

AlF₃- (Mg + Sr + Ba) F₂ - P₂O₅계 유리에 관한 연구

I. 유리화 범위와 특성

김정은 · 이종근

한양대학교 공과대학 무기재료공학과

(1987년 1월 20일 접수)

Studies on AlF₃-(Mg + Sr + Ba) F₂ - P₂O₅ Glasses

I. Glass Forming Ranges of Fluorophosphate System and Its Various Properties

Jung-Eun Kim and Chong-Keum Lee

Dept. of Inorganic Materials Eng. HanYang Univ.

(Received January 20, 1987)

요약

넓은 분광투과율과 낮은 굴절률 등 좋은 광학적 특성을 갖고 있는 플루오르화 인산계의 유리를 레이저 모유리로 사용하기 위하여 예비실험을 통해 AlF₃를 30 wt.%, P₂O₅를 10 wt.%로 고정하고 나머지 60 wt.%에 대해 MgF₂, BaF₂, SrF₂를 각각 10 wt.%의 간격으로 치환하여 이 계에서의 유리화 범위를 조사하였다.

또한 MgF₂를 0, 10 wt.%로 고정하고 BaF₂와 SrF₂를 상호치환하여 이에 따른 분광투과율, 굴절률 등 광학적 특성과 밀도, 미세경도, 열팽창률 등 물리적 성질 및 화학적 내구성을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

이 계에서의 유리화 범위는 MgF₂ 0~10 wt.%, SrF₂ 10~50 wt.%, BaF₂ 10~40 wt.%이며 MgF₂의 양을 0, 10 wt.%로 고정하고 SrF₂와 BaF₂를 상호치환할 경우 SrF₂의 양이 증가하고 BaF₂의 양이 감소함에 따라 밀도와 굴절률은 낮아지고 미세경도와 열팽창률은 커졌다.

분광투과율은 400nm에서 3800nm까지 약 93%의 높은 투과율을 나타내었으며 무게감량으로 측정한 각 시료의 화학적 내구성은 0.3 mg/cm² · hr 이하였다.

ABSTRACT

Glass forming ranges in the AlF₃-(Mg+Sr+Ba)F₂-P₂O₅ system are studied and ultraviolet transmission, infrared transmission, coefficient of refractive index, thermal expansion coefficient, density and chemical durability of the glasses are determined.

Glass forming range is restricted MgF₂ 0~10wt%, SrF₂ 10~50wt%, BaF₂ 10~40wt% in this system. While BaF₂ is substituted by SrF₂, density and refractive index are decreased, micro hardness and thermal expansion coefficient are increased according to the increasing of SrF₂ at fixed MgF₂ contents. These samples represent high transmittance (93%) from 400nm to 3800nm and chemical durability of these samples show less than 0.3 mg/cm² · hr by weightloss.

1. 서 론

플루오르화인산 유리는 비교적 얇은 분광틀과 옥과 낮은 굴절율 등 좋은 광학적 특성을 지니고 있고 특히 자외선투과 특성이 BeF_2 나 용융석영유리에 버금 간다는 장점과 낮은 온도에서 안정된 유리를 얻을 수 있다는 장점때문에 페이저 모유리로 주목을 받고 있다. 그러나 한편 액상온도에서 점도가 낮고 실크하기 쉬우며 내습성이 약하다는 약점도 있다.

이 계의 유리에 대하여는 몇몇의 기본적인 연구^{1,2)}와 특히^{3,4)}가 발표되고 있기는 하나 아직도 조직적인 연구가 이루어지지는 못하고 있고 특히 국내에서는 이에 대한 연구가 없었다. 따라서 본 연구는 플루오르화인산계에 있어서 유리형성 화합물인 AlF_3 를 30 wt.%, P_2O_5 10 wt. %로 고정시키고 수식화합물로서 MgF_2 , SrF_2 , BaF_2 를 나머지 60 wt. % 범위내에서 상호치환하여 가면서 유리화가 가능한 조성범위를 구하고 얻어진 유리에 대하여 광학적 특성과 물리화학적 성질을 조사하여 페이저 모유리로서의 활용 가능성을 검토하였다.

