

PbO-SiO₂계 유리의 국부구조와 Fragility의 관계

이상기·辰巳砂昌弘*·南 努*

가야대학교 세라믹공학과

*日本 大阪府立大學校 機能物質科學科

(1995년 11월 20일 접수)

Relation Between Local Structure and Fragility of Lead Silicate Glasses

Sang-Ki Lee, Masahiro Tatsumisago* and Tsutomu Minami*

Dept. of Ceram. Eng., Kaya Univ.

*Dept. of Applied Mater. Sci., Osaka Prefecture Univ., Japan

(Received November 20, 1995)

요 약

유리전이온도 부근에서 PbO-SiO₂계 유리의 점성거동과 열적 성질을 측정하였다. PbO-SiO₂계 유리에서 전이온도는 PbO 함량이 증가할수록 감소하였다. Fragility의 척도(ΔC_p 와 E_n/T_g , 여기서 ΔC_p 는 유리전이온도에서의 비열의차, E_n 는 점성유동의 활성화 에너지 그리고 T_g 는 유리전이온도)는 PbO 함량이 50 mol% 이하의 PbO 함량이 적은 납규산염유리에서는 단조롭게 증가하였고, ΔC_p 와 E_n/T_g 는 PbO 함량이 50 mol% 이상의 PbO 함량이 많은 납규산염유리에서는 거의 변화하지 않았다. 이상의 측정 결과로부터 PbO-SiO₂계 유리에서는 ΔC_p 와 E_n/T_g 사이에 상관관계가 있는 것을 알 수 있었다.

ABSTRACT

Viscosities and thermal properties of glasses in the system PbO-SiO₂ were measured at a temperature region of glass transformation. The glass transition temperature values were decreased with an increase in the PbO content. The measures of fragility, ΔC_p and E_n/T_g , where ΔC_p , E_n and T_g are respectively the heat capacity change in the glass transition, the activation energy for viscous flow and the glass transition temperature, were increased monotonously in the glasses with low PbO content (<50 mol%). The measures of fragility, ΔC_p and E_n/T_g , did not change in the glasses with high PbO content (>50 mol%). As a result of these measurements a good correlation was observed between ΔC_p and E_n/T_g in the system PbO-SiO₂.

Key words: Lead silicate glass, Glass transition temperature, Heat capacity, Viscosity, Fragility, Activation energy

1. 서 론

여러가지 유리형성액체에 대하여 온도를 유리전이온도(T_g)로 규격화하면 상당히 넓은 온도영역에서 점도의 온도 의존성을 나타내는 그림은 Arrhenius적 성질과 non-Arrhenius적인 성질이 강한 경우로 분류할 수 있다¹⁾. Fig. 1은 유리형성액체의 점도에 대한 온도 의존성을 모식적으로 나타낸 것이다. Angell은 점도의 온도 의존성에 대하여 Arrhenius적인 성질을 Adam-Gibbs의 식을²⁾ 이용하여, 유리전이온도에서의 비열의 변화량(ΔC_p)과 결부시켜 설명하였다^{1,3,4)}.

온도 변화시 유리전이와 함께 일어나는 비열의 변화

량이 작은 유리형성액체는 Fig. 1 중의 (A)와 같이 점도의 온도 의존성이 Arrhenius적인 성질을 가지고 있는 물질을 strong 액체라고 한다. 한편, 비열의 변화량이 큰 유리형성액체는 Fig. 1 중의 (B)와 같이 점도의 온도 의존성이 non-Arrhenius적인 성질을 나타내는 물질을 fragile인 액체라고 한다⁵⁻⁷⁾.

유리형성액체의 온도무한대에서 극한 점도가 같다고 가정하면, 그 유리형성액체의 점도의 온도 의존성에 대한 non-Arrhenius적인 성질과 Fig. 1에서 유리전이온도에 대한 기울기 E_n/T_g (E_n 는 점성유동의 활성화 에너지)가 대응되기 때문에 E_n/T_g 은 ΔC_p 와 함께 fragility의 척도로 간주하는 것이 가능하다⁸⁾.

