

AlF₃ - (Mg + Sr + Ba)F₂ - P₂O₅계 유리에 관한연구 제2보 : MgF₂의 영향

김정은 · 이종근
한양대학교 무기재료공학과
(1987년 4월 1일 접수)

Studies on AlF₃ - (Mg + Sr + Ba)F₂ - P₂O₅ Glasses II : Effect of MgF₂ Contents

Jung - Eun Kim and Chong - Keun Lee
Dep. of Inorganic Material Engineering, Han Yang University
(Received April 1, 1987)

요 약

플루오르화 인산계의 유리에 있어서 MgF₂ 양에 따른 유리의 각종 물성에 미치는 영향을 알기 위하여 AlF₃를 30 wt %, P₂O₅를 10 wt %로 고정하고 나머지 60 wt % 내에서 MgF₂의 양을 0에서 20 wt %까지 변화시키면서 SrF₂와 BaF₂를 1 : 1로 첨가시켰다.

이결과 MgF₂의 함량이 12.5 wt %까지는 안정된 유리를 얻을 수 있었으며 MgF₂의 양이 증가함에 따라 밀도, 굴절율은 낮아졌으며 미세경도는 증가하였다.

열적성질에 있어서는 열전도도는 높아지며 열팽창율은 낮아지는 경향을 보이고 있다.

용융중 분위기를 각각 N₂, Ar 가스와 공기중에서 조절할 경우 적외선 분광투과 특성에서는 N₂, Ar가스로 산화방지를 한 쪽이 투과율이 높아졌으나 그밖의 물성변화는 없었다. 또한 MgF₂의 증가에 따라 적외선 분광투과율은 떨어지는 경향을 보이고 있으나 흡광단의 변화는 없었다.

ABSTRACT

The various contents of MgF₂ from 0 to 12.5wt% are studied in the AlF₃ - (Mg+Sr+Ba)F₂-P₂O₅ system for the effects of various properties in glasses and the atmosphere of melting was controlled by N₂ and Ar gas respectively.

Density, refractive index, infrared transmission, thermal conductivity and thermal expansion coefficient of glasses are determined.

Density, refractive index and thermal conductivity are decreased, micro-hardness and thermal expansion coefficient are increased according to the increasing of MgF₂ contents.

Infrared transmittance decreases with increasing the MgF₂ contents and it slightly dropped by air than N₂ and Ar atmosphere.

Other properties are not influenced by atmosphere control.

1. 서 론

$AlF_3 - (Mg + Sr + Ba) F_2 - P_2O_5$ 의 유리에서 AlF_3 를 30 wt %, P_2O_5 를 10 wt %로 고정하고 $(Mg + Sr + Ba) F_2$ 를 60 wt %로 고정하고 이 범위내에서 MgF_2 , SrF_2 , BaF_2 를 각각 변화시켜가며 별도의 분위기 조절이나 급냉을 하지 않은 경우에는 MgF_2 가 10 wt %까지는 안정한 유리를 얻었고 20 wt % 이상에서는 심한 실투현상으로 안정된 유리를 얻을 수 없어 MgF_2 를 0, 10 wt %로 고정하고 SrF_2 와 BaF_2 의 상호치환에 따른 영향을 제 1 보로 보고하였다. 본보에서는 MgF_2 의 첨가량이 이 계에 미치는 영향을 연구하기 위하여 MgF_2 를 0에서 20 wt %까지 2.5 wt % 간격으로 변화시켜 실험하였다.

그 결과 MgF_2 가 12.5 wt %까지는 안정된 유리를 얻었으며 15 wt % 이상에서 심한 실투현상으로 안정된 유리를 얻지 못하였다. 따라서 MgF_2 를 0에서 12.5 wt %까지 변화시킴에 따른 제반물성의 변화를 연구 검토하였다.

