

GeO₂의 첨가가 PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃ 유리의 안정화에 미치는 영향

최용규 · 허 종 · 류선운*

포항공과대학교 재료금속공학과, 비정질 무기재료 연구실

*선문대학교 재료공학과

(1995년 7월 21일 접수)

Effects of GeO₂ Addition on the Stabilities of PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃ Glasses

Yong Gyu Choi, Jong Heo and Sun-Youn Ryou*

Non-Crystalline Mater. Lab., Dept. of Mater. Sci. and Eng., Pohang Univ. of Sci. and Tech.

*Dept of Mater. Sci. and Eng., Sun-Moon Univ.

(Received July 21, 1995)

요 약

GeO₂의 첨가에 의한 PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃계 중금속 산화물 유리의 열적, 광학적, 구조적 변화를 여러 가지 방법을 통하여 평가하였다. 가중 열적 안정도의 측정 결과, 결정화에 대한 열적 안정성은 GeO₂ 함량이 증가함에 따라 계속 증가하였다. 겔보기 밀도, 몰 부피, 굴절률, 열팽창 계수 등이 GeO₂의 첨가에 따라 감소하는 것으로 보아 첨가된 GeO₂가 유리 구조내에 망목 형성제로 작용하여 망목의 연결도 및 안정성을 증가시킨 것으로 판단된다. 한편 GeO₂ 양이 증가하면서 유리의 적외선 투과단($\lambda_{T=50\%}$)은 PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃ 유리의 6.73 μm 에서 GeO₂ 함량이 20 mol%까지 증가한 경우 5.98 μm 까지 단파장쪽으로 이동하였다. 그러나 점성 유동의 활성화 에너지는 모든 유리에서 약 140 kcal/mole로 나타나 GeO₂의 함량 변화에 큰 영향을 받지 않았다. 이상의 물성 조사 결과에 의하면 GeO₂는 중금속 산화물 유리의 열적, 구조적 안정성을 향상시키는 반면 적외선 투과도의 저하를 초래하므로 이러한 상반된 영향을 고려하여 특정한 사용 목적에 따라 적절한 조성을 선택하여야 할 것으로 생각된다.

ABSTRACT

Effects of GeO₂ addition on the thermal and structural stabilities of PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃ glasses were studied. Thermal stabilities, as assessed by the weighted thermal stability factors $[(T_x - T_g)/T_g]$, increased with GeO₂ concentration from 0.097 to 0.210 with the addition of 20 mol% GeO₂. Increasing GeO₂ content resulted in the decrease of apparent density, molar volume, refractive index and thermal expansion. On the other hand, IR transmission cut-off ($\lambda_{T=50\%}$) moved from 6.73 μm for the ternary PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃ glass to shorter wavelength side, 5.98 μm for a glass containing 20 mol% GeO₂. There were little change with GeO₂ content, however, in the activation energies for the viscous flow of approximately 140 kcal/mole within the temperature interval of 300~500°C. Addition of GeO₂ to PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃ glasses enhanced the thermal and structural stabilities significantly at the expense of their infrared transmittance. An appropriate compromise between these two opposite trends should be made following the specifications of the final applications.

Key words: Heavy metal oxide glasses, GeO₂, IR transmission, Thermal stability

1. 서 론

중금속 산화물 유리(heavy metal oxide glasses)는 Pb와 Bi의 함량이 50 mol% 이상인 유리를 의미한다. 이러한 중금속 산화물 유리는 적외선 투과도를 향상시킬 목적으로 Dumbaugh에 의하여 최초로 개발되었다¹⁾. 이에 따르면 PbO-Bi₂O₃계의 이성분계는 통상적인 냉각 속도

로는 유리 형성이 불가능하므로 CdO, Fe₂O₃, Ga₂O₃, BaO 등이 첨가된 삼성분계나 사성분계 유리에 대한 연구가 집중적으로 수행되었다. 이 중에서 Ga₂O₃를 첨가하는 경우 적외선 투과도의 큰 손실없이 유리의 안정성이 현저히 향상되었으며 특히 57PbO-25Bi₂O₃-18Ga₂O₃(mol%, 이하 EO 유리¹⁾)인 조성에서 열적으로 가장 안정한 유리 형성이 가능하였다²⁾.