2. 실험방법

2.1 시편의 제조

유리시편의 제조는 특급시약을 써서 전량이 50 g이 되도록 조합한 다음 마노유발에서 충분히 혼합하고 백금도가니에 넣어 머플-로에서 950~1100 °C로 1시간 동안 완전히 용융하였다.

예비실험을 통해 열팽창측정기로 측정한 T_g 를 기초로 하여 T_g 온도보다 20 °C 정도 낮은 온도에서 시편을 성형하였다. 성형은 Table 1과 같이 성형온도까지 미리 예열한 동체금형을 사용하였으며 50 × 50 × 8 mm

Table 1. Temperatures of Sample Preparation.

Sample No.	Melting Temp.(°c)	Forming temp.(°c)	Transition Temperature(°c)
12	1030	470	494
17	1020	470	488
21	1000	450	479
24	970	450	476
7	1050	450	475
13	1050	450	474
18	1000	430	470
22	970	430	456
25	950	440	453

크기의 성형체를 만들고 연삭 연마하여 각종 특성을 측정하는 시편을 만들었다.

2.2 분광투과율 측정

성형된 시편을 30 × 30 mm로 절단한 후 연마포 #500 #800, #1200으로 연마한 뒤 최종 1 μm 금강석 스프레이로 연마하여 두께가 4 ± 0.01 mm로 되게 만들었다. 이를 300~2500 nm에서는 적외-가시-근적외선 분광광도계 (Varian CARY 2300), 2500~6000 nm 범위에서는 적외선 분광광도계(Beckman 250 MX)로 측정하였다.

2.3 열팽창율 (α 20/500 °C)

시편을 φ6 x L 25 mm로 연마하여 서냉후 열팽창측정기 (Netzsch 402 ED)를 사용하여 상온에서 500 °C까지 5 °C/min 상승속도로 가열 측정하였다.

2.4 굴절율 (n_D)

$\lambda_D = 589 \text{ nm}$ 의 Sodium Lamp를 사용하여 상온에서 Abbe 굴절계 (Shimadzu)로 측정하였다.

2.5 밀도 (ρ)

Archimedes 원리를 이용한 방법으로 Density Determination Kit (Mettler)로 측정하였다.

2.6 미세경도 (KHN kg/mm²)

Knoop 식 미세경도측정기 (Willson TUKON)로 시편에 100 g의 하중을 15 초간 가하여 10회 측정한 다음 이것의 평균치를 구하였다.

2.7 화학적 내구성 (mg/cm² · hr)

시편을 10 × 10 × 4 mm의 크기로 제작하여 1 μm 금강석 스프레이로 연마한 다음 세척하여 무게를 칭량한 뒤 표면적을 측정하였다. 이 시편을 95 °C 증류수에 넣고 1시간 유지시킨 다음 100 °C 열풍건조기에서 1시간 동안 완전 건조하여 메시케이터에서 30분간 냉각시킨 후 화학천칭으로 무게를 칭량하여 표면적 대비 감량으로 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 유리화 범위

C. M. Baldwin과 J. D. Mackenzie⁵⁾에 의하면 플루오르화물 유리에 있어서 Al은 유리형성체로, Mg는 중간 형성화합물로, Sr과 Ba는 수식화합물로 작용한다고 하였으며, B. Kumar와 Harris⁶⁾는 CaF_2 - AlF_3 - P_2O_5 계 유리에 있어서 유리화에는 P_2O_5 가 최소한 2.5 wt.%가 필요하고 AlF_3 -(Ca, Sr, Ba) F_2 - P_2O_5 계에 있어서는 P_2O_5 가 플루오르화물보다 좋은 유리 형성제이고, P_2O_5 의 감소는 실크현상을 초래한다고 보고하고 있다. 또한 M. Qingzohon⁷⁾ 등은 $\text{Al}(\text{PO}_4)_3$ - AlF_3

