

적외선투과성 ZrF_4 -유리의 조성과 안정성에 관한 연구

정기호

육군사관학교 화학과

(1990년 2월 5일 접수)

Composition and Stability Study on the IR Transmitting ZrF_4 -Based Glasses

Ki Ho Chung

Dept. of Chemistry, Korea Military Academy

(Received February 5, 1990)

요약

$56ZrF_4-14BaF_2-6LaF_3-4AlF_3-20NaF$ (ZBLAN) 유리의 각 성분을 각각 그 크기 및 화학적 성질이 유사한 HfF_4 , SrF_2 , GdF_3 , InF_3 및 LiF 와 체계적으로 치환하여 조성이 서로 다른 유리를 만들었다. DSC에서 $10K/min$ 로 유리를 가열하며 측정한 유리전이온도는 모든 유리에서 거의 일정하고 ($510\pm10K$), 결정화온도는 $625\sim720K$ 로서 조성에 따라 많은 차이를 보였다. 한편 동일 속도로 냉각하되 측정한 결정화온도는 대부분 가열시보다 낮았으나, InF_3 , SrF_2 를 치환한 유리에서는 반대현상을 보았다. ZBLAN의 ZrF_4 및 NaF 를 각각 HfF_4 및 LiF 로 치환한 HBLAN, ZHBLAN, ZHBLANLi 유리는 안정성이 개선된 것으로 나타났다.

ABSTRACT

Glasses of different compositions were synthesized by substituting each component of $56ZrF_4-14BaF_2-6LaF_3-4AlF_3-20NaF$ (ZBLAN) with HfF_4 , SrF_2 , GdF_3 , InF_3 and LiF , each of similar size and chemical property with the component being substituted, respectively. The heating rate used in the DSC runs was $10K/min$. All of the glasses exhibit glass transition temperatures of $510\pm10K$, while crystallization temperatures vary between 625 and $720K$ depending upon different glass compositions. For most glasses crystallization temperatures obtained while cooled are lower than those obtained while heated, but InF_3 or SrF_2 containing glasses showed opposite trend. HBLAN, ZHBLAN and ZHBLANLi glasses, which were made by substituting HfF_4 , LiF for ZrF_4 and NaF of ZBLAN respectively, showed improvement in the glass stability.

1. 서 론

플루오로화증금속유리는 실리카유리보다 광투과 범위가 넓어 자외선으로부터 중적외선 영역 ($2\sim7\mu m$)의 빛을 투과하는 신소재로서, 특히 그 적외선투과 특성으로 인

해 적외선 렌즈 (IR lenses), 적외선 창 (IR window) 및 광도파관 (wave guide) 등 광학기기에의 폭넓은 이용 가능성이 높다. 그러나 이 유리는 냉각 및 가열시에 유리전이온도 (T_g) 이상에서 비교적 쉽게 결정화 (devitrification) 하는 성질이 있으므로 실용화에 앞서 이의 개선이 요구된다.

유리의 결정화란 T_g이상에서의 충분히 낮은 점성(viscosity)으로 인한 분자 확산 결과 열역학적으로 보다 안정한 조성의 결정상(crystal phase)을 생성하는 것을 말한다. 일상생활에서 흔히 접하는 소다유리(sodium silicate glass)는 T_g이상에서도 쉽게 결정화하지 않는 등 넓은 온도구간에서 매우 안정한 유리이다. 이는 이 유리가 Fig. 1에서 보는 바와 같이 T_g이상에서도 높은 점성을 유지하는 성질과 밀접한 관계가 있다¹⁾. 한편 소다유리에 비해 안정성이 낮은 플루오로화증금속유리(Fig. 1의 ZBLA 및 ZBLAN)의 점성은 T_g이상에서 온도 상승에 따라 급격히 떨어진다^{2,3)}.

불안정한 유리의 안정성을 향상시키는 한 방법은 T_g이상에서도 점성이 온도에 크게 의존하지 않고 또 높은 점성을 유지하도록 하는 것이다. 이는 유리조성을 변화시킴으로서 가능해 질 수 있으며, 다성분계 유리의 안정성이 유리조성과 밀접한 관계가 있음을 이미 잘 알려져 있다⁴⁾.

