

K₂O-CaO-P₂O₅계 유리의 Fe, Cu, Zn 첨가에 따른 용출 특성

김기민*, 강원호*

*단국대학교 신소재공학과

e-mail: whkang@dku.edu

Dissolution Properties of K₂O-CaO-P₂O₅ Glasses With Fe, Cu, Zn

Ki-Min Kim*, Won-Ho Kang*

*Dept. of New Materials Science & Engineering,
Dankook University

요 약

본 논문에서는 10K₂O-30CaO-60P₂O₅ mol%를 기본조성으로 하여 Fe, Cu, Zn의 미량성분을 첨가하여 유리를 제조하고 용출 특성을 평가 하였다. 제조된 유리는 미량성분의 첨가량에 따라 유리의 투명도가 변하는 것이 관찰되었다. 용출특성은 측정 4시간 뒤 pH값 증가되는 것으로 16시간 후 pH가 증가하는 것으로 관찰되었다. 여기서 pH의 증가는 염기성산화물이 용출되는 것으로, 감소는 P₂O₅구조인 망목형성구조가 붕괴되어지면서 산성이온이 용출되어지는 것으로 판단되어진다. ICP관찰시에는 함량이 증가하면서 K, Ca, P이온의 용출량이 감소되었고, Zn, Cu, Fe이온의 용출량이 증가하는 경향이 관찰되었다.

1. 서론

Phosphate Glass는 일반적으로 낮은 용융 온도와 낮은 유리 전이온도(Tg) 및 연화온도(Ts)와 높은 열팽창계수를 가지고 있기 때문에 glass to metal seals, thick film paste, 광학적 소자의 molding 및 저온 enamels for metal 등 많은 공업적 응용성의 관심이 고조되고 있다. 그리고 유리 조성을 변화시킴에 따라 이온들의 용해 속도를 조절할 수 있으므로 사용목적에 맞는 적절한 유리를 제조할 수 있음을 의미하며, 용해된 성분들의 대부분이 생체에는 무해하다.¹⁻²⁾ 용출특성을 이용하여 사료용으로 사용시 가축에게 필요로 하는 필수 영양소를 체내에서 용출시켜서 가축 몸 안에서 흡수 될 수 있도록 연구를 진행 중이다.

본 연구에서는 K₂O-CaO-P₂O₅계 유리를 기본조성으로 하여 미량성분을 첨가시켜서 유리를 제조하고, 투명도 변화가 어떻게 일어나는지 그리고 가축의 소화 환경과 비슷한 pH에서 용출 변화 특성을 관찰하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 K₂O-CaO-P₂O₅ 유리의 제조

K₂O-CaO-P₂O₅계 유리를 제조하기 위하여 출발원료는 1급 시약인 H₃PO₄(Duksan chemical, 85%), CaCO₃(Daejung, 98%), K₂CO₃(Daejung, 99.5%)를 사용하였다. 첨가물로는 CuO(Duksan chemical), ZnO(Duksan chemical, 99.5%), Fe₂O₃(Duksan chemical)를 사용하였다.

본 연구에서 사용한 화학조성을 표 1.에 나타내었다.

출발원료인 P₂O₅, K₂O, CaO 조성으로 100g 습식 배치를 한 후 CuO, ZnO, Fe₂O₃의 미량성분 양을 0g 부터 2.5g까지 0.5g 씩 늘려서 첨가 하였다. 시료를 Dry oven에 넣어 105°C에서 건조를 시킨 후 알루미늄 나도가니에 넣어 고온 전기로에서 1100°C에서 용융하였다. calcination을 위해 800°C에서 1시간 유지 후 10°C/min의 승온속도로 용융하였다. 냉각된 철판위에 부어 내고 철판으로 바로 눌러 급냉시켰다. 유리화 후 400°C에서 1시간 어닐링 처리를 하였다.

