ₃ · 5 Al ₂ O ₃	1.652
30 PbO · 65 B ₂ O ₃ · 5 Al ₂ O ₃	1.700
35 PbO · 60 B ₂ O ₃ · 5 Al ₂ O ₃	1.750
40 PbO · 55 B ₂ O ₃ · 5 Al ₂ O ₃	1.790
45 PbO · 50 B ₂ O ₃ · 5 Al ₂ O ₃	1.800
50 PbO · 45 B ₂ O ₃ · 5 Al ₂ O ₃	1.800
20 PbO · 70 B ₂ O ₃ · 10 Al ₂ O ₃	1.626
25 PbO · 65 B ₂ O ₃ · 10 Al ₂ O ₃	1.662
30 PbO · 60 B ₂ O ₃ · 10 Al ₂ O ₃	1.700
35 PbO · 55 B ₂ O ₃ · 10 Al ₂ O ₃	1.745
40 PbO · 50 B ₂ O ₃ · 10 Al ₂ O ₃	1.765
45 PbO · 45 B ₂ O ₃ · 10 Al ₂ O ₃	1.800
50 PbO · 40 B ₂ O ₃ · 10 Al ₂ O ₃	1.800

수록 N_d 값은 일정한 비율로 감소하고 있고, PbO 의 함유량이 증가함에 따라 N_d 값은 증가하다가 35 ~ 45 mol.% PbO 에서 부터는 감소하고 있다. 이와 같은 사실로부터 N_d 값은 PbO 함유량과 Al_2O_3 함유량의 증감에 따라 변화하지만, N_d 의 존재비가 굴절률의 변화에 영향을 주지 않고 있다는 사실을 알 수 있다.

이와 같은 결과로부터, $PbO \cdot B_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 유리계의 굴절률은 유리내의 Al이나 B의 역할보다는 Pb의 역할이 굴절률에 영향을 미치고 있다고 볼 수 있다. 그런데 굴절률은 유전율과 밀접한 관계가 있다. 굴절률을 n , 유전율을 ϵ 이라 할 때 광학적 유전율은 $\epsilon = n^2$ 으로 표시할 수 있어 유전율이 증가하면 굴절률도 따라서 증가한다. 그러므로 굴절률의 변화로부터 유리의 유전율을 예측할 수 있어서 intermediate Oxide인 PbO 의 함유량에 따른 구조 변화를 알아볼 수 있다.

대체로 유전율은 시료의 밀도에 비례하는데, 유리를 형성하는 성분의 조성변화

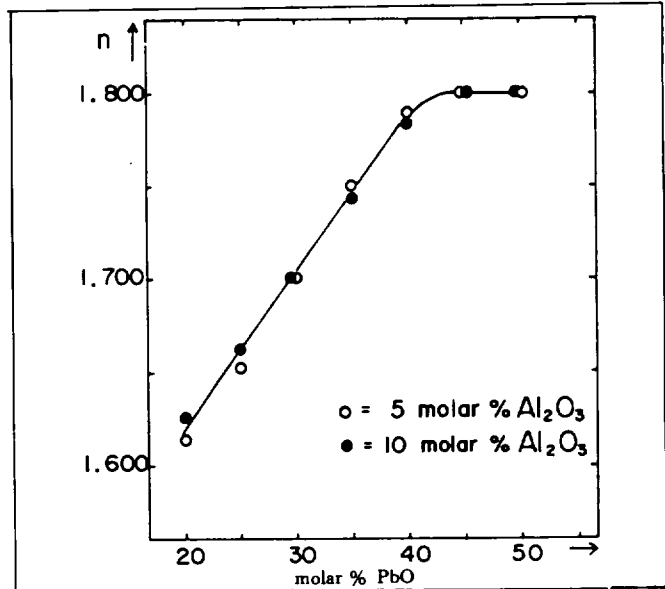


그림 1. PbO 함유량의 함수로 나타낸 $PbO \cdot B_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 유리의 굴절률 변화