유리 안정성의 엄밀한 개념은 결정화속도(crystallization rate), 이완과정(relaxation process) 및 화학적 내구성(chemical durability) 등을 포함하지만, 가끔 공업기술적인 관점에서 충분히 큰 시편의 제조 가능성 및 온도변화에 따른 물성의 변화 여부가 우선적인 관심사로 작용한다. 유리 안정성을 비교하기 위해서는 물성을 직접 측정해야 하며 즉, 결정핵 형성 및 결정성장속도(nucleation and crystal growth rate), TTT(time-temperature-transformation)곡선 또는 점도-온도관계 등은 유리의 안정성을 판단하는 데 명확한 기준이 된다. 그러나 이를 자료를 얻는 데에는 너무나 많은 시간과 노력(측정)이 소

요되므로 종종 DTA 또는 DSC로 측정한 전이온도(T_g), 결정화온도(T_x) 및 용융온도(T_m)와 이들간의 관계를 분석하여 상대적인 안정성을 비교하고 있다.

본 연구에서는 안정한 ZrF₄-유리의 최적조성을 얻기 위해 체계적으로 조성을 변화시키며 각각의 유리를 만들고, DSC로 측정한 T_g 및 T_x값을 비교 분석하여 유리의 안정성을 판단하였다.

2. 실험방법

유리는 높은 순도(99.5% 이상)의 금속 플루오로화물을 조성에 따라 혼합하여 N₂기체로 채워진 dry-box 안에서 혼합물을 직접 용융시킨 후 실온의 brass mold로 성형, 유리전이온드 근처에서 어니얼링하여 제조하였다⁵⁾. Fig. 2는 개략적으로 그린 실험장치를 보인 것이다. 용융로(furnace)내부도 계속 N₂분위기(99.99%의 건조한 N₂기체를 0.1 l/min로 유입하며 순환시킴)로 유지하였으며, 용융시 용융온도(850°C)에서는 30분간 CCl₄분위기(ACS의 CCl₄액면 위로 N₂기체를 0.1 l/min로 순환시킴)로 유지하고 이어 성형 전까지 다시 N₂분위기에서 만용시켰다⁵⁾.

유리의 안정성을 향상시키는 조성을 찾아내는 데 쓰이는 명확한 지표는 아직 알지 못한다. 다만 유리와 결정의 구조를 비교하여, 원자 및 이온의 전하 또는 크기, 결합 형태 등 팩킹밀도(compactness of packing)를 고려한 성분 선택의 시도가 바람직하다. 본 연구에서는 많은 실험실에서 적외선 광섬유 제조 연구에 사용하고 있는⁶⁾ 조성

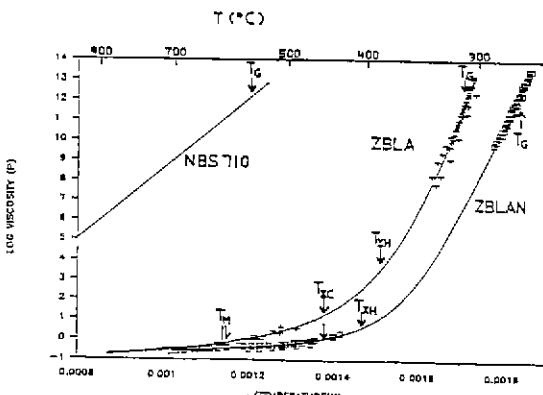


Fig. 1. Arrhenius plots of temperature dependence of viscosity of ZBLA and ZBLAN melts²⁾ with alkali lime silicate glass (NBS710)¹⁾.

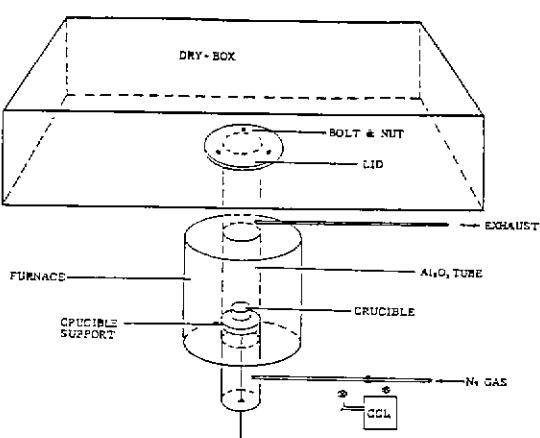


Fig. 2. Schematic diagram of equipment set.

