

$AlF_3 - (Mg + Sr + Ba) F_2 - P_2O_5$ 유리에 관한 연구 제 3 보 : 화학적내구성

김정은 · 이종근
한양대학교 무기재료공학과
(1987년 4월 16일 접수)

Studies on $AlF_3 - (Mg + Sr + Ba) F_2 - P_2O_5$ Glasses

III. Chemical Durability

Jung - Eun Kim and Chong - Keun Lee

Dep. of Inorganic Material Engineering Hanyang University

(Received April 16, 1987)

요 약

플루오르화 인산염 ($30AlF_3 - 60MF_2 - P_2O_5$, M; Mg, Sr, Ba) 유리의 화학적내구성을 개선하기 위하여 첨가된 알칼리토류 원소의 일부를 0에서 12.5 wt %의 $MF_2 - 10P_2O_5$, M; Sr, Ba)의 화학적내구성을 측정하였다. 화학적내구성의 척도로서 성형된 유리시료에 대하여 95°C의 증류수에서 일정시간(1, 5, 10, 50, 100 hrs) 유지시킨후 무게감량, pH 변화, 원소 용출도, 적외선 분광투과율, 전자현미경에 의한 표면관찰을 하였다.

그 결과 MgF_2 의 치환량이 증가함에 따라 전반적으로 화학적내구성이 증진되었으며 또한 10 시간까지는 급격한 물성변화가 있었으나 이후는 완만한 변화를 보였으며 100 시간 처리후의 시편은 무게감량 0.5 mg/cm², pH 6.2 알칼리토류 원소 용출도는 Mg : 24, Sr : 115, Ba : 125 ppm이었으며 증류수 처리후 적외선 분광투과율은 7% 감소하였다.

또한 전자현미경 관찰과 EDS 분석으로 MgF_2 의 치환량의 증가에 따라 표면상태의 침식상태도 양호하였음을 확인하였다.

ABSTRACT

The chemical durability of six aluminofluorophosphate glass samples studied.

The composition of glass varied with MgF_2 content from 0 to 12.5wt% in $30AlF_3 - 2MgF_2 - (50-x) \cdot MF_2 - 10P_2O_5$ (M; Sr, Ba)

Samples were maintained in distilled water at 95°C from 1 to 100 hrs. Weight loss, pH change and leached elements of the solution, and IR transmittance of samples were measured and also their surfaces were observed by SEM.

Chemical durabilities of these samples were increased with increasing MgF_2 contents.

The following various properties were increased rapidly up to 10 hours after that changed slowly.

The sample after leached at 95°C during 100 hrs showed 0.5 mg/cm² in weight loss. The pH of

leached solution is 6.2 and concentration of Mg, Sr, and Ba element of that leached solution were 24,115 and 125 ppm, respectively.

The infrared transmittance of leached sample decreased 7% compare to unleached one.

And also SEM photomicrograph and EDS analysis showed that the corrosion of samples were decreased with respect to increasing MgF_2 content.

1. 서 론

유리에 있어서 화학적내구성은 여러 학자들에 의해서 오래전부터 많은 분야에서 연구되었다. 특히 산화물 유리에 있어서 유리의 표면반응과 구조적 결합에 따른 내구성이 여러가지 방법으로 시험 연구되었다.¹⁾

그러나 최근 연구가 활발히 진행되고 있는 플루오르화유리에 대해서는 여러가지의 물성중 화학적내구성은 좋지 않다고 알려져 있으며 특히 BeF_2 나 KF , NaF 와 같은 알칼리화합물은 화학적내구성을 저하시킨다고 보고되어 있다.²⁻⁶⁾

본보에서는 10 wt % P_2O_5 를 첨가하여 안정된 유리상을 얻은 $AlF_3 - (Mg + Sr + Ba)F_2 - P_2O_5$ 계 유리에서 화학적내구성을 증진시키기 위하여 MgF_2 의 치환효과를 검토하였다.

2. 실험방법

Table 1 과 같은 조성의 원료를 특급시약으로 100 g 이 되게 배합하여 마노유발에서 잘 혼합한 후 백금도가니를 사용하여 920 °C 전후에서 용융하였으며 성형 온도까지 미리 예열한 동계금형으로 성형하여 약 $50 \times 50 \times 8$ mm 의 시편을 만들었다. 이를 적당한 크기로 잘라 연마포 # 500, 800, 1200 으로 연마한 후 최종적으로 1 μm 금강석 스프레이로 연마하여 30×30

$\times 4$ mm 로 만들었다.