-(Mg, Ca, Sr, Ba)F₂계에서 P₂O₅가 최소한 10 mol %는 되어야 유리화가 가능하고 (Ca, Mg, Sr, Ba)F₂에 대하여는 양이온의 반자름이 큰 것이 유리화의 범위가 넓다고 보고하고 있다. 따라서 본 실험에서는 이를 보고에 입각하여 AlF₃와 P₂O₅를 함유하는 유리에 대하여 예비실험을 거쳐 AlF₃ 30wt.%, P₂O₅ 10wt.%를 고정하고 나머지 60wt.%에 대하여 MgF₂, BaF₂, SrF₂를 각각 10wt.%의 간격으로 상호치환하여 Table 2에 표시된 바와 같은 25종의 조성을 택하여 용융시험을 한 결과 동표에 표시한 바와 같이 9종의 투명하고 균일한 유리를 얻었다. MgF₂를 20 wt.% 이상 함유한 조성은 유리화가 형성되지 않고 심한 실투현상을 일으켰으며, MgF₂가 10 wt.% 이하인 경우에도 SrF₂가 공존하지 않는 경우에는 금냉을 통하여서만 유리화를 얻을 수 있었고 서냉시는 완전히 결정화되어 유리화 경향성에 대하여는 불안정한 상태로써 실질적인 유리화범위 추구에서 제외하였다. 이때 나타나는 미세 결정은 주사전자현미경과 미세 X-선 분석결과에 의하면 AlF₃가 주증인 것으로 판명되었다.

따라서 서냉하여 균일한 투명유리를 얻을 수 있는 것

Table 2. Basic Compositions of Fluorophosphate Glasses and their Glass Forming Tendency.

(wt. %)

Sample No.	SrF ₂	BaF ₂	MgF ₂	AlF ₃	P ₂ O ₅	Glass
1.	0	50	10	30	10	△
2.	0	40	20	30	10	○
3.	0	30	30	30	10	○
4.	0	20	40	30	10	○
5.	0	10	50	30	10	○
6.	10	50	0	30	10	△
7.	10	40	10	30	10	●
8.	10	30	20	30	10	○
9.	10	20	30	30	10	○
10.	10	10	40	30	10	○
11.	10	0	50	30	10	○
12.	20	40	0	30	10	●
13.	20	30	10	30	10	●
14.	20	20	20	30	10	○
15.	20	10	30	30	10	○
16.	20	0	40	30	10	○
17.	30	30	0	30	10	●
18.	30	20	10	30	10	●
19.	30	10	20	30	10	○
20.	30	0	30	30	10	●
21.	40	20	0	30	10	●
22.	40	10	10	30	10	○
23.	40	0	20	30	10	○
24.	50	10	0	30	10	●
25.	50	0	10	30	10	●

- : Stable Glass
- △ : Unstable Glass
- : Non Glass Forming

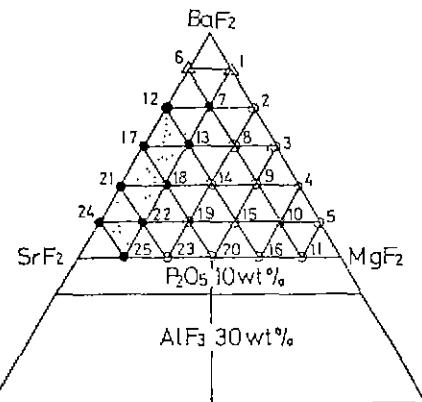


Fig. 1. Glass formation in the AlF₃-(Mg + Sr + Ba)F₂-P₂O₅ system.

- : Stable Glasses
- ▼ : Unstable Glasses
- : Non Glass forming

은 MgF₂ 0~10 wt.%, BaF₂ 10~40 wt.%, SrF₂ 10~50 wt.%, BaF₂+SrF₂ 50~60 wt.%인 범위이며 Fig. 1에 도시한 바와 같다. 여기에서 20wt.% 이상의 MgF₂를 함유한 유리는 모두 실투현상을 일으켜 유리화되지 못하고 있는데 이는 MgF₂가 중간형성화합물로 그 양의 증가에 따라서 상대적으로 Sr과 Ba의 양이 줄어들이 비가교 음이온의 수가 감소하여 보다 안정된 유리구조를 이루게 될 것이나 중간형성화합물은 유리구조에 들어갈 수 있는 양 이상은 유리화가 곤란하므로 MgF₂의 과량은 실투를 초래하게 되는 것으로 생각된다.