적외선 투과재료를 사용함에 있어 광섬유화는 매우 중요하며 특히 광섬유 증폭기로 응용하기 위한 광섬유화는 필수적이다. 그러나 중금속 산화물 유리는 광섬유 성형 온도 범위에서 점도가 급격히 변화하여 정확한 점도 조절이 어려우며, 유리 전이 온도(334°C)와 결정화 온도(393°C)의 간격이 좁아 결정화 경향이 큰 단점이 있다. 따라서 중금속 산화물 유리의 광섬유화를 위해서는 유리 망목 형성체의 첨가를 통해 열적, 구조적 안정성을 향상시킬 필요가 있다. 적외선 투과단은 구성화합물의 환산질량에 비례하므로 본 연구에서는 보편적인 망목 형성 산화물 중 중금속 산화물 유리의 적외선 투과도 유지를 위해 상대적으로 질량이 큰 GeO_2 를 안정제로 선택하였다. 이에 따르는 열적, 구조적 안정성의 변화를 조사하기 위해 Dumbaugh와 Lapp²⁾이 명명한 EO 유리 조성에 GeO_2 를 최대 20 mol%까지 치환한 유리를 제조하였고 이에 따르는 계단 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 시료 제조 및 밀도

출발 물질로는 순도 99.9%의 PbO , Bi_2O_3 , Ga_2O_3 와 99.995%의 GeO_2 를 사용하였다. $(100-X)(57\text{PbO}\cdot 25\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 18\text{Ga}_2\text{O}_3)\cdot X\text{GeO}_2$ (mol%) 조성을 기본으로 $X=0, 5, 10, 15, 20$ 으로 변화시킨 조성의 분말을 칭량한 후 혼합하였다. 백금 도가니를 이용하여 1200°C에서 10분간 용융한 후 공기 중에서 황동 몰드에 부어 냉각하여 시편을 제조하였다. 시편 제조 후 내부 응력을 제거하기 위해 300°C에서 1시간 동안 열처리하였다.

제조한 시편이 비정질 상태임을 확인하기 위해 Rigaku D/MAX 3-D형 X선 회절 분석기를 이용하여 x-ray diffraction pattern을 측정하였다. $\text{Cu K}\alpha$ 선을 사용하여 분말 상태의 시료에 대해 주사 속도(scan speed) 4 deg/min으로 10~70°의 2θ 범위에서 측정하였으며 그 결과 모두 비정질 상태의 전형적인 회절 패턴인 넓게 퍼진 형태(diffuse pattern)를 나타내었다.

밀도(apparent density)는 Archimedes 방법(ASM C2 D)을 통해 증류수를 매개체로 하여 측정하였다. 상온에서 각 조성당 각각 다른 세 개의 시편을 사용하여 측정하였으며, 이의 평균치를 최종 밀도 측정치로 사용하였다.

2.2. 열특성

시편의 유리 전이 온도와 결정화 온도는 SEIKO 사의 differential scanning calorimeter를 이용하여 헬륨 가스 분위기에서 알루미늄 pan에 분말을 밀봉한 후, 분당 10°C

의 승온 속도로 50~800°C 범위에서 열 출입을 측정하였다.

각 시편의 열팽창 계수는 2×2×7(mm) 크기의 시편을 이용하여 SHIMAZU 사의 TMA(thermo-mechanical analyzer)-50을 통해 분당 10°C의 승온 속도로 30~300°C 범위에서 측정하였다. 이 때 표준 시료로는 실리카 유리를 사용하였다.

