

Nd₂O₃ 함유 유리의 X-線照射에 따른 變色에 關한 研究

朴容浣·姜元浩

漢陽大學校 工科大学 無機材料工學科

(1984年 9月 11日 接受)

A Study on the Coloration of the Nd₂O₃ Containing Glass by X-ray Irradiation

Yong-Wan Park and Won-Ho Kang

College of Engineering, Han Yang University

(Received 11 Sep., 1984)

ABSTRACT

The coloration of the Nd₂O₃ contained R₂O-BaO-SrO-ZrO₂-SiO₂ glass added the various amount of CeO₂, MnO₂, TiO₂, Fe₂O₃ and As₂O₃ alone or together by the irradiation of X-ray was studied.

Nd₂O₃ contained glass had narrow but steep and intense absorption band between 570 and 590nm wavelength which was not changed, but transmission was dropped, by X-ray irradiation.

The glasses added CeO₂, in proportion to amount, were more effective on preventing coloration by X-ray irradiation, but the addition of MnO₂ produced different color according to the amount of addition.

The addition of the Fe₂O₃, TiO₂ and As₂O₃ did not give much effects to the transmission changes of Nd₂O₃ contained glass by X-ray irradiation, but the glass added CeO₂, Fe₂O₃, TiO₂ together was most effective to prevent coloration and transmission changes.

1. 緒 論

유리는 X-線이나 γ -線 등의 ion化 放射線의 照射를 받으면 着色된다. 이들의 着色機構는 Kreidle¹⁾, Bis-hay²⁾, Levy³⁾ 등에 의해서 많은 部分이 究明되었으며 특히 CeO₂를 利用한 유리의 着色防止에 대하여는 많은 研究가 이루어져 왔다. Kreidle과 Hensler가 Ce³⁺ ion이 着色中心 役제 効果가 있음을 發見한 以來 Soga, Tashiro⁴⁾ 등에 의해서 各種 組成의 유리에서 CeO₂의 着色防止 機構가 研究되어 왔다. 또한 유리의 着色에 대하여는 오래전부터 研究開發되어 왔으며 그 중 希土類金屬酸化物에 의한 유리의 着色에 關한 研究가 많은 研究者들에 의해서 行해져 왔다^{5), 6), 7)}. 希土類 金屬酸化物中 유리의 着色에 關여하는 것으로는 Neodymium, Praseodymium, Holmium, Europium 등의 酸化物이

알려져 있으며 Neodymium은 유리속에서 높은 化學的, 物理的 安定性을 가지며 또한 赤色光 領域인 600~700nm에서 높은 透過率과 黃色光 領域인 570~590nm의 波長域에서 예리한 吸收 피이크를 갖는다. 이 吸收帶의 兩端에서 Dichroism(二色性)⁸⁾을 나타내므로 綠赤의 신호등 표시 및 항해용, 항공용 및 X-線 필터 등에 應用되고 있다.

本 研究에서는 高에너지線 照射에 의한 螢光發色裝置에 使用되는 高X-線 吸收유리 組成에 Nd₂O₃를 添加하고, X-線照射에 의한 變色防止 效果가 있다고 報告된⁹⁾ CeO₂와 Fe₂O₃, As₂O₃, MnO₂, TiO₂ 등을 더 添加하여 이들을 含有한 유리에서의 X-線照射에 의한 變色防止를 調査하여 添加物에 의한 영향과 變色の 役제에 關한 效果를 究明해 보았다.

2. 實驗方法

2-1. 試片의 製造

試驗用 유리를 R₂O-BaO-SrO-ZrO₂-SiO₂系 高X-線吸收 유리를 基本組成으로 하고 Nd₂O₃를 0.5~2.0wt % 添加한 後 여기에 着色防止 效果가 있다고 報告된 TiO₂, CeO₂, As₂O₃, Fe₂O₃, MnO₂를 添加하여 Table-1과 같은 組成으로 하였으며 Table-1-(a)는 基本組成의 유리, (b)는 酸化物 添加에 의한 組成이며 (c)는 酸化物을 共添했을 때의 組成이다.

特級試藥을 使用하여 原料를 調査하고 調査된 試料를 高알루미나質 도가니에 넣어 電氣爐에서 昇溫速度 200°C/hr, 最高溫度 1,550°C로 加熱 熔融하였다. 熔融된 유리는 600°C로 예열된 鍍관에 부어 成形하고 常溫까지 徐冷시킨 후 SiC(#600) 粉末과 酸化세륨으로 언다하고 φ30×10 mm 와 10×10×30 mm의 크기로 만들었다.

2-2. X-線照射試驗

製作된 試片의 光透過率을 測定한 後 Rigaku社의 Model 13064M X-ray Spectrometer로 Rh Target을 使用하여 30 KV, 30 mA로 900秒 동안 X-線을 照射하였으며 5分後 다시 光透過率을 測定하였다.

2-3. 光透過 스펙트라의 測定

X-線照射 試驗前의 試片과 X-線照射後의 試片에 대하여 Gardner社의 XL-20 Colorimeter 및 Shimadzu社製 UV-240 Spectrometer를 使用하여 平均透過率^{10), 11)}과 光透過 스펙트라를 測定하였다.