(56ZrF₄–14BaF₂–6LaF₃–4AlF₃–20NaF, 화학식 앞의 숫자는 mol%임)을 토대로 하여 각 성분의 양이온(Zr⁴⁺, Ba²⁺, La³⁺, Al³⁺, Na⁺)과 그 크기 및 화학적 성질이 유사한(Table 1 참고) 다른 양이온(Hf⁴⁺, Sr²⁺, Gd³⁺, In³⁺, Li⁺)을 각각 50% 또는 100% 치환하여 만든 유리의 결정화경향을 비교 조사하였다. 유리의 조성 및 명칭은 Table 2에 수록하였다.

Table 1. Atomic and Ionic Radii of Metallic Elements and Bond Strengths for Fluorides

	Zr	Hf	Ba	Sr	La	Gd	Al	In	Na	Li	References
Atomic Radius(Å)	1.60	1.67	2.22	2.15	1.87	1.79	1.43	1.66	1.90	1.55	17
Ionic Radius(Å)	0.80	0.81	1.35	1.13	1.15	1.02	0.50	1.32	0.95	0.60	17
Bond Strength for M–F (kcal/mol)	149	150	140	129	143	141	68	(60)	124	138	17, 18

* Bond Strength(BS) of In–F was calculated from the data of BS(Al–F), BS(Al–Cl) and BS(In–Cl), assuming

$$\frac{BS(Al-F)}{BS(Al-Cl)} = \frac{BS(In-F)}{BS(In-Cl)}$$

Table 2. Compositions of ZrF₄-based Fluoride Glasses.

유리	조성 (mol%)
ZBLAN	56ZrF ₄ –14BaF ₂ –6LaF ₃ –4AlF ₃ –20NaF
ZBLALi	56ZrF ₄ –14BaF ₂ –6LaF ₃ –4AlF ₃ –20LiF
ZBLANLi	56ZrF ₄ –14BaF ₂ –6LaF ₃ –4AlF ₃ –10NaF–10LiF
HBLAN	56HfF ₄ –14BaF ₂ –6LaF ₃ –4AlF ₃ –20NaF
ZHBLAN	28ZrF ₄ –28HfF ₄ –14BaF ₂ –6LaF ₃ –4AlF ₃ –20NaF
ZBLIN	56ZrF ₄ –14BaF ₂ –6LaF ₃ –4InF ₃ –20NaF
ZBLAIN	56ZrF ₄ –14BaF ₂ –6LaF ₃ –2AlF ₃ –2InF ₃ –20NaF
ZBGdAN	56ZrF ₄ –14BaF ₂ –6GdF ₃ –4AlF ₃ –20NaF
ZBLGdAN	56ZrF ₄ –14BaF ₂ –3LaF ₃ –3GdF ₃ –4AlF ₃ –20NaF
ZSLAN	56ZrF ₄ –14SrF ₂ –6LaF ₃ –4AlF ₃ –20NaF
ZBSLAN	56ZrF ₄ –7BaF ₂ –7SrF ₃ –6LaF ₃ –4AlF ₃ –20NaF
ZHBLANLi	28ZrF ₄ –28HfF ₄ –14BaF ₂ –6LaF ₃ –4AlF ₃ –10NaF–10LiF
ZBL	62ZrF ₄ –33BaF ₂ –5LaF ₃
ZBLA	58ZrF ₄ –33BaF ₂ –5LaF ₃ –4AlF ₃

유리전이온도 및 결정화온도는 Perkin–Elmer Model DSC–2를 이용하여 측정하였다. DSC 측정시에는 시편을 미리 microscope로 관찰하여 결정 및 기타 이물질이 없는 깨끗한 유리시편의 내부에서 채취한 ~8mg의 작은 유리조각을 DSC gold sample pan에 넣고 봉한 후 10K/min의 가열속도로 용융점(T_m)이상까지 가열하며 전이온도(T_g) 및 결정화온도(T_{xh})를 얻고, 이를 다시 동일속도로 냉각시키며 결정화온도(T_{xc})를 측정했다(Fig.3 참고).

