

γ - $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 결정을 포함하는 복합다결정체의 작성

김 호 건

한양대학교 화학과

(1986년 2월 19일 접수)

Preparation of Composite Polycrystals Including γ - $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ Crystal

Ho-Kun Kim

Dept. of Chemistry, Hanyang University

(Received 19 Feb., 1986)

ABSTRACT

Composite polycrystals including γ - $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ crystal, which have needlelike regular structure, are useful for the high resolution optical devices. For the purpose of obtaining the composite polycrystals described above, the melts of eutectic composition in the three eutectic systems including $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ composition, were unidirectionally solidified at a rate of 0.05 and 0.25 cm/h under a thermal gradient of $100^\circ\text{C}/\text{cm}$. Composite polycrystals of relatively regular structure, in which needlelike γ - $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ crystals were arrayed in parallel with $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ crystal matrix, were obtained when the eutectic melt of $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - 2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ system was solidified at a rate of 0.25 cm/h. Partial structural irregularity, however, was found in the obtained composite polycrystals.

1. 서 론

γ - $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 결정은 높은 광전도성¹⁾과 전기광학효과²⁾를 나타내기 때문에 그 자체가 화상기록소자 등의 광기능소자²⁻³⁾로서 유용하나, 이 결정을 가는 침상으로 하여 타결정의 matrix 중에 평행하게 규칙적으로 분산시킨 구조의 복합다결정체, 또는 이와 반대로 타결정을 가는 침상으로 하여 γ - $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 결정중에 평행하게 규칙적으로 분산시킨 구조의 복합다결정체는 보다 분해능이 높은 광기능소자로서 이용될 것으로 기대된다. 본연구에서는 이러한 구조의 복합다결정체를, $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 조성과 타 조성간의 공정조성의 용액을 일방향으로 응고시키는 방법에 의하여 제조하는데 필요한 기초적 조건을 밝혀 내려고 한다.

공정계로서는 $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - 2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ 계, $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - 2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ 계 및 $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - 2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 계를 택한다. 이들 조성은 모두 합치용융조성⁴⁾이며 각각의 계에서 두 조성간에 고용체를 형성하지 않는다는 것이 확인되어 있음으로 공정조성의 용액을 일방향으로 응고할 경우, γ - $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 결정과 타결정 ($2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$, $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ 및 $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$)으로 구성되는 복합다결정체가 얻어질 것으로 예상된다. 상기계의 자세한 상평형관계가 아직 보고되어 있지 않기 때문에 우선 공정조성을 알기 위하여 각계의 상평형도를 급냉법에 의하여 작성하였다. 다음에 확인된 공정조성의 용액을 여러 가지 응고조건에서 일방향으로 응고시킨후 얻어진 복합다결정체의 미세구조를 광학현미경으로 관찰하고 X선회절분석에 의하여 석출결정을 확인하였다.

2. 실험 및 결과

2. 1 상평형도의 작성

상기계의 각종조성의 batch 약10g을 시약순도가 99.9%인 Bi₂O₃, SiO₂, TiO₂ 및 B₂O₃를 사용하여 조제하고 이들 batch를 소형 백금도가니(용량 5ml)에 넣고 SiC 전기로중에서 600~1000°C로 10시간 가열하였다. 그 결과 생성된 소결체를 Al₂O₃유발에서 200mcs 이하의 입도로 분쇄하여 상평형관계를 조사하기 위한 시료로 하였다. 이들 시료중 1g을 취하여 Fig. 1에 나타내는 백금 cone에 넣고 이를 ±5°C의 정확도로 온도를 제어할 수 있는 백금발열체의 전기로중에서 여러가지 온도에서 30분간 유지한 후 급냉하였다. 급냉은 백금 cone을 전기로밖으로 꺼낸 후 즉시 이를 0°C의 물속에 투입하는 방법으로 행하였다. 다음에 급냉한 시료의 색, 투명도, 광택 및 파단면의 형상을 육안 및 광학현미경으로 관찰하여 시료가 유지온도에서 녹았는지의 여부를 판정하였다. 관찰결과를 온도-조성그림표에 기입한뒤 유지온도에서 완전히 녹은 시료와 일부만 녹은 시료사이의 온도를 연결하여 액상선으로 하고, 일부만 녹은 시료와 전혀 녹지않은 시료사이의 온도를 연결하여 고상선으로 하였다. 전혀 녹지않은 시료에 대하여는 X선회절분석에 의하여 석출결정