점도를 측정하기 위하여 SHIMAZU 사의 TMA(thermo-mechanical analyzer)-50을 이용하였다. 승온속도를 분당 4°C로 고정하고 $10^{10}\sim 10^{13}$ Pa·sec의 점도 범위에 걸쳐 Jewell과 Shelby³⁾가 제시한 beam-bending 방법을 기본으로 온도 변화에 따른 시편의 변형 속도(deflection rate)를 측정하고 식 (1)을 이용하여 점도를 계산하였다. 이 때 표준 시편⁴⁾을 사용하여 측정 결과의 타당성을 확인하였다.

$$\eta = \frac{gL^3}{vL_c} \left(M + \frac{\rho AL}{1.6} \right) \quad (1)$$

여기서 η 는 점도(Pa·sec), g 는 중력 가속도(m/s^2), ρ 는 시편의 밀도(kg/m^3), L_c 는 시편의 관성 모멘트(m^4), v 는 측정된 시편의 변형 속도(m/s), L 은 시편의 길이(m), A 는 시편의 단면적(m^2)이며 M 은 부가 하중(kg)을 의미한다. 시편의 두께, 폭, 길이가 각각 1, 2, 10 mm였으며 이 때 시편의 관성 모멘트는 폭×(두께)³/12가 된다. 시편의 길이로는 지지대로 사용한 실리카 튜브의 내부 직경(7.93 mm)을 사용하였다. 부가 하중은 0.02 kg으로 고정하였으며 TMA의 알루미늄 probe와 시편의 접촉 면적을 최소화하기 위하여 두께 약 0.5 mm의 실리카 판을 probe와 시편 사이에 넣어 측정하였다. 점성유동의 활성화 에너지는 다음 식을 이용하여 구하였다.

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

여기서 η 는 점도(Pa·sec), η_0 는 preexponential factor, E_a 는 점성유동의 활성화 에너지(J/mole), R 은 기체 상수이며 T 는 온도(K)이다.

2.3. 광 특성 및 경도

각 시편의 적외선 투과도는 두께 3 mm의 유리 시편을 0.05 μm 알루미늄으로 양면이 평행하게 마무리 연마한 후 Perkin-Elmer 1725X 적외선 분광기(FTIR spectrometer)를 이용하여 파수 4000~400 cm^{-1} 범위에서 측정하였다. 각 시편의 적외선 투과단은 최대 투과도의 50%가 되는 파장으로 결정하였으며 흡수 계수는 측정된 적외선 투

과도 결과로부터 다음과 같은 방법으로 계산하였다. 일반적으로 유리를 통과하는 투과광의 강도는 흡수와 산란에 의하여 통과하는 거리에 따라 점차적으로 감소하며 유리 표면에서의 반사를 고려하면 Beer-Lambert 법칙은 다음과 같이 표현된다.

$$I_t = I_0(1-R)^2 \exp(-\alpha t) \quad (3)$$

여기서 I_t는 투과광의 강도, I₀는 입사광의 강도, α는 흡수 계수(cm⁻¹)이며 t는 시편의 두께(cm)이다. R은 빛이 수직으로 입사될 경우의 반사율로서 굴절률(n)의 함수이며 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$R = \left(\frac{n-1}{n+1} \right)^2 \quad (4)$$

본 연구에서는 반사에 의한 손실이 흡수 계수에 미치는 영향을 배제하기 위해 I₀를 적외선 투과단에 의한 흡수가 나타나기 전의 평평한 영역에서의 투과도를 이용하였다. 이 경우 절대적인 흡수 계수의 측정은 불가능하나 GeO₂ 첨가에 따른 적외선 투과단 영역에서의 흡수 계수의 상대적 변화는 용이하게 판별할 수 있다. 한편 Rudolph Research 사의 ellipsometer를 사용하여 632.8 nm의 파장에서 측정된 굴절률 결과를 이용하여 R값을 구한 후 흡수 계수를 얻어도 유사한 결과를 얻을 수 있었다.

제조 조건이 유리의 가시광선 투과단에 미치는 영향을 조사하기 위하여 10 mol%의 GeO₂가 첨가된 조성을 알루미나 도가니를 이용하여 각각 공기, 질소, 산소 분위기 내에서 1200°C에서 10분간 용융하여 유리를 제조하였다. 가시광선 투과율은 절단, 연마한 시편을 Perkin-Elmer Lambda 15 UV/VIS/NIR spectrophotometer를 이용하여 400~2000 nm 범위에서 측정하였다.