3.2 SrF₂와 BaF₂의 영향

유리화 범위에서 물 때 MgF₂ 10 wt.% 이하를 함유하면서 투명한 유리를 얻을 수 있는 조성은 SrF₂ 10~50 wt.%, BaF₂ 0~40 wt.%이고 SrF₂+BaF₂가 50~60wt.%인 Table 2에 표시된 9개의 조성이다. 이 조성으로 만든 유리시편에 대하여 그 특성을 측정하고 SrF₂와 BaF₂의 영향을 검토한 바는 다음과 같다.

3.2.1 밀도와 미세경도

Table 3에 밀도와 경도에 대한 측정치를 나타내 있으며 밀도는 MgF₂가 0wt.%인 경우 3.8787~4.0590, 10wt.%인 경우 3.6713~3.8597이었으며 경도는 MgF₂가 0wt.%인 경우 322~327, 10wt.%인 경우 347~365 사이에 있었다. MgF₂ 0wt.%와 10wt.% 첨가된 것의 밀도를 비교할 때 MgF₂ 0인 쪽이 높으며 이

Table 3. Composition and Properties of Glass.

Sample No.	Composition(wt%)					Density (g/cm ³)	Knoop Hardness (kg/mm ²)
	SrF ₂	BaF ₂	MgF ₂	AlF ₃	P ₂ O ₅		
12	20	40	0	30	10	4.0590	322
17	30	30	0	30	10	3.9891	328
21	40	20	0	30	10	3.9557	311
24	50	10	0	30	10	3.8787	327
7	10	40	10	30	10	3.8597	347
13	20	30	10	30	10	3.8140	352
18	30	20	10	30	10	3.7589	355
22	40	10	10	30	10	3.7111	361
25	50	0	10	30	10	3.6711	365

는 Mg 보다 원자량 이온반경이 큰 Sr, Ba의 첨가량이 많기 때문이라고 생각된다.

경도에 있어서는 MgF₂ 10 wt. %의 것이 MgF₂ 0 wt. %보다 전체적으로 높으며 이는 Table 4에서 보는 바와 같이 Mg 가 Sr, Ba보다 단결합 강도가 커서 높다고 생각되며 MgF₂가 고정된 경우 SrF₂가 증가하고 BaF₂가 감소함에 따라 경도가 높아지는 경향이 보이고 있으며 Sr의 이온결합력이 Ba보다 크기 때문인 것으로 사료된다.

3.2.2 굴절율

굴절율은 몰굴절과 물체적에 따라 변하며 물체적이 작아지면 굴절율이 높아진다. 즉 유리자체가 치밀하게 되면 굴절율은 높아지며 이의 관계식은 다음과 같다.¹⁰⁾

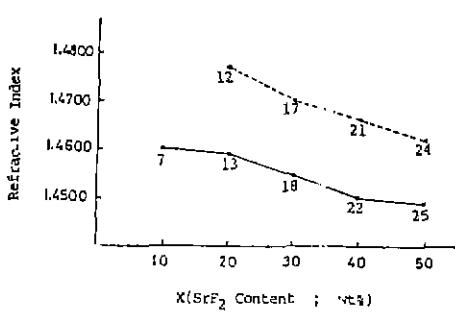
$$n = \frac{1 + 2V}{1 - 2V}, \quad V = \frac{4\pi N_L}{3} \cdot \alpha \cdot \frac{\rho}{M}$$

α : Polarizability ρ : Density

N_L : Loschmidt number M : Molecular weight

Table 4. Relation of Glass Formation to Dissociation Energy for Fluorides.

