

MgO · P₂O₅ 유리의 수분 측정

강은태·박용원*

경상대학교 재료공학과

*한양대학교 무기재료공학과

(1986년 5월 2일 접수)

Determination of Water in Magnesium Metaphosphate Glasses

Eun-Tae Kang and Yong-Wan Park*

Dept. of Materials Eng. Gyeongsang University

*Dept. of Inorganic Materials Eng. Han Yang University

(Received May 2, 1986)

ABSTRACT

Infrared has been used in determination of water in magnesium metaphosphate glasses. The method consisted of measuring the weight loss and the variation in absorption coefficient at $3,200\text{cm}^{-1}$. The molar absorptivity of water in magnesium metaphosphate glasses was found to $76.9\text{ l mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$. Using the value for ϵ , A and $\Delta\nu_{\text{OH}}$ of the hydroxyl band in the spectra of magnesium metaphosphate. The molar absorptivity of the hydroxyl absorption band at $3,130\text{--}2,925\text{cm}^{-1}$ in the spectra of $\text{MgO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ system glasses could be computed. And a variation of molar absorptivity against the $\text{MgO}/\text{P}_2\text{O}_5$ ratio has not been shown regulation.

1. 서론

수분이 유리속에 잔존할 수 있으며, 그의 화학결합의 상태가 유리의 밀도, 굴절률, 상분리와 결정화, 열팽창, 전기적 및 기계적 특성 등에 영향을 미친다는 것은 잘 알려져 있다(1-5). 유리속에 잔존하는 수분의 양을 빠르고 정확히 결정하는 분석방법이 오래전부터 연구되었다. 유리중의 수분함량을 정량하는데 가장 널리 사용되는 것은 OH에 의한 적외선흡광분석이며(6), 핵자기공명(NMR)도 또한 사용되고 있으며(7, 8), 최근에는 직접측정법(9)이 개발되었다.

유리중의 OH의 IR 흡수 스펙트럼은 유리조성에 다소 좌우된다. 예를들어 비정질 실리카에 $\equiv\text{SiOH}$ 로 합병된 수분은 $2.7\mu\text{m}$ 에서 흡수대를 갖는다(10). 그러나 수식이온이 첨가되면 유리에 비가교산소가 존재하게 되어, 이들이 수소가교결합 $\equiv\text{SiOH}\cdots\text{O}-\text{Si}$ 를 형성할 수 있게 된다. 이런 구성에서 OH의 IR흡수대는 수소결합의 강도에 따라 3.6 과 $4.2\mu\text{m}$ 가까이서 나

타난다. 따라서 수분의 함량을 결정하기 위해서는 조성에 따라 몰 흡광계수를 알아야 한다. 그러나 이들 값들은 비정질 실리카(1)와 규산염(6, 12), 그리고 납붕산염(13)유리 등에서는 보고되어 있으나, 규산염이나 붕산염 유리보다도 다량의 수분을 함유할 가능성이 있는 인산염 유리에 관해서는 연구가 별로 되어 있지 못하며, Y. Abe(14) 등에 의해 알칼리토류 메타인산염 유리의 경우에 보고된 값도 모호하다.

따라서 본 연구에서는 공업적으로 응용 가능성이 있는 $\text{MgO}-\text{P}_2\text{O}_5$ 유리에서의 수분을 정량분석 하기 위해 IR 분광기와 중량감소법(15, 16, 17)을 이용하여 몰 흡광계수를 구하는 데 그 목적을 두었다.

2. 실험방법

2.1 시료유리의 제조

2가금속 인산염유리의 경우 일반적으로 $\text{MO}/\text{P}_2\text{O}_5$ 몰비가 $0.5 \sim 1.0$ 범위에서는 용이하게 유리화하지만, 1보다 크게 됨에 따라 실투경향이 커지므로 마그네슘 메

타인산염 조성과 Table 2의 몰비를 갖는 마그네슘 인산염 조성을 택하여, 각 유리제에 공동으로 유리원료로는 MgO 원료로서 일급시약인 $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ 를, 그리고 여기에 계산량의 약 85%의 액상 정인산을 P_2O_5 원료로 가하였다. 이를 파이렉스 증발접시에 담아서 서서히 400°C 까지 가열하고 이 온도에서 3시간 유지하여 인산염의 생성반응을 충분히 진행시키고 동시에 탈수시켜 전체를 겔상으로 고화시킨 후, 이를 분쇄하여 배치로 하였다. 이 배치를 알루미늄이나 도가니에 넣어 수화상태를 조절하기 위해 1,250°C ~ 1,320°C에서 용융시간을 달리 하여 용융시켰다. 용융유리는 흑연볼드 위에 유출시켜 고화시킨 후, 곧바로 600°C로 유지된 전기로에서 30분 유지시킨 다음 로빙시켰다.

