

붕규산 소다 유리의 분상 및 화학적 내구성에 대한 첨가제의 영향

현상훈 · 천광수 · 송원선

연세대학교 요업공학과

(1988년 2월 1일 접수)

Effects of Additives on the Phase Separation and the Chemical Durability of Sodium Borosilicate Glasses

Sang-Hoon Hyun, Kwang-Soo Cheon and Won-Seon Song

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University

(Received February 1, 1988)

요 약

유리화에 의한 핵폐기물의 고정화를 위한 기초 연구로서 폐기물 유리의 주체인 기본 붕규산 소다 유리에 MoO_3 , MnO_2 , ZrO_2 및 Fe_2O_3 와 같은 산화물을 첨가하였을 때 이들 첨가제가 유리의 분상 및 화학적 내구성에 미치는 영향을 연구하였다.

MoO_3 와 MnO_2 는 분상 영역내의 $10\text{Na}_2\text{O}-30\text{B}_2\text{O}_3-60\text{SiO}_2$ (wt %) 조성을 갖는 유리의 분상온도를 상승시키고 분상핵을 성장시킬 뿐만 아니라 첨가량이 증가함에 따라 상호 연결된 분상 구조를 갖게하는 분상 촉진제로 작용하는 반면에 ZrO_2 와 Fe_2O_3 는 분상 억제제로 작용하였다. 또한 MoO_3 는 미분상 영역의 유리($20\text{Na}_2\text{O}-10\text{B}_2\text{O}_3-70\text{SiO}_2$ (wt %))에서도 상분리를 일으킬 수 있는 분상 촉진제임을 알 수 있었다.

분상 영역의 모유리에 분상 억제제인 Fe_2O_3 나 ZrO_2 의 첨가는 모유리의 화학적 내구성을 증가시킨 반면에 미분상 영역에서는 분상 촉진제인 MoO_3 를 1.96 wt % 정도 첨가하였을 때에는 화학적 내구성이 현저히 증가하였으나 MnO_2 는 거의 영향을 미치지 않았다.

ABSTRACT

Effects of oxide additives such as MoO_3 , MnO_2 , ZrO_2 and Fe_2O_3 on the phase separation and the chemical durability of sodium borosilicate glasses which are the host of waste glasses have been investigated as the basic study on the nuclear-waste immobilization through vitrification.

MoO_3 and MnO_2 were found to be phase separation promoters which increased the temperature as well as catalyzed nucleation and growth for the phase separation of the $10\text{Na}_2\text{O}-30\text{B}_2\text{O}_3-60\text{SiO}_2$ (wt%) parent glass within the immiscibility region. The glasses had the interconnected phase-separated structure as the amount of addition increased. On the other hand, ZrO_2 and Fe_2O_3 were inhibitors which showed the reverse effects to the above promoters. It was also found that addition of MoO_3 could cause the phase separation of the $20\text{Na}_2\text{O}-10\text{B}_2\text{O}_3-70\text{SiO}_2$ (wt %) glass even within the miscibility region.

Addition of ZrO_2 and Fe_2O_3 increased the chemical durability of the parent glass within the immiscibility region. Within the miscibility region, however, the addition of 1.96 wt % of MoO_3 increased the chemical durability considerably, while MnO_2 had little effects.

I 서 론

붕규산계 유리는 화학적 내구성과 방사안정성 (radiation stability)이 우수할 뿐더러 다성분계의 넓은 화학 조성에서 쉽게 유리화 될 수 있는 특성을 갖고 있기 때문에 핵폐기물 처리용 주체물질 (host materials)로서 적합한 것으로 알려져 왔다.¹⁾ 특히 최근 발표된 핵폐기물 처리방법에 대한 평가 보고서에 의하면²⁾ 폐기물의 고정화를 위한 주요 주체로서는 세라믹스를 기본으로 한 여러가지 형태가 있으나 그중 폐기물의 적재량, 화학적 내구성 및 기계적 안정성에 있어서는 Synroc 혹은 tailored 세라믹스등이 우수하지만, 처리공정상의 복잡성 및 안정성 그리고 처리원가등을 고려한 전체적인 면에서는 폐기물의 유리화가 최적 방법으로 평가되어 이에 대한 계속적인 연구개발의 필요성이 강조되고 있다. 그러나 붕규산계 유리는 상분리 가능성이 높을뿐만 아니라 상분리 여하에 따라 일반적으로 화학적 내

구성이 급격히 저하되기 때문에^{3,4)} 폐기물 유리에 있어서 가장 분해시 되는점은 폐기물 성분의 첨가와 적재량이 유리의 상분리와 화학적 내구성에 미치는 영향이다.

붕규산계 유리의 상분리나 화학적 내구성에 대하여서는 많은 연구가⁵⁻⁷⁾ 이루어져 왔으나 폐기물의 적재량과 폐기물중의 특정 산화물 성분이 폐기물 유리의 주체인 기본 붕규산 유리의 상분리와 화학적 내구성에 미치는 영향에 대한 연구는 매우 한정된 조성과 첨가제에 국한되어 왔다.^{8,9)}

따라서 본 연구는 유리화에 의한 핵폐기물 처리의 기초연구로서 시뮬레이션에 의한 핵폐기물 성분중¹⁰⁾ MoO_3 , MnO_2 , ZrO_2 및 Fe_2O_3 와 같은 산화물이 폐기물 유리의 주체인 붕규산 소다 유리의 분상온도와 미세구조 그리고 화학적 내구성에 미치는 영향을 규명하고자 하였다.