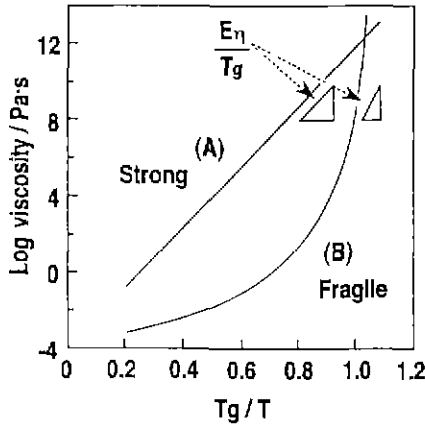


Fig. 1. Schematic illustration of temperature dependence of viscosity for "strong" and "fragile" glass-forming liquids.

2성분계인 PbO-SiO₂는 상당히 넓은 범위까지 유리를 형성할 수 있다. PbO 함량이 0~70 mol%의 조성에서 유리가 생성되는 것으로 알려져 있다⁹⁾. 또한 PbO의 유리구조내에서의 역할에 대하여 X-선 회절법¹⁰⁻¹²⁾, IR·Raman 분광법¹³⁻¹⁶⁾ 및 핵자기공명법¹⁷⁻¹⁸⁾ 등의 다양한 연구가 행하여졌으며, 특히 Leventhal과 Bray¹⁷⁾는 PbO-SiO₂ 유리의 ²⁰⁷Pb의 핵자기공명 연구를 통하여, PbO 함량이 약 50 mol% 이하의 경우와 그 이상의 경우에서 화학적 이동현상(chemical shift)의 값이 큰 차이가 난다는 것을 지적하였고, 이 값은 연속적으로 변화하는 것으로 확인되었다. 또 이 값은 Pb-O 결합의 공유결합성의 척도가 되며, PbO 함량이 많은 영역에서는 Pb-O 결합은 공유결합성이 강하다는 것이 알려져 있다. 이와 같은 PbO-SiO₂계 유리의 단거리 및 중거리구조가 PbO 함량에 의하여 어떻게 변화하는 가는 매우 흥미롭다. 본 연구에서는 시차주사열량계(DSC)와 열기계분석계(TMA)를 사용하여 PbO-SiO₂계 유리의 전이온도 부근에서 비열변화와 점도를 측정하여, fragility의 척도인 ΔC_p 및 E_n/T_g의 조성의존성과 국부구조에 대하여 검토하였고, Angell의 fragility에 관한 척도, ΔC_p와 E_n/T_g 사이의 관계에 대하여 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 유리의 제작

유리의 제작에는 출발시료로써 이산화규소 SiO₂(一級, Junsei Chemical Co., Ltd. Japan) 및 일산화납 PbO(特級, Kanto Chemical Co., Japan) 분말을 사용하였다. 이 시

료를 소정의 조성으로 칭량, 혼합하여 백금도가니에 넣고 1100~1400°C에서 1시간 용융하였다. 이 용융액을 실온의 스테인레스 몰드에 부어 성형, 냉각하였다. 성형된 유리시편의 응력을 제거하기 위하여 유리전이온도 부근에서 2°C/min의 속도로 서냉한 후 각각의 측정 규격에 맞게 절단하여 시편을 제조하였다. 유리전이온도 및 유리전이온도에서의 비열의 변화량(ΔC_p)의 측정은 벌크상태의 유리를 시차주사열량법으로 측정하였고, T_g와 ΔC_p의 값은 Moynihan^{19,20)}의 방법에 의하여 결정하였다. 측정에는 Rigaku사의 Differential Scanning Calorimeter (DSC-8230)을 사용하였고, 이때 승온속도는 10°C/min로 하였다.

