

TiO₂ 含有 高屈折率 유리의 着色에 關한 研究

金 炳 勳
全南大學校 工科大学
(1980年 9月 20日 接受)

Study on the Color of High Index Glass Containing TiO₂

Byung-Hoon Kim
College of Technical Engineering, Chonnam University
(Received Sept. 20, 1980)

ABSTRACT

The optical absorption of high index glasses of the system TiO₂-BaO-B₂O₃ prepared from the raw materials for an optical waveguide glass has been measured in the near ultraviolet region. The amount of Ti³⁺ in the glass could be reduced to a level less than 5 ppm by melting a batch added with pure nitric acid, using a fused quartz crucible in an oxygen gas atmosphere. The ultra-pure glass of 10mm thick prepared in such a way did not show any appreciable color even for the one containing 30 mol% TiO₂ and having refractive index n_D of 1.84 and Abbe's number ν_D of 23.8. The wavelength of ultraviolet absorption edge was longer for the glass of higher index and higher dispersion. The melting of a TiO₂ containing glass in a platinum crucible resulted in a coloration of the glass due to the dissolved platinum from the crucible, which was more intense for the one containing larger amount of TiO₂.

1. 緒 論

高屈折率, 高分散유리에서 자주나타나는 黃褐色의 原因, 特히 유리의 組成 및 熔融條件과 着色傾向과의 關係를 調査하기 爲하여 著者は 鉛含有유리 및 Nb₂O₅ 含有유리에 있어서 不純物을 最大限으로 排除한 超高純度유리를 製作하여 그들의 吸光曲線으로 부터 紫外部 吸收端 및 건보기 물 吸光係數 (Apparent molar extinction coefficient) 를 求하여 報告한 바 있다^{1,2)}.

TiO₂ 는 PbO 나 Nb₂O₅ 와 마찬가지로 高屈折率유리를 製造하는데 有効한 成分이며 屈折率이 비슷한 鉛含有유리나 Nb₂O₅ 含有유리에 比하여 TiO₂ 含有유리가 比重이 작은 長點이 있지만³⁾ TiO₂ 含量이 많아질에 따라서 黃褐色을 띄기 쉽기 때문에 光學유리에 그다지 많이 使用되지 않고 있다. TiO₂ 含有유리의 着色의 原因

으로서, 原料中の 不純物에 依한것과 230nm 에 peak 를 가지는 Ti³⁺ 의 強한 吸收帶⁴⁾에 依한것 및 熔融時 Ti⁴⁺ 가 一部 還元되어 생긴 Ti³⁺ 에 依한 것 등을 들 수 있다⁵⁾.

本研究에서는 超高純度原料를 利用하여 여러가지 條件에서 熔融한 TiO₂ 含有유리를 製作하여 그 紫外部 吸收端과 유리의 組成 및 熔融條件과의 關係를 調査하고, 各 要因의 着色에 미치는 影響을 分離 檢討하였다.

2. 實 驗

2.1) 試料유리의 製作

實驗은 比較的 多量의 TiO₂ 를 含有하고, 또 石英유리製 도가니에서 熔融 可能한 TiO₂-BaO-B₂O₃ 系를 中心으로 行하였다. 유리의 組成을 Table 1. 에 나타내었다. TiO₂-BaO-B₂O₃ 系 以外的 TG-5, TG-10 및 TG-

Table 1. Composition of glass studied (mol%)

| No. | TiO ₂ | BaO | B ₂ O ₃ | GeO ₂ |
|-------|------------------|------|-------------------------------|------------------|
| T-0 | — | 30 | 70 | — |
| TG-0 | — | 31.6 | 26.3 | 42.1 |
| T-5 | 5 | 40 | 55 | — |
| T-10 | 10 | 40 | 50 | — |
| T-15 | 15 | 40 | 45 | — |
| T-20 | 20 | 40 | 40 | — |
| T-30 | 30 | 40 | 30 | — |
| TG-5 | 5 | 30 | 25 | 40 |
| TG-10 | 10 | 30 | 20 | 40 |
| TG-20 | 20 | 30 | 10 | 40 |

20은 TiO₂ 함유량이 같으나 나유리의 組成이 다른 경우의 紫外線吸收端을 調査하기 爲한 것이다.