Table 1. Composition of Glasses in the Immiscibility Region.

Sample No.	Oxide (wt %)						
	SiO_2	B_2O_3	Na_2O	ZrO_2	Fe_2O_3	MoO_3	MnO_2
AO	60.	30.	10.				
AZr-1	59.41	29.70	9.90	0.99			
AZr-2	58.82	29.41	9.80	1.96			
AZr-4	57.69	28.85	9.62	3.85			
AZr-6	56.60	28.30	9.43	5.66			
AZr-8	55.56	27.78	9.26	7.41			
AFe-2	58.82	29.41	9.80		1.96		
AFe-4	57.69	28.85	9.62		3.85		
AFe-6	56.60	28.30	9.43		5.66		
AFe-8	55.56	27.78	9.26		7.41		
AMo-1	59.41	29.70	9.90			0.99	
AMo-2	58.82	29.41	9.80			1.96	
AMo-4	57.69	28.85	9.62			3.85	
AMo-6	56.60	28.30	9.43			5.66	
AMn-0.5	59.70	29.85	9.95				0.5
AMn-1	59.41	29.70	9.90				0.99
AMn-2	58.82	29.41	9.80				1.96
AMn-4	57.69	28.85	9.62				3.85

II 실험

1. 유리시편의 제조

유리 원료로서는 1급 시약용 SiO_2 , B_2O_3 , Na_2CO_3 , MnO_2 , MoO_3 , ZrO_2 , Fe_2O_3 등을 사용하였으며 각 시편의 조성은 Table 1 ~ 3 에 주어진 것과 같다. Table 1 에 주어진 기본 붕규산 소다 유리의 조성은 $10\text{Na}_2\text{O} - 30\text{B}_2\text{O}_3 - 60\text{SiO}_2$ (wt %) 로서 용융점이 낮고 유리가 용이할 뿐더러 상분리가 일어날 수 있는 영역내에서 산화물의 첨가가 상분리에 민감한 영향을 줄 수 있다고 예측되는 조성을 취한 반면에, Table 2 에서는 용융점은 낮지만 상분리가 일어나지 않는 영역내에서 핵

폐기물 처리의 주체물질로서 적합하다고 할 수 있는 $20\text{Na}_2\text{O} - 10\text{B}_2\text{O}_3 - 70\text{SiO}_2$ (wt %) 의 조성을 택하였다^{9,10}. Table 1 과 2 에서 알 수 있는바와 같이 시료 번호는 분상영역의 조성은 A, 그리고 미분상 영역은 B로 표시하였으며 번호는 기본유리 100g 에 첨가한 첨가제의 양(g)을 의미한다.

분상영역내의 기본유리 AO 에 대한 첨가제로서는 일반적으로 고준위 (high level) 핵폐기물 중에 많이 함유되어있는 성분들^{9,11} 중에서 MnO_2 , Fe_2O_3 , ZrO_2 와 MoO_3 를 택하였으며, 또한 이들은 붕규산 유리에 있어서 양이온과 산소이온과의 이온장강도나 정전기적 결합력의 차에 의한 분상효과를 설명할 수 있을 것으로 예상된다.^{12,13} 미분상 영역에서는 III-1 절에서 알 수 있는 바와 같이 Fe_2O_3 와 ZrO_2 는 분상억제제 역할을 하여 미분상 영역 유리의 상분리에 별다른 영향을 끼치지 않을 것으로 예상되기 때문에 분상촉진제로서 작용하는 MnO_2 와 MoO_3 를 첨가한 시편만을 제조하였다 (Table 2). 첨가제에 따른 유리의 화학적 내구성 실험을 위한 유리시편의 조성은 Table 3 에서 알 수 있는 바와 같이 실험의 편의상 분상영역에서는 분상억제제인 Fe_2O_3 와 미분상 영역에서는 분상촉진제인 MnO_2 의 첨가량에 따른 시편과 또한 일정량의 첨가제의 종류에 따른 영향을 관찰하기 위한 시편들을 제조하였다.

Table 2. Composition of Glasses in the Miscibility Region.

		(wt %)				
Sample No.	Oxide	SiO_2	B_2O_3	Na_2O	MoO_3	MnO_2
BO		70.	10.	20.		
BMo-2		68.63	9.80	19.61	1.96	
BMo-4		67.31	9.62	19.23	3.85	
BMn-2		68.63	9.80	19.61		1.96
BMn-4		67.31	9.62	19.23		3.85
BMn-6		66.04	9.43	18.87		5.66
BMn-8		64.81	9.26	18.52		7.41

Table 3. Composition of Glasses for Leach Test

		(wt %)						
Sample No.	Oxide	SiO_2	B_2O_3	Na_2O	Fe_2O_3	ZrO_2	MoO_3	MnO_2
AO		60.	30.	10.				
AFe-1		59.41	29.70	9.90	0.99			
AFe-2		58.82	29.41	9.80	1.96			
AFe-4		57.69	28.85	9.62	3.85			
AFe-6		56.60	28.30	9.43	5.66			
AZr-2		58.82	29.41	9.80		1.96		
AMo-2		58.82	29.41	9.80			1.96	
AMn-2		58.82	29.41	9.80				1.96
BO		70.	10.	20.				
BMn-1		69.31	9.90	19.80				0.99
BMn-2		68.63	9.80	19.61				1.96
BMn-4		67.31	9.62	19.23				3.85
BMn-6		66.04	9.43	18.87				5.66
BMo-2		68.63	9.80	19.61			1.96	
BZr-2		68.63	9.80	19.61		1.96		
BFe-2		68.63	9.80	19.61	1.96			

