

소량의 SiO₂가 첨가된 Calcium Aluminate 유리의 특성 및 구조

심성현 · 허 종 · 김유성
포항공과대학교 재료금속공학과
(1993년 7월 22일 접수)

Characteristics and Structural Evolution of Low-Silica Calcium Aluminate Glasses

Sung-Hun Shim, Jong Heo and You-Song Kim
Department of Materials Science and Engineering
Pohang University of Science and Technology(POSTECH)
(Received July 22, 1993)

요 약

본 연구는 기존의 열분석 결과로부터 예상되는 SiO₂ 첨가량의 변화에 따른 calcium aluminate 유리의 구조 변화와, 이에 따른 여러가지 특성의 변화를 체계적으로 규명함을 목적으로 하였다. $(100-x)(0.6\text{CaO}+0.4\text{Al}_2\text{O}_3)+x\text{SiO}_2$ ($x=0\sim 60$)의 조성을 가진 유리를 제조하여 열분석을 실시한 결과, 유리 전이 온도가 5 mol%의 SiO₂ 첨가시 최대 887°C로 증가하고, 이후 50 mol% 첨가시까지 계속 감소하여 기존의 연구 결과와 일치함을 확인하였다. 밀도는 SiO₂ 첨가전 3.10 g/cm³에서 60 mol%첨가시 2.60 g/cm³까지 단순 감소하였으며, 굴절을 역시 5~30 mol %의 SiO₂ 첨가에 따라 1.66에서 1.62까지 감소하였다. 적외선 투과 한계 파장은 5 mol%의 SiO₂ 첨가시에는 5.26 μm로 비교적 장파장 영역에서 나타났으나, 10 mol% 이상의 SiO₂가 첨가되면 약 4.7 μm까지 단파장 영역으로 이동하였다. 또한 적외선 기본 진동 흡수대를 분석한 결과 소량의 SiO₂ 첨가시 비가교 산소가 SiO₄ 사면체 쪽으로 끌려와 SiO₄ 사면체 당 약 2개의 비가교 산소를 가지는 구조를 가지다가, SiO₂ 첨가량이 많아짐에 따라 사면체 당 비가교 산소의 개수가 점차 감소하는 변화를 보였다. 이와 같은 적외선 기본 진동 흡수대 분석에 기초하여 유리의 구조 변화를 1) SiO₄가 AlO₄⁻의 비가교 산소를 끌어오는 단계-T_g 증가, 2) 비가교 산소가 다시 주 망목에 위치하게 되는 단계-T_g 감소, 그리고 3) 유리계에서 비가교 산소의 상대적인 양의 감소에 따라 T_g가 다시 증가하는 단계의 3단계로 나누어 설명하였다.

ABSTRACT

Current study was undertaken to explain the structural evolution and corresponding changes in the properties of calcium aluminate glasses with the variation of SiO₂ doping concentration. Calcium aluminate glasses in the compositional ranges of $(100-x)(0.6\text{CaO}+0.4\text{Al}_2\text{O}_3)+x\text{SiO}_2$ (where $x=0\sim 60$) were fabricated. DTA analysis confirmed an anomalous behavior in glass transition temperature (T_g) with the maximum of 887°C and minimum of 859°C when $x=5$ and 50, respectively. Densities and refractive indices monotonically decreased with increasing SiO₂ content and IR transmitting cutoff shifted to shorter wavelength side when the amount of added SiO₂ exceeded 5 mole%. IR fundamental vibration absorption peaks showed the change that NBOs were inclined to SiO₄ tetrahedron in the low-silica region and NBO per SiO₄ tetrahedra changed from 2 to 0 with increasing silica content. Based on the analysis of IR fundamental vibration absorption peaks, the model of the structural change can be proposed in three steps: 1) SiO₄ scavenged the NBOs located at AlO₄⁻ tetrahedra, which resulted in the increase of T_g values, 2) NBOs located in the main network again with a decrease in T_g, and 3) dominated by the decrease in the relative amount of NBOs in the glass system, where T_g re-increased.

1. 서 론

최근 세계적으로 장파장의 적외선을 이용한 sensing, imaging 및 레이저 광산업 등에 대한 연구가 활발하게 이루어지면서, 파장 3 μm 이상의 적외선에 대한 투과도가 높은 재료의 개발이 시급한 과제로 떠오르고 있다¹⁾. 현재 광통신 등의 목적으로 널리 사용되고 있는 silicate 유리는 MCVD(Modified Chemical Vapor Deposition) 등의 공정 기술 개발을 통해 재료의 광손실도를 거의 이론치에 가까운 0.15 dB/km(파장 1.55 μm 에서)까지 줄이는데 성공하였지만, 3 μm 이상의 적외선 영역에서는 원소간의 진동에 기인하는 빛의 공명 현상에 의해 강한 흡수가 일어난다²⁾. 따라서 적외선 광산업의 실용화를 위해서는 장파장의 적외선 투과 능력이 뛰어난 후르오르화물(fluorozirconate) 유리, 칼코지나이드(chalcogenide) 유리 및 중금속 산화물(heavy metal oxide) 유리 등 새로운 적외선 투과 유리 재료의 개발이 선행되어야 한다.