H in MF	Valence	Radius of Ion Coordination No [6]	Ionic Refraction R ₁	Coordination No.	Single bond Strength (kcal/mol)
Al	3	0.057	0.14	6	83
Mg	2	0.074	0.26	6(4)	58
Sr	2	0.120	2.56	8	46
Ba	2	0.138	4.67	8	46

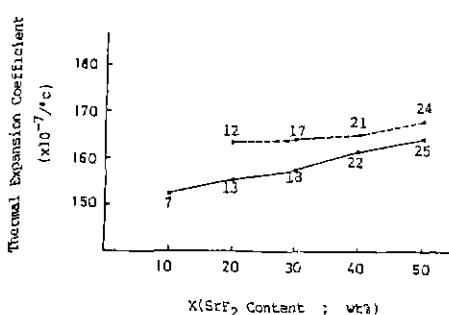
Fig. 2. Change of refractive index in AlF₃-(Mg + Sr + Ba)F₂-P₂O₅ system.

이 식에서 물굴절은 변형(deformation)의 척도이며 이는 이온굴절합과 거의 같다. Table 4에서 보는 바와 같이 Sr과 Ba의 이온굴절합 R₁을 비교할 때 Sr이 증가하고 Ba가 감소하면서 R₁이 작아지고 α 가 작아져 굴절율은 낮아지게 된다. 또한 밀도도 Sr이 증가하면서 낮아지므로 전체적으로 굴절율은 SrF₂가 증가하고 BaF₂가 감소함에 따라 이온굴절합과 밀도의 감소에 따라 낮아진다.

Fig. 2에서 보는 바와 같이 MgF₂가 10 wt. %인 것과 MgF₂ 0 wt. %인 것보다 전반적으로 낮으며 SrF₂가 증가하고 BaF₂가 감소함에 따라 굴절율이 낮아지고 있으며 SrF₂ 함량이 가장 많은 24, 25번이 가장 낮게 나타나고 있다. 이는 또한 K.H. Sun¹¹⁾ 실험식과 비교할 때도 본 실험의 플루오르화물계에서는 SrF₂가 BaF₂로 치환됨에 따라 굴절율이 낮아지는 결과와 잘 일치하고 있다.

3.2.3 열팽창율

Fig. 3에 나타낸 바와 같이 이 계의 열팽창율은 전반적으로 소다석회 유리보다 크며 MgF₂가 0 wt. %인

Fig. 3. Change of thermal expansion coefficient in AlF₃-(Mg + Sr + Ba)F₂-P₂O₅ system.

경우 MgF₂가 10 wt.% 첨가된 경우보다 전체적으로 높은 결과를 나타내고 있다.

산화물에 있어서는 망목구조 형성 화합물의 경우 공유결합성이 강할수록 열팽창율은 낮아지며 수식화합물의 경우는 이온결합으로 Cationic field strength 또는 정전기적 결합의 강도에 반비례한다고 한다.

이 계에서는 MgF₂가 중간형성 화합물로 작용하므로 MgF₂가 10 wt.% 첨가된 경우 0 wt.%인 경우보다 열팽창율이 낮으며 이는 MgF₂의 일부가 망목형성 화합물로 작용하여 유리구조를 강하게 하기 때문이다라고 생각된다. SrF₂와 BaF₂를 상호치환한 경우에는 SrF₂와 BaF₂가 수식화합물로 이온반경이 작은 Sr이 Ba보다 결합력이 세기 때문에 SrF₂가 많이 첨가된 것의 cationic field strength가 강하여 이에 반비례하여 SrF₂의 증가에 따라 열팽창율이 높아지고 있다고 본다.

3.2.4 분광투과 특성

Fig. 4에 자외선에서 근적외선 영역까지와 Fig. 5에

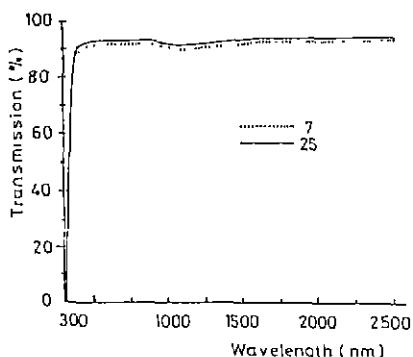


Fig. 4. UV / VIS, NIR transmission spectra of AlF₃-(Mg + Sr + Ba)F₂-P₂O₅ system.