2.2. 점도측정

점도측정은 Beam-bending법에 의하여 측정하였고, Hagy^{21,22)}에 의해 고안된 점도식을 이용하여 유리전이온도 부근의 여러 온도에 대하여 점성계수를 산출하였다.

$$\eta = \left(\frac{gL^4}{144vI} \right) \left(M + \frac{\rho AL}{1.6} \right) \quad (1)$$

여기서, η는 점도(Pa·s), g는 중력가속도(m/s²), L은 지지간거리(m), v는 시료의 휨속도(m/s), M은 시료 중앙부에 가해지는 외부 중력(kg), ρ는 시편의 밀도(kg/m³), A는 시편의 단면적(m²) 및 I_x는 단면이차모멘트(m⁴)이다. I_x는 I_x=bd³/12로 구해지며, 여기서 b는 시료의 폭(m), d는 시료의 두께(m)이다. 측정장치는 Mac Science사의 Thermomechanical Analyzer(TMA4000)를 사용하였다.

National Bureau of Standards의 717유리(borosilicate glass)을 표준시료로 택하여 장치를 보정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 PbO-SiO₂계 유리전이온도(T_g)의 조성의존성을 나타낸 것이다. SiO₂가 100%인 실리카 유리의 전이온도는 Richet와 Bottinga의 열용량측정²³⁾으로부터 얻어진 온도 1207°C를 이용하였다. 유리전이온도는 PbO 함량이 30 mol%로부터 70 mol%까지 증가 할수록 508°C부터 345°C까지 감소하는 것을 알았다. 본 실험에서 얻어진 유리전이 온도는 Zahra¹⁹⁾, Bair²⁴⁾와 Merker²⁵⁾등의 측정결과와 일치하고 있다.

Fig. 3은 PbO-SiO₂계 유리전이온도에 대한 비열의 변화량(ΔC_p)의 조성의존성을 나타내고 있다. SiO₂가 100%인 실리카 유리의 ΔC_p는 DSC에 의해 관찰이 곤란할

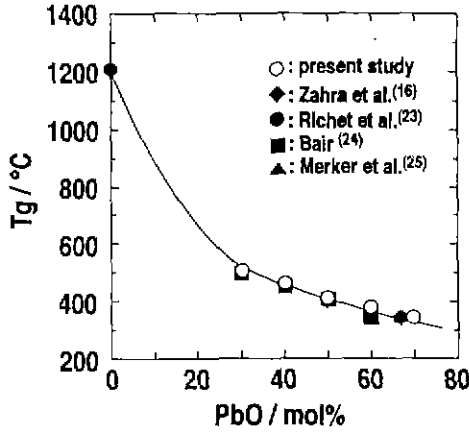


Fig. 2. Composition dependence of T_g of $x\text{PbO}\cdot(100-x)\text{SiO}_2$ glasses.

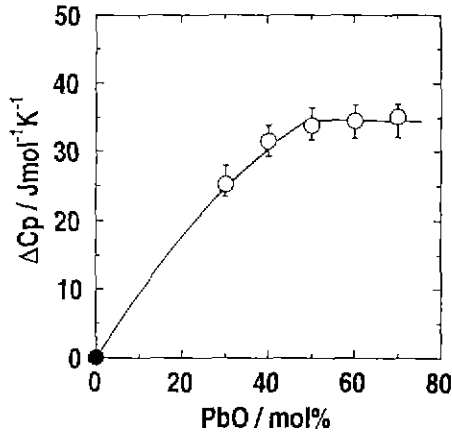


Fig. 3. Composition dependence of ΔC_p of $x\text{PbO}\cdot(100-x)\text{SiO}_2$ glasses.

정도로 작다²⁶⁾. PbO 함량이 30 mol%로부터 50 mol%까지 증가하면 ΔC_p 는 26 J/molK부터 34 J/molK까지 증가하였고, PbO 함량이 50 mol% 이상에서는 PbO 함량에 의한 ΔC_p 의 변화는 거의 없었다. PbO-SiO₂계 유리에서는 PbO 함량이 50 mol% 이하에서는 ΔC_p 의 관점으로부터는 PbO 함량의 증가와 함께 fragility가 증가하고, 50 mol% 이상에서는 ΔC_p 의 관점으로부터 fragility는 일정한 값을 나타내고 있다.