후르오르화물 유리는 ZBLAN(ZrF₄-BaF₂-LaF₃-AlF₃-NaF) 등의 이름으로 널리 알려진 유리로서 파장 6~7 μm 까지의 적외선 투과도가 우수하나, 습기(OH⁻)에 노출되는 경우 적외선 투과도가 급격히 감소하는 단점을 가지고 있다³⁾. 칼코지나이드 유리는 S, Se, 그리고 Te의 세가지 원소 중 하나 이상의 원소를 포함하는 유리로서, 보통 8~12 μm 까지의 적외선 투과도가 우수하다. 그러나 가시광선 및 단파장의 적외선에 대한 투과도가 낮아 빛의 초기 정렬(alignment)이 어렵고, 원료 물질로 인체에 해로운 As, S, Se 등을 사용해야 하는 단점이 있다⁴⁾. 중금속 산화물 유리로는 PbO-Ga₂O₃-Bi₂O₃ 등의 유리를 들 수 있는데, 파장 약 7 μm 까지의 적외선을 투과시키며 산화물로 구성되어 있어 제조가 용이하다⁵⁾. 그러나 기초 연구의 부족으로 인해 특성이 잘 알려져 있지 않으며, Bi나 Pb 등 중금속을 사용해야 하는 위험성이 있다.

한편, 본 연구의 대상인 calcium aluminate 유리는 파장 약 6 μm 까지의 적외선에 대한 투과도가 높다. 또한, Rayleigh 산란 계수가 낮은 이유로 이론적인 광손실치가 파장 1.9 μm 에서 약 0.04 dB/km로서 silica 유리에 비해 약 1/4 정도로 매우 낮아, 차세대 저손실(ultralow-loss) 유리 재료로서 주목 받고 있다^{6,7)}. 또한 이 유리를 광섬유로 제조하였을 때도 우수한 광특성을 잘 유지하는 것으로 알려져 있다⁸⁾. 후르오르화물 유리나 중금속 산화물 유리, 칼코지나이드 유리 등 다른 적외선 투과 유리 재료들에서 큰 문제점으로 지적되고 있는 기계적 특성은 본 유리의 경우, 탄성률(Young's modulus)이 약 100

MPa에 이르고 있어 상대적으로 매우 우수하다⁹⁾. 또한 자외선 영역의 빛에 대한 감광성(photosensitivity)을 가지고 있어, 정보 저장용 광 디바이스로의 응용도 가능하다¹⁰⁾. 그러나 용융 온도가 1600°C 정도로 비교적 높고, 정상적인 용융-급냉법으로 제조하였을 때 쉽게 결정화가 일어나 비교적 많은 연구가 이루어지지 못한 단점이 있다. 이를 보완하기 위해 calcium aluminate 유리에 소량의 SiO₂나 Fe₂O₃, GeO₂ 등의 제 3성분을 첨가하여 유리 형성 능력을 증가시키려고 하는 연구가 진행되고 있다. 이중 Fe₂O₃의 경우 가시광선 영역에서 강한 흡수대를 형성하여 광학적 특성이 현저히 저하되며, GeO₂의 경우 광학적 특성에 나쁜 영향은 주지 않으나 경제적인 측면에서 문제점을 내포하고 있다. 따라서 현재로서는 SiO₂가 가장 적절한 유리 안정화제라고 할 수 있다^{11,12)}. 그러나, SiO₂는 강한 결합력을 가진 성분이기 때문에 약 4.5 μm 에서 일어나는 Si-O결합의 신축 진동에 의한 적외선의 흡수로 적외선 투과 한계가 단파장쪽으로 이동하게 되므로¹³⁾, 유리 형성 능력 향상과 적외선 투과 한계 감소 사이에서 적절한 첨가량의 결정이 필수적이다.

한편, calcium aluminate 유리에 소량의 SiO₂를 첨가할 경우, 유리 전이 온도가 기존의 silicate 유리와는 달리 매우 특이하게 변화함이 알려져 있다^{10,11)}. 즉, CaO와 Al₂O₃로 이루어진 이성분계 유리에서 SiO₂를 첨가하면 초기(SiO₂ < 15 mol%)에는 유리 전이 온도가 급격히 증가하고, 계속적인 SiO₂ 첨가(15~50 mol%)에 따라 감소하는 경향을 보이다가 약 60 mol% 첨가 이후 다시 증가하는 현상을 나타낸다. 이는 본 조성의 유리가 SiO₂를 60 mol% 이상 함유하고 있는 calcium aluminosilicate 유리 등에서 볼 수 있는 구조와는 다른 독특한 구조 변화를 나타내고 있음을 시사하고 있다. 이 중 약 5~15 mol%의 SiO₂가 첨가됨에 따른 유리 전이 온도의 급격한 상승에 대하여 Higby¹⁴⁾ 등은, 첨가된 SiO₂가 소량 첨가되기 시작하면서 AlO₄⁻ 사면체의 비가교 산소(Non-bridging oxygens : NBO)를 자기쪽으로 끌어가는 현상(scavenging)으로 설명하고 있다. 즉, 주 망목을 형성하고 있는 AlO₄⁻ 사면체의 비가교 산소가 감소하여 망목의 연결도가 증대되고, 따라서 유리 전이 온도가 상승했다는 것이다. Merzbacher¹²⁾나 Engelhardt¹³⁾도 각각 NMR 분석을 통하여 ²⁹Si의 화학적 이동(chemical shift)현상을 분석한 결과, 전체 조성 영역에서 4개의 AlO₄⁻ 사면체로 둘러싸인 Q¹(위첨자는 가교 산소의 개수) 및 depolymerization된 Q²의 존재를 확인하였다 여기서 Q²의 존재는 Higby¹⁴⁾ 등의 주장과 같이 비가교 산소가 SiO₄ 사면체쪽으로 이동하는 증거가 될 수 있다. 그러나 SiO₂ 함량이 0~60 mol%로

변화되어가는 과정에서 나타나는 전반적인 구조 변화와 그에 따른 유리 전이 온도의 이상 거동에 대한 명확한 설명은 아직 없는 상태이다.