2.1 무게감량(mg/ cm^2)

$30 \times 30 \times 4$ mm 시편크기의 표면적을 구한 다음 95 °C 의 증류수에 넣고 1, 5, 10, 100 시간 유지후 열풍건조기에서 110 °C 로 30 분간 건조후 테시케이타에서 30 분 유지한 후 화학천칭으로 무게를 칭량하여 무치체에 의한 감량을 표면적 대비로 구하였다.

2.2 pH 측정

일정시간 시료를 유지시킨 증류수를 20 °C 로 냉각한 후 pH Meter 로 측정하였다.

2.3 용출도($\mu g/g$)

시료를 일정시간 유지시킨 증류수의 부피를 일정하게 한 다음 원자흡광 광도계(Perkin Elmer 5000) 로 각 성분을 측정하여 시료 단위 g 당의 각 원소의 용출 μg 으로 환산하였다.

2.4 분광투과특성

일정시간 유지시킨 시편을 적외선 분광기(Beckman 250 MX)로 4000 에서 1400 cm^{-1} 까지의 분광투과율을 측정하였다.

2.5 주사전자현미경 관찰

일정시간 유지후의 시편의 표면상태를 주사전자현미경(JEOL 35CF)을 이용하여 1000 배로 관찰하였고 표면층의 조성변화를 X선 에너지분산기(EDS LINK System)로 측정하였다.

Table 1. Glass Composition.

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

3. 실험결과 및 고찰

3.1 무게 감량

Fig. 1에서 보는 바와 같이 30AlF₃ - xMgF₂ - (60 - x)MF₂ - 10P₂O₅ (M: Sr, Ba) 계 유리에서 MgF₂ 치환 양이 증가함에 따라 시간에 따른 무게감량은 전반적으로 감소하고 있다. 이는 구조적인 측면에서 유리내에 약하게 결합되어 있는 Sr 이나 Ba보다는 Mg의 첨가로 인하여 유리구조 결합이 강해졌음을 나타낸다.

초기 10 시간 동안의 증류수처리시 무게감량이 급속히 일어나며 그이후 100 시간 까지는 완만한 증가 추세를 보이는데 이는 초기 표면층에 존재하는 알칼리토류 이온들이 용출되고 그이후에는 내부 확산에 의하여 용출과정이 일어나기 때문이다.

전체적으로 측정된 시료는 0.5 mg/cm²의 무게감량을 나타내며 이는 비교적 화학적내구성이 약한 상업용 납유리(PbO; 28, SiO₂; 58, Na₂O; 8, K₂O; 4 기타 2 wt %)와 비교할 때 높은 편이다.

Paul A. Tick²⁾ 은 Al-Li-Na-K-P-O-F 계의 유리에서의 화학적내구성이 95°C에서 1mg/cm²·hr 이하이면 광학유리로 사용 가능한 유리로 결론 짓고 있으므로 본 조성의 화학적내구성 수치인 0.5mg/cm²은 100 시간 처리후의 무게감량이므로 Fig. 1에서 보는 바와 같이 5 시간 처리후의 시편중 최대 무게감량을 보이고 있는 No. 4의 경우도 0.036 mg/cm² hr 으로 매우 작기 때문에 이 조성범위의 유리는 실용가능성이 있다고 생각된다.

유리시편을 처리한 용액의 pH를 측정함으로써 시편의 화학적 내구성의 한 척도로 사용할 수 있다.

시료를 증류수에 넣으면 표면으로부터 F⁻ 이온이 용출되고 유리내의 알칼리토류 이온들은 OH⁻ 와 결합을 이룬다.

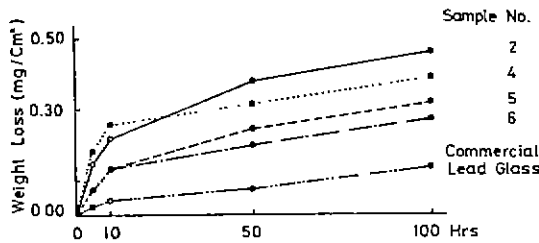
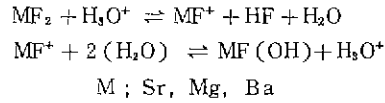


Fig. 1. Weight loss as a function of the water leaching time (at 95 °C).