3. 結果 및 考察

3-1. Nd₂O₃ 含有에 따른 영향

3-1-1. Nd₂O₃ 含有유리

Nd₂O₃ 含有 유리와 非含有 유리의 光透過曲線은 Fig. 1과 같다. Nd₂O₃ 含有 유리는 570~590nm 波長域 사이에 2個의 窄고 강한 吸收帶를 나타내며 이것은 黃色價減의 吸收帶로서 유리의 色상에 독특한 影響을 주고 있다. 또한 Nd₂O₃ 含有유리는 光源의 種類, 유리의 두께에 따라 赤-綠, 綠-靑의 二色性을 띄게 된다^{8), 12)}.

3-1-2. Nd₂O₃ 添加量에 따른 X-線照射前後의 變化

Nd₂O₃ 添加量의 增加에 따른 平均透過率의 變化는 Fig. 2에서 보는 바와 같이 着色劑의 增加에 따른 Lambert-Beer의 法則과 일치하고 있다¹³⁾. X-線照射後의 X-線에 의한 透過率의 감소 現象도 Lambert-Beer 法則을 따르고 있으며, Nd₂O₃ 含量이 0 wt%에서 2.0wt%

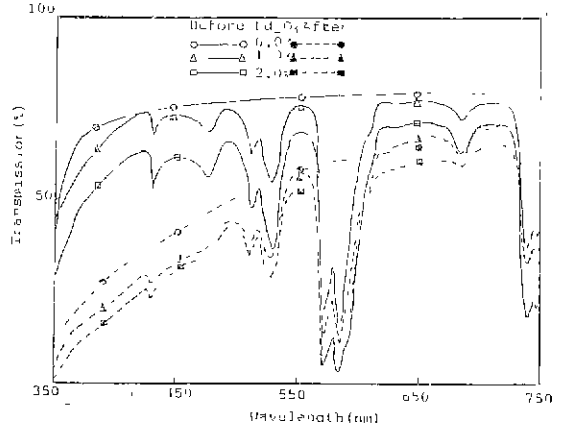


Fig. 1. Spectral transmission according to the addition of Nd₂O₃.

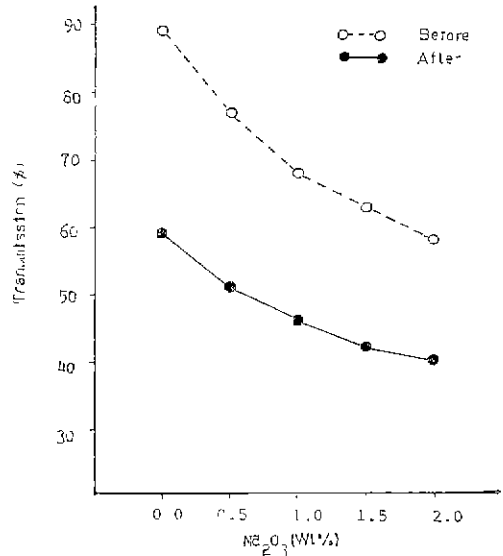


Fig. 2. Transmission changes according to the addition of Nd₂O₃.

까지 增加함에 따른 X-線照射前後의 透過率 變化量은 30.5%에서 18.0%로 감소되었다.

또한 Nd₂O₃ 含量 增加에 따른 X-線照射 前後의 透過 스펙트라를 보면 (Fig. 1) 570nm를 境界로 短波長 領域에서의 變化는 크나 그 以上의 波長域에서는 變化가 매우 적은 것으로 나타났다.

3-2. Nd₂O₃ 含量 變化에 따른 酸化物 添加의 영향

Nd₂O₃가 0, 1, 2wt% 添加된 유리에 酸化物 CeO₂, TiO₂, As₂O₃, MnO₂를 각각 0.2, 0.4, 0.6, 0.8wt% 와 Fe₂O₃ 0.05, 0.10, 0.15 wt% 添加한 경우의 平均

Table 1. Chemical Compositions of the Glasses for Test

a. Base glass

(wt %)

SiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	Li ₂ O	BaO	SrO	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Sb ₂ O ₃
62.6	8.1	7.3	0.7	5.2	7.4	2.5	2.0	1.8	0.4

b. Samples added oxides

(wt %)

Nd ₂ O ₃ / TiO ₂		Nd ₂ O ₃				
		0.0	0.5	1.0	1.5	2.0
0.0	T-0	T-4	T-8	T-12	T-16	
0.2	T-1	T-5	T-9	T-13	T-17	
0.4	T-2	T-6	T-10	T-14	T-18	
0.6	T-3	T-7	T-11	T-15	T-19	

Nd ₂ O ₃ / CeO ₂		Nd ₂ O ₃				
		0.0	0.5	1.0	1.5	2.0
0.2	C-1	C-5	C-9	C-13	C-17	
0.4	C-2	C-6	C-10	C-14	C-18	
0.6	C-3	C-7	C-11	C-15	C-19	
0.8	C-4	C-8	C-12	C-16	C-20	