따라서 본 연구에서는 $R(=CaO/Al_2O_3)=1.5$ 의 유리 조성에 SiO₂ 첨가량을 단계적으로 변화시킨 조성의 유리를 용융-급냉법으로 제조하고, SiO₂ 첨가량의 변화에 따른 유리의 열적 특성, 밀도 및 굴절율의 변화, 적외선 투과 한계 파장(IR transmission cutoff wavelength)의 이동, 적외선 기본 진동 흡수대(IR fundamental vibrational absorption bands)의 변화 추이를 조사하였다. 이를 통해 1) SiO₂ 첨가에 따라 예상되는 적외선 투과도 감소와 유리 안정도의 증가 사이에서 최적 조성을 파악하고, 2) 유리의 분자 구조 변화를 이해하는 것을 목적으로 하였다.

2. 실험방법

2.1. 조성 선택 및 유리 제조

본 실험에서는 CaO/Al₂O₃의 비(R)를 1.5로 고정한 후, $(100-x)(0.6CaO+0.4Al_2O_3)+xSiO_2$ 의 조성에서 SiO₂ 첨가량을 0 mol%에서 60 mol%까지 5~10 mol% 간격으로 증가시켰다. 여기서 R의 값을 1.5로 고정한 이유는 기존 연구의 결과 유리 형성이 비교적 용이하며, 유리 전이 온도의 거동이 가장 두드러진 조성으로 밝혀졌기 때문이다⁹⁻¹¹.

먼저 reagent-grade의 CaCO₃, 99.5%의 SiO₂, 99.9%의 Al₂O₃ 분말을 조성에 맞게 0.001 g까지 칭량하고 이를 magnetic stirrer를 이용하여 2~3시간 동안 혼합하였다. 이와 같이 균질하게 혼합된 시료 분말을 백금 도가니(Pt/Rh crucible)에 담고, 1600°C의 온도로 유지한 로에 넣어 1시간 동안 용융하였다. 이때, 백금 도가니의 산화를 방지하기 위하여 용융중에 질소 분위기를 유지하였고, 이렇게 용융된 용액을 공기중의 청동 몰드에 부어 냉각하여 유리를 제조하였다. 제조된 유리 시편이 결정화가 일어나지 않고 기포가 없는 상태인 것을 확인한 후, 이를 다시 유리 전이 온도 부근에서 2시간 열처리하고 상온까지 서냉하여 시편을 제조하였다.

2.2. 열분석, 밀도, 굴절 계수 측정

서냉이 끝난 유리 시편을 고온 분말 상태로 만든 후 DTA(SETARAM TG/DTA92 thermoanalyzer)를 이용하여 유리 전이 온도 및 결정화 온도를 측정하였다. 이때 도가니로는 백금을 사용하였고 알루미늄 분말을 표준으로 하여 10°C/min으로 1200°C까지 승온시키면서 열의

출입을 조사하였다.

시편의 겉보기 밀도(apparent density : D_a)는 Archimedes법에 따라 물을 배개체로 측정하였으며, 각각의 조성에서 기공이 없는 각기 다른 3개씩의 시편을 취하여 1 mg까지 무게를 측정된 값의 평균치를 최종 밀도로 하였다.

굴절계수는 Abbe refractometer를 이용하여 sodium D-line에 대한 굴절율(n_D)을 측정하였다. 이때, 시편은 15×10×10(mm) 정도의 크기로 절단하여 연마하였으며, 표면에서의 산란 및 반사의 효과를 제거하기 위하여 시편의 면을 평활하게 하는데 주의하였다.

2.3. 적외선 투과 한계 측정 및 적외선 흡수대 조사

IR multiphonon vibration에 의한 적외선의 투과도를 조사하기 위하여 약 10×20×0.5(mm)로 절단한 시편을 1 mm 크기까지의 알루미늄 분말을 사용하여 단계적으로 연마하여 Bruker사의 IFS 45 FTIR에 장착, 400~4000 cm⁻¹의 범위에서 적외선 투과도를 조사하고, 투과도가 50% 이하로 떨어지기 시작하는 파장을 적외선 투과 한계 파장으로 하였다. 또한 기본 진동 흡수에 의한 적외선 투과도의 변화를 조사하기 위해 유리 시료를 아주 얇게 분쇄하여 CsI 분말과 1 : 40(유리 : CsI)의 비율로 잘 혼합하고, 이를 mold에서 압축하여 지름이 10 mm이고 두께가 약 0.45~0.50 mm인 원반 모양의 pellet으로 제조하였다. 이렇게 제조된 pellet들을 순수한 CsI pellet을 기준으로 하여 동일한 FTIR에서 파장에 따른 적외선 흡수도를 측정하였다.

