

분광계에 의한 Borosilicate계 글라스의 조성 및 온도의존성 평가

박성제 · 류봉기[†]
부산대학교 재료공학과

Composition and Temperature Dependence of Structural Changes in Borosilicate Glasses by Spectrometer

Sung-Je Park and Bong-Ki Ryu[†]

School of Materials Science and Engineering, Pusan National University

(2005년 10월 13일 받음, 2005년 11월 9일 최종수정본 받음)

Abstract We investigated the particularity of temperature and composition changes in $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (52.5-x)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 47.5\text{SiO}_2$ glasses by use of FT-IR, ^{11}B NMR, Raman spectrometer. From FT-IR and ^{11}B NMR spectrometer, we thought that tetrahedral boron, BO_4 units are created N_4 increasing tendency generated near 600°C . It's expected that composition and heat treatment directly contributed to structural changes, this changes are following to Na_2O increasing or decreasing, caused by N_4 and BO_4 units are caused by relatively increasing or decreasing in the glasses' structure. Particularly, BO_4 units are converted to BO_3 units after 600°C heat treatment for 50h in the composition of $x < 18$ ($R < 0.5$, $R = \text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ mol%). On the other hand, BO_3 units are converted to BO_4 units after 600°C heat treatment for 50h in the composition of $x \geq 18$ ($R > 0.5$). This particularity of composition and temperature dependence of structural changes are similarly represented by Raman analysis results.

Key words composition and temperature dependence, borosilicate glass, IR, NMR, Raman.

1. 서 론

Borosilicate 계 글라스는 일반적으로 실험실용 글라스 제품, 광학글라스, 핵폐기물 글라스 및 전자산업 등에 광범위하게 적용되고 있는 글라스계중 하나로서 특히 조성 과 구조 및 특성간의 상관관계를 규명하거나 열처리 공정 이후 발생하는 분상 또는 붕소이상 등에 의한 조성-특성간의 trade-off 관련 내용을 중심으로 많은 연구가 수행되어 왔다.^{2,15,19)}

이러한 몇몇 특징적 연구의 결과들로부터 공통적으로 도출된 결과중 하나로서, borate 및 borosilicate 글라스가 갖는 구조 및 특성은 붕소 이상현상 및 분상 뿐만 아니라 붕소의 배위수와 alkali 함유량과 함께 비가교산소의 분포 등에 의존하고 있다는 사실이었다.

구조·특성의 변화인자중 alkali 함유량 변화에 따른 구조적 변화분석은 이미 수많은 연구자에 의해^{4,23,25)} 연구되어져 왔는데, 특히, H. Hiroshi 및 El-Egili 등의 IR을 이용하여 borosilicate 계 글라스의 조성에 따른 글라스 구조중의 4배위 붕소비율(N_4)의 변화에 관련한 연구가 있다.^{1,2)}

또한, 일반적으로 글라스의 열처리 유무에 의해 분산 및 결정화 등의 현상에 의해 구조변화가 유발될 수도 있는데, 이러한 변화관점에서의 연구사례도 있다.^{6,20-22)}

대표적으로는, R. Araujo 등의 높은 alkali 조성을 함유한 글라스를 높은 온도에서 급냉시킨 글라스의 N_4 값은 이후 저온 열처리되어진 글라스보다 낮은 값을 갖는다는 결론을 얻기 위해 계산모형을 제시한 바 있다.⁷⁾

한편, ^{11}B 와 3QMAS ^{17}O NMR을 포함한 고체 NMR 측정기술 또한 글라스의 구조변화와 관련한 연구에 적극 활용되어지고 있다.^{10,11)} 그 결과는 R. Araujo 등의 연구 결과와의 비교 등을 위해 매우 유용한 것으로 판단된다.

그러나, 최근의 몇몇 연구결과들에 따르면, borosilicate 계의 특정 조성역의 글라스에 대해, 또한 열처리 유무에 따라 상이한 구조변화를 나타내는 특이한 결과들이 보고되고 있다. 즉, NMR에서의 N_4/N_3 의 비가 열처리 이후 감소한다는 것^{12,13,19)}과 Raman 분광계에서 관찰되는 구조의 변화경향 또한 상이한 예 중의 하나라고 할 수 있다.