Nd ₂ O ₃ / Fe ₂ O ₃		Nd ₂ O ₃				
		0.0	0.5	1.0	1.5	2.0
0.05	F-1	F-4	F-7	F-10	F-13	
0.10	F-2	F-5	F-8	F-11	F-14	
0.15	F-3	F-6	F-9	F-12	F-15	

Nd ₂ O ₃ / As ₂ O ₃		Nd ₂ O ₃				
		0.0	0.5	1.0	1.5	2.0
0.2	A-1	A-4	A-7	A-10	A-13	
0.4	A-2	A-5	A-8	A-11	A-14	
0.6	A-3	A-6	A-9	A-12	A-15	

Nd ₂ O ₃ / MnO ₂		Nd ₂ O ₃				
		0.0	0.5	1.0	1.5	2.0
0.2	M-1	M-5	M-9	M-13	M-17	
0.4	M-2	M-6	M-10	M-14	M-18	
0.6	M-3	M-7	M-11	M-15	M-19	
0.8	M-4	M-8	M-12	M-16	M-20	

c. Samples added multioxides

Sample	Comp. (wt%)	Nd ₂ O ₃ 1.0	CeO ₂ 0.4	As ₂ O ₃ 0.4	MnO ₂ 0.4	TiO ₂ 0.4	Fe ₂ O ₃ 0.1
CA	○	○	○				
CM	○	○		○			
CT	○	○			○		
CF	○	○				○	
AM	○		○	○			
AT	○		○		○		
AF	○		○			○	
MT	○			○	○		
MF	○			○		○	
FT	○				○	○	
CAM	○	○	○	○			
CTM	○	○		○	○		

Sample	Comp. (wt%)	Nd ₂ O ₃ 1.0	CeO ₂ 0.4	As ₂ O ₃ 0.4	MnO ₂ 0.4	TiO ₂ 0.4	Fe ₂ O ₃ 0.1
CTF	○	○				○	○
CAT	○	○				○	
CAF	○	○					○
CMF	○	○					○
AMT	○			○	○		
ATF	○			○		○	
AMF	○			○		○	
MTF	○			○	○		○
CAMT	○	○	○	○	○	○	
CATF	○	○	○			○	○
AMTF	○		○	○	○	○	○
CATFM	○	○	○	○	○	○	○

*C : CeO₂ A : As₂O₃ M : MnO₂ T : TiO₂ F : Fe₂O₃

透過率의 變化를 보면 Fig. 3과 같다. X-線照射前의 酸化 物 添加의 影響을 보면 MnO₂ 를 제외하고는 添加

의 變化에 따라 큰 變化가 發見되지 않았으며 透過率의 變化는 주로 Nd₂O₃ 含量變化에 影響을 받음을 보여

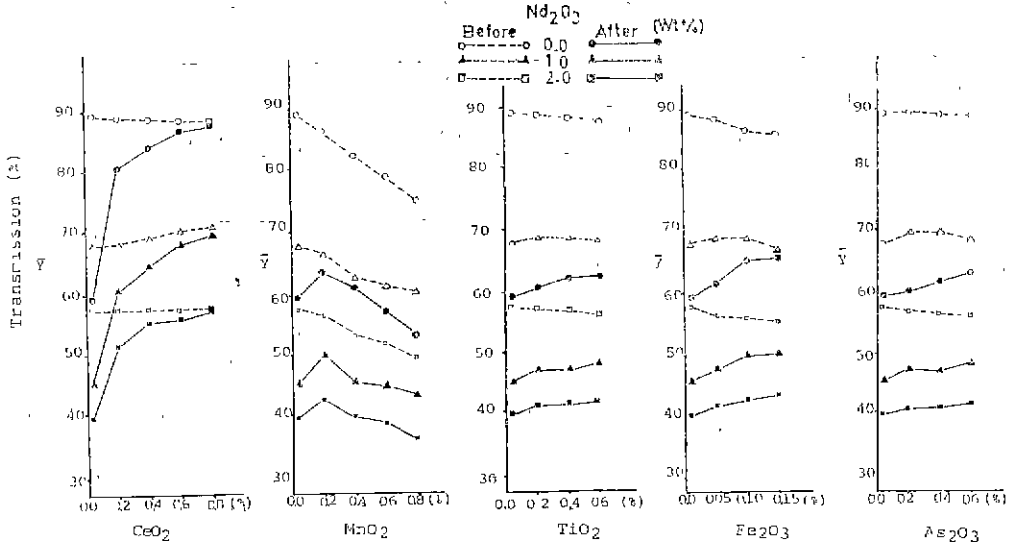


Fig. 3. Transmission changes according to the addition of oxides.