유리의 표면을 0.05 μm 알루미늄으로 마무리 연마한 후 미세경도 측정기를 이용하여 하중 100 g, 하중 부가 시간 10초의 조건으로 VHN(vickers hardness number)값을 측정하였다. 측정은 시편당 각각 5회에 걸쳐 행하였으며 최대 값과 최소 값을 제외한 측정치의 평균을 취하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 열 특성

Fig. 1에 나타낸 바와 같이 유리 전이 온도(T_g)와 결정화 온도(T_c)는 GeO₂의 함량이 증가할수록 상승하는 경향을 나타내었고 점도 측정 결과로부터 얻은 연화점도 유사한 변화 경향을 보였다. 특히 GeO₂의 양이 증가함에 따라 세 가지의 특성 온도는 직선적으로 증가하므로,

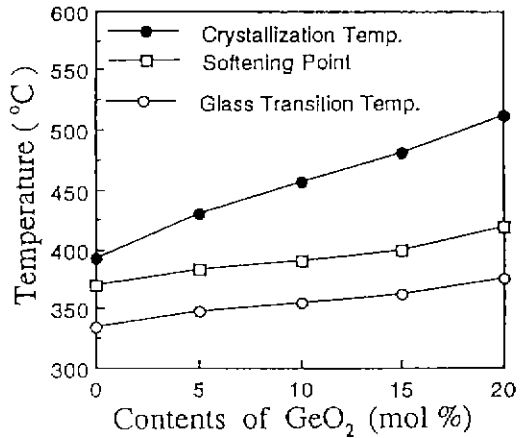


Fig. 1. Characteristic temperatures of PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃ glasses with GeO₂ addition.

첨가된 GeO₂는 중금속 산화물 유리의 구조에 균일하게 참여하여 전체적으로 망목의 결합 강도를 증가시키는 것으로 생각할 수 있다. 유리의 결정화에 대한 안정도를 평가하는 척도 중의 하나로 (T_c-T_g)/T_g로 표시되는 가중 열적 안정도(weighted thermal stability factors)가 사용되고 있으며⁶⁾ 일반적으로 수치가 크게 나타날수록 열적 안정성이 높다. 열적 안정성이 증대될 경우 광섬유 성형시 결정상의 석출을 억제하면서 적정 점도를 유지하기가 용이하므로 양질의 광섬유 제조가 가능하여 지는 장점이 있다. 중금속 산화물 유리의 가장 열적 안정도는 GeO₂ 첨가량이 많아질수록 증가하며(Table 1), 따라서 GeO₂ 첨가로 인한 망목 구조의 결합 강도 증가가 결정화에 대한 안정성을 증대시키는 것으로 판단된다.

열팽창 계수는 EO 유리의 110×10⁻⁷/°C로부터 GeO₂의 함량이 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었다(Table 1). 이는 첨가되는 GeO₂가 중금속 산화물 유리의 구조 강화에 참여하는 또 하나의 증거로 보인다. 즉 전체적으로 첨가된 GeO₂는 유리의 망목 구조 형성에 참여하며 Ge-O 결합의 강한 결합력(108 kcal/mole)⁷⁾으로 인해 전체 망목 구조의 열적 안정성이 향상된 것으로 평가된다.

3.2. 밀도

겉보기 밀도는 GeO₂의 함량이 증가할수록 직선적으로 감소하였다. EO 유리의 겉보기 밀도는 8.18 g/cm³로서 여타 산화물 유리 중에서 가장 높은 값을 보이고 있다. 이러한 결과는 유리를 구성하는 중금속 양이온 때문이며 상대적으로 가벼운 Ge 양이온이 첨가되면서 유리의 겉보기 밀도는 직선적으로 감소하게 된다. 겉보기 밀도로

Table 1. Thermal Properties of (100-X)(57PbO-25Bi₂O₃-18Ga₂O₃)+XGeO₂ Glasses.