2.2 중량감소 측정

시료유리의 수분함량을 측정하기 위한 방법들 중에, Y. Abe 등(17)이 이용한 Griffith 중량법(18)은 수분함량이 작을 때는 오차가 크고, N. H. Ray가 채택한 방법은 Ultra인산염 조성의 경우에(19) 해당되는 것이며, M. Takada(15), D. E. Day(16), 그리고 A. D. Pearson 등(20)의 분압조정을 이용한 열중량법은 가스압과 진공도에 따라 본 실험에 사용한 열중량분석기에 영향을 미쳐 실험치의 신뢰성을 떨어뜨림을 예비실험 결과 알 수 있었다.

또한 잔존 수분은 700 - 800°C의 온도범위에서 천천히 배출된다고 알려져 있으며(21), 인산은 800°C에서 상당히 휘발하므로 수분제거의 적정온도로 700°C를 정한 후 항량이 되는 유지시간을 예비측정한 결과 3시간임을 알 수 있었다.

따라서 본 실험에서는 Rigaku Thermal Analyzer 8112H를 200°C에서 30분 동안 유지하여 호올더 부근의 대기의 수분영향이 무시되게 한 후 700°C까지 10°C/min의 속도로 가열하여 3시간 유지시켰을 때의 중량감소를 측정하였다. 이때의 측정시료는 대기중의 표면흡착수분을 제거하기 위해 300°C에서 3시간 동안 열처리한 것을 사용하였다.

2.3 적외선 흡수 측정

시료유리중에 존재하는 수분의 결합상태와 정량을 하기 위해 4,000 cm^{-1} 에서 1,750 cm^{-1} 범위에 걸쳐 Nicolet 5DX FT IR을 사용하여 적외선 흡수 스펙트럼을 측정하였다.

적외선 흡수 스펙트럼을 측정하는 경우 먼저 유리시료의 두께를 적당히 선정하여 유리중의 수분에 의한 적외선 흡수피크가 적당한 크기로 차아트상에 나타나게 해야 한다. 이를 위해 예비측정을 행한 결과 약 0.5 mm 두께가 가장 양호하였으므로 시험편을 약 2 cm

지름 0.5mm 두께의 디스크로 저속절단기를 이용하여 자르고 0.3 μm 알루미늄으로 양면 연마하여 IR 측정시료로 하였다.

2.4 밀도

혹광도를 계산하기 위해서는 유리의 밀도를 알 필요가 있다. 밀도는 물에 대한 용해성을 고려하여 석유를 용매로 한 알키메데스 원리를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

열중량분석에 의해 얻어진 곡선은 Fig. 1에서 보는 바와 같으며, 중량감소 양상은 N. H. Ray의 결과(20)와는 달리 650°C까지는 서서히 일어나고 700°C에서 최종값의 45 ~ 55%, 이 온도에서 1시간 유지 후에는 65 ~ 80%, 2시간 후에는 90 ~ 96%, 그리고 2시간과 3시간 사이에서 4 ~ 10%의 중량감소를 만들어 3시간에서는 더 이상의 변화가 없음을 알 수 있었다.

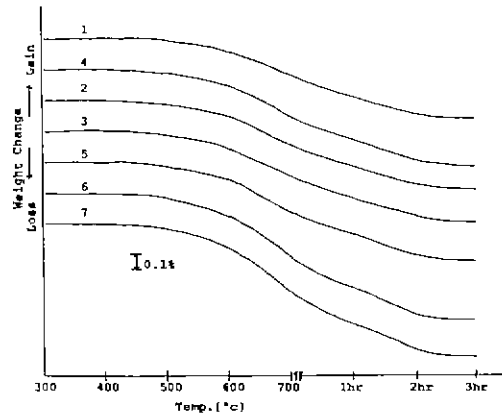


Fig. 1. TG curves for $MgO \cdot P_2O_5$ glass containing water. Hours on temperature coordinate are hold time at 700°C.