본 연구에서는 이러한 상이한 연구결과들이 얻어지고 있는 $x = 10.5$ 에서 24.5까지의 조성범위에서 $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (52.5-x)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 47.5\text{SiO}_2$ (mol%) 계 글라스를 대상으로 구조변화의 조성 및 온도의존성에 대한 연구에 있어서의 특

[†]E-Mail : bkryu@pusan.ac.kr

이현상을 확인 규명하기 위한 연구의 일환으로 alkali 조성변화를 중심으로 한 글라스 조성변화와 함께 열처리 전 후처리의 구조적 변화를 측정하고 열처리 유무에 따른 상관관계를 FT-IR, ¹¹B NMR 및 Raman 분광계를 활용하여 구조적 특징에 대해 검토하였다.

2. 실험 방법

2.1 글라스 제조

글라스의 기본조성으로 $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (52.5-x)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 47.5\text{SiO}_2$ ($x=10.5, 16.5, 18, 18.5, 24.5$)를 사용하였다. 제조된 배치를 균질한 상태로 혼합한 후 백금도가니를 사용하여 1400°C 2시간동안 전기로 내에서 유지시켜 얻어진 용융물을 급냉하여 글라스를 제조하였다. 제조된 글라스의 일부는 열처리 유무에 따른 구조변화를 관찰하기 위해서 다시 600°C에서 50시간 열처리후 재급냉하였다.

2.2 분석

제조된 모든 글라스는 Fig. 1의 결과에서처럼 XRD 분석을 통하여 비정질 상태를 유지하고 있음을 확인하였다.

각 조성의 글라스 시편들을 상온에서 KBr과 시료의 무게비 1:200으로 하여 원통형 시편으로 만든 다음 Bruker IFS88 FT-IR spectrometer로 2 cm⁻¹ 분해능으로 400~4000 cm⁻¹의 주파수 범위 영역에서의 흡수스펙트럼을 분석하였다. 동일한 시편들에 대하여 상온에서 고체 NMR 분석을 행하였으며, 측정에 사용된 장치는 Bruker Avance Digital 400 이었다. ¹¹B NMR spectrum의 excitation pulse는 0.8ls (1/12p pulse)를 사용하여 64.25 MHz에서 행하였으며, signal은 3.0초의 repetition time을 가지고

256 시간 적용되었다. 4배위 붕소의 비율(N₄) 및 3배위 붕소의 비율(N₃)은 computer simulation을 통하여 얻어내었다.²⁴⁾ 완화시간 문제를 해결하기 위하여 600초의 delay times을 가지고 2.0 μs (1/6π pulse)의 excitation pulse가 적용되었다. 이러한 조건들은 모든 시편에 대해 동일하게 적용되었다.

한편, Raman spectra는 LabRam HR 모델로서, 2cm⁻¹ 분해능으로 excitation source로서는 514.532 nm의 Ar-ion 레이저 시스템이 사용되었다.

3. 결과 및 고찰

일반적으로 글라스의 조성변화에 따른 구조의 정성적 변화를 관찰하기 위해 사용하는 대표적인 장치중 하나로 IR이 사용되어지는데, Fig. 2에서는 $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (52.5-x)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 47.5\text{SiO}_2$ 글라스의 조성 및 구조변화에 대한 IR spectra 측정결과를 나타내고 있다. 측정결과로부터 우선, 675~710 cm⁻¹, 850~1200 cm⁻¹ 부근에서 흡수밴드가 나타난다. 이는 각각 borate 범위의 결합진동에 해당하는 밴드와 diborate 및 triborate, tetraborate, pentaborate 그룹과 같은 BO₄ 사면체를 포함한 구조그룹의 신축성 진동에 해당한다. 이러한 그룹은 NBOs (비가교산소 이온)을 포함하지 아니한 BO₃와 BO₄ 단위구조만을 포함하고 있다고 할 수 있다. 1200~1500 cm⁻¹는 metaborate chain과 ring 구조, pyroborate 및 orthoborate 그룹과 같은 BO₃ 단위구조의 B-O 신축성 진동을 나타내는 밴드이며, El-Egili 등의 보고²⁾등에 의해서도 확인되고 있다. Na₂O 함유량의 증가와 함께 1000~1100 cm⁻¹ 부근에서의 peak는 낮은 파장으로의 이동과 동시에 intensity의 증가