또한 플루오르화 인산계의 유리에 관한 연구보고는 많지 않고,¹⁻⁴ 특히 용융중의 분위기가 이 계 유리의 분광투과 특성에 미치는 영향에 대한 연구가 별로 없어 시료의 용융중에 N_2 와 Ar 가스를 각기 주입시켜 이들 시편에 대한 제반 물성변화를 연구 검토하였다.

2. 실험방법

2.1 시편의 제조

유리시편의 제조는 특급시약(AlF_3 ; BDH, SrF_2 : BDH, MgF_2 ; Fluka, BaF_2 ; Fluka, P_2O_5 ; Kokusan)을 사용하여 Table 1과 같은 조성으로 batch양이 150g

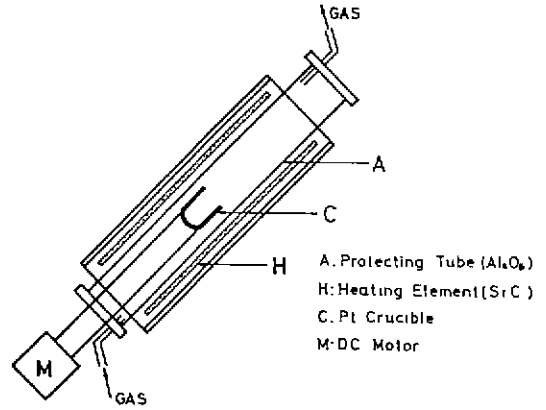


Fig. 1. Apparatus for melting glasses.

이 되도록 조합하여 마노 유발에서 충분히 혼합하고 150 cc 백금 도가니에 넣어 Fig.1과 같이 특수 제작한 전기로에서 균질한 유리를 얻기 위하여 도가니를 회전시키면서 900-1000 °C 범위에서 완전 용융시켰다. 이때 Ar 과 N_2 gas를 각각 200 ml/min의 유량으로 주입하면서 분위기를 조절하였다.

성형은 미리 성형 온도까지 예열한 황동제의 금형을 사용하여 100 × 100 × 8 mm의 크기로 주조한 후 프로그래밍이 된 전기로에서 1 °C/min의 속도로 냉각하였다. 이 시편을 절단 연마하여 각종의 특성 측정용 시편을 만들었다.

2.2 굴절율 (n_D)

$\lambda = 589$ nm의 Sodium Lamp를 사용하여 상온에서 Abbe 굴절계 (Shimadzu)로 측정하였다.

2.3 밀도 (g/cm^3)

Table 1. Glass Composition.

| Sample No. | Glass Composition (wt %) | | | | | Melting Temp. (°C) | Forming Temp. (°C) | Gas Flow Rate (l/min) |
|------------|--------------------------|------------------|------------------|------------------|-------------------------------|--------------------|--------------------|-----------------------|
| | MgF ₂ | SrF ₂ | BaF ₂ | AlF ₃ | P ₂ O ₅ | | | |
| 1 | 0 | 30 | 30 | 30 | 10 | 930 | 500 | 0.2 |
| 2 | 2.5 | 28.75 | 28.75 | 30 | 10 | 920 | 490 | 0.2 |
| 3 | 5 | 27.5 | 27.5 | 30 | 10 | 920 | 490 | 0.2 |
| 4 | 7.5 | 26.25 | 26.25 | 30 | 10 | 920 | 490 | 0.2 |
| 5 | 10 | 25 | 25 | 30 | 10 | 920 | 490 | 0.2 |
| 6 | 12.5 | 23.75 | 23.75 | 30 | 10 | 920 | 490 | 0.2 |

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

2.4 미세경도(KHN kg/mm²)

Knoop식 미세경도측정기(Wilson TUKON)로 시편에 100 g의 하중은 15초가 가하여 10회 측정한다. 다음 이것의 평균치를 구하였다.