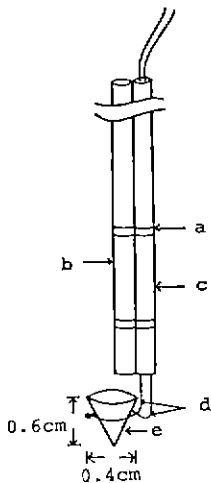


Fig. 1 Sample cell of quenching apparatus for determining equilibrium diagram.
a: Pt wire, b: silica glass tube, c: alumina tube, d: thermocouple (Pt-Pt13%Rh), e: Pt cone. 13%

을 확인하였다.

2. 1. 1 6Bi₂O₃·SiO₂-2Bi₂O₃·3SiO₂계

이 계의 경우는 시료가 유지온도에서 완전히 녹으면 급냉물이 유리화하였다. 시료의 일부만 녹으면, 급냉물중에 유리와 녹지않고 남은 소결체가 관찰되었고 시료가 전혀 녹지않으면 소결체만 관찰되었다. 전혀 녹지 않은 시료의 X선회절분석에 의하면 어느 조성의 경우에도 석출결정은 γ-6Bi₂O₃·SiO₂ 결정과 2Bi₂O₃·3SiO₂ 결정뿐이었다. 실험결과를 토대로 하여 작성한 상평형도를 Fig. 2에 나타내었다. 작성된 상평형도에 의하여 이 계는 58(6Bi₂O₃·SiO₂)·42(2Bi₂O₃·3SiO₂)조성이 공정조성이며 공정온도는 875°C임이 밝혀졌다.

2. 1. 2 6Bi₂O₃·SiO₂-2Bi₂O₃·3TiO₂계

이 계의 급냉물은 어느 조성의 경우에도 유리화하지 않았으나 급냉물의 색, 투명성, 광택등을 조사하여 시료가 유지온도에서 녹았는지의 여부를 판단할 수 있었다. 이 계의 경우도 전혀 녹지않은 시료중의 석출결정은 γ-6Bi₂O₃·SiO₂ 결정과 2Bi₂O₃·3TiO₂ 결정뿐이었다. 실험결과 작성된 상평형도를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 이 계는 73(6Bi₂O₃·SiO₂)·27(2Bi₂O₃·3TiO₂)조성이 공정조성이며 공정온도는 875°C임이 밝혀졌다.

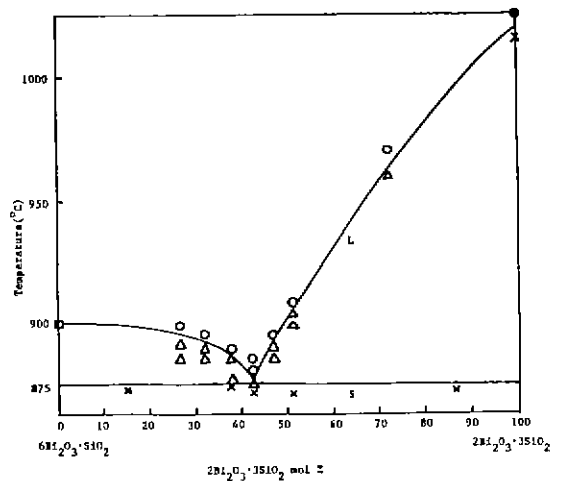


Fig. 2. Phase diagram of the system 6Bi₂O₃·SiO₂-2Bi₂O₃·3SiO₂, determined by quenching method.
○: glass, △: glass+crystal, ×: crystal (γ-6Bi₂O₃·SiO₂+2Bi₂O₃·3SiO₂),
□: after E. M. Levin et al.
L: liquidus line, S: solidus line.