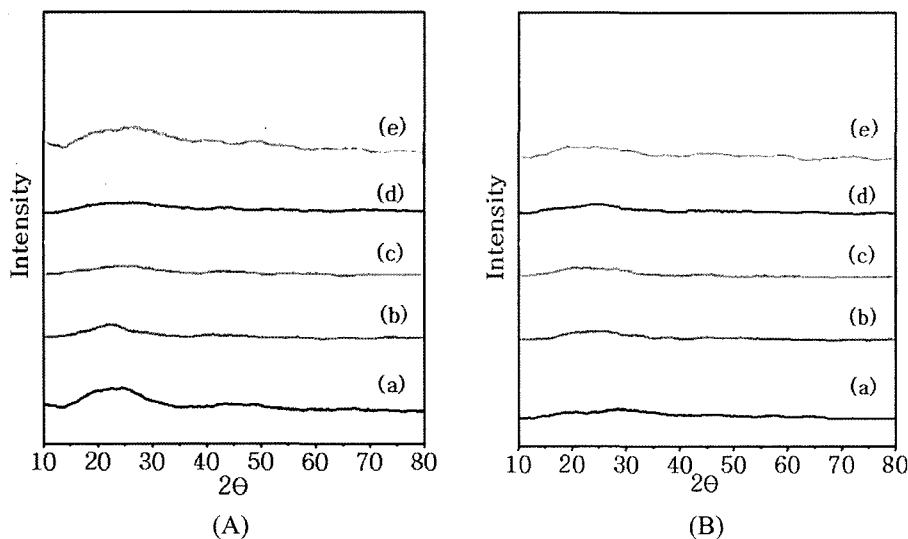


Fig. 1. XRD patterns of glasses before (A) and after heat treatment at 600°C for 50h (B). (a) x=10.5, (b) x=16.5, (c) x=18, (d) x=18.5, (e) x=24.5

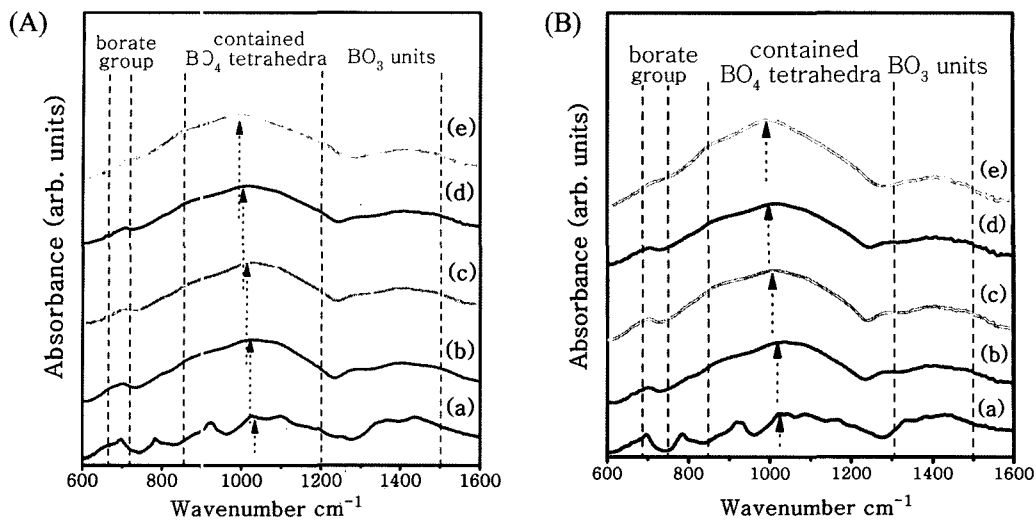


Fig. 2. Infrared spectra of $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (52.5-x)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 47.5\text{SiO}_2$ glasses before (A) and after heat treatment at 600°C for 50h (B) (a) $x=10.5$, (b) $x=16.5$, (c) $x=18$, (d) $x=18.5$, (e) $x=24.5$