상분리 실험용 시편은 균일하게 혼합된 뱃지를 유리 용융용 백금도가니에 넣고 1300 °C 에서 2 시간동안 용융시켜 스테인레스 강판에 부어 유리화시킨후, 유리의 균질도를 높이기 위하여 1차 제조된 유리를 미분쇄한 다음 재용융시켜 유리화하여 일정 크기(3/4 mesh)로 분쇄한 것을 사용하였다. 반면에 화학적 내구성 실험에서는 유리를 재용융 시킨후 로빙하여 원형으로 옮긴 다음 1000 °C 의 용융상태에서 인상법에 의하여 직경이 1~1.5 mm 의 섬유(fiber)로 성형하여 50 mm 길이로 절단한 후 절단면을 SiC 연마지로 연마한 다음 554~570 °C 에서 40 분간 서냉하여 용출실험용 시편으로 하였다.

2. 상분리 실험

첨가제에 따른 분상온도 및 미세구조 변화를 규명하기 위하여 Table 1의 분상영역내의 시료에 대해서는 III-1 절에서 언급한 분상온도 이하의 온도인 620 °C 와 630 °C 에서 50 시간동안 열처리하여 분상시킨 반면에 Table 2의 미분상 영역에서는 분상유무와 분상온도를 예측할 수 없고 분상을 일으킬 수 있는 조건 선정도 매우 어렵기 때문에 실험의 편의상 비교적 낮은 온도(500~600 °C)에서 장시간(72~96 시간) 열처리한 시편의 미세구조변화에 대한 첨가제의 영향만을 분석하였다. 분상온도 측정은 Hyun 등¹⁴⁾이 보고한 마와 같이 여러개의 동일한 유리시편을 온도구배 관상로내에 위치시킨 다음 일정시간(24~72 hrs) 동안 측정온도에서 ±5 °C 의 차를 주었을때 분상유리의 유백색이 존재할 수 있는 최고온도(임계온도)로 측정하였으며 분상구조는 SEM 으로 관찰하였다.

3. 용출실험

용출실험은 MCC(Materials Characterization Center)의 표준 용출실험인 MCC-1 static leach test 방법¹⁵⁾에 의하여 실시하였다. 즉, 90 °C 로 유지된 항온조 내에 설치한 밀폐된 teflon 반응기에 소정의 2차 증류수의 용출액을 넣고 유리시편을 매달아 일정 시간동안 용출시킨후 총용출량 및 sodium 이온 용출량을 측정하였다. 시료의 기하학적 표면적은 170~220 mm² 정도였으며 용출액의 용적에 대한 시료의 기하학적 표면적의 비가 0.02 cm⁻¹ 정도 되도록 용출액의 양을 조절하였다. 총 용출량은 용출실험후 시편을 증류수로 세척하고 건조기에서 10 시간 이상 건조시켜 무게 감량으로 측정하였으며 용출 성분중 용출 속도가 제일 빠른 sodium 이온의 용출은 총 용출량 측정 이외에 유리의 화학적 내구성을 규명하는 방법이 되기 때문에 용출액 속에 존재하는 sodium 이온의 용출량을 원자흡광 분석기(Perkin Elmer, Model No. 2380)에 의하여 측정하였다.

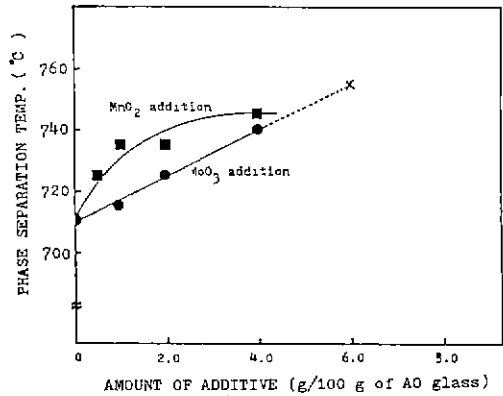


Fig. 1. Effect of additives on the phase separation temperature.

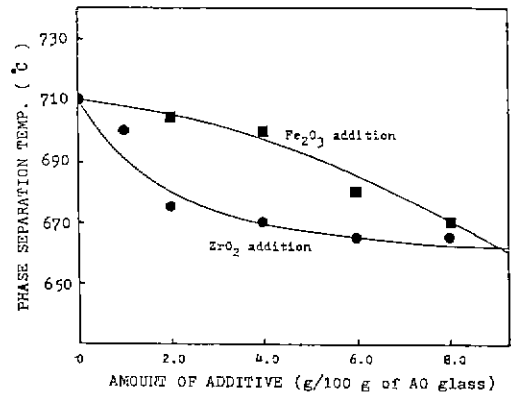


Fig. 2. Effect of additives on the phase separation temperature.

III 결과 및 고찰

1. 분상 온도 및 미세구조

1) 분상영역 유리

Table 1에 주어진 기본 붕규산 소다유리의 분상온도와 미세구조의 변화에 대한 첨가제의 영향을 관찰한 결과가 Fig.1~5에 주어져 있다. 기본 10 Na₂O-30 B₂O₃-60 SiO₂ 조성의 붕규산 소다(AO) 유리의 분상온도는 710 °C로서 Haller²⁾등이 측정한 결과와 비교하면 조금 낮은 온도이지만 실험오차 범위내에서 잘 일치하고 있다.