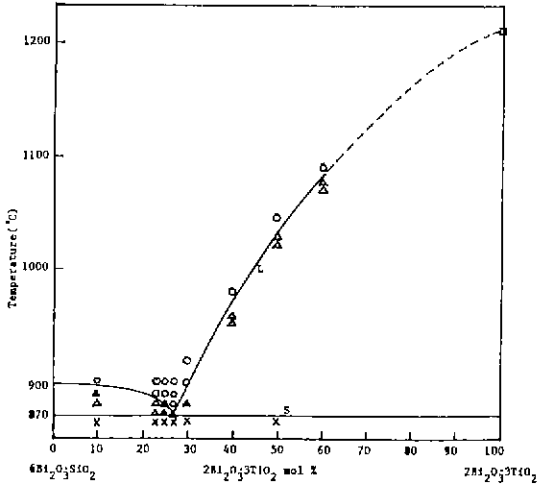


Fig. 3. Phase diagram of the system $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - 2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ determined by quenching method. O:liquid, Δ :liquid+crystal, X: crystal (γ - $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 + 2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$), \square :after E.M. Levin et al, L:liquidus line, S:solidus line.

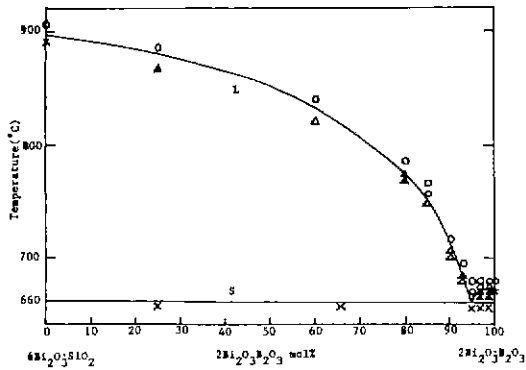


Fig. 4. Phase diagram of the system $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - 2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ determined by quenching method. O:liquid, Δ :liquid+crystal, X: crystal (γ - $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 + 2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$), L: liquidus line, S:solidus line.

$\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) 27 ($2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$) 조성이 공정조성이며 공정온도는 870°C 임을 알 수 있다.

2. 1. 3 $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - 2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 계

이 계의 급냉물도 어느 조성의 경우에도 유리화 하지 않았다. 전혀 녹지않은 시료중의 석출결정은

γ - $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 결정과 $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 결정뿐이었다. 실험결과 작성된 상평형도를 Fig. 4에 나타내었다. 상평형도에서 이 계는 5 ($6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) · 95 ($2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$) 조성이 공정조성이며 공정온도는 660°C 임을 알 수 있다.

2. 2 용액의 일반항응고

시약순도가 99.9%인 Bi_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 및 B_2O_3 를 사용하여 상기한 3계의 공정조성의 batch 250g을 각각 조제하였다. 이들 batch를 용량 50ml의 백금도가니(구경 6cm, 저면의 직경 3cm, 높이 3.5cm)에 넣고 백금뚜껑을 한 뒤 SiC 진기로중에서 2.1항에 기술한 각 계의 공정온도보다 100°C 낮은 온도에서 10시간 가열하였다. 그 결과 얻어진 소결체는 각 계에서 석출되는 2종류의 결정의 혼합물이었다. 이들 소결체를 출발물질로 하여 용액의 일반항응고 실험을 다음과 같이 행하였다.

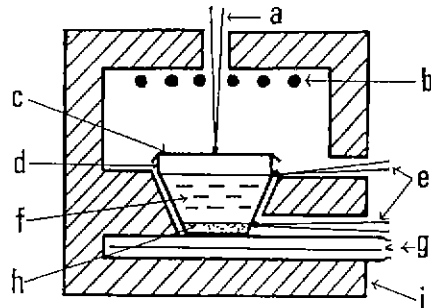


Fig. 5. Temperature-gradient furnace used for unidirectional solidification of eutectic melt. a:thermocouple, b:SiC heating element, c:Pt lid, d:Pt crucible, e:thermocouple, f:melt, g:water-cooled copper jacket, h: seed crystals, i:refractory.