및 밴드 범위가 더욱 넓어지는 경향 또한 관찰할 수 있다. 이 peak는 BO_4 사면체를 포함한 구조그룹의 진동에 해당하므로, Na_2O 함량에 따라 BO_4 단위구조는 증가된다는 것을 의미하고 있으며 이러한 변화경향에 대한 설명은 El-Egili의 연구보고에서 밝혀진 것과 거의 동일한 결과인 것으로 확인할 수 있었다.²⁾ 한편, Fig. 2의 (A)와 (B)는 동일한 조성의 시료를 600°C 전후의 온도에서, 50 h 동안 열처리한 것과 하지 않은 것에 대해 각각 IR분석한 결과로서, 열처리에 따라 배위수 및 밀도변화 등 특징적 구조상의 변화를 기대하였으나 IR 측정결과상으로는 명확한 차이가 발견되지 않았다. 이는 Nakashima의 IR 연구결과처럼 $R < 0.5$ 영역에서는 글라스의 열처리 유무에 따른 변화는 없는 것으로 예측할 수 있으나,¹⁾ Table 1 및 Fig. 3은 열처리 전후의 각 조성의 시편들에 대한 밀도 및 글라스 연화점에 대한 측정결과로서 IR 측정결과와는 다른 결과가 얻어졌다. 밀도 및 연화점 등의 특성치들은 글라스의 구조 및 그 결합상태에 밀접하게 의존하는 특성인자로서 열처리 전후의 각 조성의 글라스들에 대한 밀도 및 연화점에 있어서의 증감의 뚜렷한 변화

Table 1. Density (g/cm^3) of $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (52.5-x)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 47.5\text{SiO}_2$ glasses before and after heat treatment at 600°C for 50h

Composition	Before heat treatment	After heat treatment at 600°C , for 50h
$x=10.5$	2.2410	2.2515
$x=16.5$	2.4406	3.4837
$x=18$	2.6246	2.611
$x=18.5$	2.5672	3.1387
$x=24.5$	2.5517	2.7453

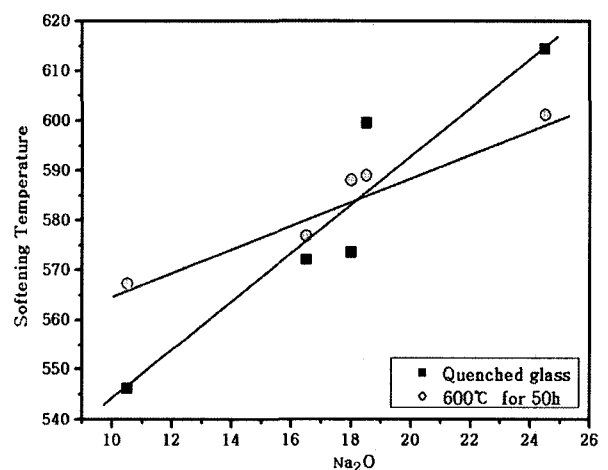


Fig. 3. The Na_2O change curve of the softening temperature which it follows in change of content.

경향을 나타내고 있다. 이에 따라 보다 명확한 열처리 전후의 배위수 변화 등의 직접적인 구조변화에 대한 검토를 위해서 NMR 분석을 수행하였다. ^{11}B NMR은 alkali borosilicate 글라스에서 N_3 , N_4 의 측정을 위하여 지금까지 이용되어 왔다. ^{11}B NMR spectra를 통한 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 계 글라스의 구조해석으로 BO_4 단위구조의 비율과 BO_3 단위구조의 비율을 분석 가능하다.

Fig. 4은 각 조성글라스의 열처리 유무에 따른 NMR 분석을 통한 N_4 의 변화를 나타낸다. Na_2O 함유량의 증가와 함께 N_4 는 증가한다. 이는 Na_2O 함유량의 증가에 따른 IR spectrometer의 1100 cm^{-1} 밴드영역에서의 변화에 준한다. $x \geq 18$ ($R > 0.5$, $R = \text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ mol%)의 경우 열처리 이후 N_4 는 증가하여 Araujo의 이론 및 Stebbins의 실험결과와 일치하였다.^{7,8,11)} $x < 18$ ($R < 0.5$) 조성 글