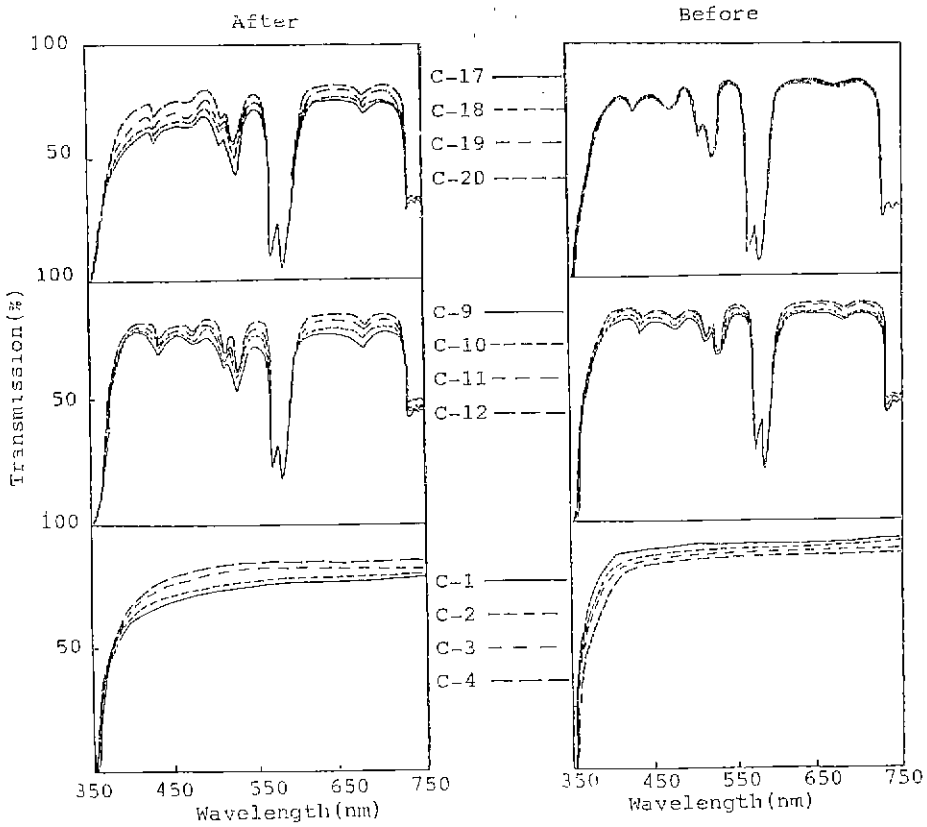


Fig. 4. Spectral transmission according to the addition of CeO_2 and Nd_2O_3 .

주었다. 그러나 X-線照射後의 경우는 添加量의 增加에 따라 透過率에서 상당한 차이가 있으나 增加하는 경향을 나타내었다. MnO₂의 경우는 添加量의 增加에 따라 X-線照射前後 모두 透過率이 감소하는 現象을 나타내었다.

3-2-1. CeO₂ 添加에 의한 영향

Nd₂O₃ 0, 1.0, 2.0wt% 添加유리에 CeO₂를 0.2, 0.4, 0.6, 0.8wt% 添加한 유리의 X-線照射前의 경우는 Fig. 4에서 보는 바와 같이 CeO₂의 變化에 따른 光透過曲線의 變化는 거의 없으나 X-線照射後의 경우를 보면 長波長側으로 부터 短波長側으로 變化의 幅이 크게 나타나고 있으며, CeO₂의 含量이 높을수록 X-線照射後의 變色이 일어나지 않았다. 이는 Ce³⁺ ion이 유리의 着色中心을 억제한다는 것을 뒷받침해주고 있다^{14), 15)}.

Nd₂O₃ 含量 增加에 따른 變化를 보면 Nd₂O₃ 特性曲線의 吸收帶에서는 X-線照射前後에는 영향을 주지 못하며 Nd₂O₃의 增加에 따라 吸收帶가 커지고 眞반격인 光透過曲線의 透過率이 낮아지므로써 Fig. 3-(B)에서

보는 바와 같이 平均透過率이 큰 차이를 나타내고 있다.

3-2-2. MnO₂ 添加에 의한 영향

Nd₂O₃를 0~2.0wt% 添加한 유리에 다시 MnO₂를 0.2~0.8wt% 添加한 M-1에서 M-20까지의 試片에 對한 透過率은 Fig. 5와 같다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 MnO₂의 增加에 따른 變化는 MnO₂의 增加에 따라서 透過率은 減少하고 430~520nm 사이에서 가장 낮은 透過率을 나타냈다. 이는 R.L. Nugent, W.D Bancroft, K. Fuwa 등의 MnO₂ 添加에 의한 實驗結果와 일치하고 있다¹⁶⁾. 칼리-석회-규산 유리의 소오다-석회-규산 유리에서 MnO₂의 主吸收 피이크를 이루는 430nm와 520nm가 함께 나타나고 있으며 이는 Mn²⁺ 및 Mn³⁺가 混在하고 있다는 것을 뜻한다. Mn²⁺는 可視波長域에서는 뚜렷한 吸收帶가 없으나 430nm 부근에서 좁고 약한 吸收帶를 갖고 있다. X-線照射後의 530nm 부근의 吸收가 증가되는 것은 Mn²⁺ ion이 X-線照射에 의해 Mn³⁺로 되어 Mn³⁺ ion의 存在量이 많아져서 생긴 것으로 추정된다¹⁷⁾.