이는 Simmons²⁾ 등이 ZrF₄ 유리에서 밝힌 바와 같이 MgF₂, BaF₂, SrF₂ 등이 증류수에 용해되며 그 반응기구는



와 같이 되는 것으로 생각된다.

시료를 증류수에서 처리할 경우 반응은 표면에서부터 일어나 내부로 진행된다. 그러나 유리 내부에 존재하는 알칼리토류 이온들은 내부확산에 의해서만 표면층에 도달하므로 초기 1 시간 정도까지는 표면에서의 반응이 진행됨에 따라 pH값은 급격히 감소하지만 이같은 표면반응은 일정시간(약 10 시간) 동안만 진행되고 그 이후는 내부 알칼리토류 이온들에 의한 표면반응이 일어나므로 50 시간이 지난후의 pH값은 대략 6.2와 6.3 사이에서 고정된다.

Fig. 2에서 보는 바와 같이 No. 6조성의 경우 No. 2에 비하여 pH값이 높는데 이는 MgF₂ 치환량이 증가함에 따라 유리 구조가 강화되어 용출량이 감소하기 때문이라고 생각된다. 이 pH의 변화도 10 시간 이내에 급격한 변화가 일어나고 있으며 이후는 완만한 추세를 보이고 있다.

3.3 알칼리토류 용출도

Fig. 3은 처리시간에 따른 시편의 알칼리토류 용출량 측정치이며 그림 A, B, C는 각각 Mg, Sr, Ba이다. 유리시편을 증류수에 넣으면 망목수식제인 Mg, Sr, Ba 등이 3.2에서와 같은 반응기구에 따라 용출될 것이 예

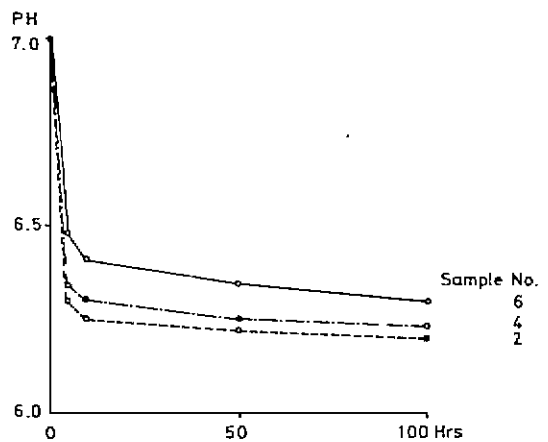


Fig. 2. Temporal variation of solution pH after leaching in distilled water (at 95 °C).

상된다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 MgF_2 의 첨가량이 증가함에 따라 Sr과 Ba는 상대적으로 양이 줄었지만 첨가량에 대한 용출량의 비율은 감소하고 있다. 이를 Table 1에서 나타낸 초기 조성과의 비교하여 용출도를 계산해 본 결과 Mg의 경우는 No. 2일때 용출도가 7 ppm이며 유리시편의 Mg첨가량은 0.975 wt%로 용출비율은 0.072 wt%이며 No. 6의 경우 용출도가 24 ppm, Mg첨가량이 4.876 wt%일때 0.049 wt%가 되어 약 2/3정도로 감소되었다. 또한 Sr의 경우 No. 2, No. 6시편의 용출도가 118, 87 ppm으로 초기 첨가량 20,053, 16,566 wt%와 비교할 때 용출비율은 0.059에서 0.053 wt%로 낮아지고 있다. 마찬가지로 Ba의 경우도 No. 2와 No. 6의 용출도가 각각 126, 98 ppm으로 초기 Ba의 첨가량 22,52, 18,603 wt%