2.5 열팽창계(α 20 / 500 C)

시편을 직경 6×길이 25 mm로 만들어서 서빙 후 열팽창측정기(Netzsch 102 ED)를 사용하여 상온에서 500°C 까지 5°C/min 상승속도로 가열 측정하였다.

2.6 열전도도

시편을 100×100×5 mm로 연마하여 서빙 후 열전도도측정기(Kyoto Electronics TC-31)를 사용하여 상온에서 열전도도를 5회 측정한다. 후 평균치를 취했다.

2.8 분광투과율 측정

싱형된 시편을 30×30 mm로 절단한 뒤 연마포 #500, #800, #1200로 연마한뒤 최종 1μm 금강석 스프레이로 연마하여 두께가 4±0.01 mm로 되게 만들었다. 이를 2500-6000 nm의 적외선 분광광도계(Beckman 250 MX)로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 물리적 성질

AlF₃-(Mg+Sr+Ba)F₂-P₂O₅ 계의 유리에 있어서는 Table 2에서 보는바와 같이 MgF₂의 양이 증가함에 따라 밀도는 3.9845 g/cm³에서 3.7466 g/cm³으로 감소하고 있으며 굴절율은 1.4685에서 1.4515로 감소하고 있다. 이는 MgF₂가 첨가됨에 따라 Mg가 증가되고 Mg보다 원자량, 이온반경이 큰 Sr, Ba의 양이 감소하기 때문이라 사료된다.

Table 2. Some Properties of Glasses.

| Sample No. | Refractive Index(n _D) | Density (ρ, g/cm ³) | Knoop Hardness Number(kg/mm ²) |
|------------|-----------------------------------|---------------------------------|--|
| 1. | 1.4685 | 3.9845 | 325 |
| 2. | 1.4640 | 3.9242 | 331 |
| 3. | 1.4582 | 3.8753 | 335 |
| 4. | 1.4564 | 3.8322 | 342 |
| 5. | 1.4540 | 3.7853 | 353 |
| 6. | 1.4515 | 3.7466 | 361 |

Ivan Fanderlik¹³⁾에 따르면 굴절율은 기본적으로 밀도와 정비례하므로 밀도가 낮아짐에 따라 낮아지게 된다. 또한 이온굴절율과도 비례하므로 Mg, Sr과 Ba의 이온굴절율이 각각 Mg:0.26, Sr:2.56, Ba:4.67로서 Mg의 증가와 Sr+Ba가 감소함에 따라 결과적으로 굴절율은 낮게된다. 따라서 MgF₂가 12.5 wt% 첨가된 것의 밀도, 굴절율이 가장 낮은 값을 나타내고 있다.

미세경도의 경우 Wolderman A. Weyl¹⁴⁾ 등에 따르면 양이온의 크기가 증가하던 경도는 낮아진다고 하고 있으므로 MgF₂의 양이 증가함에 따라 Mg⁺⁺보다 이온반경이 큰 Sr⁺⁺, Ba⁺⁺가 감소하여 미세경도가 높아지고 있다. 또한 단결합강도가 Mg:58 (Kcal/mol) Sr:46, Ba:46 이므로 Mg의 증가는 단결합강도의 증가로 인해 미세경도가 증가한다고 생각된다.

최대 361 KHN인 미세경도는 일반 소다석회 판유리의 477과 비교할 때 상당히 낮으나 광학유리의 BaLF:365, SF2:335, SF13:366, KF:372 등에 비교하면 실용 가능성이 있다고 할 수 있다.

밀도, 굴절율, 경도에 있어서 공기분위기에서 용융된 시편의 측정치들 사이에는 차이가 없어 분위기조절에 따른 영향은 없는 것으로 사료된다.

A. Klonkowski¹⁵⁾가 보고한 바에 의하면 산화물에 있어서 MgO, SrO, BaO와 P₂O₅의 2성분계 유리에 있어서 총전밀도가 MgO, SrO, BaO 순으로 증가하며 굴절율도 MgO, SrO, BaO의 순으로 증가하고 있다고 보고하고 있다. 불화물의 경우이지만 이 계에서도 이들 결과와 일치되고 있다.