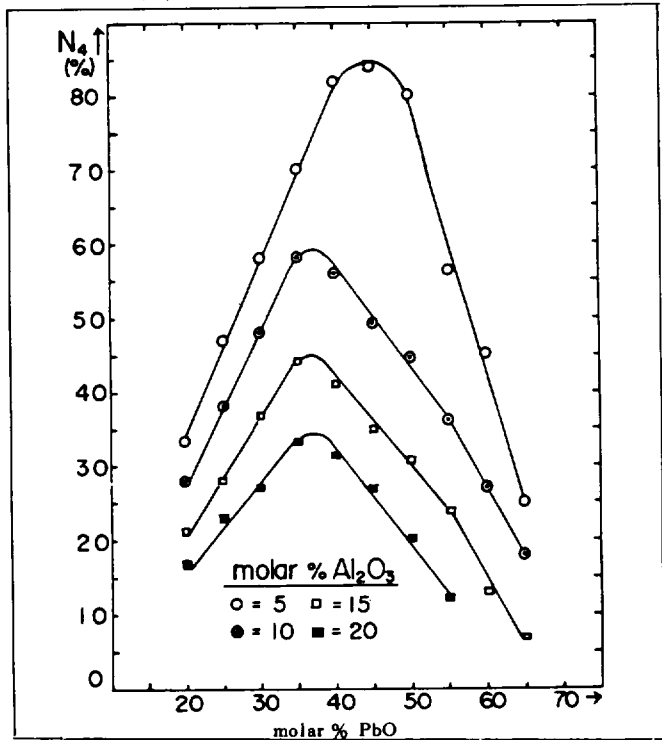


그림 2. PbO 함유량의 함수로 나타낸 $PbO \cdot B_2O_3 \cdot Al_2O_3$ 유리의 N_d 값.

에 따라 밀도가 달라지므로 유전율은 크게 변한다. 유전율이란 단위부피당 분극율 (polarizability)의 척도이므로 Addenbrooke의 실험결과¹⁰⁾에 의하면 시료의 밀도가 클수록 분극될 수 있는 전자와 이온수가 많아지기 때문에 유전율은 증가한다고 알려져 있다.

$x\text{PbO} \cdot y\text{B}_2\text{O}_3 \cdot z\text{Al}_2\text{O}_3$ ($z = 5 \sim 10 \text{ mol.}\%$, $x + y + z = 100 \text{ mol.}\%$) 유리계에서 PbO의 함유량이 45 mol.% 이하의 유리계에서는 PbO의 산소원자중 일부가 먼저 2개의 Al를 4배위로 한 다음 나머지 산소원자들이 3배위 붕소원자 2개를 4배위로 만들고⁸⁾ 있기 때문에 유리내의 4배위 Al과 4배위 B는 PbO의 함유량이 증가할수록 많아진다. BO₄나 AlO₄로 이루어진 정사면체가 공간을 더 잘 매워주므로 PbO의 함유량이 많아질수록 유리의 밀도는 증가한다고 볼 수 있다. 따라서 PbO의 함유량이 증가함에 따라 BO₄나 AlO₄의 비율이 많아지고 밀도가 커져, Pb이온의 상당량이 glass modifier로 작용하여 interstitial site에 들어가므로 유전율의 증가를 가져오고 굴절률도 따라서 증가하는 것으로 생각된다.

그러나 PbO의 함유량이 대략 45 mol.% 이상에서는 굴절률은 일정하였다. 이것은 PbO의 함유량이 45 mol.% 이상이 되면 PbO로 도입된 부가적인 산소원자가 붕소원자를 BO₃에서 BO₄로 전환시키는 일 외에 Pb 자신이 이온상태가 아니고 산소와 공유결합상태로 존재하여 유리질 형성원자로 작용⁸⁾하므로 PbO의 함유량이 45 mol.% 이상이 되면 더 첨가되는 Pb 이온은 glass former로 작용하게 되어 밀도도 작아지고 유전율의 증가도 둔화되는 것으로 볼 수 있으므로 PbO의 함유량이 더 많아지더라도 굴절률은 증가하지 않고 일정하게 되는 것으로 생각된다.

IV. 결 론

PbO · B₂O₃ · Al₂O₃ 유리계에서 PbO의 함유량이 적을때는 Pb이온의 상당량이 glass modifier로 작용하여 interstitial site에 들어가므로 유전율의 증가를 가져와 굴절률이 증가하는 것이고, PbO의 함유량이 45 mol % 이상이 되면 더 첨가되는 Pb 이온은 유리질 형성원자로 되어서 glass former로 작용하게 되므로 유전율의 증가가 둔화되어 굴절률이 일정하게 된다. 그러므로 Pb 이온은 glass modifier로 작용할 때에는 전기전도에 참여하고 glass former로 작용할 때에는 modifier 이온의 이동을 용이하게 한다는 사실을 확인할 수 있었다.

참 고 문 헌

- (1) W.H. Zachariasen, J. Am. Ceram. Soc., 54.8 (1932).
- (2) J.B. Birks, Progress in Dielectrics, Vol. 2(1960).
- (3) M. J. Park; ph. D. thesis, Brown University (1970).
- (4) B. E. Warren, H. Kbutter and O. Morningster, J. Am. Ceram. Soc., 19, 202 (1936).
- (5) S. K. Song, J. W. Khang, S. J. Chung and M. J. Park, J. Korean Physical Soc., 14, 59, (1980).
- (6) Y. H. Yun and P. J. Bray, J. Non-Crystalline Solid, 27, 363 (1978).
- (7) Y. H. Yun and P. J. Bray, J. Non-Crystalline Solid, 30, 45 (1978).
- (8) 강정우, 제주대 논문집, 16, 187 (1983).
- (9) 강정우, 홍석경, 정석종, 박만장, 고려대 이공론집, 23, 201 (1982).
- (10) G. L. Addenbrooke, Phil. Mag., 54, 516 (1923).