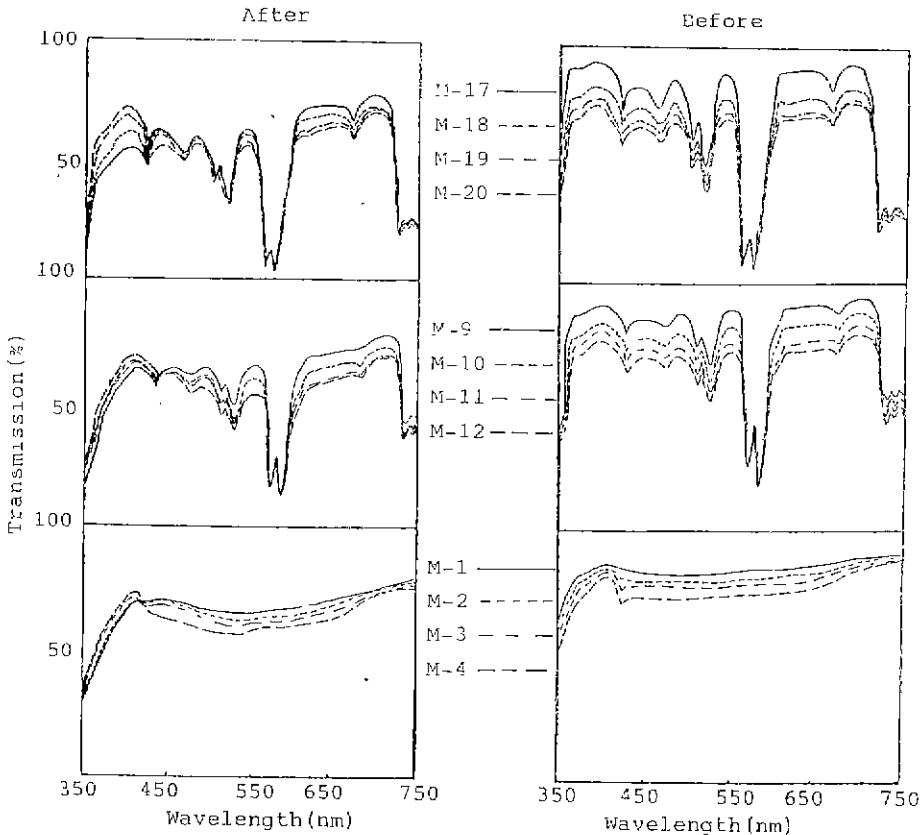


Fig. 5. Spectral transmission according to the addition of MnO₂ and Nd₂O₃.

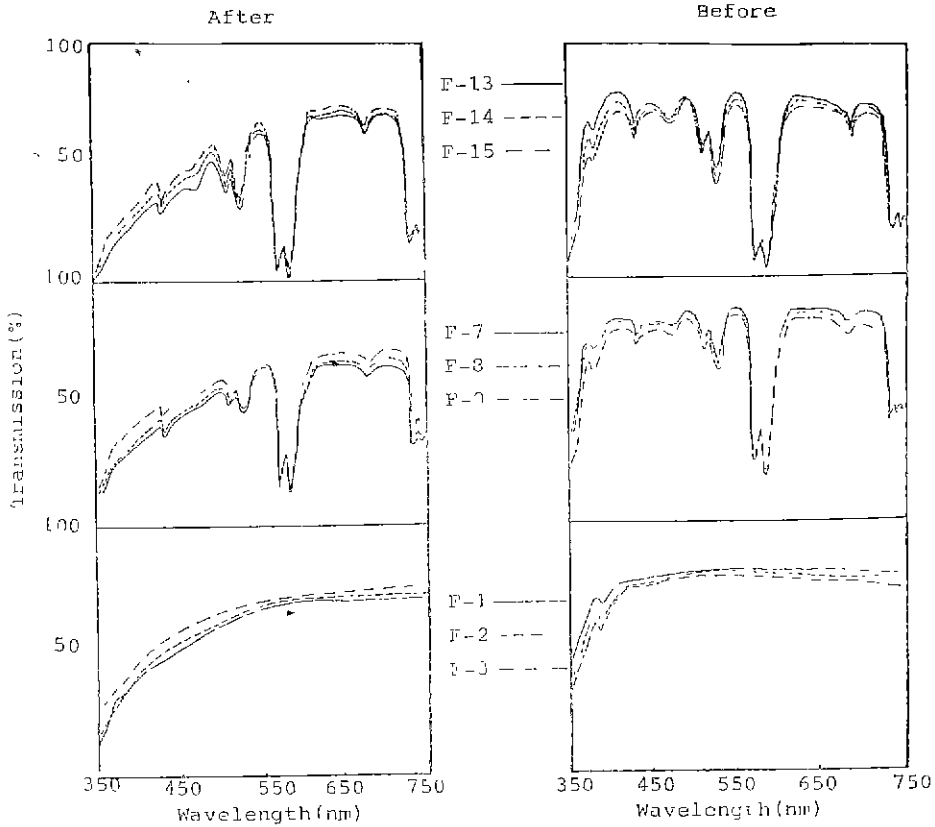


Fig. 6. Spectral transmission according to the addition of Fe_2O_3 and Nd_2O_3 .