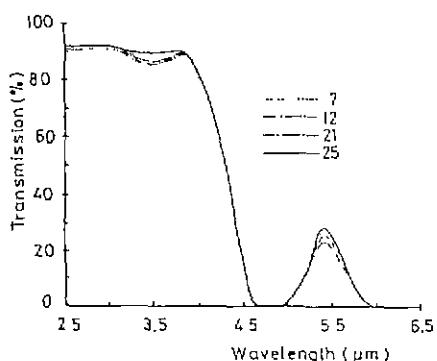


Fig. 5. IR transmission spectra of AlF₃-(Mg + Sr + Ba)F₂-P₂O₅ system.

적외선 부분의 광투과율을 나타내었다.

자외선 영역에서는 400 nm에서부터 급격히 투과율이 상승하여 93 %의 투과율로 적외선부근(3800 nm)에 이르기까지 높은 투과율을 나타내고 있다.

이 스펙트럼에서 3개의 흡수대가 나타나 있으며 첫 번째 1050 nm의 흡수파크는 아주 미약하여 MgF₂가 0 wt.%인 조성과 MgF₂ 10 wt.%인 조성 모두 차이가 나지 않고 있다. 이것은 시약 등의 불순물로 부터 인입된 철분(Fe⁺⁺)에 기인한 것으로 여겨지며 원자흡광광도계(Perkin Elmer 5000)로 분석한 결과 Fe가 120 - 200 ppm으로 확인되었다. 2 번째 3200 nm의 흡수대는 MgF₂가 0 wt.%인 경우가 MgF₂가 10 wt.%보다 깊게 나타나고 있다. 이는 OH⁻의 영향으로 판정되며 용융증별도의 분위기 조절을 하지 않았으므로 대기중의 수분에 기인한 것으로 추정되며 B. Kumar¹⁰ 가 보고한 것과 일치하고 있다. 3 번째 4800 nm에서의 커다란 흡수는 P-O 산축진동이라고 생각되며 B. Kumar 가 보고한 바와 일치하고 있다. 400 nm에서 3800 nm의 분광투과율은 MgF₂ 0 wt.%인 것과 MgF₂ 10 wt.%인 것은 공히 SrF₂의 증가와 BaF₂의 감소에 따른 차이가 거의 없었다.

3.2.5 화학적 내구성

플루오르화물 유리에 있어서 화학적 내구성 시험은 Paul A. Tick¹⁰의 보고에 의하면 수용액이 유리성분이 분해됨에 따라 PH가 달라져 결과적으로 다른 수용액에서 시험하는 결과를 초래하지만 플루오르화인산 유리의 분해속도는 기본적으로 1시간 침적후 24시간동안 변화가 없었으므로 1시간 침적이 재현성이 있다고 보고하고 있다.

따라서 본 실험에서도 용액의 PH를 변화시키지 않고 증류수에서 1시간 침적시킨 것의 결과로 화학적 내

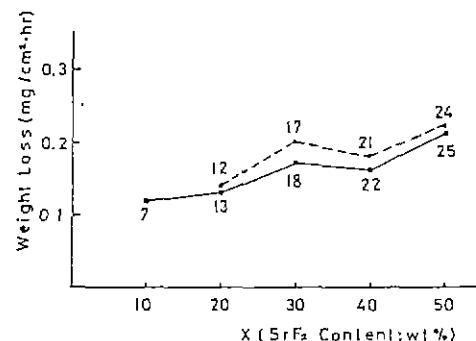


Fig. 6. The change of weight loss in AlF₃-(Mg + Sr + Ba)F₂-P₂O₅ system.

구성을 측정하였다.

Fig. 6에서 보는 바와 같이 MgF_2 0 wt. %인 경우가 MgF_2 10 wt. %의 경우보다 전체적으로 무게감량이 크게 나타났다. 또한 SrF_2 의 양이 증가할수록 전반적으로 무게감량이 커지고 있다.