3.2 열적성질

Fig.2에서 나타낸바와 같이 MgF₂의 양이 증가할

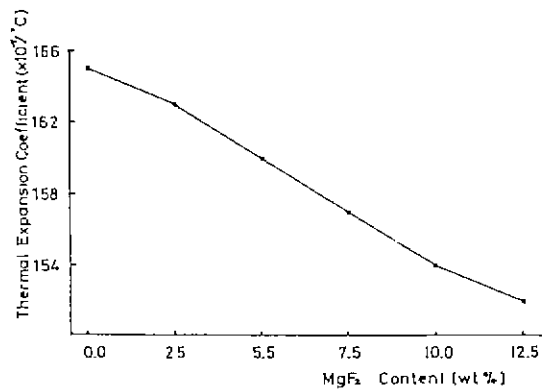


Fig. 2. Change of thermal expansion coefficient in AlF₃-(Mg + Sr + Ba)F₂-P₂O₅ system.

수축 열팽창율은 낮아지고 있다. 이는 열팽창율은 온도에 따른 원자진동에 기인하는 것으로 약한 결합을 갖고 있는 원자는 강한결합을 갖고 있는 원자보다 크게 진동하므로 결합력이 강할수록 열팽창이 작게 된다. J. C. Lass & J.E. Shelby⁸⁾는 열팽창은 결합력의 균형에 좌우되며 비가교 산소이온 증가가 열팽창율을 증가시킨다고 보고했으며 A. A. Lisenenko⁹⁾는 수식양이온에 따라 좌우된다고 했다. 따라서 이 제에서는 Mg가 Sr, Ba보다 강한 단결합을 가지며 또한 Sr, Ba가 수식화합물로 작용하는데 비해 Mg가 중간 형성 화합물로 작용하여 비가교 음이온의 수를 감소시키므로 결과적으로 MgF_2 의 증가는 결합력의 증가와 수식 화합물의 감소로 열팽창율을 낮게 한다.

열팽창율은 165에서 153으로 경향성을 가지고 비례적으로 감소하고 있다. 그러나 일반 소다석회유리의 100보다는 약 1.5배 이상 높게 나타나고 있다. 이는 기본적으로 플루오르화물 유리가 산화물유리보다는 구조자체가 약한것에 기인하는 것으로 생각된다. Fig. 3에 나타낸바와같이 이제의 열전도도는 MgF_2 의 양이 증가함에 따라 높아지고 있다.

일반적으로 열전도도는 높은 에너지의 양자의 전달에 기인하고 있다고 보고있으나 용융물이나 유리에 있어서는 높은 에너지의 양자를 제거하는 경향을 가지고 있으며 결정과 같이 규칙적 구조의 배열을 갖지 않으므로 양자의 자유진도가 적어져 결과적으로 결정 보다 열전도도가 낮아지게된다.¹⁰⁾

또한 열전도도는 고체에 있어선 화학성분에 의한 영향을 받지 않고 구조가 액체와 같은 경우 분자 크기에 영향을 받는다고 한다. 따라서 이 제의 유리에서는 MgF_2 가 증가함에 따라 보다 안정된 구조를 갖게 되므로

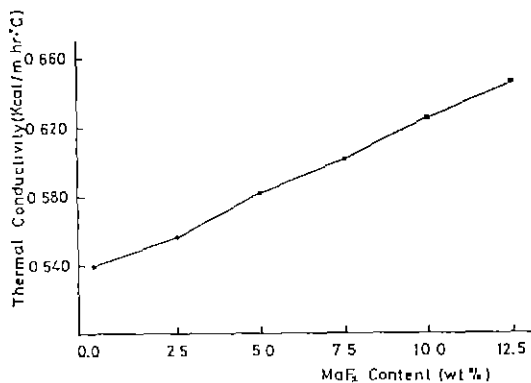


Fig. 3. Change of thermal conductivities in $AlF_3 - (Mg + Sr + Ba)F_2 - P_2O_5$ system.