표 1. 유리의 조성 (mol%)

	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO
조성	60	10	30
첨가물	CuO, ZnO, Fe ₂ O ₃ (0,g 0.5,g 1g, 1.5g, 2g, 2.5g)		

2.1 용출 특성 평가 방법

본 연구에서 K₂O-CaO-P₂O₅계 유리를 DTA를 이용하여 열분석을 하였다.

각 유리 시편을 10mmX10mmX5mm 크기로 직육면체 형태로 잘라내어 제작하였다.

제작된 유리는 투명도 관찰과 하루 동안 HCl 수용액(pH2.5)에 담지 하였을 때 pH가 어떻게 변화 되는지와 표면변화가 어떻게 일어났는지 광학현미경으로 관찰하였다. 그리고 ICP분석을 통하여 첨가량에 따른 원소간의 용출량을 분석하였다.

시편의 크기 및 수용액은 표 2.에 나타내었다.

표 2. K₂O-CaO-P₂O₅유리 용출시편 크기 및 수용액

시편크기	10mmX10mmX5mm
pH용액	HCl 수용액(pH2.5)

3. 결과 및 고찰

3.1 K₂O-CaO-P₂O₅ 유리의 열분석 비교

표 3. 의 내용인 DTA를 분석한 결과 미량성분(CuO, ZnO, Fe₂O₃)의 양이 점점 증가 할수록 전이온도와 연화온도가 증가됨을 확인 하였다.

	Glass Transition Temperature	Glass Softening Temperature	비고
K ₂ O-CaO-P ₂ O ₅ +0.5g (CuO, ZnO, Fe ₂ O ₃)	426	488	
K ₂ O-CaO-P ₂ O ₅ +1g (CuO, ZnO, Fe ₂ O ₃)	436	496	
K ₂ O-CaO-P ₂ O ₅ +2g (CuO, ZnO, Fe ₂ O ₃)	447	500	

표 3. K₂O-CaO-P₂O₅유리의 열분석(DTA)

3.2 미량성분 도입량에 따른 K₂O-CaO-P₂O₅ 시편의 투명도 변화

미량성분의 양을 0.5g씩 늘려가면서 변화를 시킨 시편의 겉보기 투명도 변화는 미량성분이 없었을 때에는 녹색이었지만 미량성분이 투입되면서 하늘색으로 변했다가 점차 그 미량성분의 양이 늘어나면서 투명도가 점차 변화되는 것을 그림 1과 같이 알 수 있었다.

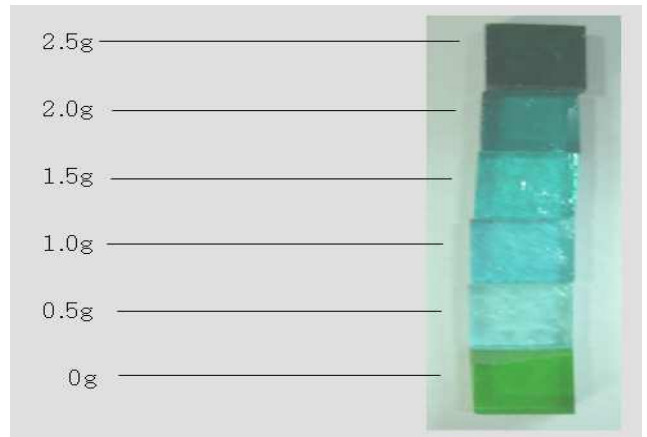


그림 1. K₂O-CaO-P₂O₅ 유리에 CuO, ZnO, Fe₂O₃ 첨가량에 따른 투명도 관찰

3.3 K₂O-CaO-P₂O₅ 유리의 하루 동안의 용출시 pH변화

K₂O-CaO-P₂O₅ 유리를 표 2.과 같은 크기로 시편을 제작한 후 pH2.5인 HCl 용액 25ml에 담귀 놓는다. 그리고 4시간 마다 pH변화량을 24시간 측정한다. 그림 2.는 K₂O-CaO-P₂O₅ 유리의 하루 동안 용출시의 pH변화 그래프를 나타내었다.