Fig. 4는 PbO-SiO₂계 유리전이온도 부근에서 점도의 온도 의존성을 나타내고 있다. 모든 조성에 대해서 유리전이온도 부근의 점도는 약 10^{11} Pa·s의 값을 가지며, 이와 같이 비교적 좁은 온도영역에서는 $\log \eta$ 와 $1/T$ 의 사이에 직선관계가 보여진다. 식(2)의 Arrhenius식을 만족하기 때문에 직선의 기울기를 이용하여 이 온도영역에

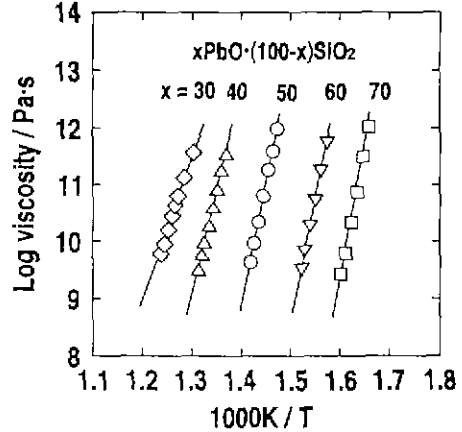


Fig. 4. Temperature dependence of viscosity of $x\text{PbO}\cdot(100-x)\text{SiO}_2$ glasses in the transformation range.

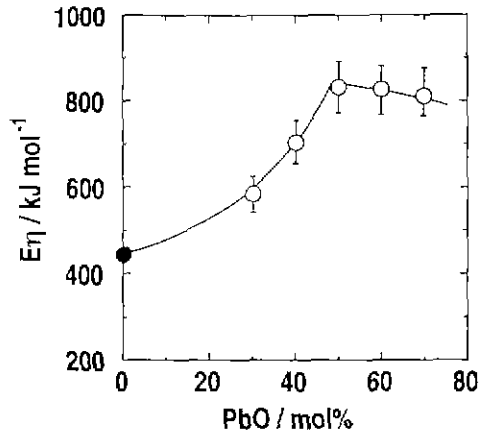


Fig. 5. Composition dependence of E_η of $x\text{PbO}\cdot(100-x)\text{SiO}_2$ glasses.

대한 점성유동의 활성화에너지(E_η)를 계산하였다.

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{E_\eta}{RT}\right) \quad (2)$$

여기서, η 는 점도, η_0 는 상수, E_η 는 점성유동의 활성화에너지, R 은 기체상수, T 는 절대온도를 나타낸다.

Fig. 5는 PbO-SiO₂계 유리에 대한 점성유동의 활성화에너지(E_η)의 조성의존성을 나타내고 있다. PbO을 함유하지 않은 SiO₂ 유리의 E_η 는 약 440 kJ/mol이다²⁶⁾. PbO 함량이 30 mol%부터 50 mol%까지 증가하면 E_η 는 590 kJ/mol부터 840 kJ/mol까지 증가하고, PbO 함량이 50 mol% 이상인 경우에는 PbO 함량이 증가할수록 E_η 의 값은 조금씩 감소하는 경향을 나타내고 있다.

Fig. 6은 strong인 액체의 대표로써 SiO₂²⁶⁾, 반대로 fra-

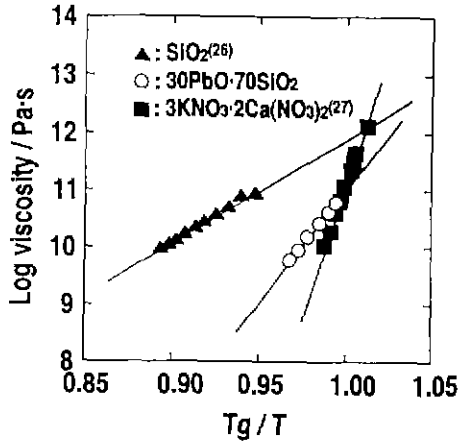


Fig. 6. Typical viscosity data for $\text{SiO}_2^{(26)}$, $3\text{KNO}_3 \cdot 2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2^{(27)}$ and $30\text{PbO} \cdot 70\text{SiO}_2$ glasses against T_g/T .