X (mol%)	Glass transition temperature T _g (°C)	Crystallization temperature T _x (°C)	Weighted thermal stability (T _v -T _g)/T _g (K/K)	Thermal expansion coefficient (30~300°C) (×10 ⁻⁷ /°C)	Relative fragility (kJ/mol·K)
0	334	393	0.097	109.5	0.962
5	348	430	0.132	106.6	0.943
10	355	457	0.163	107.8	0.928
15	363	481	0.186	106.3	0.916
20	376	512	0.210	105.3	0.899

Table 2. Optical and Mechanical Properties of (100-X)(57PbO-25Bi₂O₃-18Ga₂O₃)+XGeO₂ Glasses.

X (mol%)	Refractive index (at 632.8 nm)	Visible transmission cut-off (λ _{T=50%}) (nm)	IR transmission cut-off (λ _{T=50%}) (μm)	Vickers micro hardness (kg/mm ²)	Apparent density (g/cm ³)	Molar volume (cm ³ /mole)	Open volume (%)
0	2.325	648	6.73	254.8	8.18	33.92	49.3
5	2.281	552	6.35	282.3	7.97	33.70	49.6
10	2.224	545	6.14	294.4	7.75	33.57	49.9
15	2.231	535	6.09	313.3	7.54	33.38	50.1
20	2.220	514	5.98	314.9	7.35	33.24	50.1

부터 구한 몰 부피 역시 GeO₂의 증가에 따라 감소하는 결과를 보이고 있다(Table 1). 이온을 딱딱한 구(hard sphere)로 가정하면 PbO의 경우, Pb²⁺ 이온과 O²⁻ 이온의 부피는 ~1.9×10⁻²³ cm³이며, Bi₂O₃의 경우 두 개의 Bi³⁺ 이온과 세 개의 O²⁻ 이온의 부피는 ~4.4×10⁻²³ cm³, Ga₂O₃는 ~3.7×10⁻²³ cm³ 그리고 GeO₂는 ~2.3×10⁻²³ cm³이다. 따라서 부피가 큰 중금속 산화물을 부피가 작은 GeO₂ 산화물로 치환하면 몰 부피는 Table 1에 나타난 바와 같이 직선적으로 감소하게 된다. 자유 공간(open volume)이 없는 경우를 가정한 경우 1몰의 EO 유리에서 이온들이 차지하는 부피는 약 17.2 cm³이다. 그러나 겉보기 밀도로부터 구한 EO 유리의 몰 부피는 33.92 cm³로, 약 49.3%의 자유 공간이 존재함을 알 수 있다. 일반적으로 망목을 형성하는 양이온이 첨가되어 망목의 결합도(network connectivity)가 상승되면 유리 내 자유 공간은 증가하게 된다²⁸. 반면 망목 수식제나 전하 보상제로 작용하는 양이온이 첨가되어 유리의 구조 내에 위치하게 되면 자유 공간은 감소하게 된다. 중금속 산화물 유리의 경우 GeO₂의 첨가량이 많아지면서 Table 1과 같이 자유 공간의 부피가 증가하는 경향을 보이고

있다. 이로부터 GeO₂는 유리의 구조 내에서 망목을 형성하여 결합도를 높이고 있는 또 하나의 증거를 찾을 수 있다.

3.3. 광 특성 및 경도

EO 유리에서 투과도가 최초의 50%로 감소하는 적외선 투과단의 파장은 6.73 μm이며 20 mol%의 GeO₂가 첨가되면 5.98 μm로 이동한다(Table 2). 적외선 영역에서의 흡수는 유리 구성 원자간 결합 진동에 기인하는 공명 때문이며, 이 때의 진동 주파수는 유리를 구성하는 원소의 원자량의 증가에 따라 감소한다. 따라서 상대적으로 질량이 작은 GeO₂가 유리에 첨가됨에 따라 적외선 투과단의 단파장쪽 이동은 불가피하다(Fig. 2). 따라서 GeO₂가 중금속 산화물 유리의 열적, 구조적 안정성에 미치는 영향을 무시하고 적외선 투과도만을 고려한다면 유리 내 GeO₂의 양을 최소화하는 것이 바람직하다.