출발물질이 들어 있는 백금 도가니를 Fig. 5에 나타내는 온도구배 진기로중의 수냉판위에 넣고, 도가니의 저면을 수냉하면서 도가니 상면을 SiC 발열체에 의하여 가열하여 상면의 온도가 각각의 공정온도보다 약 300°C 높은 온도가 되도록 하였다. 그 결과 도가니중의 출발물질은 도가니 저면에 가까운 약 0.2cm의 부분만 녹지 않은 상태로 남고 그 위의 부분은 전부 녹았다. 이 때 용액중에는 상하 방향에 $100^\circ\text{C}/\text{cm}$ 의 온도구배가 형성되었다. 이 상태에

서 5시간 유지한 뒤 도가니 상면의 온도를 5°C/h 및 25°C/h의 일정속도로 강하시켜서 도가니중의 용액을 밑에서 부터 위로 일방향응고 시켰다. 이 때 녹지않고 남은 출발물질은 종자결정으로 이용되며 용액의 응고속도(결정의 성장속도)는 0.05cm/h 및 0.25cm/h로 계산되었다. 종자결정을 이용하는 것은 $\gamma\text{-}6\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ 결정이 용액으로 부터 직접 석출하지 않기 때문이다.⁵⁾ 응고실험 결과 도가니중에 형성된 응고물들, 도가니 주변을 플라스틱 햄머로 가볍게 두들겨서 도가니 밖으로 꺼낸 뒤 응고물의 미세구조를 조사하였다.

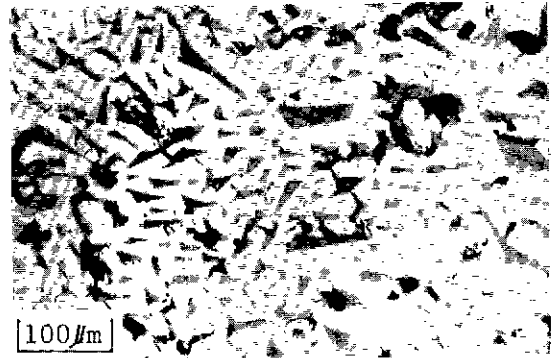
2. 3 응고물의 미세구조

2. 3. 1 석출결정의 확인

응고물의 X선 회절분석에 의하여 응고물 중에 석출한 결정을 확인하였다. 그 결과 응고물 중에는 상평형도에서 예상되는 대로 각 계에서 2종류씩의 결정이 확인되었고 제 3의 결정은 검출되지 않았다. 즉, $6\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2\text{-}2\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$ 계에서는 $\gamma\text{-}6\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ 및 $2\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$ 결정이, $6\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2\text{-}2\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{TiO}_2$ 계에서는 $\gamma\text{-}6\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ 및 $2\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{TiO}_2$ 결정이, $6\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2\text{-}2\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ 계에서는 $\gamma\text{-}6\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ 및 $2\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ 결정이 각각 확인되었다.

2. 3. 2 석출결정의 형태 및 분포

응고물들, 그 저면에 평행하게 절단하여 작성한 박편시료(transverse section) 및 저면에 수직하게 절단하여 작성한 박편시료(longitudinal section)를 광학현미경 하에서 관찰하여 응고물중에 석출된 2종류의 결정의 형태 및 분포상황을 조사하였다. $6\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2\text{-}2\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$ 계에서 응고속도가 0.05cm/h인 경우에 얻어진 응고물의 미세구조를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 회색부분이 $\gamma\text{-}6\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ 결정이고 이보다 짙은 색을 나타내는 부분이 $2\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$ 결정이며, 검은 부분은 시료의 일부가 연마도중 결손된 부분을 나타낸다. $\gamma\text{-}6\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ 결정이 선광성을 나타내고 $2\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$ 결정이 선광성을 나타내지 않기 때문에 이들 결정을 광학현미경하에서 구별할 수 있었다. 이하에 기술하는 계에 있어서도 $\gamma\text{-}6\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ 결정의 선광성을 이용하여 이 결정과 타결정을 구별할 수 있었다. Fig.6에서 $\gamma\text{-}6\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ 결정이 matrix가 되고 그 matrix 중에 $2\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$ 결정이 밑에서 위를 향하여



(A)



(B)

Fig. 6. Microstructures of $6\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2\text{-}2\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$ eutectic ingot solidified at a rate of 0.05cm/h.