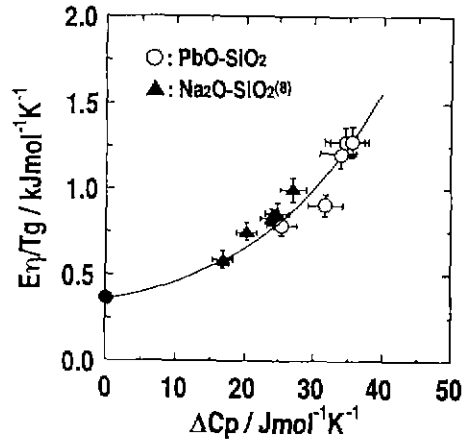


Fig. 8. Relation between E_n/T_g and ΔC_p for the $x\text{PbO} \cdot (100-x)\text{SiO}_2$ glasses. The results for $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{SiO}_2$ glasses are also shown for comparison⁽⁸⁾.

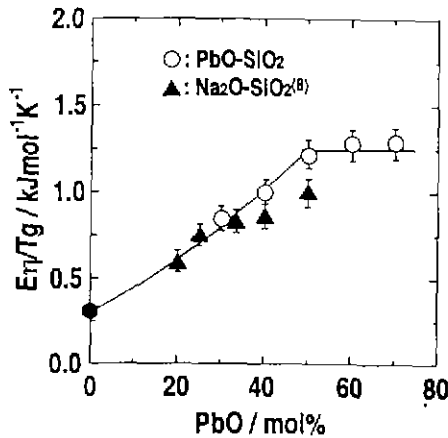


Fig. 7. Composition dependence of E_n/T_g of $x\text{PbO} \cdot (100-x)\text{SiO}_2$ glasses. The results for $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (100-x)\text{SiO}_2$ glasses are also shown for comparison⁽⁸⁾.

gile인 액체의 대표로써 $3\text{KNO}_3 \cdot 2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2^{(27)}$ 를 선택하고, 이것들과 비교하기 위하여 PbO-SiO_2 계 유리중에서 $30\text{PbO} \cdot 70\text{SiO}_2$ 를 선택하여 점도의 온도의존성을 나타냈다. 이 그림에서 횡축의 온도눈금을 T_g/T 로 하면 유리 전이온도 부근에서 이 직선의 기울기 E_n/T_g 가 얻어진다. 이 E_n/T_g 는 fragility의 또 하나의 척도로써 중요하고, 이 값이 클수록 fragile이고, 작을수록 strong이라고 할 수 있다. 이 그림에서 $30\text{PbO} \cdot 70\text{SiO}_2$ 유리의 fragility는 SiO_2 , $3\text{KNO}_3 \cdot 2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 의 중간 값을 가지는 것을 알 수 있다.

Fig. 7은 PbO-SiO_2 계 유리에 대하여 Fig. 6과 같은

plot로 부터 얻어진 fragility의 척도인 E_n/T_g 의 조성의존성을 나타내고 있다. 또 비교를 하기 위하여 전형적인 알칼리 규산염 유리인 $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ 계의 결과와 함께 나타내고 있다⁽⁸⁾. $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ 계 유리에서는 Na_2O 함량이 20 mol%로부터 50 mol%까지 증가하면, fragility의 척도인 E_n/T_g 의 값은 0.59 kJ/molK로부터 1.00 kJ/molK까지 증가하였다. PbO-SiO_2 계 유리에서는 PbO 함량이 30 mol%에서 50 mol%까지 증가하면, fragility의 척도인 E_n/T_g 의 값은 0.80 kJ/molK로부터 1.28 kJ/molK까지 증가하였고, 50 mol% 이상일 때의 E_n/T_g 는 거의 변화하지 않는 것을 알았다. 즉 PbO-SiO_2 계에서는 PbO 함량이 50 mol%까지 증가하면 E_n/T_g 의 값도 증가하고, E_n/T_g 의 관점으로부터는 fragility가 증가한다고 생각되어진다. PbO 함량이 50 mol% 이상의 경우에는 E_n/T_g 의 값은 거의 변화하지 않았다.