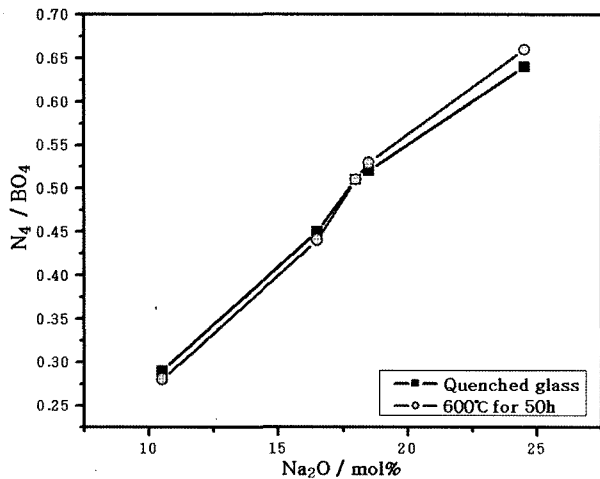
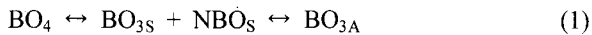


Fig. 4. The fraction of 4-coordinated boron, N_4 , as a function of Na_2O content and temperature for $xNa_2O \cdot (52.5-x)B_2O_3 \cdot 47.5SiO_2$ glass.

라스인 경우에는 열처리 이후의 N_4 가 이전보다 낮으므로 $R < 0.5$ 글라스에서 BO_4 는 열처리 후 BO_3 로서 전환됨을 알 수 있다.

이러한 변화경향을 보이는 것은, 다음의 (1)의 반응에서 보이는 것처럼 열처리 이후의 글라스 구조변화 거동에 의한 것으로서 판단되어진다. 붕소는 구조적으로 크게 3개의 가교산소를 가진 대칭형 BO_{3S} , 3개의 가교산소를 가진 BO_4 , 하나 또는 두개의 비가교 산소를 가진 비대칭 BO_{3A} 등의 3가지 형태로서 알려져 있다.



오른쪽으로부터의 반응은 열처리 이전의 글라스와 부합한다. 식으로부터 열처리 이전의 글라스에서는 높은 BO_{3A} 와 NBO_5 의 함유량을 예상할 수 있다. 열처리 이후 반응은 왼쪽으로 향하게 되어 BO_{3A} 및 NBO_5 는 감소하고 BO_4 가 증가한다고 생각되어진다. 하지만, Dell 및 Milberg 등의 보고^{3,5)}에 의하면 borosilicate 글라스에서 R 이 0.5보다 낮을 경우 NBO_5 는 거의 존재하지 않는다. 따라서 낮은 Na_2O 성분에서는 이 식은 성립하지 않는다. Stabbin은 낮은 alkali를 함유한 글라스에서는 열처리동안 N_4/N_3 의 비율은 변하지 않는다^{10,11)}는 점과 non-ring BO_{3S} 에서의 일부분만이 ring BO_{3S} (boroxol ring 구조에서의 BO_3)로 전환됨을 고려하였다. 하지만 Fig. 4의 실험결과로부터 $R < 0.5$ 영역의 낮은 alkali 조성에서는 BO_4 비율의 일부가 열처리 이후 BO_3 비율로 전환되어진다는 것으로 설명가능하다. El-Damrawi, Popescu의 연구결과로부터^{12,13)} NMR과 X-ray diffraction 측정결과는 열처리 이후 BO_4 에서 BO_3 로의 변환을 보여주었다. 게다가, El-Damrawi, Popescu의 연구결과에서 측정

되어진 borate 및 borosilicate 글라스의 R 은 0.3 보다 낮다. 그 결과는 Fig. 4에서의 $R < 0.5$ 영역의 실험결과와 일치하지만, 이것이 열처리 이후 N_4/N_3 비의 감소에 대한 합리적인 설명이 될 수는 없다. Du는 $15N_2O \cdot 85B_2O_3$ 글라스의 결정화와 분상의 증식과 함께 N_4 는 상당히 감소한다는 것을 발표하였다.¹⁷⁾ 이러한 결과는 글라스의 구조가 항상 안정한 결정구조로서 전환하려는 경향이 있으므로, 낮은 alkali에서 열처리 동안에 N_4 가 감소하는 경향 때문으로 생각된다. 게다가, 오랜 시간동안 열처리에 의하여 낮은 alkali 조성으로부터 분상되어진 글라스의 B_2O_3 -rich 상에서의 2차 분상으로서 예상될 수 있다.¹⁸⁾ 따라서 이러한 관찰로부터 가능한 한가지 설명으로 B_2O_3 -rich 상에서의 열처리에 의한 2차 분상으로 인해 N_4 는 감소하는 것으로 예상 가능하다.