Scholze(12)는 유리에 OH나 수분에 의한 3가지의 주된 적외선 흡수대가 있다고 하였다. 흡수대 1은 3,640 ~ 3,390 cm^{-1} , 흡수대 2는 3,000 ~ 2,600 cm^{-1} , 그리고 흡수대 3은 2,350 cm^{-1} 이다. 그러나 이들 흡수대의 수는 유리의 종류에 따라 다르다. Fig. 2는 마그네슘 메타인산염유리의 IR스펙트럼을 나타내고 있다. Y. Abe(21)결과처럼 3,200 cm^{-1} 에서의 넓은 흡수대는 소오다-석회계 유리에서의 비가교 산소원자에 대해 강한 수소결합으로 결합하는 OH군에 의한 Scholze의 흡수대 2와 같고, 2,420 cm^{-1} 에서의 흡수대는 Scholze의 흡수대 3으로서 유리형성제(즉 Si-O-Si, P-O-P, B-O-B...)에 의한 여러 흡수대가 중첩되는 까닭에 원스펙트럼에서 용이하게 해석되지 않으며, Scholze

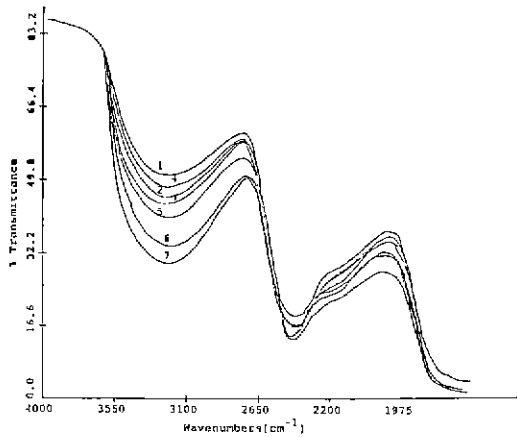


Fig. 2. IR spectra of a magnesium metaphosphate glass plate specimen. The number indicated in the figure denotes the sample number in Table I

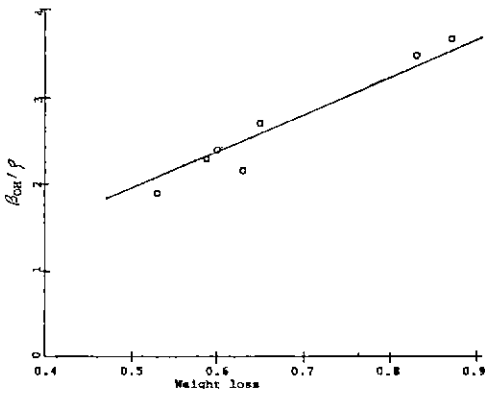


Fig. 3. Plot of extinction/density data for 3,200 cm⁻¹ band vs. percent weight loss at 700 °C. Correlation coefficient r = 0.985.

의 흡수대 1은 나타나지 않는다. 또한 흡수대의 피크 파수는 유리조성에 좌우되지만, 메타인산염 유리의 경우 OH는 사슬끝에 결합되므로 (17) 수분에 의한 단 하나의 흡수대만을 갖는다.

따라서 수분의 증량을 정량하기 위해서는 나타나는 모든 흡수대의 합이 요구되나, 본 실험의 조성유리의 경우 수분의 함량은 IR 스펙트럼의 3,200 cm⁻¹에서의 흡광도에 비례한다고 여길 수 있다.

흡수대의 흡수계수 β(mm⁻¹)는 다음의 관계로 부터 계산된다.

$$\beta = (1/d) \log_{10} (T_b / T_m) \dots\dots\dots (1)$$

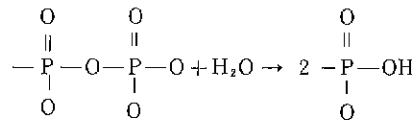
여기서 d는 두께(mm), T_b는 바탕 선(base line)의 % 투광도이고, T_m는 최소에서의 % 투광도이다. Lambert - Beer의 법칙으로부터 몰 흡광계수 (l · mol ·

cm⁻¹)는 다음 식으로 부터 얻어진다.