Fig.1과 2는 기본유리 100g에 대한 첨가제의 첨가량에 따른 분상온도의 변화를 보여주고 있는데 MnO₂와 MoO₃는 분상온도를 상승시킴으로써 분상온도 범위를 확장시키는 분상촉진제로 작용하는(Fig.1) 반면에

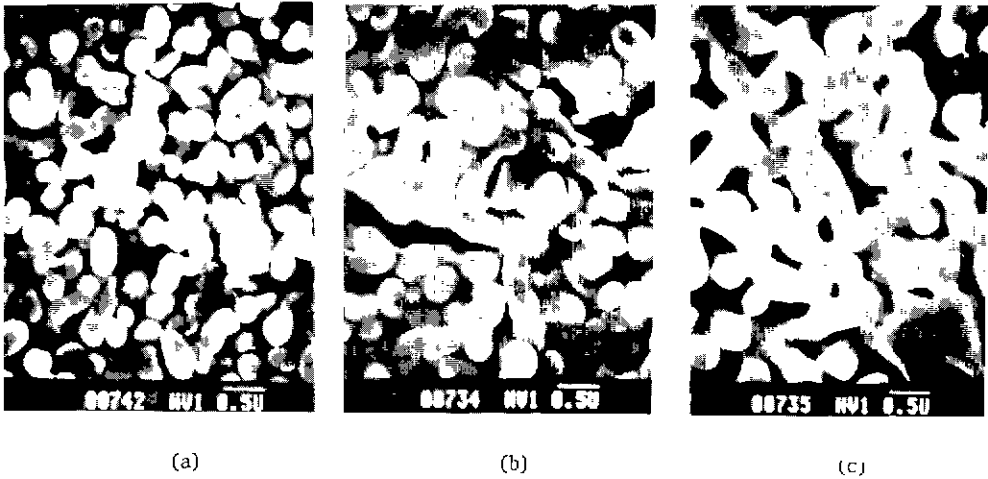


Fig. 3. Scanning electron micrographs of phase - separated glasses heat - treated at 630 °C for 50 hrs : (a) AO, (b) AMo-2, and (c) AMo-4.

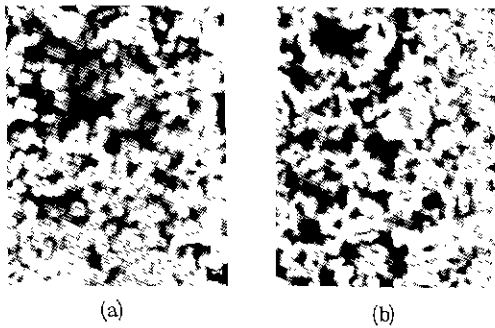


Fig. 4. Scanning electron micrographs of phase - separated glasses heat - treated at 620 °C for 50 hrs : (a) AMn-2 and (b) AMn-4.

Fe₂O₃와 ZrO₂는 분상온도 범위를 좁혀주는 분상억제제로 작용하고 있다(Fig.2). Fig.1에서 알 수 있는 바와같이 MoO₃의 첨가량에 따라 분상온도는 직선적으로 상승하고 있으며 1g 첨가시 대략 7~8 °C 정도의 온도상승을 보여주고 있으나 5.5g (5.21 wt %) 이상을 첨가하였을 때에는 유리를 스테인레스 스틸 강판에 붓는 순간 분상이 일어남과 동시에 공기중의 수분에 의해서도 쉽게 용해되는 염을 석출하여 유리가 형성되지 않았으며 X-선 회절 분석 결과 정확하지는 않지만 대략 플리브멘산염 계통의 화합물임을 알 수 있었다. 따라서 실제 폐기물 유리 제조시에는 MoO₃성분의 함량에 상당한 주의를 요한다. MnO₂의 경우에도 첨가량에 따라 분상온도는 상승하지만 MoO₃와는

달리 미량첨가(2g 이내)시에는 상당한 변화를 보이지만 그 이상에서는 별다른 영향을 주지 않고 있으며 4g 이상 첨가할 때에는 매우 짙은 자주빛의 반색으로 인하여 유리의 유백도를 관찰하는 것이 불가능하였기 때문에 분상온도를 측정하지 못하였다. Fig. 2는 ZrO₂와 Fe₂O₃를 각각 8g 까지 첨가하였을 때 분상온도 변화를 보여주고 있는데 ZrO₂의 경우는 4g까지는 분상온도가 급격히 감소하고 그 이상에서는 거의 변화가 없는 반면에 Fe₂O₃의 첨가량이 증가할수록 계속해서 서서히 분상온도가 감소하고 있다. 따라서 분상억제효과를 얻기 위해서는 Fe₂O₃보다 ZrO₂를 미량 첨가하는 것이 훨씬 효과적임을 알 수 있다.