3. 결과 및 고찰

3.1. 유리전이온도 및 결정화온도

Fig. 3은 ZBLAN 유리의 DSC scan 결과이다. 위에 있는 곡선은 10K/min로 유리시료를 가열하며 측정한 것으로서, 이 곡선에는 유리전이온도, 결정화온도, 용융온도의 특성이 뚜렷하게 나타난다. 한편 아래의 곡선은 앞의 가열과정에서 이미 용융된 유리를 동일 속도로 다시 냉각시키며 측정한 것으로서 곡선상에 보이는 폭넓은 반열peak는 냉각시의 결정화온도를 나타내고, 유리전이온도 근처에서는 그 특성을 거의 찾아볼 수 없다. 이는 용융유리를 서냉(10K/min) 할 때에 결정화온도를 지나면서 대부분 결정으로 되므로 유리는 거의 존재하지 않기 때문이다. 이와 같은 곡선의 특성은 조성이 다른 기타의 ZrF₄–유리의 DSC scan에서도 유사하게 나타난다. Fig.3에 보인바와 같이 유리전이온도(T_g), 결정화온도(T_{xh}, T_{xc}) 및 용

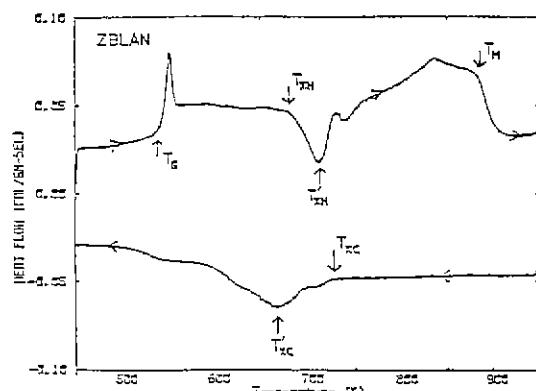


Fig.3.DSC scans during heating at 10K/min (upper curve) and subsequent cooling at 10K/min (lower curve) of ZBLAN glasses.

용온도(T_m) 등 특성온도는 DSC 출력 국선상의 peak가 시작되기 전후의 영역에서 그린 2개의 접선이 서로 만나는 점으로 결정하며⁷⁾, 결정화온도의 경우 가끔 발열 peak의 최소점(T_{sh} , T_{xc})으로 정의하기도 한다. 그러나 통성적으로 정의 사용하는 유리전이온도 및 결정화온도는 각각 가열곡선에서 2개의 접선이 서로 만나는 점인 T_g 및 T_{sh} 이다.

Table 3에는 Table 2에 그 조성을 보인 유리시료의 T_g , T_{sh} , T_{sh}' 및 T_{xc} 측정값을 수록하였다. ZBLAN 및 이의 성분 치환으로 만든 유리의 T_g 는 조성에 따라 큰 차이 없이 모두 540 ± 10 K로 거의 일정하며, 일칼리이온 없이 제조된 ZBL 및 ZBLA 유리⁷⁾보다 30K 정도 낮음을 알 수 있다. 한편 T_{sh} 는 625K(ZBSLAN)로부터 720K(HBLAN)까지 조성에 따라 다양한 값을 보인다. 냉각시의 결정화온도(T_{xc}) 또한 조성에 따라 차이가 많으며, peak 최소점으로 비교할 때 대부분의 유리에서 T_{xc}' 가 T_{sh}' 보다 낮고 ZBLIN, ZBLAIN, ZBSLAN 등 InF₃ 및 SrF₂를 함유한 유리에서는 반대현상이 관찰되었다. T_{xc} 값과 함께 수록한 s, m, b는 각각 그 peak의 폭이 아주 좁은 것, 보통인 것 및 넓은 것임을 나타낸다. 또 괄호안의 숫자들은 주 peak 전후에서 강도가 약한 제2의 peak가 나타나는 온도이며, 이 온도에서는 또 다른 제2의 결정상이 생성되기 시작하는 것으로 판단된다(Fig.4 참고).

일반적으로 DSC 측정시에 유발되는 오차는 시료의 순

Table 3. Glass Transition Temperatures(T_g) and Crystallization Temperatures(T_x) of Fluoride Glasses.