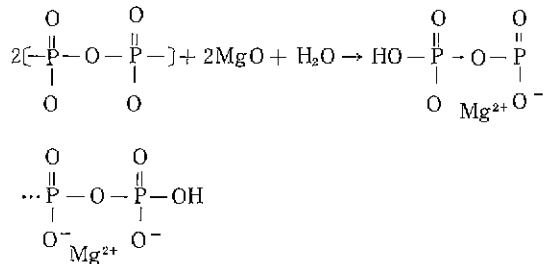
$$\epsilon = 18 \beta / c \rho \dots\dots\dots (2)$$

여기서 c는 수분의 농도(wt %)이고 ρ는 밀도(g · cm⁻³)이다. 3,200 cm⁻¹ 흡수대의 β값은 식(2)에 따라 수분의 농도에 관련이 있다. β/ρ대 수분농도의 관계선은 ε/18과 같은 기울기를 갖는 직선일 것이며, Fig. 3은 이 직선이 사실임을 보인다. 이로부터 계산된 ε값은 Table I에서 보이듯 76.9 ± 1.2 이나, β값을 구할 시에 생기는 오차 ± 5%와 증량감소의 측정시의 오차 ± 5%를 감안하면 ± 10% 정도의 불확실성이 있을 것이다.

인산염 유리에 도입된 물분자는 가교산소의 경우 다음 반응에 따라 2개의 OH군을 형성한다.



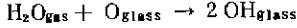
메타인산염 경우에는 환상구조가 존재하지 않는다고 가정하면, 다음 반응에 따라(18)



OH군이 OH...O 수소결합을 한다. 따라서 수분 18 분자량이 유리에서 OH 34 분자량을 형성하는 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있을 것이다.

Table 1. Molar Absorptivity Obtained for Magnesium Metaphosphate Glass Specimens.

Glass No.	Weight loss H ₂ O, wt%	Thickness (mm)	β OH (mm ⁻¹)	Density (g·cm ⁻³)	ε _{H₂O} (l·mol ⁻¹)
1	0.53	0.518	4.61	2.4533	76.9 ± 1.2
2	0.59	0.500	5.64	2.4526	
3	0.60	0.446	5.90	2.4523	
4	0.63	0.453	5.30	2.4522	
5	0.65	0.386	6.66	2.4519	
6	0.83	0.533	8.61	2.4415	
7	0.87	0.464	9.07	2.4411	



그러므로 수분의 제거는 이와같은 비의 OH 파피를 일으킨다. 이와같은 결과에 따라 식(2)에 의해 계산된 물 흡광계수는 OH군의 파피에 의해 방출된 수분의 양에 토대를 둔 것이지 OH의 것은 아니다. OH의 ϵ 를 구하려면 이 값에 1/2배를 해 주어야만 할 것이다.

Fig. 4는 MgO/P₂O₅ < 1인 경우의 IR 스펙트럼이다. meta 조성의 것에 비해 피크 위치가 저파수쪽으로 이동되고 흡수대가 넓어짐을 보이고 있다. A. Naruse 등(18)은 MgO/P₂O₅ < 1이고 (MgO+H₂O)

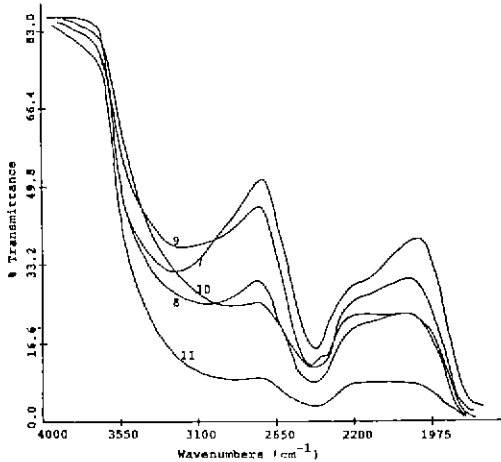


Fig. 4. IR spectra of magnesium phosphate glasses with various MgO/P₂O₅ ratio.