ΔC_p 와 같이 E_n/T_g 의 관점으로부터도 fragility는 이 조성영역에서는 거의 변화하지 않는다고 생각되어진다. 이것은 PbO 함량이 적은 2성분계 PbO-SiO_2 유리에서는 PbO 가 망목수식제(network modifier) 역할을 하지만, PbO 함량이 많은 영역에서는 Pb^{2+} 이온이 산소와 공유 결합을 하므로써 charge balance에 구애 받지 않고 다면체를 형성하므로 망목형성제(network former) 역할을 하는 것으로 생각되어진다. 즉 PbO 함량이 50 mol% 이하의 경우에는 $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ 계 유리의 경우와 같이 PbO 가 망목수식제 역할을 하기 때문에, PbO 의 증가와 함께 ΔC_p 와 E_n/T_g 의 관점으로부터 fragility가 증가되는 것이 설명되어진다. PbO 함량이 50 mol% 이상의 경우

에서는 유리중의 Pb-O 결합의 공유결합성이 강하기 때문에 PbO는 망목형성제 역할을 하고 있는 반면, 일부에서는 첨가된 PbO에 의하여 Si-O-Si 결합의 절단이 일어난다. 이 두 가지 효과에 의하여, 이 영역에서는 조성의 변화와 함께 ΔC_p 와 E_n/T_g 의 값들은 거의 변화하지 않는 것으로 생각되어진다. 이상으로 부터 ΔC_p 와 E_n/T_g 의 관점으로부터의 fragility가 일정하게 되는 것이 설명되어진다.

Fig. 8은 PbO-SiO₂계 유리에 대하여 E_n/T_g 와 유리전이점에서의 비열의 변화량 ΔC_p 의 관계를 나타내고 있다. 또 비교를 하기 위하여 Na₂O-SiO₂계 유리의 결과와 함께 나타내고 있다¹⁰. PbO-SiO₂계 유리도 전형적인 알칼리 규산염계 유리인 Na₂O-SiO₂계의 경우와 마찬가지로 ΔC_p 와 E_n/T_g 의 사이에 상관관계가 있는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

PbO-SiO₂계 유리의 전이온도 부근에 대한 점도와 비열의 변화량을 측정하여 fragility의 조성 의존성과 국부 구조에 관하여 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PbO 함량이 50 mol% 이하에서 PbO 함량이 증가하면 ΔC_p 와 E_n/T_g 는 단조롭게 증가하고, ΔC_p 와 E_n/T_g 의 관점으로부터 fragility는 증가하는 것을 알았다.

2. PbO 함량이 50 mol% 이상에서 PbO 함량이 증가하여도 ΔC_p 와 E_n/T_g 는 거의 변화하지 않고, 양쪽의 관점으로부터도 fragility는 거의 변화하지 않는 것을 알았다.

3. ΔC_p 와 E_n/T_g 사이의 상관관계는 Na₂O-SiO₂계와 마찬가지로 PbO-SiO₂계에 대하여도 성립되는 것을 알았다.