중금속 산화물 유리의 단파장 투과단은 용융시 사용 온도까지의 종류에 크게 좌우되었다. 예를 들어 백금 도가니를 사용하여 용융한 유리는 단파장 투과단(λ_{T=50%})이 약 650 nm(붉은색)에 위치하였으나 알루미늄 도가니를

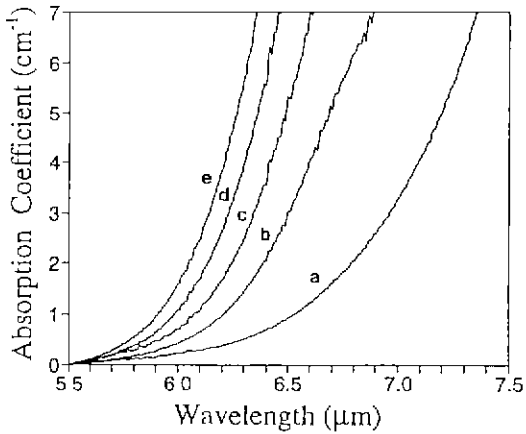


Fig. 2. Absorption coefficients of PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃ glasses with (a) 0, (b) 5, (c) 10, (d) 15 and (e) 20 mol% of GeO₂ near the IR cut-off wavelength region.

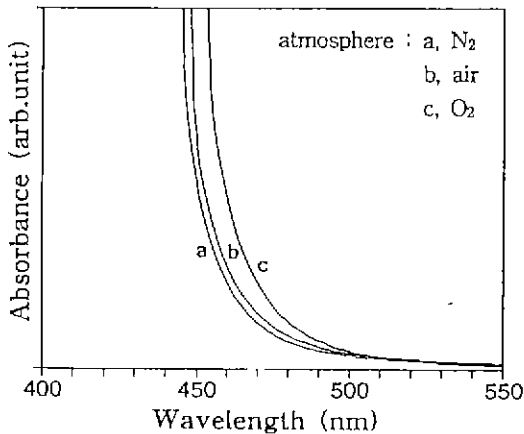


Fig. 3. Visible absorbance of PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃ glasses containing 10 mol% GeO₂ melted in alumina crucible under different atmosphere.

사용하면 약 530 nm(노란색)으로 이동하였다. 유리의 단파장 투과도에 미치는 도가니 용출물의 영향을 배제하기 위하여 무용기 용융(containerless melting)을 시도한 Huang⁸⁾ 등의 연구 결과를 보면 유리는 노란 색을 나타내었다. 이로써 중금속 산화물 유리의 색은 구성 성분인 중금속 양이온과 용융중에 녹아나오는 도가니의 성분이 함께 영향을 미쳐 나타나는 것으로 볼 수 있다. 본 실험의 결과에 의하면 백금 도가니를 사용하여 용융한 유리의 단파장 투과도가 GeO₂의 함량이 증가하면서 짧은 파장쪽으로 이동하였다(Table 2). 이는 GeO₂의 첨가로

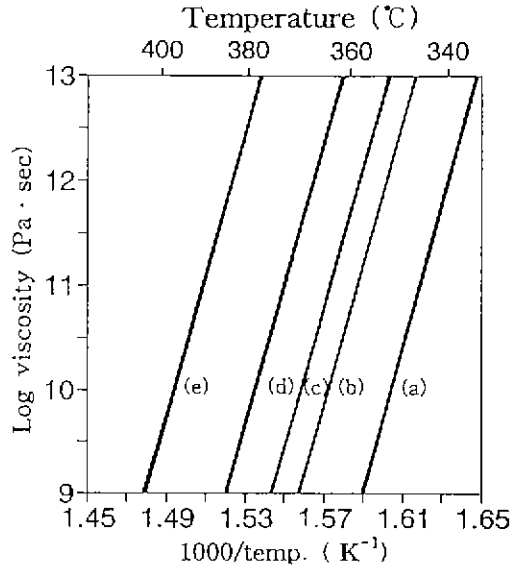


Fig. 4. Viscosities of PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃ glasses containing (a) 0, (b) 5, (c) 10, (d) 15 and (e) 20 mol% GeO₂.