3. 실험 결과

3.1. 유리 전이 온도 및 유리 안정도

Fig. 1(a)에 나타난 바와 같이 유리 전이 온도(T_g)는 CaO-Al₂O₃ 이성분계 유리에서는 약 873°C였으나 최초 5 mol%의 SiO₂가 첨가됨에 따라 약 885°C로 증가하고, 15 mol%까지는 큰 변화를 보이지 않았다. 그러나, 약 50 mol%까지의 SiO₂가 첨가될 동안 약 859°C까지 계속 감소하는 추세를 보였고, 60 mol%의 SiO₂가 첨가되면 다시 증가하였다. 이는 기존의 연구 결과^{10,11}와 잘 일치하여, 유리 제조 및 열분석 과정에 대한 재현성을 나타낸다. 또한 결정화 온도(T_c)는 Fig. 1(b)에 나타난 바와 같이 처음 약 959°C에서 출발하여 30 mol%까지는 계속 증가(1103°C)하였고, 이후 50 mol%까지 감소(1002°C)하였으나, 60 mol%에서 다시 증가하였다. 이에 따라 유리의 결정화에 대한 안정성을 나타내는 가중 열적 안정도¹⁴

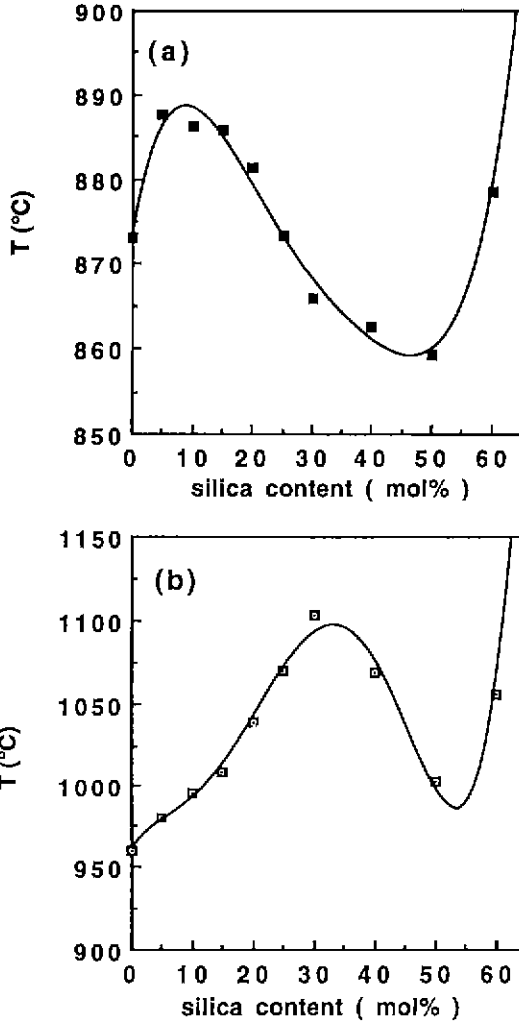


Fig. 1. Effect of silica content on (a) glass transition and (b) crystallization temperatures of calcium aluminate glasses.

(weighted thermal stability criteria = $(T_x - T_g)/T_g$)는 약 30 mol%까지 계속 증가(Fig. 2)하여, SiO₂ 첨가가 유리 안정화도를 증가시키는 역할을 하였음을 확인하였다.

3.2. 밀도, 굴절계수 및 적외선 투과 한계

유리의 밀도는 SiO₂ 첨가량의 증가에 따라 3.10 g/cm³에서 2.60 g/cm³까지 단순 감소하였으며(Fig. 3), 굴절계수 역시 5~30 mol%에서 1.66~1.62로 감소하였다(Fig. 4). 적외선 투과 한계는 5 mol%의 SiO₂가 첨가될 때까지는 약 5.26 μm로 비교적 높으나, 10 mol% 이상 첨가되면 모두 약 4.71~4.82 μm의 파장에서 나타났다(Fig. 5). 이는

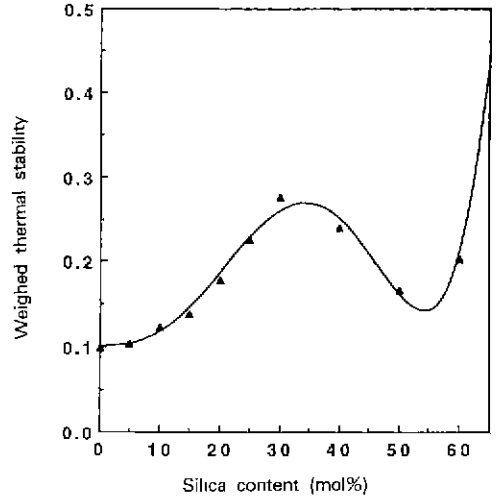


Fig. 2. Weighed thermal stabilities of calcium aluminate glasses with the addition of silica.

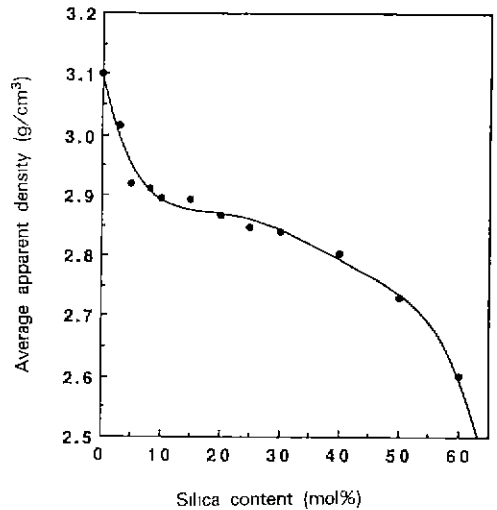


Fig. 3. Average apparent densities of calcium aluminate glasses

약 4.5 μm에서 나타나는 Si-O결합의 신축 진동에 의한 흡수대가 점차 강해지기 때문으로 생각된다. 따라서 적외선 투과도를 높게 유지하면서 유리의 결정화를 막기 위해서는 5 mol% 정도의 SiO₂를 첨가하는 것이 가장 적절함을 알 수 있었다.