알칼리 붕규산 유리에 제 4성분의 첨가가 분상온도에 미치는 영향은 Levin¹²⁾ 또는 Tomozawa¹³⁾가 제시한 마와 같이 산소 이온과 양이온의 이온장강도(ionic field strength)나 정전기적 결합력(electrostatic bond strength)의 차에 의하여 설명할 수 있다. MoO₃의 경우에는 Mo⁶⁺의 산소이온과의 이온장강도 값의 차이가 1.47로서 Si⁴⁺의 1.208 보다 크기 때문에 MoO₃의 첨가가 분상억제를 확대시켜 분상온도를 상승시킬 것이라는 예측과 Fig.1의 실험 결과와 좋은 일치를 보여주고 있다. 또한 MnO₂가 rutile 구조로 6배위를 하고 있을때 Mn⁴⁺의 이온장강도 값의 차이가 0.93으로 Si⁴⁺의 값보다 적어서 분상억제효과를 줄 수 있을 것으로 생각되나 산소이온과의 정전기적 결합력이 2/3로서 상분리를 증진시킬 수 있는 정전기적 결합력 1/4보다 크기 때문에 분상온도를 상승시킨다고 할 수 있

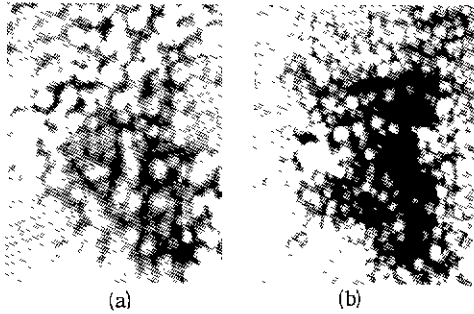


Fig. 5. Scanning electron micrographs of phase-separated glass heat-treated at 630 °C for 50 hrs : (a) AZr-2 (b) AZr-4.

다. 반면에 ZrO_2 와 Fe_2O_3 의 산소이온과의 이온장강도 값의 차는 각각 0.84 와 0.721 정도로서 모두 Si^{4+} 보다 훨씬 적기 때문에 Fig.2 에서 알 수 있는 바와 같이 이들을 첨가하였을 때 분상온도는 낮아지게 된다. 그러나 이러한 구조적인 해석은 대략적인 것에 불과하며 실제 많은 예외적인 현상들이 관찰되어왔기 때문에 이들에 대한 실험적인 연구가 중요시 된다.

분상미세구조 변화에 대한 각 첨가제의 영향을 관찰하기 위하여 분상온도 이하의 특정 온도(630 °C 또는 620 °C) 에서 50 시간동안 열처리한 시편에 대한 SEM 사진 결과가 Fig.3~6 에 주어져 있다. 각 Fig. 에서 검은 부분은 $Na_2O-B_2O_3$ 가 주성분인 용해성 미세상으로서 표면처리시 용액에 용해된 부분이며 나머지 흰 부분은 SiO_2 의 상을 나타낸다. 붕규산 소다 유리의 열처리 온도 및 시간에 따른 분상 미세구조 변화에 대한 연구는 이미 본 실험실에서 Hyun¹⁴⁾ 등에 의해 이루어졌기 때문에 본 연구에서는 첨가제의 영향만이 관찰되었다. 이들 Fig.에서 알 수 있는 바와 같이 MoO_3 (Fig.3-c) 와 MnO_2 (Fig.4-b) 를 각각 4g 씩 첨가한 경우를 제외하고는 모든 분상 메커니즘이 조핵성장이라는 것을 쉽게 알 수 있다. 반면에 MoO_3 와 MnO_2 를 4g 씩 첨가한 유리의 분상구조는 spinodal 분해에 의하여 형성된 것처럼 보이나 첨가량에 따른 분상구조 변화와 비교하여 볼 때 첨가량이 증가할수록 조핵성장이 촉진되어 상호연결된 구조를 나타낼수도 있기 때문에 이들에 대한 분상 메커니즘을 정확하게 규명하기 위해서는 차후 이들 첨가량 범위에 대한 보다 세분된 실험이 요구된다.

모유리에 MoO_3 나 MnO_2 를 첨가함에 따라 분상핵이 성장하며 4g 을 첨가했을 때는 완전히 상호연결된 분상구조를 이루고 있는(Fig.3 과 4) 때 이는 이들 첨가제가 핵형성 촉매로 작용하여 많은 핵을 쉽게 생성

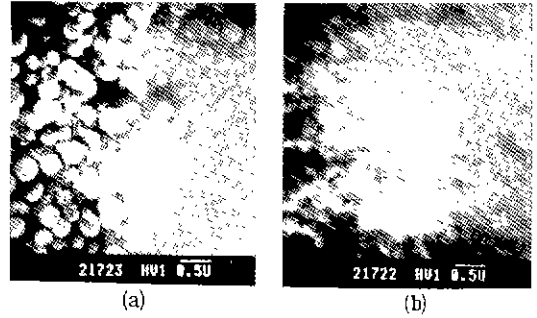


Fig. 6. Scanning electron micrographs of phase-separated glasses heat-treated at 630 °C for 50 hrs : (a) AFe-2 and (b) AFe-4.

시켜 핵간의 접촉에 의한 성장에 기인된다고 볼 수 있다. 따라서 분상속진제로서 작용하는 MoO_3 나 MnO_2 가 분상온도와 미세구조에 미치는 영향 사이에는 좋은 일치를 보여주고 있다. Fig.3-(a) 와 4-(a) 를 비교할 때 MnO_2 가 분상억제제로 작용하는 것처럼 보이나 이는 MnO_2 의 첨가에 의하여 분상이 억제된 것이 아니고 Hyun¹⁴⁾ 등의 결과에서 알 수 있는 바와 같이 4-(a) 의 경우 열처리 온도가 낮기 때문이다.