3-2-3. Fe_2O_3 , TiO_2 , As_2O_3 添加에 의한 영향

基本組成 유리에 Fe_2O_3 를 0.05~0.15 wt % 添加했을 때의 光透過率測定 結果는 Fig. 6과 같다. X-線照射前에는 Fe_2O_3 의 含量增加에 따라서 Fe^{3+} 이온의 吸收特性인 380nm 에서의 吸收率이 커지고 있으며 長波長側으로의 增加는 Fe^{2+} 이온이 存在하기 때문에 나타나는 것으로 보여진다¹⁷⁾. X-線照射後의 光透過率變化는 Fe_2O_3 의 增加에 따라 X-線照射前에 比하여 透過率의 變化量이 多少 減少하는 것으로 나타났다. 이는 Fe^{3+} , Fe^{2+} 이온에 의해 着色中心 生成이 억제되기 때문인 것으로 해석된다¹⁸⁾. TiO_2 를 含有했을 때의 스펙트라는 Fig. 7과 같으며 Nd_2O_3 를 含有하지 않은 유리에서는 TiO_2 가 증가함에 따라 透過率이 增加하였다. Nd_2O_3 가 含有되었을 경우 X-線照射前의 透過率變化는 TiO_2 의 增加에 따라 불규칙하게 나타났으며 TiO_2 의 增加에 따라 350nm 부근과 580nm 부근의 吸收

가 增加하였다. Nd_2O_3 를 添加한 유리에 TiO_2 를 더 添加하였을 때 X-線照射前後의 光透過率의 變化는 全波長域에서 同一한 형태로 나타나며 X-線照射後의 變化도 같은 樣相을 보여주고 있다¹⁹⁾.

As_2O_3 를 添加했을 때의 스펙트라는 Fig. 8과 같으며 이 경우 TiO_2 와 마찬가지로 X-線照射前後의 스펙트라는 Nd_2O_3 添加 曲線과 同一하게 變化하였다. 이는 As_2O_3 에 의한 영향이 거의 없음을 意味한다.

3-3. 酸化物의 共添에 의한 영향

Nd_2O_3 를 含有한 유리에 5가지의 酸化物을 一定量으로 固定시키고 2가지씩 組合하여 添加했을 때의 X-線照射前後의 透過率의 變化量은 Fig. 9와 같다. Fig. 9에서 보는 바와 같이 CeO_2 와 Fe_2O_3 가 共存하고 있을 때 變化의 幅이 가장 적었다⁴⁾. 또한 CeO_2 와 TiO_2 , As_2O_3 가 共存하는 경우에도 투과율의 變化는 거의 없었다. 이는 Ce^{4+} 의 原子價變化 때문에 着色中心

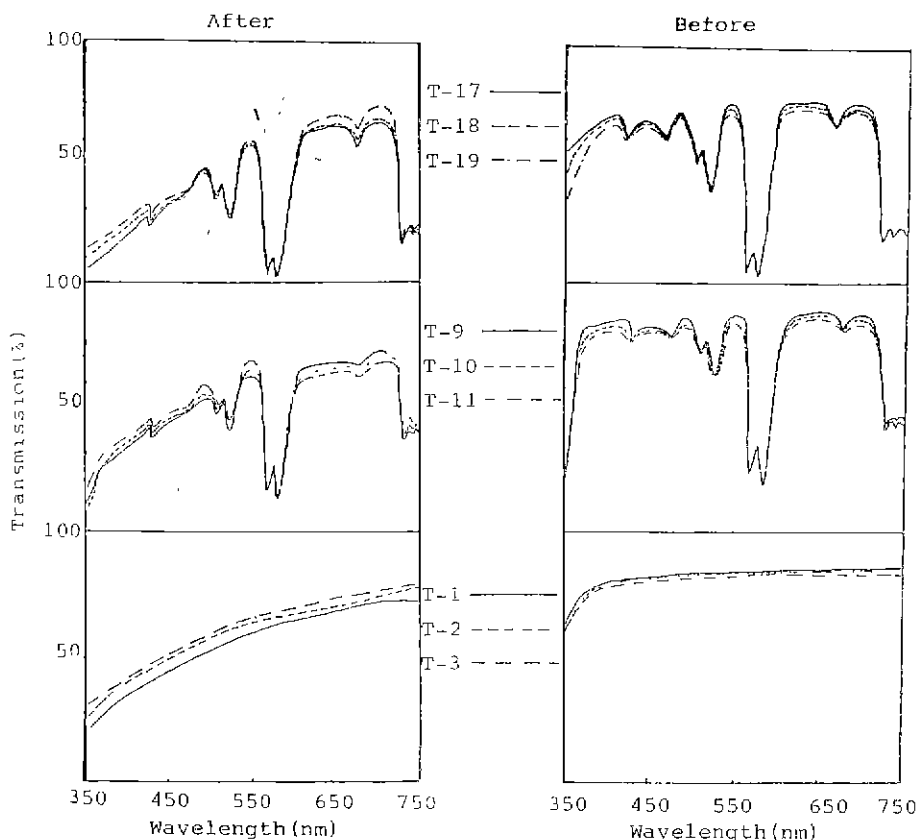


Fig. 7. Spectral transmission according to the addition of TiO₂ and Nd₂O₃.