REFERENCES

1. C.A. Angell, "Spectroscopy simulation and scattering, and the medium range order problem in glass," *J. Non-Cryst Solids*, **73**, 1-17 (1985).
2. G. Adam and J. Gibbs, "On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids," *J. Chem. Phys.*, **43**, 139-146 (1965).
3. C.A. Angell, "Perspective on the glass transition," *J. Phys. Chem Solids*, **49**, 863-871 (1988).
4. C.A. Angell, "Relaxation in liquids, polymers and plastic crystals-strong/fragile patterns and problems," *J. Non-Cryst. Solids*, 131-133, 13-31 (1991).
5. J.M. Jewell, C.M. Shaw and J.E. Shelby, "Effects of water content on aluminosilicate glasses and the relation to strong/fragile liquid theory," *J. Non-Cryst. Solids*, **152**, 32-41 (1993).
6. J.M. Jewell and J.A. Ruller, "A structural model for PbO-Ga₂O-SiO₂ glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **152**, 179-187 (1993).
7. 辰巳砂 昌弘, 南努, "酸化物におけるガラスと融液の中短距離構造," *セラミックス*, **28**, 1227-1232 (1993).
8. 李相基, 辰巳砂 昌弘, 南努, "Na₂O-SiO₂ 系ガラスの粘性挙動と熱的性質," *J. Ceram. Soc Japan*, **101**, 1018-1020 (1993).
9. B.M.J. Smets and T.P.A. Lommen, "The structure of glasses and crystalline compounds in the system PbO-SiO₂, studied X-ray Photoelectron spectroscopy," *J. Non-Cryst Solids*, **48**, 423-430 (1982).
10. M.F. Mydlar, N.J. Kreidl, J.K. Hendren and G.T. Clayton, "X-ray diffraction study of lead silicate glasses," *Physics Chem. Glasses*, **11**, 196-204 (1970).
11. 今岡稔, 長谷川洋, "2PbO·SiO₂ ガラスのメ線構造解析," *窯業學會誌*, **88**, 141-150 (1980).
12. M. Imaoka, H. Hasegawa and I. Yasui, "X-ray diffraction analysis on the structure of the glasses in the system PbO-SiO₂," *J. Non-Cryst Solids*, **85**, 393-412 (1986).
13. T. Furukawa, S.A. Braver and W.B. White, "The structure of lead silicate glasses determined by vibrational spectroscopy," *J. Mater. Sci.*, **13**, 268-282 (1978).
14. C.A. Worrell and T. Henshall, "Vibrational spectroscopic studies of some lead silicate glasses," *J. Non-Cryst Solids*, **29**, 283-299 (1978).
15. B. Piriou and H. Arashi, "Raman and infrared investigation of lead silicate glasses," *High Temp. Sci.*, **13**, 299-313 (1980).
16. A.M. Zahra, C.Y. Zahra and B. Piriou, "DSC and raman studies of lead borate and lead silicate glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **155**, 45-55 (1993).
17. M. Leventhal and P.J. Bray, "Nuclear magnetic resonance investigations of compounds and glasses in the systems PbO-B₂O₃ and PbO-SiO₂," *Physics Chem. Glasses*, **6**, 113-125 (1965).
18. R. Dupree, N. Ford and D. Holland, "An examination of the ²⁹Si environment in the PbO-SiO₂ system by magic angle spinning nuclear magnetic resonance. Part 1. Glasses," *Physics Chem. Glasses*, **28**, 78-84 (1987).
19. C.T. Moynihan, A.J. Easteal, J. Wilder and J. Tucker, "Dependence of the glass transition temperature on heating and cooling rate," *J. Phys. Chem.*, **78**, 2673-2677 (1974).
20. C.T. Moynihan, A.J. Easteal, and M.A. Debolt, "Depe-

- ndence of the fictive temperature of glass on cooling rate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 12-16 (1976).
21. H.E. Hagy, "Experimental evaluation of beam-bending method of determining glass viscosities in the range 10^8 to 10^{15} poises," *J. Am. Ceram. Soc.*, **46**, 93-97 (1963).
 22. H.E. Hagy, "Beam-bending and parallel-plate viscometry-experimental techniques and analytical applications," *Canadian Ceramic Society Journal*, **37**, 165-169 (1968).
 23. P. Richet and Y. Bottinga, "Glass transitions and thermodynamic properties of amorphous SiO_2 , $\text{NaAlSi}_n\text{O}_{2n+2}$ and KAlSi_3O_8 ," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48**, 453-470 (1984).
 24. G.J. Bair, "The constitution of lead oxide-silica glasses. I. Atomic arrangement," *J. Am. Ceram. Soc.*, **19**, 339-347 (1936).
 25. L. Merker and H. Wondratschek, "Some physical properties of lead silicate glasses with high contents in lead sulfate," *Glastech Ber.*, **32**, 54-58 (1959).
 26. E.H. Fontana and W.A. Plummer, "A study of viscosity-temperature relationships in the GeO_2 and SiO_2 system," *Physics Chem Glasses*, **7**, 139-146 (1966).
 27. H. Tweer, N. Laberge and P.B. Macedo, "Inadequacies of viscosity theories for a vitreous KNO_3 -Ca $(\text{NO}_3)_2$ melt," *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**, 121-123 (1971).