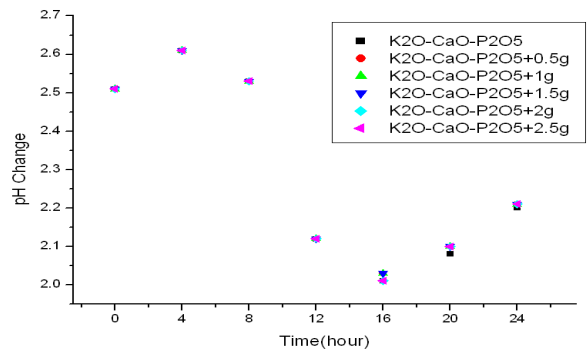


그림 2. K₂O-CaO-P₂O₅ 유리의 하루 동안 용출시의 pH변화

HCl 용액에서 4시간이 지났을 때에 변화를 살펴보면 pH가 조금씩 증가 하는 것으로 관찰되었다. 이것

은 4시간 이전에 유리성분 중에 알칼리 이온이 용출되어 나오는 것으로 판단된다. 4시간 후에는 pH가 감소되는데 이것은 유리 성분 중에 산성 성분인 P₂O₅가 용출되어 빠져나오는 것으로 판단된다.

각 미량성분의 함량이 증가함에 따라서 pH의 변화는 차이가 없는 것으로 나타났다.

3.4 K₂O-CaO-P₂O₅ 유리시편의 표면변화

그림 3.은 100배율의 광학현미경으로 용출 전후(24hour)의 시편 표면을 관찰 하였다.