의 生成이 억제되어서 일어난 現象이라고 생각된다²⁰⁾. 나머지 添加劑의 共添效果는 단독으로 存在할 때와 거의 차이가 없었다.

3~4 가지의 酸化物이 共添된 試料에서의 X-線照射 前後의 透過率 變化는 Fig. 10에서 보는 바와 같다. 이 경우도 CeO₂와 As₂O₃, Fe₂O₃가 共存했을 때가 가장 變化의 幅이 적었으며 TiO₂, Fe₂O₃, MnO₂가 共存한 경우가 큰 變化를 나타내었다.

4. 結 論

- 1) 高X-線吸收 유리에 少量의 Nd₂O₃를 添加했을 경우 강한 Dichroism(二色性) 現狀을 나타냈으며 添加量의 增加에 따라 平均透過率의 감소가 컸으며 Nd₂O₃ 特性吸收帶의 變化가 일어나지 않았다.
- 2) Nd₂O₃ 含有 유리에 CeO₂, MnO₂, As₂O₃, TiO₂와 같은 酸化物을 0.8 wt % 以下, 또 Fe₂O₃를 0.

15 wt % 以下 添加했을 때 X-線照射前後에서 Nd₂O₃ 特性吸收帶에는 變化가 일어나지 않았다.

- 3) Nd₂O₃ 含有 유리에 CeO₂를 0.2~0.8 wt % 添加해본 結果 CeO₂의 增加에 따라 X-線에 의한 短波長 領域의 吸收가 防止되어 顯저한 變色防止 效果를 얻을 수 있었다.
- 4) MnO₂의 添加는 透過率을 크게 감소시켰으며 X-線照射後에도 透過率의 감소가 일어나 MnO₂는 添加된 酸化物中 가장 X-線照射에 의한 透過率 감소 억제 效果가 없었다.
- 5) Fe₂O₃, TiO₂, As₂O₃ 添加의 경우에는 X-線照射에 따른 透過率의 變化가 적은 것으로 나타났다.
- 6) CeO₂가 As₂O₃, Fe₂O₃와 共存할 때 X-線에 의한 變色防止 效果가 가장 크게 나타났다.

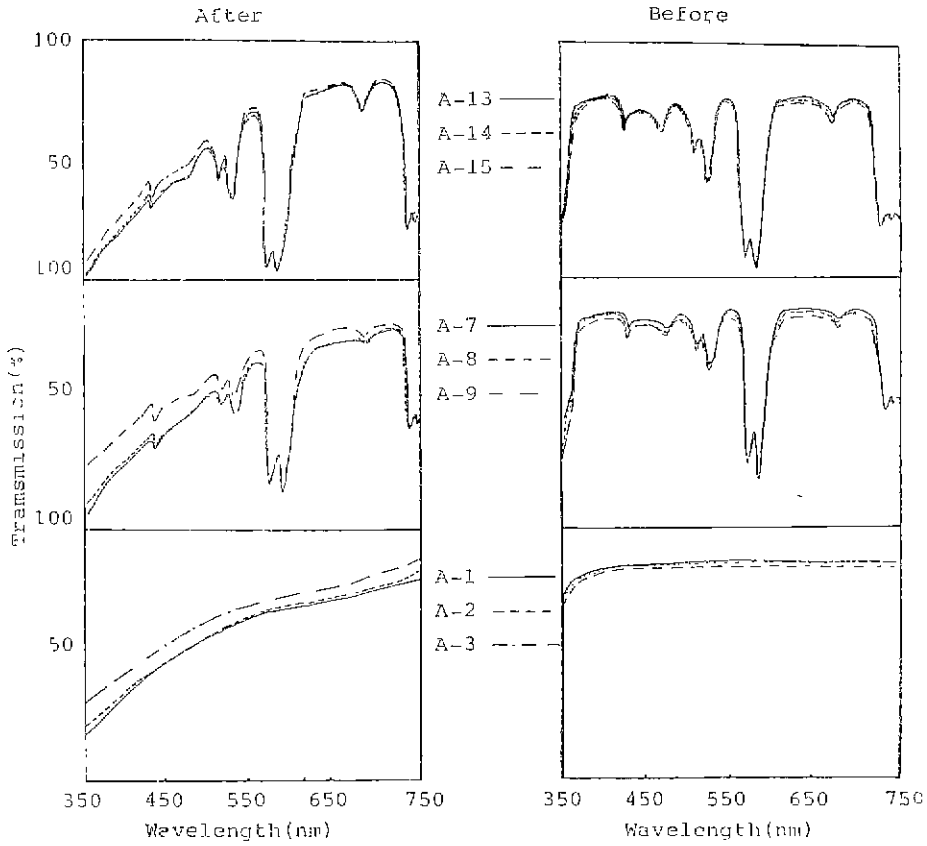


Fig. 8. Spectral transmission according to the addition of As_2O_3 and Nd_2O_3 .