Fig.5 와 6 은 ZrO_2 와 Fe_2O_3 를 첨가하였을 때 630 °C 에서 첨가량에 따른 미세구조 변화를 3만 배율로 관찰한 결과이다. Fig.3-(a) (2만배율) 의 모유리의 분상구조와 비교할 때 분상온도 영향에서와 마찬가지로 분상억제제로 작용하는 첨가제의 첨가량이 증가할수록 분상핵의 크기는 작아지고 있다.

2) 미분상영역 유리

미분상 영역내의 20 $Na_2O-10 B_2O_3-70 SiO_2$ (wt %) 조성을 갖는 모유리(BO) 에 진함에서 언급한 분상속진제인 MoO_3 와 MnO_2 를 첨가하였을 때 일어나는 상 분리 유무와 미세구조 변화를 관찰하였다. Fig.7 은 MoO_3 의 첨가량에 따른 분상 미세구조를 보여주고 있는데 7-(a) 는 2g 을 첨가한 시편을 510 °C 에서 72 시간동안 열처리 하였을 때의 미세구조로서 MoO_3 가 핵생성 촉매로 작용하기 때문에 미분상영역의 기본유리도 분상을 일으키고 있음을 알 수 있다. 또한 4g 첨가시 (Fig.7-b) 에는 분상영역에서 (Fig.3-c) 와는 달리 분상속도가 매우 빠르기 때문에 용융상태의 유리를 강판에 부어 냉각하는 동안에 이미 조핵에 의한 분상이 일어나고 있으며 5g 이상을 첨가하였을 때에는 분상영역의 모유리(AO) 에서와 같이 용융상태의 유리를 강판에 부어 냉각하는 동안에 분상이 이루어질 뿐만 아니라 용해성 폴리브틴산염이 석출하여 균질한 유리를 얻을 수 없었다. 반면에 역시 분상속진제인

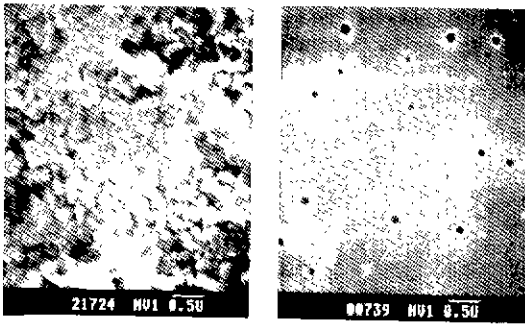


Fig. 7. Scanning electron micrographs of phase-separated glasses heat-treated at 510 °C for 72 hrs : (a) BMo-2 and (b) as-cast BMo-4.

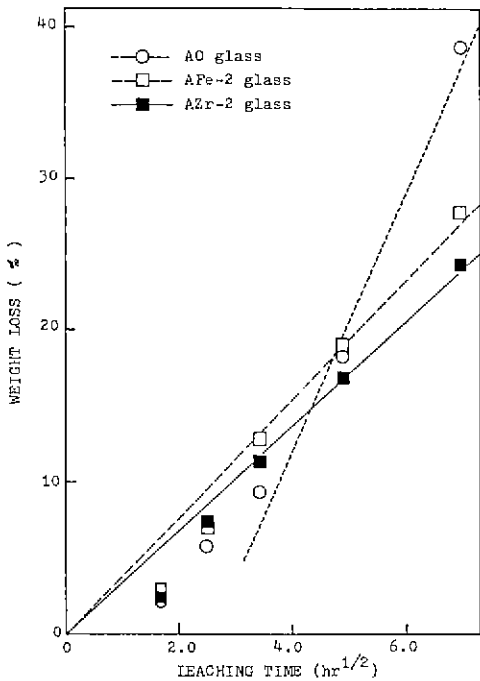


Fig. 8. Leaching rates of sodium borosilicate glasses in deionized water at 90 °C.

MnO₂를 2g과 4g씩 첨가한 시편을 500~600 °C 범위내에서 96 시간까지 열처리 하였으나 MoO₃에서와 같은 분상효과를 관찰할 수 없었기 때문에 MnO₂의 분상촉진제로서의 촉매 활동도가 MoO₃에 비하여 낮다고 할 수 있다.

이상과 같은 상분리 온도와 분상 미세구조 변화에 대한 연구결과로부터 MoO₃나 MnO₂는 분상촉진제인 반면에 ZrO₂와 Fe₂O₃는 분상억제제였으며 촉진제로서는

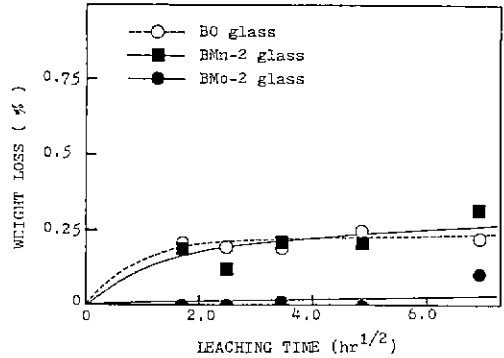


Fig. 9. Leaching rates of sodium borosilicate glasses in deionized water at 90 °C.