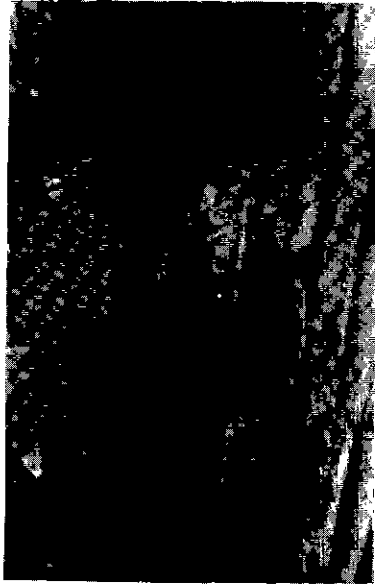
(A): Transverse section,
(B): Longitudinal section.

거의 평행하게 석출되어 있으며, $2\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$ 결정의 형태는 판상(lamellae)인 것을 알 수 있다. 응고속도가 0.25cm/h인 경우에 얻어진 응고물의 미세구조도 이와 비슷하나 $2\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$ 판상결정이 평행하지 않게 석출된 부분이 많이 관찰되어 그 구조가 보다 불규칙하였다.

$6\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2\text{-}2\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{TiO}_2$ 계에서 응고속도가



(A)



(B)

Fig. 7. Microstructures of $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - 2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ eutectic ingot solidified at a rate of 0.05 cm/h.

(A); Transverse section,
(B); Longitudinal section.

0.05cm/h인 경우에 얻어진 응고물의 미세구조를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 진한 회색부분이 γ - $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 결정이고 이보다 옅은 색을 나타내는 부분이 $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ 결정이며 검은 부분은 시료의 일부가 연마도중 결손된 부분이다. Fig. 7로부터 이 계의 경우에도 γ - $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 결정이 matrix가 되고 그 matrix중에 $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ 결정이

밑에서 위를 향하여 거의 평행하게 석출되어 있으며, $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ 결정의 형태는 판상인 것을 알 수 있다. 응고속도가 0.25cm/h인 경우에는 이 계에서도 $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ 판상결정의 분포상태가 보다 불규칙 하였다.

$6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - 2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 계에서 응고속도가 0.05cm/h 및 0.25cm/h인 경우에 얻어진 응고물의 미세구조를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서 응고속도가 0.05cm/h 및 0.25cm/h의 어느 경우에도 검은 부분이 $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 결정이고 흰 부분이 γ - $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 결정이며 $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 결정이 matrix로 되어있다. Fig. 8 (A), (C)에서 응고속도가 0.05cm/h인 경우에는 $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ matrix 결정중의 γ - $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 결정의 분포상태가 매우 불규칙하고 그 형태 또한 불규칙한 것을 알 수 있다. 이에 대하여 Fig. 8 (B), (D)의 응고속도가 0.25cm/h인 경우에는 $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ matrix 결정중에 γ - $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 결정이 밑에서 위를 향하여 거의 평행하게 규칙적으로 분포되어 있고 그 형태 또한 거의 침상으로 되어 있는 것을 알 수 있다. 그러나 γ - $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 침상 결정은 도중에서 끊기는 부분이 많이 관찰되었고 (discontinuous regular structure) 침상결정의 단면도 정확한 원형이 아니었다. 이상에서 얻어진 실험결과를 종합하여 table. 1에 나타내었다.