3.3. 적외선 기본 진동 흡수대 분석

각각의 조성에서 나타난 적외선 기본 진동 흡수 spectra를 전체적으로 중첩시키면 Fig. 6과 같다. Table 1에

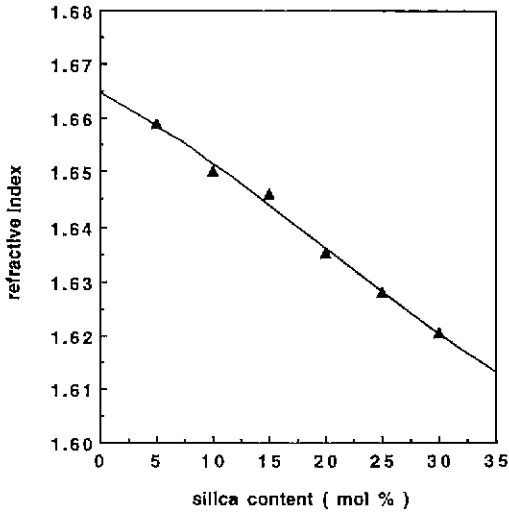


Fig. 4. Effect of silica content on the refractive indices of calcium aluminate glasses.

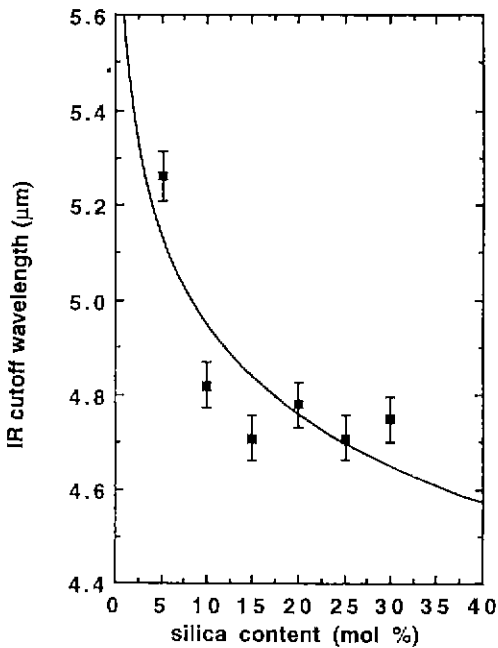


Fig. 5. The observed shift in the infrared transmission cutoff frequencies of calcium aluminate glasses with increasing silica concentration.

정리한 것과 같이, calcium aluminate 이성분계에서 비교적 크게 나타났던 453 cm⁻¹의 흡수대는 Al-O-Al의 굴절(bending) 진동에 의한 것으로 SiO₂ 첨가량 약 20 mol%까지는 계속해서 줄어들고 이후 약 480 cm⁻¹로

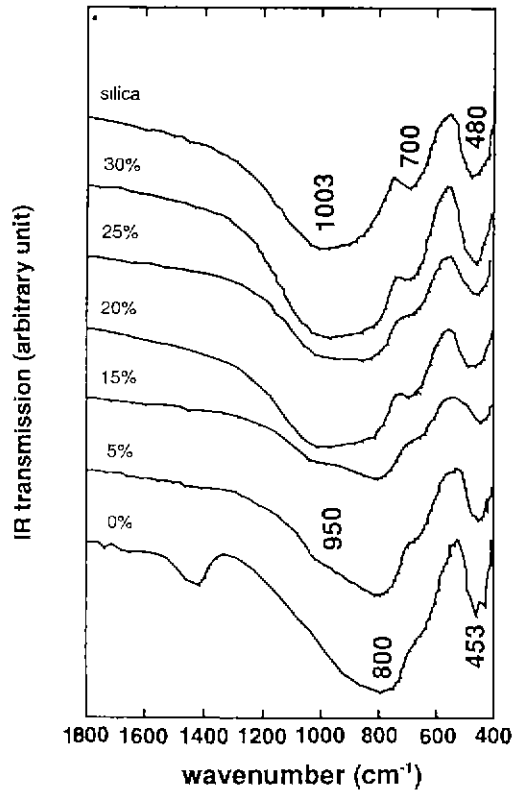


Fig. 6. Infrared fundamental vibration absorption bands of calcium aluminate glasses.