MoO₃ 그리고 억제제로서는 ZrO₂가 보다 강한 촉매 작용을 함과 동시에 주요 분상 메카니즘은 조해성강임을 알 수 있었다. 특히 폐기물 유리에 있어서 MoO₃의 함량에 따라 용해성 염의 석출이나 분상작용에 의하여 화학적 내구성이 매우 약화될 위험성이 있기 때문에 폐기물의 적제량을 결정하는데 MoO₃의 함량이 매우 중요한 기준이 될 수 있다.

2. 화학적 내구성

붕규산계 유리의 화학적 내구성에 미치는 영향을 규명하기 위하여 Table 3에 주어진 시편들의 종류수에 대한 총 용출량을 측정된 결과가 Fig. 8과 9에 주어져 있다. Fig. 8은 분상영역내의 기본유리(AO) 100g에 분상억제제인 ZrO₂와 Fe₂O₃를 각각 2g씩 첨가한 시편들에 있어서 용출시간에 따른 용출량의 변화를 기본유리 시편(AO)과 비교한 반면에 Fig. 9는 미분상 영역의 기본유리(BO)에 분상촉진제인 MnO₂와 MoO₃를 첨가한 경우를 비교한 것이다. 분상영역의 유리시편에 대한 총용출량은 미분상 영역의 시편에 비하여 100배 이상 높은 값을 갖고있어 유리의 내구성이 상당히 저하되고 있는데 이는 시편을 서빙하는 과정에서 분상영역에서는 육안으로 관찰할 수 없었으나 이미 어느정도 분상이 이루어져 용해성 미세상의 용출에 기인한다고 볼 수 있다.

Fig. 8의 용출 데이터로부터 분상유리에서의 용출 메카니즘은 2 단계에 의하여 이루어진다고 할 수 있다. 즉 초기에는 유리표면에 근접한 용해성 미세상의 용해도에 의하여 용출량이 좌우되는 반면에 대략 12 시간 이상에서는 시간의 제곱근에 비례하고 있기 때문에 용출에 의하여 표면 근처에 형성된 미세기공(micropore)을 통한 확산이 지배적인 용출 메카니즘이라고 할 수 있다. 기본유리(AO)의 경우에는 48 시간 이상 용출

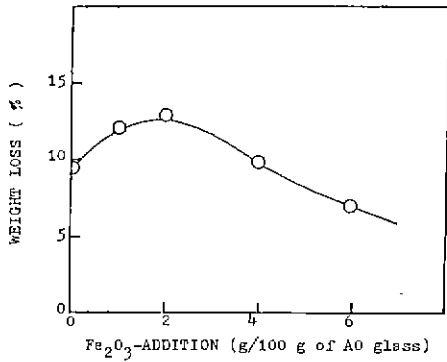


Fig. 10. Effect of Fe₂O₃-addition on leaching in deionized water at 90°C for 12 hrs

시켰을 때 Na₂O와 B₂O₃의 초기함량(40%)이 거의 용출된다고 볼 수 있으며 초기에는 ZrO₂나 Fe₂O₃를 첨가한 시편보다 낮은 용출량을 나타내고 있으나 시간이 경과함에 따라 훨씬 높은 값을 보여주고 있다. 이는 붕규산 소다 유리에 ZrO₂나 Fe₂O₃와 같은 분상 억제제를 첨가하였을 때 상분리에 의하여 Na₂O-B₂O₃ 유리상이 형성과정에서 이들 첨가제가 붕소의 BO₄ 사면체로의 변태를 억제시켜 용해도가 매우 높은 붕산염 유리의 구조를 부분적으로나마 유지되도록 하기 때문에¹⁶⁾ 첨가제를 첨가한 시편이 초기에 높은 용출량을 나타낼 수 있다. 그러나 후기에는 기공내의 확산이 지배적이기 때문에 분상억제제를 첨가한 시편에 비해 분상이 잘 이루어져 상호연결된 기공이 많이 존재할 수 있는 기본유리가 높은 용출량을 갖게된다.

첨가제 ZrO₂와 Fe₂O₃가 분상의 용해도에 미치는 영향은 서로 비슷하나 후반기의 용출량은 ZrO₂를 첨가하였을 때가 Fe₂O₃의 첨가시보다 낮은 값을 갖고 있다. 유리 시편의 서냉온도가 분상열처리온도와 같지 않지만 대략적으로 Fig. 5와 6의 분상구조에서 알수 있는 바와같이 ZrO₂를 첨가한 경우가 Fe₂O₃ 경우보다 미세기공의 크기가 작기 때문에 확산이 억제되어 용출량도 감소된다고 볼 수 있다.

미분상 영역의 20Na₂O-10B₂O₃-70SiO₂ 조성 유리 100g에 MnO₂를 2g 첨가하였을 때의 용출거동은 기본유리(BO)와 비슷한 반면에 MoO₃ 첨가시에는 유리의 내구성이 상당히 증가함을 알 수 있다(Fig. 9). 그러나 전항에서 언급한 바와 같이(Fig. 7-a) MoO₃가 미분상 영역의 모유리(BO)도 분상시킬 수 있는 분상촉진제로 작용하여 서냉과정에서 분상이 이루어진다면 내구성이 상당히 저하될 우려가 있었으나 실제 서냉시간이 매우 짧기 때문에 상분리가 일어나지 않았으며,