인해 중금속 양이온의 양이 감소함과 동시에 착색에 큰 영향을 미치는 Pt의 용출이 적어졌기 때문으로 생각된다. 용융시의 분위기에 따른 변화를 조사한 결과 산소, 공기, 질소 분위기의 순으로 단파장 투과단이 짧은 파장 쪽으로 많이 이동하였다(Fig. 3). 이는 유리를 구성하는 양이온중 장의 세기(field strength)가 가장 작은 Pb²⁺가 산소 분위기의 증가에 따라 Pb⁴⁺로 변화함에 따른 것으로 생각된다⁸⁾. 한편 GeO₂가 첨가되면서 유리의 굴절률(Table 2)은 감소하는데, 이는 상대적으로 낮은 분극률을 갖는 Ge 양이온이 첨가되면서 중금속 양이온의 농도를 희석시켰기 때문이다.

재료가 표면에 부가된 응력에 견디는 능력을 나타내는 점도(Table 2)는 GeO₂의 함량이 많아지면서 직선적으로 증가하였다. 이로써 첨가되는 GeO₂는 중금속 산화물 유리의 열적 성질뿐만 아니라 기계적 특성의 향상에도 기여함을 알 수 있으며 이로써 GeO₂가 유리의 구조에 능동적으로 참여하여 망목의 결합도를 증진시킴을 제차 확인할 수 있다

3.4. 점도

Fig. 4에 GeO₂의 첨가량에 따른 유리의 점도 변화를 도시하였다. GeO₂가 첨가되면서 일정 온도에서의 점도 값은 증가하였는데, 이는 GeO₂가 중금속 산화물 유리

내 망목 구조의 연결도를 증가시켰기 때문이다. 한편 점성 유동의 활성화 에너지(activation energy for the viscous flow)는 약 140 kcal/mole로 GeO_2 의 함량에 따라 큰 변화를 보이지 않았으며 이는 Lapp 등⁹⁾이 발표한 SiO_2 첨가시의 결과와 유사함을 알 수 있다. GeO_2 의 첨가가 망목 구조의 연결도를 증가시키에도 불구하고 GeO_2 유리의 점성 유동의 활성화 에너지가 75 kcal/mole¹⁰⁾로 $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 유리의 150 kcal/mole⁹⁾에 비해 작아서 GeO_2 의 첨가에 따라 활성화 에너지의 감소가 기대되었으나 실제의 결과에서는 감소 경향을 발견할 수 없었다. 이는 새로운 성분이 첨가되면서 발생하는 활성화 에너지의 변화는 점도가 낮은 영역, 즉 고온에서는 뚜렷히 나타나지만 점도가 높은 저온 영역에서는 그 변화가 상대적으로 작게 발생하기 때문이다¹¹⁾. 이는 저온에서의 유리의 점성 유동 현상은 중금속 산화물 유리 구조 내 망목 구조가 파괴된 곳의 움직임에 좌우되는데 GeO_2 의 첨가로 인해 망목구조의 연결성이 향상된 반면 점성 유동이 발생하는 곳의 국부 구조는 크게 변하지 않았기 때문에 점성 유동에 필요한 에너지도 크게 변하지 않는 것으로 생각된다. 이러한 가정의 확인을 위하여는 용융 상태의 점성 유동에 대한 연구가 필요하나 유사한 현상은 다수의 산화물 유리에서 발견된 바 있다¹²⁾.