3. 고 찰

3. 1 응고물의 미세구조와 체적분율

공정조성의 용액을 일정한 속도로 일방향응고 하였을때, 응고물중에 석출한 결정중 체적이 적은 쪽 결정(minor phase)이 판상이 되는가 침상이 되는가는 이 결정의 체적분율(volume fraction, Vf)에 의하여 결정된다. Cooksey⁶⁾ 등은 단위면적당 석출결정간 길이(S°)를 계산하여, 판상구조의 경우

$$S^\circ = \frac{2}{\lambda} \quad (\lambda: \text{판상 또는 침상 결정의 결정간 거리})$$

침상구조의 경우

$$S^\circ = \frac{3.816Vf^{\frac{1}{2}}}{\lambda}$$

을 얻었다. 이를 계면 에너지로 생각하여 그래프에 나타내면 Fig. 9와 같이된다. (에너지 단위는 임의임) Fig. 9에서, 체적이 적은 결정은 그 체적분율이 0.28보다 클 때에는 판상이 되고 0.28보다 적을 때에는 침상이 되는 것을 알 수 있다. 본 실험에서

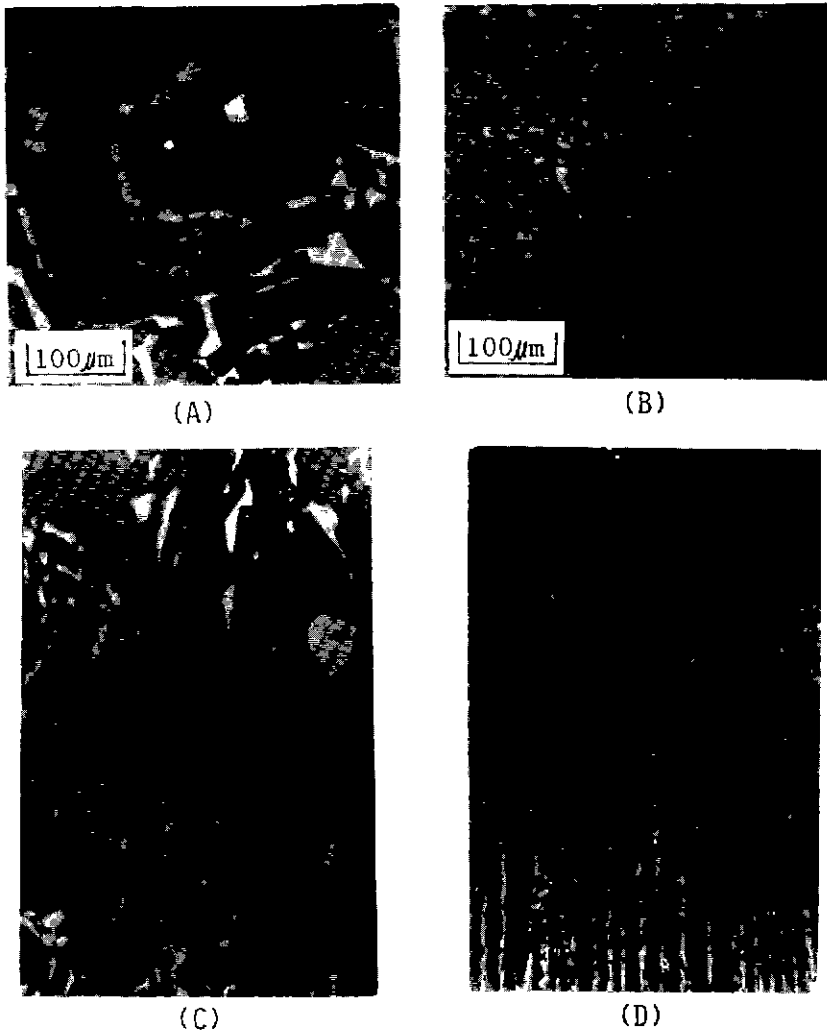


Fig. 8. Microstructures of $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - 2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ eutectic ingots solidified at a rate of 0.05 cm/h (A, C) and 0.25 cm/h (B, D).

(A) and (B): Transverse sections, (C) and (D): Longitudinal sections.