유리	T_g (K)	T_{sh} (K)	$T_{sh} - T_g$ (K)	T_{sh}' (K)	$T_{sh}' - T_{vn}$	T_{xc} (K)
ZBLAN	540	672	132	715	43	699 ^(b) (725) ^(b)
ZBLALi	533	658	125	675	17	670 ^(m)
ZBLANLi	533	668	135	712	44	640 ^(b)
HBLAN	547	720	173	741	21	660 ^(s) (720) ^(b)
		(608)	(61)	(690)	(82)	
ZHBLAN	552	695	143	717	22	677 ^(s) (718) ^(b)
ZBLIN	533	630	97	640	10	749 ^(m)
ZBLAIN	542	633	91	650	17	771 ^(m) (870) ^(b)
ZBGdAN	536	637	101	672	35	682 ^(s) (848) ^(m)
ZBLGdAN	541	669	128	687	18	707 ^(m)
ZSLAN	-	-	-	-	-	-
ZBSLAN	540	625	85	640	15	769 ^(m)
ZHBLANLi	533	681	148	741	60	655 ^(m)
ZBL	578	653	75			
ZBLA	585	669	84	679		

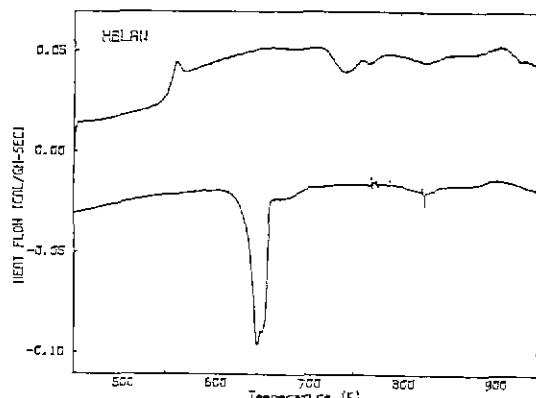


Fig.4. DSC scan during heating at 10K/min(upper curve) and subsequent cooling at 10K/min(lower curve) of HBLAN glasses.

도 및 양, 시료와 pan 간의 접촉성 등에 따라 차이가 있으나, 본 실험에서는 동일 시편에서 채취한 5편의 ZBLAN 시료에 대해 측정한 결과 T_g 및 T_{sh} 값의 최대 오차가 5K 정도이었다.

3.2. 유리의 안정성

유리의 안정성은 원자의 결합과 배열 및 용융점이 하에서의 결정화속도에 크게 좌우된다. X-선 실험에 의해 제안된 ZrF₄-유리의 구조는 Zr⁴⁺와 F⁻가 만드는 거대한 3차원의 망상구조이다. 즉, 2성분계인 2ZrF₄-BaF₂유리의 경우 ZrF₄ 및 ZrF₆단위가 F⁻를 교량으로 해서 망상으로 연결되고 random site에 B₆²⁺가 불규칙하게 분포되어 있는 것으로 가정한다^{8,9)}. 한편 지금까지 보고된 ZrF₄-유리 및 소다유리의 각 특성온도에서의 점도는 Fig.1에 보인 바와 같다^{2,11)}. T_g 는 모든 유리에서 공히 절도가 $10^{12} \sim 10^{18}$ P인 등점도온도(isoviscous temperature)이고, T_{sh} 에서의 점도는 유리에 따라 다르다. 예를 들면, T_{sh} 에서 ZBLAN의 점도는 10P인데 비해 ZBLA는 10⁴P이다. 또 T_{sh} 에서의 점도가 높을수록 결정화속도는 높이며, 이는 물론 결정상이 열역학적으로 안정할 때에 한한다. 한 예로, ZBLAN은 ZBLA 보다 $T_g \sim T_x$ 에서의 점도가 낮지만 더 안정한 유리이다²⁾. 이는 ZBLA에서 생성된 결정상(β -BaZrF₆, β -BaZr₂F₁₀)이 ZBLAN의 결정상(β -BaZrF₆, NaZrF₆)보다 열역학적으로 안정한(낮은 에너지) 상태에 있기 때문이다²⁾. 따라서 유리의 안정성을 개선하기 위해서는 초기 생성 결정상에 포함된 성분을 제거함이 바람직하다.