열전도도가 증가한다고 생각된다.

용융중 N_2 와 Ar gas로 분위기를 조절한 시편의 경우 열팽창율이나 열전도도 측정치의 차이가 없어 분위기의 영향은 받지 않는것으로 나타났다.

3.3 분광투과 특성

Fig. 4는 적외선 분광투과 특성을 나타낸 그림으로서 같은 4mm 두께의 시편을 측정한 결과 MgF_2 양의 증가에 따라 적외선 영역에서의 분광투과율은 낮아지는 경향을 나타내고 있으나 적외선 흡광단은 변화가 없었다.

플루오르화물 유리는 일반적으로 결합력이 약해서 적외선투과가 좋은 것으로 밝혀져 있다. 즉 유리화가 쉽고 구성이온의 원자가가 산화물보다 낮기 때문에 원자간 결합력이 약해 적외선 흡수의 원인이 되는 격자 기준 진동정수가 약하게 되어 원적외선으로 흡수대를 이동시킨다고 한다.¹¹⁾

따라서 MgF_2 의 양이 증가함에 따라 비가교 음이온의 수가 적어지고 단결합력이 큰 MgF_2 의 증가로 원자간 결합력이 커져 적외선 투과율이 떨어진다고 생각된다. 또한 Fig. 5에 보는 바와 같이 분위기를 N_2 , Ar 가스로 조절한 경우 두 가스종류에 따른 전체적인 투과율의 차이는 없었다. 그러나 공기중에서 용융한 시편은 3100 cm^{-1} 부근에서 N_2 와 Ar 가스중에서 용융한 시편보다 투과율이 낮게 나타나고 있다.

이는 용융중 분위기중의 OH^- 의 영향을 받아 나타난 것으로 생각되며 S. Mitachi¹²⁾ 등이 플루오르화물 유리를 고온 수증기로 처리했을 때 OH^- 와 F^- 의 상호치환이 이루어져 OH^- 이온이 유리중에 침투한다고 보

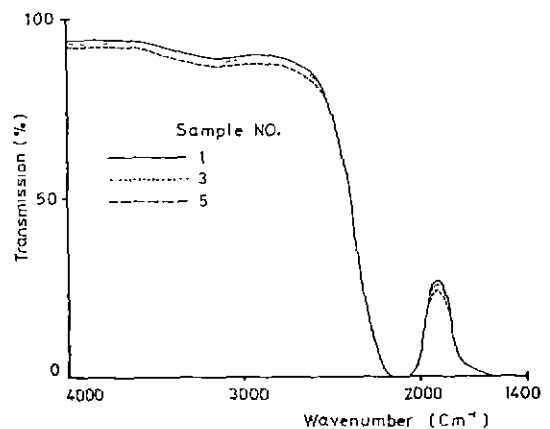


Fig. 4. IR transmission spectra of controlled samples.

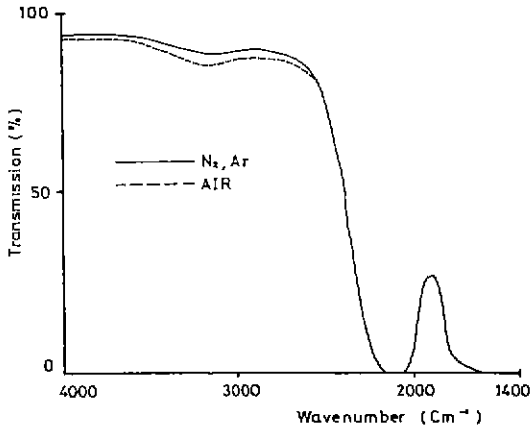


Fig. 5. IR transmission spectra of sample No. 5 in various atmosphere.