各 組成에 對하여 超高純度유리와 市販藥品을 使用하여 通常의 熔融法에 依하여 2 종류의 유리¹²⁾를 製作하여 前者는 吸光度測定用에 後者는 屈折率測定用으로 하였다. 超高純度유리의 原料로서는 TiO₂의 原料로 Merck optipur TiO₂를 BaO 및 B₂O₃의 原料로 多摩化學製의 光通信纖維유리용의 BaCO₃ 및 H₃BO₃를 GeO₂의 原料로는 和光純藥(株)의 純度 99.99999%의 GeO₂를 各各 使用하였다. BaCO₃, H₃BO₃의 遷移金屬元素는 모두 1 ppm 以下이며 GeO₂와 TiO₂에 關하여서는 發光分析으로 調査해본 結果 遷移金屬元素가 檢出되지 않았다. 이들 原料를 使用한 超高純度유리는 透明石英유리 또는 白金도가니에서 熔融하였으며 原料調合부터 熔融까지의 全工程을 class 100 以下の clean room 속에서 行하였다. 熔融은 Ti³⁺의 量을 調節하기 爲하여 酸化 遷元 및 中性의 서로 다른 雰囲気에서 行하였으며 酸化雰囲気는 蒸溜한 高純度 HNO₃를 유리 1g 당 1cc 의 比率로 原料中에 添加하고 또 酸素氣流中에서 熔融함으로써, 遷元雰囲気는 發光分析用 高純度炭素를 粉碎하여 原料中에 2.5mol% 添加해서 얻었다. 熔融한 超高純度유리로부터 吸收測定用으로서 두께 1mm 와 2mm 의 2개의 試料를, 通常의 유리로부터는 屈折率測定用의 프리즘을 製作하여 모두 8000 의 研磨劑로 光澤이 나도록 연마하였다.

2-2) 유리중의 Ti³⁺의 定量

熔融한 高純度유리中의 Ti³⁺의 含量은 ESR⁶⁾ 및 K₂Cr₂O₇ 水溶液에 依하 中和滴定⁷⁾의 두가지 方法으로 測定하였다. ESR 測定은 X 帶로 掃引磁場 3500±500G, 變調磁場 100kHz-6.3G 의 條件下에서, 中和滴定은 Diphenylaminesulfonic Acid Sodium Salt 溶液을 指示藥

으로하고 0.001N 의 K₂Cr₂O₇ 溶液을 使用하여 N₂ 가스 雰囲気下에서 行하였다.

2-3) 吸光度 및 屈折率測定

吸光度測定은 島津 double beam 分光光度計 UV-180 型으로 200~800nm 의 波長範圍에서 測定하였다. 測定時 參照試料部에 1mm 의 試料를 被測定試料部에 2mm 의 試料를 各各 넣음으로써 表面에 依한 反射損失을 除去하였다. 屈折率은 Erma 光學製의 分光器를 利用하여 F線, D線 및 C線에서 測定하여 最小偏角法에 依하여 求하였다.

3. 結果 및 考察

3-1) Ti³⁺의 영향

20TiO₂-40BaO-40B₂O₃ (mol%)에 2.5mol% 의 炭素를 添加한 유리를 1250°C 에서 白金도가니를 使用하여 熔融한 試料의 Ti³⁺ 含量의 熔融時間에 對한 變化를 Fig. 1 에 나타내었다. Ti 全量에 對한 Ti³⁺의 比는 約 45分 經과함에 따라서 0.05% 까지 減少하나 그 後로는 거의 變化하지않고 거의 平衡濃度에 가까운 것으로 보인다. 이 유리의 紫外線吸收은 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 Ti³⁺ 含量의 增加와 함께 增大하고 또 500nm 附近의 吸收도 增大하였다. 단, 이 曲線은 앞의 測定에서 引은 값을 參照試料와 被測定試料의 두께의 差가 2mm 일때의 값으로 換算한 것이며 以後의 모든 그림中의 吸光度는 모두 같은 方法으로 引은 값이다.