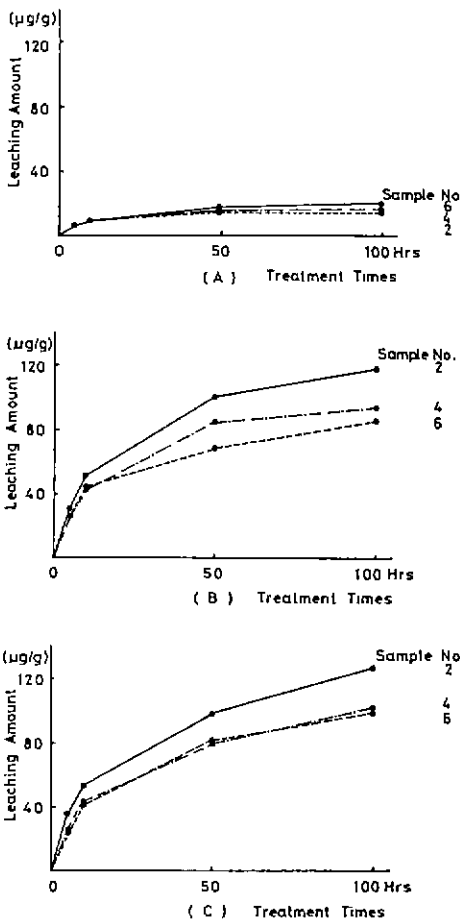


Fig. 3. Leached Elements vs treatment times (A); Mg, (B); Sr, (C); Ba

와 비교하면 용출도에 있어서 0.056에서 0.053 wt%로 낮아지고 있다. 따라서 초기 첨가된 원소와 용출도를 비교하면 MgF_2 의 첨가량이 증가된 편이 용출비율이 낮아지고 있어 보다 안정된 구조를 갖는다는 확인할 수 있었다.

이는 망목수식제로 작용하고 있는 Sr, Ba을 Mg로 치환함에 따라 이온반경이 작은 Mg는 유리구조를 강하게 하며 특히 치환된 경우 Mg 이온은 C. M. Baldwin¹⁾ 등이 클루오르화물 경우에는 유리구조내에서 망목형성제로도 작용할 수 있는 중간형성화합물로 보고하고 있고 본 실험에서도 중간형성화합물로 작용하기 때문에 측정시편의 알칼리토류 이온의 용출도가 낮아진다고 생각된다. 치환된 Mg 이온 일부가 망목형성제로 작용할 수 있는지는 차후 RAMAN Spectroscopy와 EPR연구를 통하여 계속 추적할 계획이다. Sr, Ba를 Mg로 치환시킴에 따라 이온 반경이 작고 분극율이 낮은 Mg 이온은 유리구조를 강하게 결합시킨다고 생각된다.

그림 A, B, C에서 비교해보면 초기 알칼리토류이온의 용출량은 급격히 상승하며 그 이후 완만한 증가를 보이는데 이는 알칼지에서 언급한 바와 같이 초기 표면층에 존재하는 이온들이 용출되기 때문이다.

100 시간 처리 후의 용액에서도 Mg, Ba, Sr 이외의 원소 Al과 P는 검출되지 않았는데 유리조성에 첨가된 AlF_3 와 P_2O_5 는 망목형성제로 작용하기 때문이며 유리 표면층에서의 $F^- \rightleftharpoons OH^-$ 치환으로 알칼리토류 이온만 용출되어 나왔다고 생각된다.

3.4 분광투과 특성

Fig. 4 (A)는 증류수 속에서 처리된 시편 No. 5의 적외선 투과곡선을 보이고 있다. 세 곡선 모두 약 3100 cm^{-1} 근방에서 약간의 흡수피크를 나타내고 있는데 이는 유리구조내 혹은 표면에 흡착된 OH^- 기에 의한 흡수피크이다. 처리되지 않은 초기 유리시편의 투과율은 전체적으로 3100 cm^{-1} 부근에서 약 90%이나 100 시간 처리후 약 83%로서 7% 정도 투과율이 낮아졌다. 즉 흡수가 증가되었는데 초기 증류수에 처리되지 않은 시료의 흡수피크는 용융과정시 공기중의 H_2O 가 용해되어 유리구조내에 결합된 OH^- 또는 구조사이에 존재하는 자유 OH^- 에 의한 것이지만 측정곡선이 너무 넓어 피크분리가 불가능하므로 그 구별이 어렵다[제 1, 2 보 참조].