Table 1. Assignment of the Absorption Bands in the Infrared Spectra of Calcium Aluminate Glasses Containing Silica

Bands (cm ⁻¹)	Peak assignment	Trends with increasing SiO ₂ content
453	Al-O-Al bending vibration	decrease-shift
480	Si-O-Al bending vibration	became stronger after 20 mol%
700	AlO ₄ ⁻ tetrahedra	weak shoulder increased gradually -strong peak
800	Al-O anti-symmetric stretching vibration	decreased
950 ~1100	Si-O anti-symmetric stretching vibration	increased -shift to 1003 cm ⁻¹

이동하였다. 또한 700 cm⁻¹의 흡수대는 AlO₄⁻ 사면체에 의한 것으로 SiO₂ 첨가량의 증가에 따라 초기에는 약한 어깨(shoulder)로 보이다가 점차 뚜렷해지는데, 이는 AlO₄⁻ 사면체 자체의 양은 계속 감소하지만 인접한 800

cm⁻¹의 흡수대가 상대적으로 더욱 약해지기 때문으로 풀이된다. 한편, 800 cm⁻¹와 950 cm⁻¹에서 나타나는 흡수대들은 각각 Al-O와 Si-O의 비대칭 신장 진동(anti-symmetric stretching vibration)에 의한 흡수대로서, SiO₂ 첨가량이 증가함에 따라 800 cm⁻¹의 흡수대는 감소, 950 cm⁻¹의 흡수대는 계속 증가하면서 점차 1003 cm⁻¹까지 이동하였다.

4. 유리 구조에 대한 고찰

4.1. 기존의 연구 결과

Calcium aluminate 유리는 구조면에서도 독특한 양상을 나타내고 있다. 전형적인 망목 형성체가 아닌 Al₂O₃가 망목 형성체로 작용하는데, 이는 Ca 이온의 상극화(counterpolarizing) 효과에 의해 AlO₆³⁻ 필면체 대신 AlO₄⁻ 사면체가 생성되기 때문으로 이해되고 있다¹⁵⁾. 이 중 CaO와 Al₂O₃의 비가 1 : 1 즉, R(CaO/Al₂O₃)=1인 이성분계 유리의 경우 전체가 AlO₄⁻ 사면체로 이루어진 망목 구조를 이루고 있으며, Ca²⁺ 이온은 모두 -1가인 AlO₄⁻ 사면체의 전하 보상에 참여하고, O²⁻ 이온은 사면체를 구성하는 산소로만 작용하여 망목 구조내에 비가교 산소가 존재하지 않는 완전히 연결된 망목 구조를 갖는다. 그러나 R>1인 경우 즉, 역분의 CaO가 존재하는 경우 전하 보상에 사용되고 남은 CaO가 망목 수식체로서 작용하게 되어 비가교 산소를 형성한다. 한편, Higby¹¹⁾ 등은 유리 전이 온도가 최대점을 보이는 이유를 다음과 같이 설명하였다. 즉, Ca²⁺가 AlO₄⁻ 사면체의 전하 보상과 망목 수식체의 두 가지 역할을 한다면 비가교 산소를 유발시키는 Ca²⁺ 이온이 전하 보상을 하는 다른 Ca²⁺ 이온의 근처에 있을 수도 있으며, 이때 상호간 반발력이 작용하게 되어 불안정하게 된다. 그러나, SiO₂ 사면체는 전하 보상을 필요로 하지 않기 때문에 Ca²⁺ 이온이 AlO₄⁻ 사면체보다는 SiO₄ 사면체 쪽과 결합하여 비가교 산소를 만드는 것이 더욱 안정하다. 따라서 전체적으로 주된 망목을 형성하는 AlO₄⁻ 사면체가 재결합되는 결과를 가져올 것이며, 이에 따라 유리 전이 온도가 증가하여 최대점을 보였다는 것이다. 그러나, 이런 비가교 산소의 'scavenging'이나 aluminate 망목의 재결합은 SiO₂ 사면체가 전체 유리 망목의 중요 구성체가 되기 전인 약 15 mol% 이하의 SiO₂가 첨가될 때까지의 구조해석으로, SiO₂의 첨가량이 더욱 증가하여 망목 형성체로 작용하게 되는 조성 영역(15~50 mol%)에서 유리 전이 온도가 다시 감소하는 이유에 대해서는 명확히 설명하지 못하였다. 한편, Dutt 등¹⁶⁾도 ESR(electron spin resona-

nce) 연구를 통하여 silica 첨가량이 적은 calcium aluminosilicate 유리에 있어서 Si가 비가교 산소를 '쓸어 모으는' 역할을 수행함을 제안한 바 있다.

Calcium aluminosilicate 유리의 구조가 일반적으로 예상할 수 있는 바와 같이 alkali aluminosilicate 유리와 동일하다면, AlO₄⁻ 사면체의 전하 보상에 참여하고 남은 CaO가 있게 되는 조성, 즉 CaO/Al₂O₃의 비(R)가 1.0~1.1 정도가 될 때 유리 전이 온도가 급격히 변화하고, R이 일정할 때는 SiO₂ 첨가량의 감소에 따라 유리 전이 온도가 단순 감소해야 할 것이다. 그러나 Shelby¹⁰⁾는, 이러한 예상과는 달리 calcium aluminosilicate 유리의 유리 전이 온도는 R이 1.0인 조성에서 급격한 변화를 보이지 않으며, R이 일정할 때도 SiO₂ 첨가량에 따라 최대-최소를 가지는 경향을 발견하였다. 이러한 열적 성질의 변화를 Shelby는 망목 수식체의 양이 유리 형성체를 초과하였을 때 서로의 역할이 바뀌는 효과로 규정하였다. 이와 같은 모델은 Trap과 Stevel¹⁷⁾이 SiO₂ 농도가 50 mol% 이하인 alkali-alkaline earth silicate 유리에서 점도(viscosity)가 SiO₂의 첨가량의 감소에 따라 최소를 보이는 거동을 설명하기 위해 도입했던 개념-망목 수식 이온의 구조적 역할의 역전(inversion)에 의한 "invert glass"의 생성-을 유추한 것이다. Shelby는 이의 증거로 60~5 mol%로 SiO₂의 첨가량을 감소시킴에 따라 유리 연화 온도가 점진적으로 증가하는 현상을 제시하고, 이와 같이 CaO의 증가에 따라 유리들이 더욱 coherent해졌다는 것은 CaO가 망목 형성체의 역할을 한 증거라고 주장하였다. 또한, SiO₂의 첨가량이 5~0 mol%로 감소함에 따라 유리 전이 온도가 갑자기 감소하는 경향에 대해서는 상분리의 발생에 의한 것이라고 예측하고 있다.