Fig. 3은 Fig. 2의 曲線에 있어서 360nm 에서의 吸光度를 Ti³⁺의 含量에 對하여 프로트한 것인데 兩者사이에는 거의 直線관계가 成立하며 吸光度의 Ti³⁺ 含量 “零”에의 外插値는 약 0.17이다. 또 이 直線의 기울기로부터 計算한 360nm 에 있어서의 Ti³⁺의 몰吸光係數

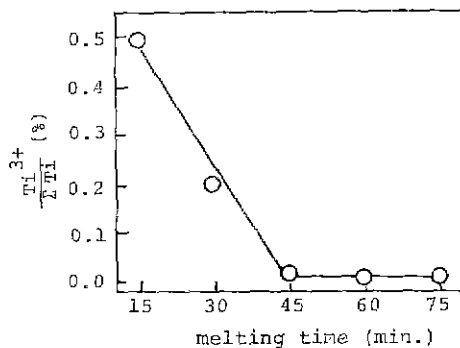


Fig. 1 Dependence of Ti³⁺ content of 20TiO₂·40BaO·40B₂O₃+2.5C glass upon melting time.

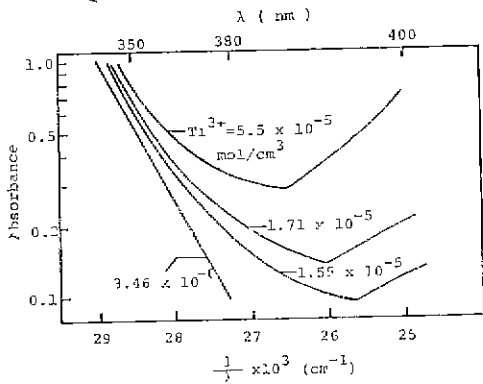


Fig. 2 Absorption curves of glasses of TiO₂-BaO-B₂O₃ system containing various amount of Ti³⁺.

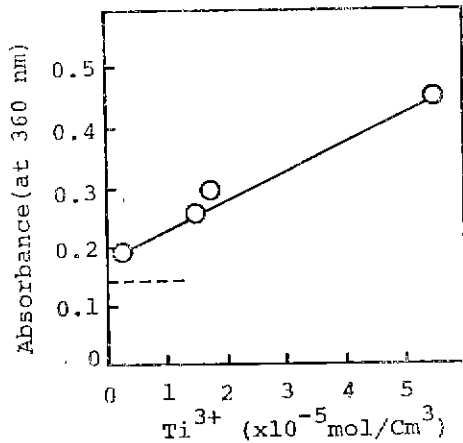


Fig. 3 Dependence of absorbance at 360 nm on Ti³⁺ content.

는 약 $5 \times 10^{-3} / \text{mol} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}$ 였다. 단 Ti³⁺의 增加에 따른 Ti⁴⁺의 減少의 影響은 무시하고 計算하였다. 또 點線 中の 點線은 同一組成의 유리를 石英유리도가니를 使用하여 酸化雰圈氣에서 1250°C로 60분간 熔融하였을 때의 360nm에서의 吸光度(0.14)이다. 이 유리에 있어서 Ti³⁺는 中和滴定과 ESR의 두 方法 모두 檢出되지 않았다. 따라서 白金도가니로 熔融한 유리의 吸光度의 Ti³⁺ 含量 “霧”에의 外插值, 0.17과 點線의 값 0.14와의 差는 熔融시 도가니로부터 溶出한 白金에 依한 吸收로 보여진다.