이상에서 본 바와 같이 유리의 안정성은 몇 가지의 복잡

한 기준에 따라 판단되어야 한다. 그러나 기준이 되는 자료를 얻는 데는 너무나 많은 시간과 노력이 소요되므로, 가끔 거칠지만 간단한 비교방법을 쓰기도 한다. 일반적으로 불안정한 유리의 DSC scan에는 T_g 에서의 흥열 peak 와 T_x 의 발열 peak가 뚜렷하게 구분되고(Fig.3 참고), 안정한 유리일수록 그 발열 peak가 T_g 에서 멀리 떨어져 용융점(T_m) 가까이에 나타난다¹⁰⁾. 더 나아가 매우 안정한 유리는 쉽게 결정화하지 않으므로 DSC scan에 발열 peak도 없다. 즉, 이를 특성온도간의 상대적 위치(예, $T_{xh} - T_g$)는 유리상과 결정상의 에너지상태를 반영하고, 따라서 이를 기준으로 해서 상대적인 결정화경향을 비교할 수 있다. 또한 안정한 유리는 용융상태로 부터 서냉할 때에 T_{xc} 에서 그 일부만 결정화하므로 DSC 냉각곡선의 끝 부분에서 유리전이의 특성을 보이지만 불안정한 유리에서는 이런 변화를 볼 수 없다(Fig.3 및 4 참고).

발열 peak의 곡선위의 면적은 결정화에너지에 직접 비례하며, 특히 조성이 같은 2개의 유리를 비교할 때는 면적이 넓을수록 결정이 많이 생성되었음을 의미한다. 아울러 peak의 모양은 결정생성시의 성장속도에 관한 정보를 제공하는데, peak 폭이 좁을수록 결정화는 짧은 시간내에 종결되었음을 나타낸다. 경험에 의한 결정화속도는 Arrhenius의 법칙에 따르는 온도의 함수이며¹¹⁾, 활성화 에너지는 발열 peak의 폭이 좁을수록 높다. 그러나 peak의 모양은 일정치 않고 또 그 폭은 peak의 깊이에 따라 다르므로 정확히 peak의 폭을 정의할 수 없으므로, 본 연구에서는 peak 폭을 T_{xh}' 와 T_{xh} 의 차이($T_{xh}' - T_{xh}$)로 비교하여 결정화 속도를 조사하였다.

3.3. ZrF₄-유리의 조성과 안정성

ZBLAN 및 이 유리의 1성분만을 동일 성분비로 치환한 다른 5성분유리(Table 2 참고)의 상대적인 안정성은 다음과 같다. Table 3을 통해 본 ($T_{xh} - T_g$)측정값의 크기는 HBLAN(173K) > ZBLAN(132K) > ZBLALi(125K) > ZBGdAN(101K) > ZBLIN(97K)순서이며, 앞에서 언급한 바와 같이 유리의 결정화경향은 훨씬 내 수치의 역순이다. 즉, ZBLAN의 Zr⁴⁺를 Hf⁴⁺로 치환하면 유리의 결정화경향은 감소하며, 실제 유리 제조시에도 HBLAN은 ZBLAN에 비해 쉽게 크기가 큰 유리가 얻어졌다. 반면에 Sr²⁺, Gd³⁺, In³⁻는 각각 Ba²⁺, La³⁺, Al³⁺과 치환하였을 때 결정화경향을 증가시키고, 특히 ZSLAN은 매우 불안정하여 급냉으로 작은 크기의 유리도 만들 수 없었기에 T_g 및 T_x 의 측정이 불가능했다. 그러나 Li⁺는 Na⁺를

치환하였을 때 결정화경향에 거의 변화를 주지 않는다. 이상의 결과는 DSC 냉각곡선에서 관찰한 우리전이특성과도 잘 일치했다. 한편 ($T_{xh}' - T_{xh}$)의 비교로 본 유리의 결정화속도는 ZBLAN(43K)이 가장 느리고, 결정화경향이 적은 HBLAN(21K)을 비롯한 나머지 모든 5성분기는 ZBLAN 보다 결정화 속도가 빠른 것으로 나타났다.

ZBLAN의 1성분을 50%인 치환한 6성분유리(Table 2 참고)를 ZBLAN(5성분)과 비교하면, ($T_{xh} - T_g$)는 ZHBLAN(143K) > ZBLANLi(135K) > ZBLAN(132K) > ZBLGdAN(128K) > ZBLAIN(91K) > ZBSLAN(85K) 순서이며, ($T_{xh}' - T_{xh}$)는 ZBLANLi(44K)과 ZBLAN(43K)은 서로 같고 나머지는 모두 ZBLAN 보다 훨씬 작다. 따라서 이를 두 수치를 함께 고려할 때에 ZHBLAN과 ZBLANLi는 ZBLAN에 비해 안정성이 다소 개선된 것으로 판단된다. 또 6성분인 ZBSLAN, ZBLGdAN은 유리의 안정도가 각각 5성분인 ZSLAN, ZBGdAN과 ZBLAN의 사이에 있음을 알 수 있다. Hf⁴⁺ 및 Li⁺를 각각 Zr⁴⁺ 및 Na⁺와 동시에 일부 치환하여 만든 7성분유리(ZHBLANLi)는 ($T_{xh} - T_g$) 및 ($T_{xh}' - T_{xh}$)가 각각 148K, 60K로서 인정성이 많이 개선되었다.