Shelby¹⁰⁾가 언급한 상분리의 가능성에 대해 Huang¹⁸⁾ 등은 TEM 실험을 통하여 상분리가 초기에 급속히 일어나고 SiO₂의 첨가량이 증가함에 따라 상분리의 정도가 점진적으로 감소하는 경향을 보임을 보고하였다. 또한 그는, 반사 적외선 분광분석(IR reflectance spectroscopy)을 통해 Al 이온이 주로 4 배위수 결합을 하고 있음을 밝혔다.

4.2. 본 실험에서 나타난 구조변화의 연구

본 실험에서 행한 적외선 기본 진동 흡수대 조사는 Huang¹⁸⁾의 피크 설정을 기초로 하였으며, 그 결과로 다음과 같은 구조적 변화를 간접적으로 증명할 수 있었다. 첫째, Al-O-Al의 굴절 진동에 의한 453 cm⁻¹의 흡수대가 SiO₂ 첨가량 약 20 mol%까지는 계속해서 줄어들고 이후 약 480 cm⁻¹로 이동하는데, 이는 상대적으로

힘상수(force constant)가 큰 Si-O-Al 및 Si-O-Si의 결합의 수가 많아짐에 따라 이들의 굴절 진동에 의한 흡수 현상이 증가하기 때문이다. 즉, 초기에는 상분리에 의해 Si가 많은 상(Si-rich phase)과 Al이 많은 상(Al-rich phase)으로 나뉘어져 Si-O-Al에 의한 흡수대가 나타나지 않았으며, 약 20 mol% 이상의 SiO₂가 첨가된 이후 상분리의 정도가 약화되면서 Si-O-Al에 의한 흡수대가 나타났다.

둘째, 약 5 mol%의 silica가 첨가되면서 나타나기 시작한 약 950 cm⁻¹의 약한 어깨는 약 20 mol%의 silica가 첨가될 때까지는 흡수대의 위치는 거의 변화하지 않으면서 강도만 조금씩 증가하였다. 또한 약 20 mol% 이상의 silica가 첨가되면서 이 흡수대의 위치가 점차 1003 cm⁻¹까지 이동하면서 강도가 급격히 증가하여 최대의 흡수대가 되었다. 이는 약 20 mol%의 silica 첨가되면서 SiO₄ 사면체 주위의 결합 특성이 급격히 변화하고 있음을 말해준다. Furukawa 등¹⁹⁾은 alkalisilicate 유리의 Raman 분광 분석에서 1100 cm⁻¹ 및 950 cm⁻¹의 peak들을 각각 Q³ 및 Q² 즉 사면체 각각 1개와 2개씩의 비가교 산소를 갖는 SiO₄ 사면체에서 Si-O의 신축 진동(symmetric stretching vibration) 의한 것으로 분석하였다. 이를 근거로 본 실험에서 나타난 950 cm⁻¹의 peak는 Q²가 형성된 것으로 해석할 수 있으며, 이것이 20 mol% 이상의 SiO₂가 첨가되면서 점차 고주파 영역으로 이동하는 것은 Q³ 또는 Q⁴가 형성되어가는 것으로 해석할 수 있다.

즉, 초기에 첨가된 SiO₂는 상분리에 의해 Si가 많은 상으로 분리되는데, 이때 앞서 인용한 Higby의 설명과 같이 Ca²⁺ ion간의 반발력이 상대적으로 적은 SiO₄ 사면체가 AlO₄⁻ 사면체로부터 비가교 산소를 빼앗아와서 사면체 당 두 개의 비가교 산소를 가지지만(Q²: 위 첨자는 가교 산소의 개수), SiO₂ 첨가량이 증가함에 따라 상분리가 적어지고 Si-O-Al 결합이 늘어나면서 SiO₄가 AlO₄⁻와 함께 주망목(main network) 형성에 참여하면서 점차 비가교 산소가 없는 상태(Q³ 또는 Q⁴)로 전환되는 것으로 해석할 수 있다. 따라서, 이들 결과를 토대로 기존의 결과 및 본 실험에서 확인된 유리 전이 온도의 거동을 살펴보면, 1) 제 1단계(silica=0~15 mol%)에서는 AlO₄⁻ 사면체에 위치하던 비가교 산소를 silica가 많은 상의 SiO₄ 사면체가 빼앗아 오면서 반대로 주망목에 존재하던 비가교 산소가 적어져 망목의 연결도(connectivity)가 증가하는 효과를 가져와 유리 전이 온도가 상승한다. 2) 제 2단계(15~50 mol%)에서는 점차 SiO₂ 첨가량이 증가함에 따라 SiO₄ 사면체와 AlO₄⁻ 사면체가 망목 형성제로서 공존하게 된다. 따라서 SiO₄ 사면체에

주로 형성된 비가교 산소의 전체 유리 구조에 대한 기여도가 커져서 유리 전이 온도가 다시 감소한다. 그리고 마지막으로 3) 제 3단계에서는 전체적으로 SiO₄ 사면체가 주된 망목 형성제가 되면서 Ca²⁺ 이온의 양적 감소에 따라 전체 산소에 대한 비가교 산소의 절대적인 비율이 계속 줄어들어 다시 유리 전이 온도가 올라가는 것으로 해석할 수 있다.