3-2) 도가니로부터 溶出한 白金의 影響

Fig. 4는 T-5~T-30 白金 도가니를 使用하여 中性雰圈氣에서 1250°C로 120분간 熔融한 試料의 吸光度曲線이다. Fig. 5는 同一組成의 유리를 石英 유리도가니를 使用하여 酸性雰圈氣에서 같은 溫度로 熔融한 試料의

吸光度曲線이다. Fig. 5에서는 1/λ에 對하여 吸光度의 對數가 直線의인데 比하여 Fig. 4에서는 吸光度가 0.1~0.2附近에서 直線으로부터 벗어나고 있다. 白金도가니를 使用할 경우에는 窒酸을 添加하여 酸性雰圈氣로 하면 白金의 溶出量이 훨씬 많아져서 유리가 濃黃色으로 着色하기 때문에 中性雰圈氣로 熔融하였다. 그러나 어떤 試料에서도 Ti³⁺의 含量은 本研究에서의 檢出限界以下인 것으로 보아 Fig. 4와 5의 曲線의 相違는 主로 도가니로부터 溶出한 白金에 依한 吸收로 생각된다. Fig. 4의 各 曲線의 360nm에 있어서의 吸光度와 Fig. 5의 對應하는 값과의 差를 TiO₂의 含有量에 對하여 프롯트한 것이 Fig. 6인데 TiO₂ 含量이 많은 유리일수록 使用한 유리의 영향이 크다. 또 이 값은 白金도가니에 熔融한 유리속에 5 ppm(檢出限界)의 Ti³⁺가 含有되었다고 假定해서 上記의 吸光係數로 부터 計算 Ti³⁺

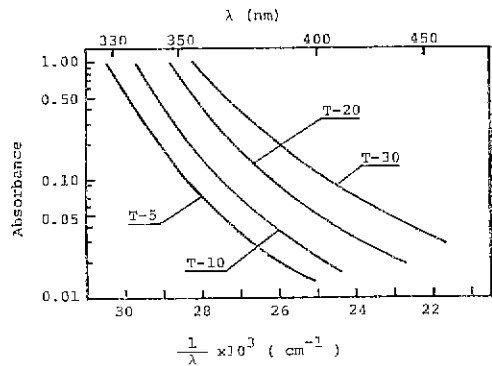


Fig. 4 Absorption curves of glasses prepared by melting batches from ultra-pure raw materials in Pt crucible.

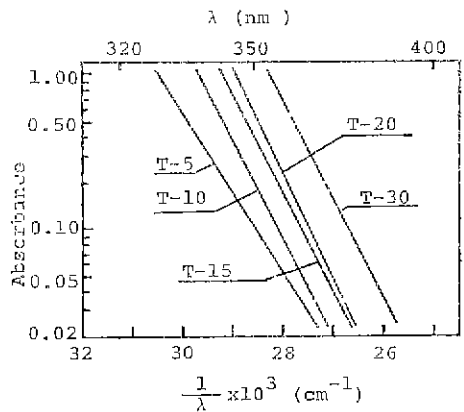


Fig. 5 Absorption curves of ultra-pure glasses of the system TiO₂-BaO-B₂O₃.

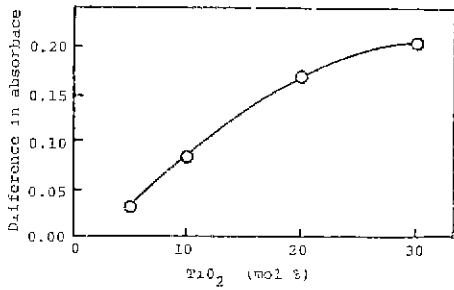


Fig. 6 Difference in absorbance at 360nm between glasses melted in Pt and fused quartz crucibles at 1250°C.

의 吸收보다 훨씬크며, 이것은 도가니로 부터 溶出한白金에 의한 吸收로 보여진다. 이 점으로 보아 TiO₂ 含有유리에서 TiO₂의 含有이 많은 유리일수록 도가니로부터 溶出하는 白金의 影響을 받기 쉬우며 따라서 이와 같은 高屈抗率유리의 응용에서는 白金도가니의 사용시간을 가능한 限 짧게하는 것이 바람직하다고 생각된다.