지금까지 IR, NMR 등에 의한 조성에 따른 구조분석 뿐만 아니라 열처리 유무에 따른 구조변화를 확인하기 위해서 측정해 보았다. 그러나 $R < 0.5$ 영역에서의 열처리 이후에 따른 명확하게 구조변화 유무를 분석할 필요가 있으므로 Raman scattering을 통해 구조변화를 확인해 보았다. Fig. 5는 $x=10.5$ 조성글라스의 열처리 유무에 따라 Raman 분석에 따른 peak 변화거동을 보여준다. 열처리 이후 795 cm^{-1} peak의 증가 및 810 cm^{-1} 에서 peak의 명확한 감소를 관측할 수 있다. 795 cm^{-1} 및 810 cm^{-1} band는 각각 boroxol ring 구조 및 한 개 또는 두 개의 BO_4 단위구조를 가진 six-membered ring 구조의 대칭형 진동대역을 가리킨다. 이러한 변화거동은 triborate 또는 diborate 그룹이 pentaborate 그룹으로의 변환으로 판단된다. 이러한 결과는 Furukawa 등의 보고결과에서도 확인할 수 있었다.^{14,15,19)} Triborate와 diborate 그룹에서의 N_4 는 pentaborate 그룹보다 높으므로, 열처리 이후의 구조변화는 아마도 BO_4 단위구조에서 BO_3 단위구조로의 전환이 이유일 것이다. 따라서 $R < 0.5$ 영역에서의 열처

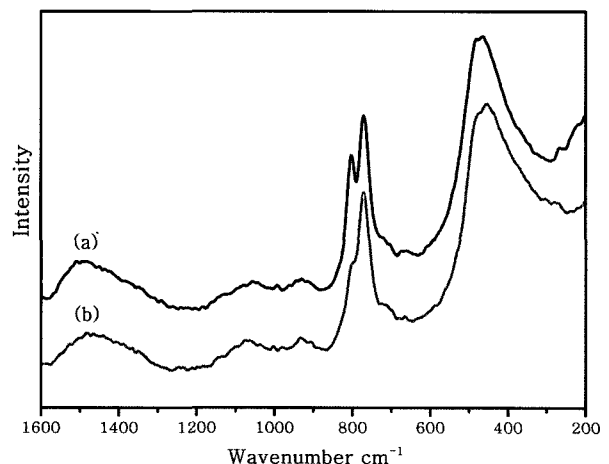


Fig. 5. Raman spectra of $10.5Na_2O \cdot 42B_2O_3 \cdot 47.5SiO_2$ glass before (a) and after heat treatment at 600°C for 50 h (b).

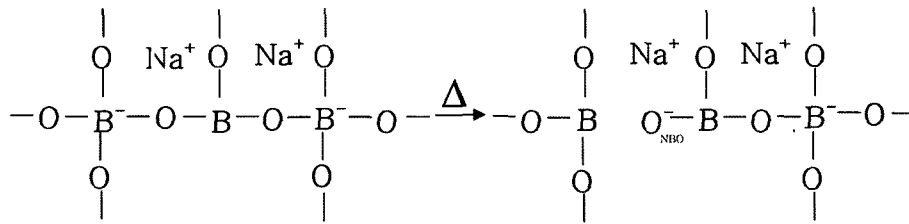


Fig. 6. Expected the structural change by heat treatment in the range of $R < 0.5$

리 이후의 N_4 의 감소는 Raman peak 의 변화거동으로 확인 가능하였다. $R < 0.5$ 영역에서의 열처리 이후의 구조적 변화는 Fig. 6의 반응모델로서 나타낼 수 있을 것이다.