그러나 측정곡선상에 나타난 흡수피크는 유리구조내에 들어있는 OH^- 이온에 의한 것이라 정성적인 결과를 언급할 수 있다. 유리시편을 증류수로 용출 처리하게 되면 처리시간이 늘어감에 따라 표면층에서 일어나

는 $F^- \rightleftharpoons OH^-$ 의 치환량이 증가하여 OH^- 흡수피크의 강도가 증가한다. 이는 유리내의 OH^- 기가 증가함을 즉 알칼리토류 이온이 용출되었음을 간접적으로 증명한다.

또한 Fig. 4 (B)는 MgF_2 의 첨가량에 따른 시편 No. 1, No. 3, No. 5의 3100 cm^{-1} 에서 용출 처리시간에 따른 적외선 투과율을 나타낸 그림이다. 그림에서 보는 바와 같이 No. 1의 경우 처리전 89%에서

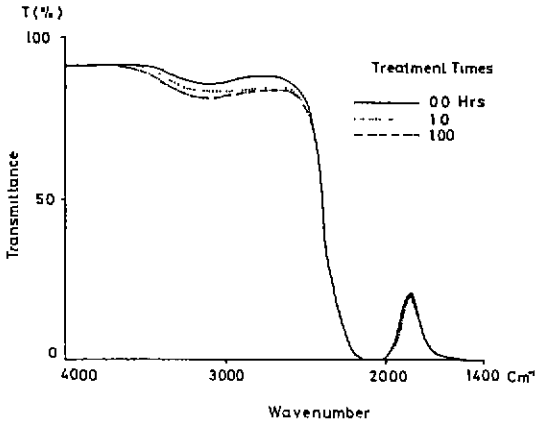


Fig. 4. (A) IR Transmission spectra of No. 5 sample.