Relative fragility는 유리의 망목 구조 형성에 사용될 수 있는 결합의 상대적인 수를 의미하는데¹³⁾ 이는 유리 형성시 망목 구조의 안정성을 나타내는 척도로 사용될 수 있으며 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$\Phi = E_a/T_g \quad (5)$$

여기서 Φ 는 relative fragility(kJ/mole·K), E_a 는 점성 유동의 활성화 에너지(kJ/mole)이며 T_g 는 유리 전이 온도(K)를 나타낸다. Relative fragility의 감소는 유리의 망목 구조가 단순해짐을 의미하며, 따라서 첨가되는 성분이 망목 형성제일 경우 망목 구조의 안정성이 향상되는 것이라 볼 수 있다. Table 2에 나타난 바와 같이 relative fragility는 GeO_2 의 함량에 따라 감소하며, 이로부터 GeO_2 는 중금속 산화물 유리의 망목 구조 안정성 향상에 기여함을 확인할 수 있다.

4. 결 론

$\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 계 유리에 GeO_2 를 첨가한 결과, 결정화 온도가 100°C 이상 상승하였고 가중 열적 안정도가 0.097(EO 유리)로부터 0.210(20 mol% GeO_2)까지 증가한 것으로 보아 GeO_2 는 망목 구조의 연결성 및 결정화에

대한 안정성에 기여함을 발견하였다. 겔보기 밀도, 물부피, 굴절률, 열팽창 계수, 경도 등의 특성도 첨가 GeO_2 의 함량에 비례하여 변화하였고 적외선 투과도는 GeO_2 의 첨가에 따라 6.73 μm (EO 유리)에서 5.98 μm (20 mol% GeO_2)까지 단파장쪽으로 이동하였다. GeO_2 의 함량이 증가함에 따라 중금속 산화물 유리의 점도는 높아졌으나 점성 유동의 활성화 에너지는 약 140 kcal/mole로 거의 변화가 없었다. 전반적으로 첨가된 GeO_2 는 중금속 산화물 유리의 망목 구조 형성을 증진시켜 유리의 열적, 기계적 특성의 향상에는 기여하나 적외선 투과도의 감소를 초래하므로 두 가지 특성 변화를 감안하여 적절한 첨가량이 결정되어야 한다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 특정 연구의 지원(92-23-00-12)으로 수행되었으며 점도 측정에 도움을 주신 생산기술연구원의 한원택 박사과 운영권 박사에 감사드립니다.

REFERENCES

1. W.H. Dumbaugh, "Lead Bismuthate Glasses," *Phys Chem. Glasses*, **27**(3), 119-123 (1986).
2. W.H. Dumbaugh and J.C. Lapp, "Heavy-Metal Oxide Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(9), 2315-2326 (1992).
3. J.M. Jewell and J.E. Shelby, "Transformation Range Viscosity Measurements Using a Thermomechanical Analyzer," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(7), 1265-1267 (1989).
4. Certificate of Viscosity Values, Standard Reference Material No. 710a, Soda-Lime-Silica Glass, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 1991.
5. 김춘근, 허중, 김유성, "PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃계 적외선 투과 유리의 제조 및 특성," *한국요업학회지*, **30**(9), 709-716 (1993).
6. J. Heo, C.G. Kim and Y.S. Kim, "Characterization and X-ray Photoelectron Spectroscopy Investigation of PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃ Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(5), 1285-90 (1995).
7. L.H. Van Vlack, "Physical Ceramics," pp. 62, Addison-Wesley Publishing Co., 1964.
8. W.H. Huang, C.S. Ray and D.E. Day, "Color and Selected Properties of PbO-Bi₂O₃-Ga₂O₃ Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(4), 1017-1024 (1994).
9. J.C. Lapp, W.H. Dumbaugh and M.L. Powley, "Recent Advances in Heavy Metal Oxide Glass Research," *SPIE*, **1327**, 162-170 (1990).
10. R.H. Doremus, "Glass Science," pp. 106, John Wiley

- and Sons, 1973
11. D.R. Uhlmann and N.J. Kreidl, "Viscosity and Relaxation," pp. 249, Academic Press, 1986.
 12. H. Rawson, "Properties and Applications of Glasses," pp. 52, Elsevier Science Publishers B.V., 1980.
 13. J.M. Jewell, P.L. Higby and I.D. Aggarwal, "Properties of BaO-R₂O₃-Ga₂O₃-GeO₂ (R=Y, Al, La, and Gd) Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, 77(3), 697-700 (1994).