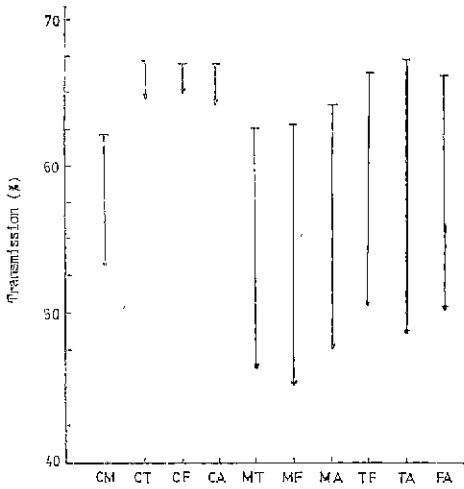


Fig. 9. Transmission changes X-ray irradiation according to addition of two oxides to Nd_2O_3 contained glass.

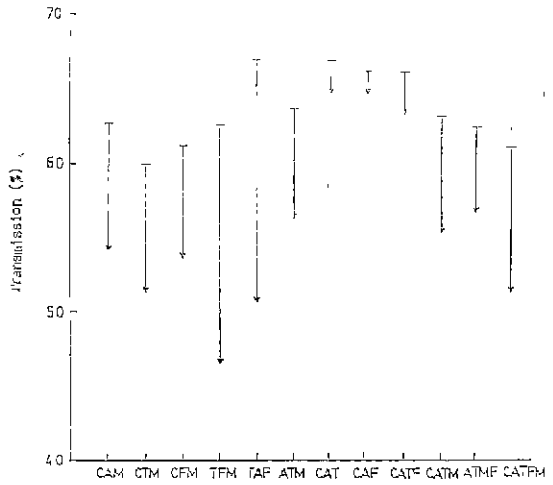


Fig. 10. Transmission changes of X-ray irradiation according to addition of three oxides more to Nd_2O_3 contained glasses.

參 考 文 獻

- 1) N. J. Kreidle and J. R. Hensler "Formation of color centers in Glasses exposed to Gamma Radiation" *J. Am. Cer. Soc.*, 38(12), (1975)
- 2) A. M. Bishay "Anamolous Gamma ray Induced Coloring of Some Glasses containing cerium" *Phy. Chem. Glasses*, 2(5), (1961)
- 3) M. Levy "Radiation Colouration in Soda-Alumina-Silica Glasses" *J. Soc. Glass Technology*, p. 462~469 (1956)
- 4) N. Soga and M. Tashiro "ガラスの放射線着色に對するセリウムの着色防止機構について" *J. Ceram. Assoc. Japan*, 70 (5), (1962)
- 5) N. J. Kreidle "Rare earth their use in glasses" *J. Am. Ceram. Soc.*, 25, p. 141~143 (1942)
- 6) N. W. Coblenz and A. N. Finn "Non-actinic cobalt-blue Glass" *J. Am. Cer. Soc.*, 9, p. 423~425 (1926)
- 7) A. P. Herring, R. W. Dean and J. L. Dorbnick "The use of Rare Earth oxide to give Colour or Visible Fluorescence to Soda-Lime-Glasses" *Am. Cer. Soc.*, 70th meeting, Apr. 24 (1968)
- 8) W. A. Weyl "Coloured Glasses" Dawson's of Pall Mall, London, p. 89~229 (1959)
- 9) P. L. Baynton and H. Moore "The Colors produced in Glasses by Exposure to Radiations" *J. Soc. Glass, Technology*, p. 208~221 (1954)
- 10) D. B. Judd and Gunter Wyszecki "Colour in Business, Science and Industry" John Wiley and Sons Inc., 3rd Edition, p. 189~211 (1975)
- 11) C. Hardy "Handbook of Colorimetry" M. I. T. Technology press, p. 9~13 (1936)
- 12) Pye, Stevens, Lacourse "Introduction to Glass Science" Plenum Press, p. 417~420 (1972)
- 13) C. R. Bamford "Colour Generation and control in glass" Elsevier Scientific Pub. Co., p. 10~11 (1977)
- 14) J. S. Stroud "Colour centers in a cerium-containing Silicate Glasses" *J. Chem. Phys.*, 37 (4), p. 836~841 (1962)
- 15) J. W. Schreurs "Study of Some Trapped Hole Centers in X-Irradiated Alkali Silicate Glasses" *Bull. Am. Phys. Soc.*, 12, p. 42 (1967)
- 16) W. Y. Weyl "Coloured Glasses" Dawson's of Pall Mall, London, p. 121~123 (1959)
- 17) G. H. Sigel & R. J. Ginther "The Effect of Iron on the Ultraviolet Absorption of High Purity Soda-Silica Glass" *Glass Technology*, 9 (3), (1968)
- 18) F. N. Steele and R. W. Douglas "Some observations on the Absorption of Iron in Silicate and Borate Glasses" *Phys. Chem. Glasses*, 6, p. 246 (1965)
- 19) J. H. Strimple "Titanium Dioxide, It's Effect on the Transmission of Various Glasses" *Glass Industry*, 45 Apr., (1964)
- 20) C. R. Bamford "Colour Generation and control in Glasses" Elsevier Scientific pub. Co., p. 69 (1977)