S. Mitachi⁹⁾가 BaF_2 - GdF_3 - ZrF_4 계 유리에서 보고한 바에 의하면 ZrF_4 , BaF_2 가 $Zr(OH)$ 나 $Ba(OH)$ 로 망목구조가 분해되는 것이 아니고 F^- 이 OH^- 로 치환되면서 침식이 이루어진다고 보고하고 있다.

본 실험에서는 MgF_2 0 wt. %인 경우는 SrF_2 의 BaF_2 가 전부 수식 화합물로 작용하여 비가교 음이온을 만들므로 MgF_2 10 wt. %인 경우 MgF_2 가 일부 중간 형성 화합물로 망목구조에 들어가게 되므로 비가교 음이온의 수가 줄어 F^- 가 OH^- 로 치환될 가능성이 줄어들기 때문인 것으로 추정된다.

4. 결 론

1. $30AlF_3$ - $60(Mg + Sr + Ba)F_2$ - $10P_2O_5$ 계에 있어서 유리화 범위는 MgF_2 0~10 wt. %, SrF_2 10~50 wt. %, BaF_2 10~40 wt. % 이였다.
2. MgF_2 를 0, 10 wt. %로 고정하고 SrF_2 와 BaF_2 를 상호치환할 경우 SrF_2 의 양이 증가하고 BaF_2 양이 감소함에 따라 밀도와 굴절율은 낮아지고 경도와 열팽창은 커졌다.
3. 분광투과 특성은 400 nm에서 급격하게 투과율이 상승하여 3800 nm까지 약 93 %의 투과율을 보이고 있으며 1050 nm와 3200 nm 부근에서 약간의 광범위한 흡수와 4800 nm에서 아주 큰 흡수를 나타냈다. 이는 1050 nm의 흡수는 미량의 Fe^{++} , 3200 nm는 OH^- , 4800 nm는 P-O에 기인하는 것으로 추정된다.
4. 화학적 내구성을 측정한 결과는 MgF_2 0, 10 wt. %로 고정한 경우 공히 $0.3 mg/cm^2 \cdot hr$ 이하이었다.

Reference

1. Lec Cook & Karl-Heinz Mader, "Ultraviolet

Transmission Characteristics of a Fluorophosphate Laser Glass," *J. Am. Ceram. Soc.*, 65(12) pp. 597-601 (1982).

2. Manfred Sammet & Rolf Bruckner, "Characterization and Structural Aspects of Fluorophosphate Glasses," *Glastech. Ber.*, 58(5) pp. 106-115 (1985).
3. K.H. Sun, United States Patent 3,656,976 (1972. Apr. 18).
4. Izumitani, United States Patent 2,481,700 (1949. Sept. 13).
5. C.M. Baldwin & J.D. Mackenzie, "Fundamental Condition for Glass Formation in Fluoride Systems," *J. Am. Ceram. Soc.*, 62(9) pp. 537-538 (1979).
6. B. Kumar & Harris, "Synthesis and Properties of Fluorophosphate Glasses," *Phys. Chem. Glass* 25(6), pp. 155-158 (1984).
7. M. Qingzhou, Zhang Xiyan & Zheng Solin, "Study of the Glass Forming Ranges in AluminoFluorophosphate Ternary Systems," Congress on Glass, XIV pp. 96-103 (1986).
8. K.H. Sun, "Fluoride Glasses," *Glass Tech.*, 20(1) pp. 36-40 (1979).
9. S. Mitachi, "Chemical Durability of Fluoride Glasses in the BaF_2 - GdF_3 - ZrF_4 System," *Phys. Chem. Glass.* 24(6), pp. 146-149 (1983).
10. Paul A. Tick, "Durability and Properties in Alkali Aluminofluorophosphate Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.* 66(10) pp. 716-718, (1983).
11. Ivan Fanderlik, "Optical Properties of Glass," pp. 92-97, Elsevier, (1983).