/P₂O₅ > 1이면 사슬 끝의 OH_(e) 기 이외에 사슬의 중간위치에 결합하는 OH_(m)이 생기고 O-H 결합에너지는 OH_(e) > OH_(m)이라고 하였으며, MgO/P₂O₅ < 1이고 (MgO+H₂O)/P₂O₅ < 1이면 OH_(e)가 사라지

고 OH_(m)만이 존재한다고 하였다. 이로부터 저주파쪽으로의 이동과 흡수대가 넓어지는 것은 약한 결합의 OH_(m)의 생성에 의한 때문이라 해석할 수 있다.

이들의 물 흡광계수를 구하기 위해서는 메타인산염 경우의 ϵ 결과값과 각기의 스펙트럼에 대한 OH 흡수대의 면적 그리고 흡수대의 반폭을 알 필요가 있다. OH 흡수대의 면적은 $A = \int \epsilon \cdot c \cdot d\nu$, 근사적으로 $A \approx \epsilon \cdot c \cdot \Delta\nu_H$ 이다. 여기서 $\Delta\nu_H$ 는 흡수대의 반폭이다. Lütke와 Mecke (22)의 결과에 기인하면 수분의 농도 c 는 적분강도 $I = \int \epsilon \cdot d\nu$, 근사적으로 $I \approx \epsilon \cdot \Delta\nu_H$ 에 비례하고 OH 흡수대의 총적분강도 I 는 유리조성에 무관하다고 가정된다. 따라서 다음의 식이 성립하며

$$\epsilon_2 = (A_2/A_1)^{1/2} (\Delta\nu_{H1}/\Delta\nu_{H2}) \epsilon_1 \dots\dots\dots (3)$$

Table 1의 ϵ 값과 각 시료들에 대한 스펙트럼의 A와 $\Delta\nu_H$ 를 각기 사용하여 원하는 몰비 조성의 물 흡광계수를 구할 수 있다. 이때 A와 $\Delta\nu_H$ 의 값은 OH 흡수 피크가 유리형성체의 흡수피크와 중첩되는 까닭에 피크의 저주파측은 피크가 대칭이라고 가정하여 곡선의 고주파측과 같은 기울기로 그려진 곡선부분으로 부터의 삼하여 구하였다.

Table 2는 이 값들을 종합한 것이다. 표에서 나타나듯 이렇게 구해진 값으로 부터 계산된 수분농도는 증량감소법에 의해 구해진 실험치와 상당히 잘 일치함을 보이고 있다.

4. 결 론

중량감소와 3,200 cm⁻¹ 파수에서의 흡수계수의 변동으로 구해진 마그네슘 메타인산염 유리의 물 흡광계수는 79.91 l · mol · cm⁻²이다. 이 값과 OH 흡수대의 면적 그리고 OH 흡수대의 반폭을 이용하여 MgO-P₂O₅

Table 2. Molar Absorptivity of Glass Against Various MgO/P₂O₅ Ratio.

Glass No.	MgO/P ₂ O ₅ ratio	peak position (cm ⁻¹)	$\Delta\nu_H$ (cm ⁻¹)	Area of $\epsilon \cdot c$ vs. ν peak (cm ⁻²)	β_{OH} (mm ⁻¹)	Density (g · cm ⁻³)	ϵ_{H_2O} (l mol ⁻¹ cm ⁻¹)	Calculated H ₂ O, wt %	Weight loss H ₂ O, wt %
8	0.923	3 080	980	9780.4	9.9	2.4377	88.4 ± 8.84	0.83	0.84
9	0.887	3.130	940	8742.0	9.3	2.4503	88.4 ± 7.96	0.77	0.73
10	0.754	3 010	1,230	12804.3	10.41	2.4259	82.3 ± 7.41	0.94	0.98
11	0.667	2.925	1,120	18435.2	16.46	2.4351	102.3 ± 9.21	1.19	0.94

ϵ_{H_2O} was determined by using the data from the transmission curve of Fig. 3 and Fig. 4 and the value of Table 1.

계 유리의 조성에 따른 몰 흡광계수를 구할 수 있었으며 조성에 따른 몰 흡광계수의 값의 변화양상에는 일률성이 없음을 알았다.