4. 결 론

$x\text{Na}_2\text{O} \cdot (52.5-x)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 47.5\text{SiO}_2$ ($x=10.5, 16.5, 18, 18.5, 24.5$) 글라스의 구조변화는 alkali 조성 및 열처리 유무에 크게 의존한다는 것을 알 수 있었다. IR 측정을 통한 조성변화에 따른 구조변화는 $1000\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ peak 의 Na_2O 함량의 증가에 따라 낮은 파장대역으로의 이동 및 intensity의 증가의 확인을 통해 BO_4 단위구조의 증가를 확인 가능하였고 ^{11}B NMR 측정으로부터 $R > 0.5$ 영역에서는 BO_3 는 BO_4 로 변환함을 보여주어 Araujo 이론과 일치함을 보여주었다. $R < 0.5$ 조성에서 BO_4 는 열처리 이후 BO_3 로의 변환을 보여주었다. $R < 0.5$ 조성에서 열처리 전후 Raman spectra 의 795 cm^{-1} 및 810 cm^{-1} band의 변화 또한 관찰됨에 따라 글라스 조성 및 열처리 유무에 따른 재배열로서 해석 가능할 것이다.

참 고 문 헌

- Hiroshi Nakashima, Shoji Tsuchihashi, Kiyohisa Eguchi, J. Ceram. Soc. Japan, **79**, 45 (1971).
- K. El-Egili, Physica B, **325**, 340 (2003).
- W. J. Dell and P. J. Bray, J. Non-Cryst. Solid, **58**, 1 (1983).
- D. Möncke, D. Ehrt, H. Eckert and V. Mertens, Phys. Chem. Glasses, **44**(2), 113 (2003).
- M. Milberg, J. O'Keefe, R. Verhelst and H. Hooper, Phys. Chem. Glasses, **13**(3), 79 (1972).
- W. Konijnendijk and J. Stevels, J. Non-Cryst. Solid, **20**, 193 (1976).
- Roger J. Araujo, J. Non-Cryst. Solid, **42**, 209 (1980).
- Roger J. Araujo, J. Non-Cryst. Solid, **81**, 251 (1986).
- P. K. Gupta, M. L. Liu and P. J. Bray, J. Am. Ceram. Soc. **68**(3), C-82 (1985).
- S. Sen, Z. Xu and J. F. Stebbins, J. Non-Cryst. Solid, **226**, 29 (1998).
- Lin-Shu Du and Jonathan F. Stebbins, J. Non-Cryst. Solid **315**, 239 (2003).
- G. El-Damrawi and W. Müller-warmuth, J. Non-Cryst Solid, **146**, 137 (1992).
- M. A. Popescu, M. R. Leonovici, A. Ioanid and F. Iova, Phys. Chem. Glasses, **41**(5), 313 (2000).
- T. Furukawa and W. B. White., Phys. Chem. Glasses, **21**(2), 85 (1980).
- R. Akagi, N. Ohtori and N. Umesaki, J. Non-Cryst. Solid, **293**, 471 (2001).
- Danping Chen, H. Masui and T. Akai, Phys. Chem. Glasses, **44**(3), 203 (2003).
- W. Du, K. Kuraoka, T. Akai and T. Yazawa, J. Mater. Sci., **35**, 3913 (2000).
- X. Fan and Q. Chen, J. Non-Cryst. Solid, **112**, 232 (1989).
- D. Chen, H. Miyoshi, H. Masui, T. Akai and T. Yazawa, J. Non-Cryst. Solid, **345**, 104 (2004).
- Tang Yongxing, Jiang Zhonghong and Song Xiuyu, J. Non-Cryst. Solid, **112**, 131 (1989).
- S. Sen, J. Non-Cryst. Solid, **253**, 84 (1999).
- M. Tatsumisago, M. Takahashi, T. Minami, N. Umesaki, N. Iwamoto, Phys. Chem. Glasses **28**(2), 95 (1987).
- E. I. Kamitsos, M. A. Karakassides and G. D. Chryssikos, Phys. Chem. Glasses, **28**(5), 203 (1987).
- Y. H. Yun and P. J. Bray, J. Non-Cryst. Solid, **27**, 363 (1978).
- R. Martens and W. Müller-Warmuth, J. Non-Cryst. Solid, **265**, 167 (2000).