Hf⁴⁺를 ZBLAN의 Zr⁴⁺와 치환함으로써 유리의 안정성이 개선된 원인은 HfF₄-유리의 높은 점성¹²⁾파도 무관하지 않다. ZrF₄와 HfF₄이 대응하는 이온의 크기 및 결합세기 등 거의 동일한 성질을 가지면서도(Table 1 참고), ZrF₄ 및 HfF₄를 주성분으로 한 2유리의 결성에 차이가 있음을 2유리가 서로 다른 구조일 가능성을 보여준다. 참고로 ZrF₄는 다른 플루오로화물에 비해 증기압이 낮고¹³⁾, 용융시 고온(850°C)에서는 승화로 인한 손실이 관찰되었다¹⁴⁾. ZALSN이 안정하지 못한 원인은 Ba²⁺(1.35 Å)보다 훨씬 작은 Sr²⁺(1.13 Å)의 반경 때문에, Sr²⁺는 Ba²⁺의 역할인 Zr⁴⁺ 배위공간을 느슨하게 하고 구조의 무질서도를 증가시키는 modifier로서의 역할^{15,16)}을 효과적으로 하지 못한 데에 있는 것으로 보여진다. 유리 생성시의 intermediate로 생각되는 La³⁺ 및 Na⁺^{15,16)}를 각각 Gd³⁺ 및 Li⁺와 치환했을 때의 안정성도 그 크기 및 결합세기의 차이로 인한 구조변화로 볼 수 있다. 한편 Al³⁺은 그 크기(0.5 Å) 및 진하로 보아 유리의 격자 내부에 위치하는 것으로 보는데¹⁴⁾, In³⁺(1.32 Å)은 너무 크기 때문에 Al³⁺ 자리에 치환하지 못하고 격자 외부에 위치할 것으로 생각된다.

안정성이 ZBLAN(5성분) < ZBLANLi(6성분) < ZHB-

LANLi(7성분) 순서로 증가하는 것은 일반적으로 성분의 수가 많을수록 유리 성성이 용이해 진다는 confusion principle¹⁹⁾에 따르는 것으로 해석이 가능하다. 이와 같은 반(半) 경험적 원리는 ZBL(3성분) < ZBLA(4성분) < ZBLAN(5성분)⁷⁾ 순의 안정성 증가 및 ZBLAN에 소량(1 mol%)의 InF₃를 첨가한 53ZrF₄-20BaF₂-4LaF₃-3AlF₃-20NaF-InF₃ 조성으로의 보다 크기가 큰 유리 획득¹⁵⁾에서도 확인되고 있다. 위의 InF₃(1mol%) 첨가유리는 본 연구의 ZBLAIN과 동일 성분이지만 안정성에 차이를 보인다. 이와 같은 사실은 성분비가 다른데에서 오는 당연한 결과이며, 2성분 및 3성분계에서와는 달리 다성분계 유리의 최적 조성은 보다 많은 노력과 실험에 의해서 얻어질 수 있는 것임을 보여주는 한 예이다.

4. 결 론

56ZrF₄-14BaF₂-6LaF₃-4AlF₃-20NaF(ZBLAN) 유리의 조성을 토대로 하여, 이 유리의 각 성분과 그 크기 및 화학적 성질이 유사한 HfF₄, SrF₂, GdF₃, InF₃, LiF 를 서로 상응하는 성분인 ZrF₄, BaF₂, LaF₃, AlF₃, NaF 와 각각 100% 및 50% 치환하여 조성이 서로 다른 유리를 제조했다. DSC로 측정한 결과, 모든 유리의 유리 진이온도(T_g) (540 ± 10 K)는 거의 일정하고 결정화온도(T_{ch})는 625K(ZBSLAN)~720K(HBLAN)로 조성에 따라 많은 차이를 보였다. 대부분의 유리에 대해 가열시의 결정화온도(T_{ch})가 냉각시의 결정화온도(T_{xc})보다 높았으나, ZBLIN, ZBLAIN, ZBSLAN 등 InF₃, SrF₂가 치환된 유리에서는 반대현상을 보였다. 전이온도와 결정화온도간의 차이($T_{ch}-T_g$) 및 결정화 peak의 폭($T_{ch}'-T_{ch}$)을 기준으로 판단한 유리의 상대적 안정성은 HBLAN, ZHBLAN, ZHBLANLi가 ZBLAN에 비해 개선되었다.