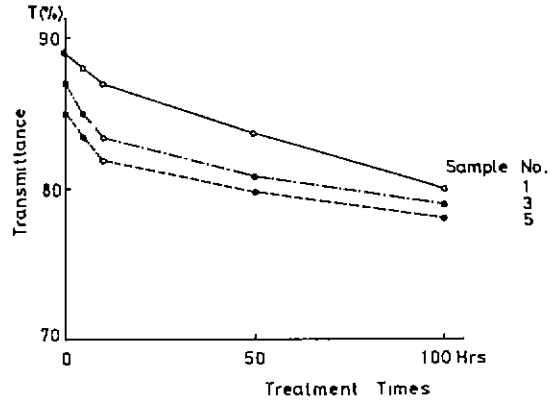


Fig. 4. (B) Temporal IR Transmittance of samples (No. 1, 3, 5) at 3100 cm^{-1}

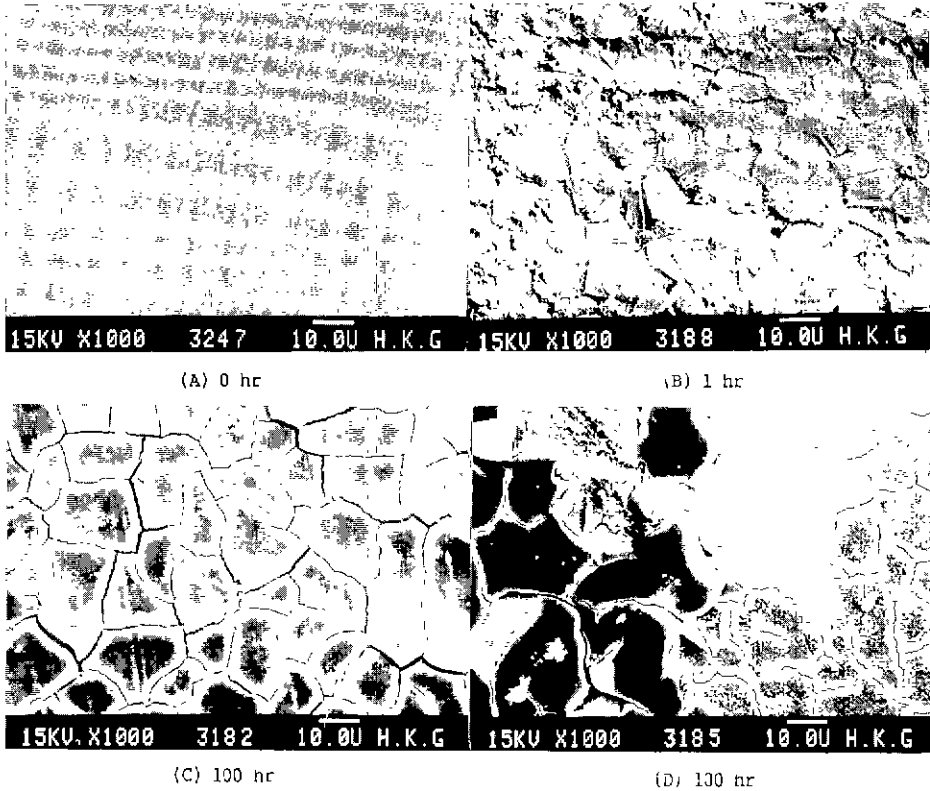


Fig. 5. SEM micrographs of surface. (Sample No. 4)

100 시간 처리후 80%로 9%의 투과율 감소를 보이고 있으며 No. 3, No. 5의 경우 각각 87%, 85%에서 79%, 78%로 8%, 7%의 감소를 보이고 있다. 결과적으로 No. 5의 경우가 감소율이 작는데 이는 OH기의 흡수가 작기 때문으로 이에 따라 화학적내구성이 양호하리라 생각되며 또한 MgF_2 의 첨가량이 많아짐에 따라 감소율이 낮아져 보다 안정되는 것으로 생각된다.

3.5 표면관찰 및 분석

일반적으로 화학적침식은 초기 표면상에서의 이온교환, 내부화산 그리고 마지막으로 망목구조형성의 3단계로 이루어지고 있으며 실제로 있어서는 세 과정이 모두 병행해서 진행된다. Fig. 5는 초기상태의 유리시편의 표면과 증류수의 처리시간에 따른 표면 침식상태를 보여준다.