3-3) 屈抗率 및 分散과 吸收端과의 關係.

Fig. 7은 BaO와 B₂O₃의 一部를 GeO₂로 置換하여 石英유리도가니에서 酸化雰囲気로 溶융한 超高純度유리의 吸光度曲線이다. 또 그림중의 點線으로 나타낸 TG-0는 TiO₂를 含有하지 않은 母유리 31.6 BaO·26.3 B₂O₃·42.1 GeO₂ (mol%)에 대한 曲線이다. TG-10과 비교하기 위하여 圖示한 T-10은 다같이 10mol%의 TiO₂를 含有하지만 吸收曲線은 GeO₂의 導入으로 長波長쪽으로 移行하여 유리의 基礎組成에도 影響을 받는 것을 보여주고 있다. Fig. 5 및 Fig. 7이 吸光度曲線은 Ti³⁺나 白金 및 다른 不純物의 影響을 最大限으로 排除한 매우 純도가 높은 유리에 對한 것으로서 舍組成에 있어서 이 波長域에서 技術적으로 到達할수 있는 透過率을 限界에 가까운 것으로 생각되며, 어떤 試料도 두께 10mm의 試料에게 肉眼으로 色을 察知할수 없었다. Fig.에서 吸光度가 1이 되는 λ_{abs}=1을 편의상 紫外部吸收端으로 하고 이 波長을 유리의 屈抗率 및 Abbe數와 함께 Table 2에 나타내었다. TiO₂의 含有이 많고 屈抗率과 分散이 큰 유리일수록 紫外部吸收端의 波長이 길다.

Fig. 8은 이 들 超高純度유리의 近紫外部에서의 吸收가 주로 230nm에 peak를 가지는 TiO₂에 의한 것으로 假定하고 360nm에서의 TiO₂의 見보기용吸光係數를 計算하여 TiO₂의 含有量에 對하여 示한 것이다.

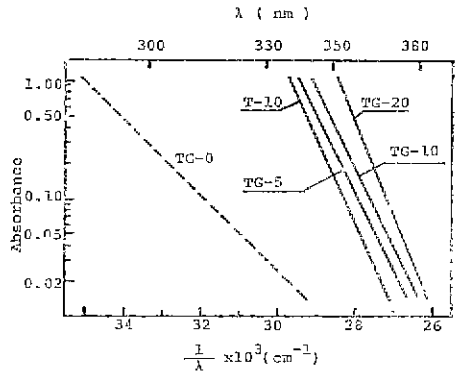


Fig. 7 Absorption curves of ultra-pure glasses of the system TiO₂-BaO-B₂O₃-GeO₂.

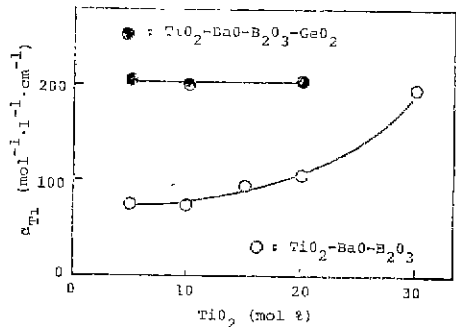


Fig. 8 Apparent molar absorption coefficient of TiO₂ at 363nm.