고하였는데 이 시편에서도 용융된 분위기중의 OH⁻ 기와 F⁻ 가 치환되어 OH 흡수대가 나타나 투과율이 떨어지는 것으로 생각된다.

또한 2100 cm⁻¹에서 나타난 깊은 흡수대는 P-O 진동수축에 의한 것으로 생각되며 이는 B. Kumer²⁾ 등이 보고한 바와 일치하고 있다. 본 조성에서는 P₂O₅의 양을 고정시켰으므로 P 함량의 변화가 없어 흡수대의 이동이나 크기가 차이가 없는 것으로 생각된다.

4. 결 론

1. AlF₃ (Mg+Sr+Ba) F₂ -P₂O₅ 조성의 유리에서는 MgF₂의 양이 증가함에 따라 12.5 wt % 까지 유리화가 가능하였고 MgF₂가 증가함에 따라 밀도, 굴절율은 낮아지며 미세경도는 증가하는 경향을 보였다.

2. 열적성질은 MgF₂ 양이 12.5 wt % 까지 증가함에 따라 열팽창율은 감소하고 열전도도는 커졌다.

3. 적외선 분광투과 특성은 MgF₂의 양이 12.5 wt % 까지 증가함에 따라 투과율이 떨어지는 경향이며 적외선에서는 흡광도의 변화는 없었다.

4. 용융중 N₂, Ar 가스로 분위기를 조절한 경우의 시편이 공기중에서 용융한 시편보다 적외선 분광 투과율이 높아지는 현상을 나타내었으나 그밖의 물성편에서는 차이가 나지 않았다.

References

1. K.H. Sun, "Fluoride Glasses," *Glass Tech.*, 20(1) pp. 36-40(1979).

2. B. Kumar & Harris, "Synthesis and Properties of Fluorophosphate Glasses," *Phys. Chem. Glasses*, 25 (6)pp. 155-158 (1984).

3. Manfred Sammet & Rolf Bruckner, "Characterization and Structural Aspects of Fluorophosphate Glasses," *Glastech. Ber.*, 58(5) pp. 106-115 (1985).

4. M. Qingzhou, Zhang Xiyan & Zheng Solin, "Study of the Glass Forming Ranges in Alumino Fluorophosphate Ternary Systems," *Congress on Glass*, XIV pp. 96-103 (1986).

5. Ivan Fanderlik, "Optical Properties of Glass," pp. 92-97, Elsevier, (1983).

6. Ed. by W.A. Weryl and E.C. Marboe, "The Constitution of Glass," Interscience Publishers, pp. 371-386 (1962).

7. A. Klonkowski, "Bond Characteristics of Phosphate Glasses of the M(II) O-P O Type. Part 1. The extreme position of strontium phosphate glasses," *Phys. Chem. of Glasses*. 26(1) pp. 11-16 (1985).

8. Josef C. Lass and James E. Shelby, "Viscosity and Thermal Expansion of Sodium and Potassium Galliosilicate Glass," *J. Am. Ceram. Soc.*, 69(2) pp. 126-131 (1986).

9. A.A. Lisenenko, "Correlation between the Thermal Expansion of Glasses and the Coordination of the Modifying Ions," *Soviet. J. Glass Phys & Chem.*, 12(2) pp. 105-110 (1987).

10. Ed. by W.A. Weryl and E.C. Marboe, "The Constitution of Glass," Interscience Publishers pp. 348-362 (1962).

11. K. Hirao & N. Soga, "Thermal and Elastic Properties of Halide Glasses Obtained by Molecular Dynamics Studies," *J. Ceram. Soc. Japan*, 92(3) pp. 112-117 (1984).

12. S. Mitachi, S. Sakaguchi & S. Takahasi, "The Molar Extinction Coefficient of OH in Fluoride Glasses," *Phy. Chem. of Glasses* 27(3) pp. 144-146 (1986).