Table 1. Experimental Results

System	Eutectic point		Crystal phases		Volme fraction of minor phase (%)	Microstruture of minor phase
	Composition (mol%)	Temperature (°C)	Major (Matrix)	Minor		
$6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - 2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$	58 $(6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2) \cdot$ 42 $(2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2)$	875	γ - $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	$2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$	35.2	Lamellae
$6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - 2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$	73 $(6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2) \cdot$ 27 $(2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2)$	870	γ - $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	$2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$	29.1	Lamellae
$6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - 2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	5 $(6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2) \cdot$ 95 $(2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3)$	660	$2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$	γ - $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	15.4	Needlelike

얻어진 각 계의 공정조성 응고물에 대하여 체적이 적은 결정의 체적분율을, 삼평형도상의 공정조성과 각 결정의 화학식량 및 각 결정의 밀도를 이용하여 계산하였다. (Table 1). Table 1에서 보는 바와 같이 본 실험의 경우, $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - 2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 계에서는 체적분율이 0.28보다 작으나 그 외의 계에서

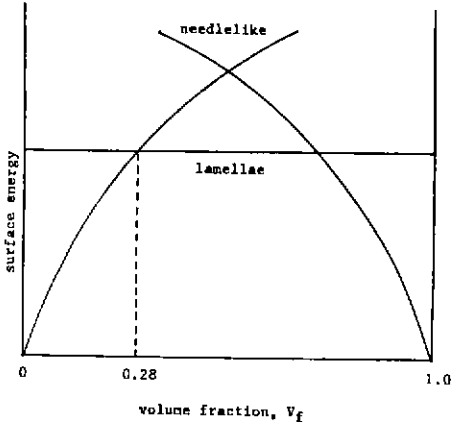


Fig. 9. Relative surface energy of needlelike and lamellae modes as a function of the volume fraction of phases.

는 0.28보다 크다. 따라서 본 실험에서 얻어진 응고물이 $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - 2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ 계 및 $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - 2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ 계에서는 판상구조를 취하고 $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - 2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 계에서는 침상구조를 취하는 것은 Cooksey 등에 의한 체적분율 기준에 의하여 설명할 수 있다.

3. 2 응고물의 미세구조와 응고조건

Mollard⁷⁾ 등은 공정조성의 용액을 일방향으로 응고하여, matrix 결정중에 체적이 적은 결정이 평행하게 등간적으로 석출한 규칙적인 구조(regular structure)의 응고물을 얻기 위한 조건을 제시하고 있다. 즉 공정조성의 경우도 합치용융조성의 경우와 같이, 응고중 결정-용액 계면 전방에 과냉각 영역이 형성되지 않도록 하여 결정이 평탄한 Plane front 상으로 성장하도록 하는 것이 필요하며, 그러기 위하여는 응고 조건이 다음과 같은 식을 만족시켜야 한다.

$$\frac{G}{R} \geq \frac{m(C_e - C_0)}{D}$$

여기서 G는 온도구배, R은 용액의 응고속도, m은 삼평형도 상에서 액상선의 구배, C_e 는 공정조성, C_0 는 실제 용액의 조성, D는 용액의 확산계수를 나타낸다. 공정조성의 용액을 응고할 경우에 시약 중에 섞인 미량의 불순물 또는 응고중 일부의 성분이 증발하는 것을 생각하면, 실제 응고중의 용액조성은 batch상태의 공정조성과는 다른 것이 보통이다. C_0 는 이러한 응고중의 실제 용액조성을 나타낸다. 상기식에서, 규칙적인 구조의 응고물을 얻기 위하여는 온도구배를 되도록 크게 하고 응고속도를 느리게 하는 것이 유리한 것을 알 수 있다. 본 실험에서는 온도구배를 $100^\circ\text{C}/\text{cm}$ 로 일정하게 유지하였기 때문에 응고속도가 $0.05\text{cm}/\text{h}$ 로서 느린 경우가 $0.25\text{cm}/\text{h}$ 의 경우보다 규칙적인 구조의 응고물이 얻어질 것으로 예상된다. $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - 2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ 계 및 $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - 2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ 계에서 응고속도가 $0.05\text{cm}/\text{h}$ 로서 느린 경우에 판상결정의 배열이 보다 규칙적이었던 것은 이러한 이유로 설명할 수 있다.