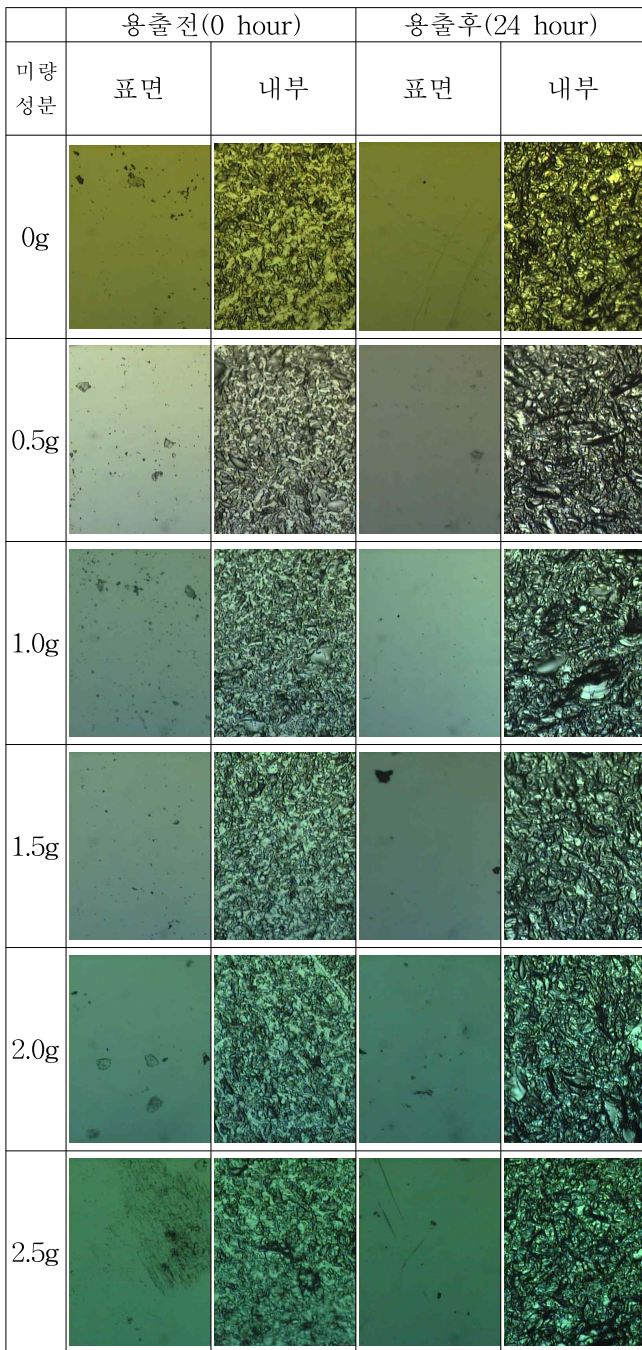


그림 3. 유리 용출 전후의 표면관찰

표면부의 용출 전후 사진을 비교해 보면 자세히는 구분이 되어지지는 않지만 미세관찰시 날카로운 선들과 돌출된 부분이 용출되어진 것으로 관찰 되었다.

3.5 K₂O-CaO-P₂O₅ 유리시편의 ICP분석

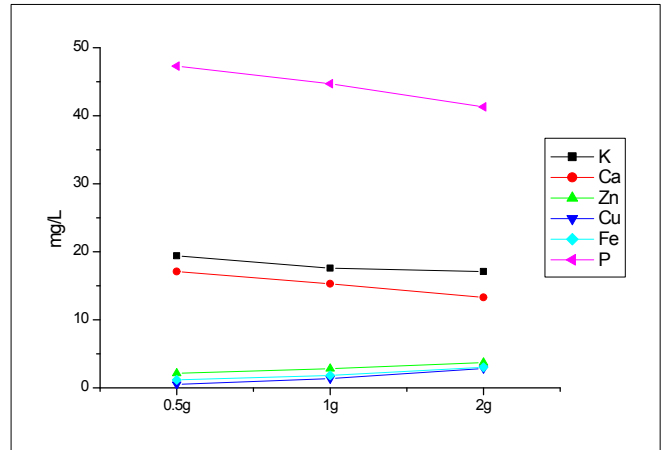


그림 4. K₂O-CaO-P₂O₅ 유리시편의 미량원소 함량에 따른 ICP 분석 그래프

그림 4.에서 미량원소의 함량에 따라서 ICP 분석결과 미량원소의 함량이 증가하면서 K, Ca, P이온의 용출량이 감소되었고, Zn, Cu, Fe이온의 용출량이 증가하는 경향이 관찰되었다.

4. 결론

K₂O-CaO-P₂O₅ 유리시편의 조성에서 첨가하는 미량성분의 양에 따라서 표면의 투명도가 점차 진하게 변하는 것이 관찰 되었다.

K₂O-CaO-P₂O₅ 유리시편의 용출도 실험에서 용출 실험을 한 뒤에 4시간 뒤가 pH값이 올라가는 경향을 관찰할 수 있다. 유리 안에 있는 염기성 산화물들이 용출이 되는 것으로 판단이 된다. 그리고 16시간까지 pH값이 떨어지는데 이는 P₂O₅구조인 망목형성구조가 끊어지면서 산성이온이 용출되는 것으로 판단이 된다.

K₂O-CaO-P₂O₅ 유리시편이 용출이 되면서 표면의 변화는 사실상 현미경으로는 관찰하기가 힘들다. 하지만 내부의 경우 용출전의 내부보다는 용출후의 내부가 좀 더 거칠고 깊은 선들이 생긴 것이 관찰 되었다. ICP 분석결과 미량원소의 함량이 증가하면서 K, Ca, P이온의 용출량이 감소되었고, Zn, Cu, Fe이온의 용출량이 증가하는 경향이 관찰되었다.

참고 문헌

- [1] A Study of Dissolution and Structure of $K_2O-CaO-P_2O_5$ Glasses, 윤영진(2001)
- [2] Glass Formation and Dissolution of $K_2O-CaO-SiO_2-P_2O_5$, 윤영진(2002)
- [3] Production of Environmentally Sound Eco-Glass for Plant Culture Media and Development of Utilization Technology in Agriculture, 단국대학교(2004)