TiO₂-BaO-B₂O₃系는 TiO₂의 含有量이 增加함에 따라 見보기용吸光係數가 增大함에 비하여 TiO₂-BaO-B₂O₃-GeO₂系에서는 TiO₂ 含有量에 關係없이 一定하다. 이런

Table 2. Refractive index, Abbe's number and absorption edge of TiO₂ containing glass

| No. | Refractive index | | | ν _D | λ _{abs} =1 (nm) |
|-------|------------------|----------------|----------------|----------------|--------------------------|
| | n _B | n _D | n _C | | |
| T-5 | 1.6711 | 1.6609 | 1.6583 | 51.63 | 328 |
| T-10 | 1.6928 | 1.6821 | 1.6778 | 45.47 | 336 |
| T-15 | 1.7390 | 1.7246 | 1.7213 | 40.94 | 342 |
| T-20 | 1.7419 | 1.7274 | 1.7216 | 35.83 | 345 |
| T-30 | 1.8654 | 1.8441 | 1.8361 | 28.81 | 354 |
| TG-5 | 1.7379 | 1.7250 | 1.7209 | 42.65 | 330 |
| TG-10 | 1.7760 | 1.7616 | 1.7555 | 37.15 | 343 |
| TG-20 | 1.8556 | 1.8365 | 1.8281 | 30.42 | 351 |

相違가 어떤 構造因子와 關連하고있는지 現在로서는 明瞭하지는 않으나, 非架橋酸素의 增加 및 GeO₂ 導入에 依한 母유리의 吸收曲線이 長波長쪽으로 移行²⁾된 影響이 크게 나타난 것으로 보여진다.

4. 結 論

超高純度原料를 이르기까지 條件下에서 熔融시킨 TiO₂ 함유유리의 着色에 미치는 原因에 對하여 調査하여 다음과 같은 結果를 얻었다.

1) 유리속의 Ti³⁺ 含量은 原料에 窒酸을 添加하여 酸素氣流속에서 石英도가니를 使用하여 용융함으로써 紫外部의 吸收에 그의 影響을 미치지 않을 정도로 減少시킬 수 있다.

2) TiO₂ 함유유리를 白金도가니에서 용융하면 도가니로부터 溶出한 白金에 依하여 着色하기 쉬우며 TiO₂ 의 含量이 많은 組成일수록 그 影響이 크다.

3) Ti³⁺, 도가니로부터 溶出하는 白金 및 其他의 不純物을 될수있는한 除去한 超高純度유리는 두께 10mm 에서도 肉眼으로 靑色을 感知할수 없으며 그 紫外部吸收端은 TiO₂ 함유²⁾이 같더라도 유리의 組成에 따라 다르며 屈折率이 높고 또 Abbe 數가 작은 유리일수록 그 波長이 길다.

Refence

1. 金炳勳, 山根正之, “鉛含有유리의 固有吸收에 依한 着色” 日窯協, 88(4), 191 (1986)

2. 金炳勳, 山根正之, “Nb₂O₅-BaO-B₂O₃ 系유리의 吸收曲線”, 日窯協 投稿中

3. a) J. H. Strimple and E. A. Giess, “Glass formation and properties of glasses in the system Na₂O-B₂O₃-SiO₂-TiO₂.”, *J. Am Ceram. Soc.*, **41**, 231 (1958)

b) Bh. V. J. Rao, “Properties and structure of glasses in the binary system Alkali-TiO₂.” *J. Am. Ceram. Soc.*, **47**, 455 (1964)

4. J. A. Duffy, “Ultraviolet transparency of sodium phosphate glass containing metal ion impurities.”, *Phys. Chem. Glasses*, **13**, 65(1972)

5. D. S. Carson and R. D. Maurer, “Optical attenuation in titaniasilica glasses.”, *J. Non-cryst. Solids*, **11**, 368 (1973)

6. a) N. R. Yafe and Yu. V. Yablokov, “Electron spin resonance of Ti³⁺ in some silicate and phosphate glass”. *Soviet Phys.-Solid state*, **4**, 1123 (1962)

b) J. Paul, “Optical and esr spectra of titanium (III) in Na₂O-B₂O₃ and Na₂O-P₂O₅ glasses.”, *J. Mater. Sci.*, **10**, 692 (1975)

c) B. S. Rawal and J. J. Warden, “EPR in barium borosilicate glass containing titanium ions.”, *J. Mater. Sci.*, **14**, 2215 (1979)

7. 石橋雅哉, “定址實驗法” p. 410 富山房東京 (1962)