초기(그림 A) No. 1 조성의 표면상태는 매우 균질한 상태이나 증류수에서의 처리시간이 늘어남에 따라

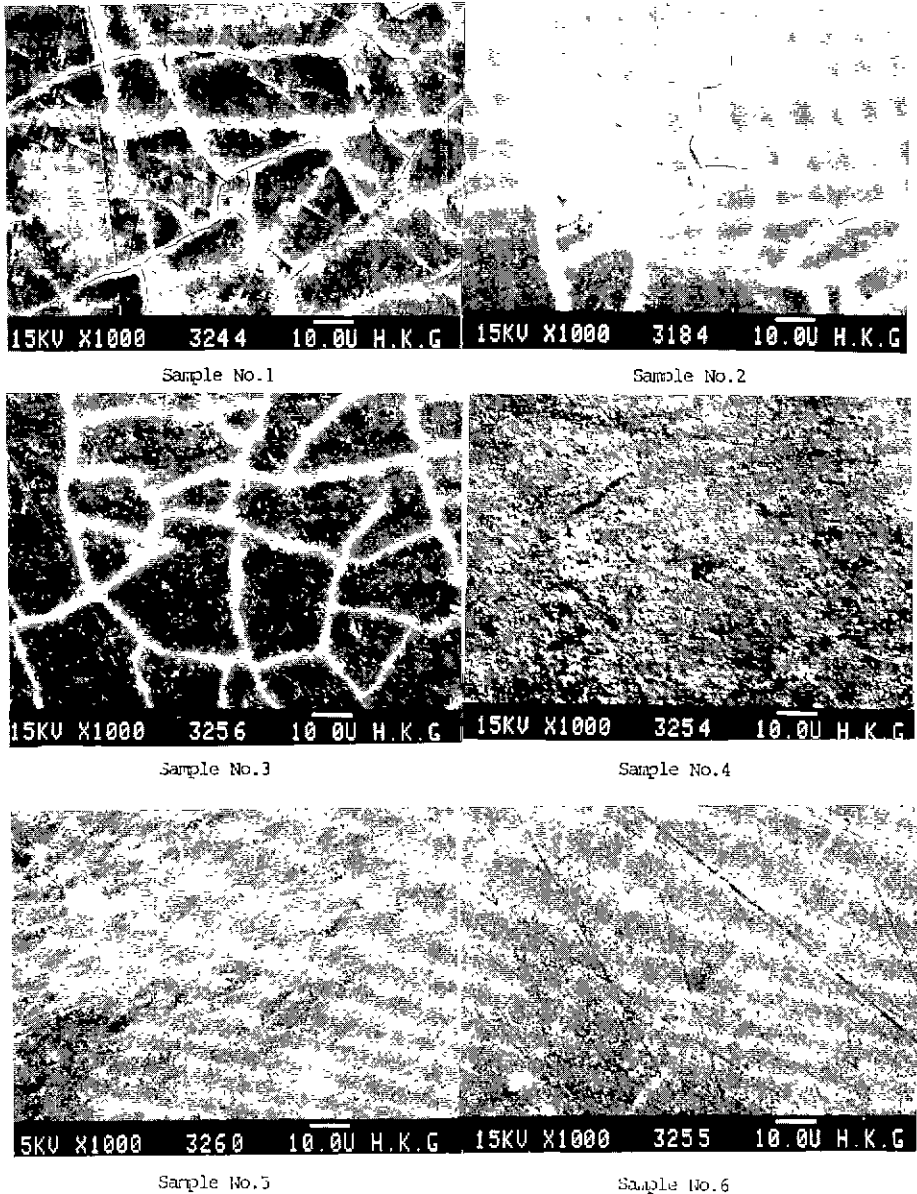


Fig. 6. SEM micrograph after 50 hours

침식도가 증가된 것으로 나타낸다. 그림 B는 1 시간 처리한후 시편으로서 알칼리토류 이온의 용출에 따라 다소 불균질한 표면상태를 보이며 100 시간 처리하였을 경우 그림 C에서 보는바와 같이 표면 균열현상을 볼수 있다. 이는 F^- 이온이 OH^- 이온과 치환됨에 따라 알칼리토류 이온과 OH^- 이온과의 반응생성물이 용해되어 나오기 때문인 것이다. 이와 같이 표면층은 결과적으로 그림 B에서 보는 바와 같이 Al 과 P의 원소 강도가 증가 망목형성제인 Al 혹은 P의 화합물이 농후한 층으로 조성되어 있다. 경우에 따라서 그림 D와 같이 표면층이 박리되는 현상이 발견되지만 3.3 장에서 언급한 바와 같이 원자흡광광도계 측정 결과에 따르면 Al 이나 P가 검출되지 않는 것으로 보아 100 시간 증류수 처리로는 표면상태가 막리될 정도의 부식이 일어나지 않는 것으로 사료된다.

전자현미경을 통한 동일 50 시간 증류수 처리후 표면의 상태를 관찰한 Fig. 6의 결과에 따르면 MgF_2 의 첨가량이 증가함에 따라 표면층이 양호한데 시편 1, 2, 3은 균열이 이루어 지고 있으나 이는 이미 앞장에서 언급한 바와 같이 MgF_2 의 추가로 유리구조가 강해졌기 때문이다.

EDS 측정에 의하면(Fig. 7) 표면층에는 Mg, Sr,

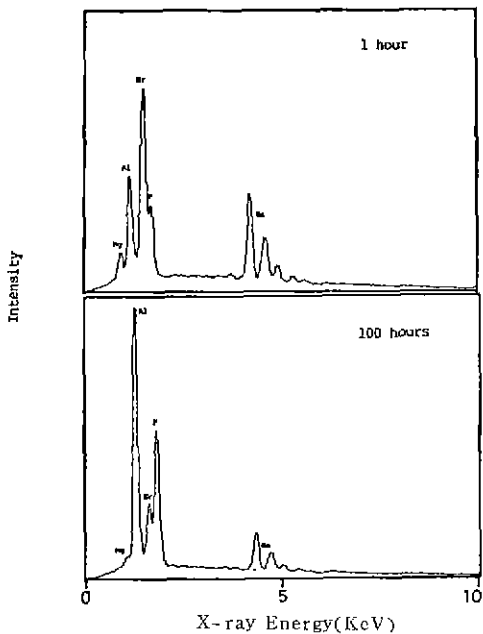


Fig. 7. EDS analysis of No. 4 Sample.

Ba 등의 강도가 낮고 상대적으로 Al, P의 농도가 높아지는데 이는 표면층의 알칼리토류 이온들이 표출되어 빠져나가고 Al 과 P가 농후한 층을 형성하기 때문이다. 처리시간이 길어짐에 따라 알칼리토류 이온의 확산반응에 의하여 표면층으로 이동되어 용출되므로 Fig. 8에서 보는 바와 같이 100 시간 처리한 No. 1 조성의 유리시편의 단면으로서 표면으로부터 40 μm 정도 침식되어 있는 것을 보여준다.