5. 결 론

1) 가중 열적 안정도와 적외선 투과 한계 파장의 변화로 보아 적외선 투과 재료로서의 응용을 위해서는 약 5 mol% 정도의 SiO₂ 첨가가 가장 적절하다고 판명되었다.

2) 기본 진동 흡수에 의한 적외선의 흡수대의 변화를 분석한 결과, 약 15 mol%까지의 SiO₂가 첨가된 제 1단계에서는 silica가 많은 상과 주망목으로 상이 분리되면서 주망목 형성제인 AlO₄⁻ 사면체에 존재하던 비가교 산소가 반발력이 상대적으로 적은 SiO₄ 사면체쪽으로 끌려가 Q²를 형성하여 주망목의 연결도가 증대되어 유리 전이 온도가 증가하였다.

3) 15~50 mol%의 SiO₂가 첨가된 제 2단계에서는 SiO₂ 첨가량이 증가함에 따라 상분리는 줄어들고 SiO₄ 사면체가 유리의 주망목에 존재하게 되면서 비가교 산소가 다시 주망목 구조상에 위치하게 되어 망목의 연결도를 감소시켜 유리 전이 온도가 감소하였다.

4) 50 mol%이상의 SiO₂가 첨가된 제 3단계에서는 전체적인 비가교 산소의 양적 감소에 따라 유리 전이 온도가 다시 상승하는 것으로 해석된다.

감사의 글

본 연구는 과학재단 핵심전문 연구비(KOSEF 911-00 606-003-2와 KOSEF 941-0800-016-2)의 지원으로 이루어졌습니다.

REFERENCES

1. J.A. Savage, "Materials for Infrared Fibre Optics," *Mat. Sci. Reports*, **2**, 99-138 (1987).
2. P. Klocek and G.H. Sigel, Jr., "Infrared Fiber Optics," pp 61-88 in SPIE Opt. Engr. Press, Washington USA, 1989.
3. W.H. Dumbaugh, and J.C. Lapp, "Heavy Metal Oxide Glasses." *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(9), 2315-26 (1992).

4. M.E. Lines, J.B. MacChesney, K.B. Lyons, A.J. Bruce, A.E. Miller and K. Nassau, "Calcium Aluminate Glasses as Potential Ultra-low-Loss Optical Materials at 1.5~1.9 μm ," *J Non-Cryst Solids*, **107**, 251-260 (1989).
5. M.E. Lines, "A Possible Non-Halide Route to Ultra-Low Loss Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **103**, 279-288 (1988).
6. F.T. Wallenberger, N.E. Weston, and S.D. Brown, "Calcium Aluminate Glass Fibers: Drawing from Supercooled Melts Versus Inviscid Melt Spinning," *Mater. Lett.*, **11**, 229-235 (1991).
7. G.Y. Onoda, Jr. and S.D. Brown, "Low-Silica Glasses Based on Calcium Aluminates," *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**, 311-16 (1970).
8. H. Hosono, K. Yamazaki, and Y. Abe, "Dopant-Free Ultraviolet-Sensitive Calcium Aluminate Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, C-304-C-305 (1985).
9. 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).
10. J.E. Shelby, "Formation and Properties of Calcium Aluminosilicate Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, 155-158 (1985).
11. P.L. Higby, R.J. Ginther, I.D. Aggarwal and E.J. Friebele, "Glass Formation and Thermal Properties of Low-Silica Calcium Aluminate Glasses," *J. Non-Cryst Solids*, **126**, 209-215 (1990).
12. 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).
13. G. Engelhardt, M. Nofz, K. Forkel, F.G. Wihsmann, M. Magi, 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," *Phys. Chem. Glasses*, **26**(5), 157-165 (1985).
14. M. Saad and M. Poulain, "Glass Forming Ability Criterion," *Mat Sci. Forum*, **19-20**, 11-18 (1987)
15. W. Vogel. "Chemistry of Glass," pp. 192-193, Am. Ceram Soc. Inc., USA, 1985.
16. D.A. Dutt, P.L. Higby and D.L. Griscom, "An Electron Spin Resonance Study of X-Irradiated Calcium Aluminosilicate Glasses," *J Non-Cryst Solids*, **130**, 41-59 (1991).
17. H.L. Trap and J.M. Stevels, as quoted by H. Rawson, "Inorganic Glass-Forming Systems," Academic Press. New York, 1967.
18. C. Huang and E.C. Behrman, "Structure and Properties of Calcium Aluminate Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **128**, 310-321 (1991).
19. T. Furukawa, K.E. Fox, and W.B. White, "Raman Spectroscopic Investigation of the Structure of Silicate Glasses. III. Raman Intensities and Structural Units in Sodium Silicate Glasses," *J. Chem Phys*, **75**(7), 3226-3237 (1981).