「후 기」

이 논문은 1988년도 문교부 지원 한국학술진흥재단의 자유공모과제 학술연구조성비에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

- A. Napolitano and E.G. Hawkins, "Viscosity of a Standard Soda-Lime-Silica Glass," *J. Res. Nat'l Bur. Stand.*, 68A, 439 (1964)
- S.N. Crichton, R. Mossadegh, C.T. Moynihan, P.K. Gupta and M.G. Drexhage, "Viscosity and Crystallization of ZrF₄-Based Glasses," Proceedings for the 4th International Symposium on Halide Glasses, Monteray, CA, USA (1987).
- C.T. Moynihan, D.L. Gavin, K.H. Chung, A.J. Bruce, M.G. Drexhage and O.H. El Bayoumi, "Viscous Flow Activation Energy and Devitrification of Heavy Metal Fluoride Glasses," *Glastech. Ber.*, 56K, 862 (1983).
- R.H. Doremus, "Glass Science," John Wiley and Sons (1973).
- M.J. Suscavage, J.J. Hutta, M.G. Drexhage, N. Perrazo, R. Mossadegh and C.T. Moynihan, "Dry Box Melting of Heavy Metal Fluoride Glasses ; Apparatus, Techniques and Problems," Third International Symposium on Halide Glasses, Universite de Rennes, France (1985).
- L.E. Busse, G.Lu, D.C. Tran and G.H. Sigel Jr., "A Combined DSC/Optical Microscopy Study of Crystallization in Fluorozirconate Glasses Upon Cooling from the Melt," *Mat. Sci. Forum*, 5, 219 (1985).
- K.H. Chung, "Synthesis and Characterization of IR Transmitting Fluoride Glasses," Ph.D. Thesis, The Catholic Univ. of America (1982).
- R. Coupe, D. Louer, J. Lucas and A.J. Leonard, "X-Ray Scattering Studies of Glasses in the System ZrF₄-BaF₂," *J. Am. Ceram. Soc.*, 66 (77), 523 (1983).
- I. Yasui and H. Inoue, "Structure of Heavy Metal Fluoride Glasses," Proceedings for the 4th International Symposium on Halide Glasses, Monteray, CA, USA (1987).
- M. Saad and M. Poulaing, "Glass Forming Ability Criteria," *ibid.*
- R.H. Doremus, "Crystallization of Fluoride Glasses," *ibid.*
- M.G. Drexhage, B. Bendow, T.J. Loretz, J. Mansfield and C.T. Moynihan, Paper Presented

- at the 3rd International Conference on Integrated Optics and Communication, San Francisco, CA, USA, April (1980).
13. S. Mitachi, Y. Terunuma, Y. Ohishi and S. Takahashi, "Reduction of Impurities in Fluoride Glass Fibers," *J. Lightwave Tech.*, LT-2 587 (1984).
 14. A. Lecog and M. Poulain, "Phenomenological Study of the Stabilizing Role of Aluminium in Zirconium Tetrafluoride Glasses," *Verres Refract.*, 34 (3), 333 (1980). Optics
 15. T Margraf and M.G. Drexhage at Galileo Electro-Optics Corps., USA, Private Communic-
 - ation, Februany, (1989).
 16. M. Poulain, "Glass Formation in Ionic Systems," *Nature*, 293 (5830) 279 (1981).
 17. R.C. Weast, M.J. Astle and W.H. Beyer, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 6th ed., CRC Press (1986-1987).
 18. C.M. Baldwin and J.D. Mackenzie, "Fundamental Condition for Glass Formation in Fluoride Systems," *J. Am. Ceram. Soc.*, 62 537 (1979).
 19. M.G. Drexhage, C.T. Moynihan and M. Saleh, "Infrared Transmitting Glasses Based on Hafnium Fluoride," *Mat. Res. Bull.*, 15, 213, (1980).