X선 에너지분석기의 측정결과로 확인한 결과 내부와 표면층과의 Mg, Sr, Ba 성분 함량의 차이를 나타내고 있으며(내부층으로 증가) MgF_2 의 양이 증가함에 따라 침식층의 깊이가 낮아지는 것을 관찰할 수 있는데 이는 유리의 구조가 강해졌기 때문이다.

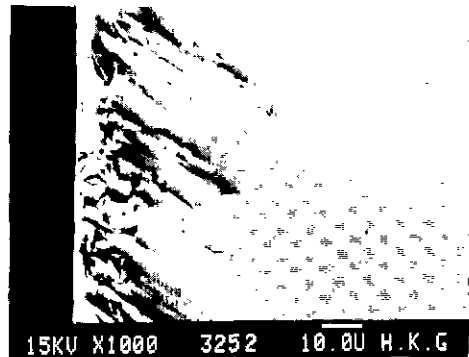


Fig. 8. SEM micrograph of cross section after leaching 100 hr.

4. 결 론

1. $AlF_3 - (Mg + Sr + Ba)F_2 - P_2O_5$ 계 유리에 있어서 화학적 내구성인 95 °C 증류수에서 유지시킨 결과 10 시간까지는 급격한 알칼리토류 이온의 용출량 변화가 있었으나 이후는 완만한 변화론 보이고 있다.
2. 이 유리에 있어서는 증류수의 OH^- 이온이 유리 내의 F^- 이온과 치환되어 수산화합물의 용출이 일어나며 침식이 진행됨에 따라 표면균열이 일어난다.
3. 100 시간까지 유지후의 무게감량은 0.5 mg/cm², pH 6.2 이온종류에 따른 용출량 Mg : 24, Sr : 115, Ba : 125 ppm이며 적외선 투과율은 7% 감소하였다.
4. 따라서 이 유리계에서는 유리화 가능한 12.5wt%까지는 MgF_2 량이 증가할수록 화학적내구성이 증진되었다.

REFERENCES

1. R.G. Newton, "The Durability of Glass a Review." *Glass Tech.* 26[1] pp. 21-38, 1985.
2. Paul A. Tick, "Durability and Properties in Alkali Alumino Fluorophosphate Glasses." *J. Am. Ceram. Soc.*, 66[10] pp. 716-719, 1983.
3. Denis Revaine and Gunarathna Perera, "Corrosion Studies of Various Heavy Metal Fluoride Glasses in Liquid Water: Application to Fluoride-Ion-Selective Electrode." *J. Am. Ceram. Soc.*, 69[12] pp. 852-857, 1986.
4. S. Mitachi, "Chemical Durability of Fluoride Glasses in the BaF_2 - GdF_3 - ZrF_4 System." *Phys. Chem. Glasses*, 24[6] pp. 146-149, 1983.
5. S. Mitachi, S. Sakaguchi & S. Takahashi, "The Molar Extinction Coefficient of OH in Fluoride Glasses." *Phys. Chem. Glasses*, 27[3] pp. 144-146, 1986.
6. K.H. Sun, "Fluoride Glasses" *Glass Tech.* 20[1] pp. 36-40, 1979.
7. Catherine J. Simmons* and Joseph H. Simmons, "Chemical Durability of Fluoride Glasses: I, Reaction of Fluorozirconate Glasses with Water," *J. Am. Ceram. Soc.*, 69[9] pp. 661-669, 1986.
8. C.M. Baldwin & J.D. Mackenzie, "Fundamental Condition for Glass Formation in Fluoride Systems," *J. Am. Ceram. Soc.*, 62[9] pp. 537-538(1979).
9. Jung-Eun Kim and Chong-Keun Lee, "Studies on AlF_3 -(Mg+Sr+Ba) F_2 - P_2O_5 Glasses, Part I." *J. Korean Ceramic Society*, 24[2] pp.117-122 (1987).
10. Jung-Eun Kim and Chong-Keun Lee, "Studies on AlF_3 -(Mg+Sr+Ba) F_2 - P_2O_5 Glasses, Part II." *J. Korean Ceramic Society*, 24[3] pp.277-281 (1987).