그러나, $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - 2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 계에서는 이와 반대로 응고속도가 $0.25\text{cm}/\text{h}$ 로서 빠른경우에 침상결정의 배열이 보다 규칙적으로 되었다. 이와 비슷한 예로서, Chadwick⁸⁾ 등이 $\text{CuAl}_2 - \text{Al}$ 계 공정조성용액의 일방향응고시 $70^\circ\text{C}/\text{cm}$ 의 온도구배 하에서 응고속도가 $1\text{cm}/\text{h}$ 보다 빠른 경우에는 응고물의 구조가 규칙적으로 되고, 그보다 느린 경우에는 불규칙한 구조의 응고물이 얻어진다는 것을 보고하고 있으나 그에대한 이론적 해석은 행해지지 않았다. 현재 규칙적인 구조의 공정조성 응고물을 얻기위한 조건으로서의 Mollard 등의 이론이 일반적으로 인정되고 있지만 상기한 바와 같이 이 이론에 반하는 실험예들이 보고되어 있다. 공정조성 용액의 일방향응고에 대한 일반적인 이론적 연구는 앞으로의 과제로 생각된다.

4. 결 론

γ - $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 결정과 타결정으로 구성되며 어느 한쪽 결정이 침상으로 규칙적으로 배열된 복합다결정체를 작성하기 위하여 $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 조성을 포함하는 3개의 계를 선택하여 그 공정조성의 용액을 일방향으로 응고하였다. 그 결과, $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 -$

$2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ 계 및 $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Si}_2 - 2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ 계에서는 $100^\circ\text{C}/\text{cm}$ 의 온도구배하, $0.05\text{cm}/\text{h}$ 의 응고속도의 경우 $\gamma\text{-}6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ matrix 결정중에 $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ 또는 $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ 결정이 판상으로 배열된 구조의 복합다결정체가 얻어졌다. $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 - 2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 계에서는 $100^\circ\text{C}/\text{cm}$ 의 온도구배하, $0.25\text{cm}/\text{h}$ 의 응고속도에서 $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ matrix 결정중에 $\gamma\text{-}6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 결정이 침상으로 규칙적으로 배열된 구조의 복합다결정체를 작성할 수 있었다. 단, $\gamma\text{-}6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 침상결정이 부분적으로 밑에서 위까지 완전히 연결되지 않고 결정단면이 완전한 원형이 아니기 때문에 이 복합다결정체를 광기능소자로 이용하는 데에는 다소의 문제점이 있다. 이를 보완하여 완전한 규칙적구조의 복합다결정체를 작성하기 위하여는 온도구배, 응고속도등의 응고조건에 대하여 더욱 상세한 실험 및 검토가 필요하다.

본 연구의 일부는 한국과학재단의 연구비 지원에 의하여 수행된 것으로 재단에 감사드린다.

인 용 문 헌

1) R. E. Aldrich, H. L. Hou and M. L. Harvil, "Electrical and Optical Properties of $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ ", *J. Appl. Phys.* **42**, 493 (1971).
 2) S. L. Hou and D. S. Oliver, "Pockels Readout Optical Memory Using $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ ", *Appl. Phys. Letters*, **18**, 325 (1971).
 3) J. P. Huignard and F. Micheron, "High-sensitivity Read-write Volume Holographic Storage in $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ and $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ Crystals", *Appl. Phys. Letters*, **29**, 591 (1976).
 4) E. M. Levin and R. S. Roth, "Polymorphism of Bismuth Sesquioxide, II", *J. Research NBS.*, **68A**, No 2, 197 (1964).
 5) S. Ito, T. Kokubo and M. Tashiro, "Formation of Metastable δ -Form of $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ Crystal from Its Melt", *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, **55**, 447 (1977).
 6) D. J. S. Cooksey, D. Munson, M. P. Wilkinson and A. Hellowell, "The Freezing of Some Continuous Binary Eutectic Mixtures", *Phil. Mag.*, **10**, 745 (1964).
 7) F. R. Mollard and M. C. Flemings, "Growth of Composite from the Melt-Part 1", *Trans. TMS-AIME.*, **239**, 1526 (1967).
 8) G. A. Chadwick, "Solidification of $\text{CuAl}_2 - \text{Al}$ Eutectic Alloys", *J. Inst. Metals*, **91**, 169 (1962).