REFERENCE

1. G. Hetherington and K. H. Jack, "Influence of Water Content on the Properties of Vitreous Silica I", *J. Phys. Chem. Glasses*, **3** (4) 129 - 133 (1962).
2. R. Brückner, "Properties and Structure of Vitreous Silica", *J. Non-Cryst. Solids*, **5**, 123-175, 177 - 216 (1971).
3. F. E. Wagstaff, S. D. Brown and I. B. Cutler, "The Influence of HO and O Atmosphere on the Crystallization of Vitreous Silica", *J. Phys. Chem. Glasses*, **5** (3) 76 - 81 (1964).
4. G. C. Milnes and J. O. Isard, "The Mechanism of Electrical Conduction in Lead Silicate Glasses and its Dependence on Water Content", *J. Phys. Chem. Glasses*, **3** (5) 157 - 162 (1962).
5. H. deWaal, "Influence of Proton Exchanges on Internal Friction in Alkali Silicate Glasses", *J. Am. Ceram. Soc.*, **52** (3) 165 - 166 (1969).
6. J. Götz and E. Vosáhllová, "Contribution to Quantitative Determination of Water Content of Glasses from the Infrared OH Bands", *Glastech. Ber.*, **41** (2) 47 - 55 (1968).
7. G. W. Stepheson and K. H. Jack, "Water in Silica Glass", *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **59**, 397 - 398 (1960).
8. Werner Müller-Warmuth, "Magnetische Resonanz in Glasern", *Glastech. Ber.*, **38**, 405 - 414 (1965).
9. J. P. Williams, Y. S. Su, W. R. Strzegowski, B. L. Butler, H. L. Hoover and V. O. Altemose, "Direct Determination of Water in Glass", *Cer. Bulletin*, **55** (5) 524 - 527 (1976).
10. D. G. Drummond, "Infrared Spectra of Silica", *Nature*, 134, 179. (1934).
11. H. Scholze, "Gases and Water in Glass", *Glass Ind.*, **47**, 546 - 551, 622 - 629, 670 - 675 (1966).
12. H. Scholze, "Incorporation of Water in Glasses I", *Glastech. Ber.*, **32** (3) 81 - 88 (1959).
13. R. J. Eagan and C. G. Bergeron, "Determination of Water in Lead Borate Glasses", *J. Am. Ceram. Soc.*, **55** (1) 53 (1972).
14. Y. Abe, H. Shimakawa and L. L. Hench, "Protonic Conduction in Alkaline Earth Metaphosphate Glasses Containing Water", *J. Non-Cryst. Solids*, **51**, 357 - 365 (1982).
15. M. Takata, M. Tomozawa and E. B. Watson, "Electrical Conductivity of $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ Glasses with High Water Content", *J. Am. Ceram. Soc.*, **63** (11 - 12) 718 - 712 (1980).
16. D. E. Day and J. M. Stevels, "Internal Friction of NaPO Glasses Containing Water", *J. Non-Cryst. Solids*, **11**, 459 - 470 (1973).
17. A. D. Pearson, G. A. Pasteur and W. R. Northover, "Determination of the Absorptivity of OH in a Sodium Borosilicate Glass", *J. Mat. Sci.*, **14** 869 - 872 (1979).
18. A. Naruse, Y. Abe and H. Inoue, "Infrared Spectra and some Physical Properties of Divalent Metal Phosphate Glasses Containing Residual Water", *J. Ceram. Assoc. Japan*, **76** (2) 36 - 50 (1968).
19. E. T. Griffith and C. F. Callis, "Structure and Properties of Condensed Phosphates", *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 833 - 836 (1959).
20. N.H. Ray and C. J. Lewis, "The Effect of Combined Water on the Transformation Temperature of a Phosphate Glass", *J. Mat. Sci.*, **7**, 47 - 51 (1972).
21. A. Naruse and Y. Abe, "Infrared Absorption Spectra of the Residual Water in the Glasses in $\text{MO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ System", "名工大付屬窯研報", 3, 1-8 (1966).
22. W. Luttke and R. Mecke, "Infrared and Dipole Measurements on the Interaction Between Solvents and the Hydroxyl Group of Phenol", *Z. Elektrochem.*, **53**, 24 - 49 (1949).