폐기물 유리의 내구성 실험에서 초기 용출량은 별로 중요시하지 않기 때문에 본 실험에서도 3시간 이내에서는 측정하지 않았다. 또한 Fig. 9에서 알 수 있는 바와 같이 아주 초기의 용출 메커니즘이 확실치 않을 뿐만아니라 시간이 경과해도 총용출량이 매우 적기 때문에 실험 오차가 커서 정확한 용출 메커니즘은 알 수 없으나 대략적으로 용출량이 거의 시간의 제곱근에 비례하고 있기 때문에 확산이 주요 용출 메커니즘이라고 할 수 있다. 그러나 Fig. 8의 분상유리에서와는 달리 미세기공을 통한 확산이 아니라 벌크유리 내에서 Na⁺나 B³⁺이온과 용액중의 H₃O⁺이온사이의 이온교환을 통한 상호확산이기 때문에 확산계수가 훨씬 작을 뿐만 아니라 용출량도 매우 낮다. 특히 Na⁺나 B³⁺보다 높은 원자가를 갖는 Mo⁶⁺를 첨가하였을 때에는 Mo⁶⁺가 유리의 망목구조내에 보다 단단하게(tightly) 결합되어 이온들의 이동을 방해하기 때문에 이들의 확산계수 값이 낮아져²²⁾ 전 용출량이 기본 유리에서 보다 훨씬 적게되고 결국 화학적 내구성은 증가하게 된다. 그러나 알칼리 규산계 유리와 불과의 반응초기에는 이온교환을 통한 상호확산이 율속단계(controlling step)인 반면에 후기에는 불과 접촉하는 유리표면의 이동경계면(moving boundary)을 따라서 일어나는 유리의 용해반응이 지배적이기 때문에 용출량은 시간에 비례한다는 일반적인 Doremus의 용출모델²³⁾과 본 실험 결과와의 일치여부를 규명하기 위하여서는 보다 장시간에 걸친 용출데이터가 요구되기 때문에 현재 이들에 대한 실험이 진행중에 있다.

Fig. 10은 Fe₂O₃의 첨가량에 따른 분상영역의 기본유리(AO)에 대한 12시간 용출량의 변화를 보여주고 있다. Fe₂O₃를 2g 정도까지 첨가시켰을 때에는 용출량은 계속 증가하지만 그 이상 첨가할수록 용출량은 감소되어 내구성이 증가하는 경향을 보이고 있는데 이는 Fig. 8에서 설명한 바와 같이 소량 첨가시에는 분상에 의한 용해성 미세상의 용해도를 증가시키는 반면에 많은 양을 첨가하였을 때에는 Fig. 2와 6에서 알 수 있는 바와 같이 분상억제효과에 기인된다고 할 수 있다.

Table 4는 첨가제의 종류에 따른 12시간 용출량을 보여주고 있는데 분상 영역에서는 MoO₃를 첨가하였을 때 가장 높은 용출량을 나타내고 있는 반면에 미분상 영역에서는 MnO₂를 제외한 MoO₃, Fe₂O₃ 및 ZrO₂ 첨가가 서로 비슷한 영향을 미치고 있으며 이들 영향에 대한 해석은 앞의 Fig. 들에서 설명한 바와같다.

유리의 화학적 내구성을 규명할 수 있는 또하나의

방법으로서 총 용출량 측정 이외에 용출성분중에서 용출속도가 제일 빠른 sodium 이온의 상대적 용출량을 원자 흡광 분석기에 의하여 측정한 결과의 일례가 Fig. 11 과 12 에 주어져 있다. 분상영역의 유리시편에 대한 sodium 이온의 용출량(Fig. 11) 미분상 영역 내에서의 시편(Fig. 12)에 비하여 대략 100 배 이상의 높은 값을 갖고 있어서 총 용출량과 상당히 유사한 경향을 보여주고 있기 때문에 유리의 상대적 내구성을 평가할 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 11 에서 알 수 있는 바와 같이 분상 영역의 모 유리(AO)에서의 sodium 이온의 용출은 대략 3시간 이후에는 거의 시간의 제곱근에 비례하고 있기 때문에 확산이 주요 용출 메카니즘이라고 할 수 있는 반면에 Fe₂O₃ 를 첨가하였을 때에는 12 시간 정도까지는 기본유리와 비슷한 확산 메카니즘으로 설명될 수 있으나 그 이상에서는 훨씬 낮은 용출량을 보여주고 있는데 이는 총 용출량에서와 마찬가지로 분상억제에 의한 효과라고 할 수 있다. 반면에 Fig. 12의 미분상 영역에서의 sodium 이온의 용출량은 매우 작기 때문에 정확하게 용출 메카니즘을 설명할 수 없으나 대략적으로 기본유리(BO)에서는 일관적인 Doremus의 모델에 의한 확산이 주요 용출 메카니즘이라고 할 수 있다. 그러나 MnO₂ 를 첨가하였을 때에는 총 용출량(Fig. 9)에서와는 달리 시간이 경과함에 따라 용출량이 훨씬 증가하는 경향을 보여주고 있다. 이는 rutile 구조를 갖는 MnO₂ 는 유리내에서도 약간 변형된 rutile 구조로 존재하려고 하기 때문에 4 면체의 SiO₂ 골격구조에 6 면체의 rutile 구조의 MnO₂ 가 들어감으로서 구조내의

Table 4. Weight Losses on Leaching of Glasses Containing Various Additives at 90 °C for 12 hrs.

Sample NO.	Weight loss(%)	Sample NO.	Weight loss(%)
AO	9.31	BO	0.19
AM-2	12.27	BMn-1	0.0
AM-2	15.78	BMn-2	0.2
AF-2	12.88	BMn-4	0.16
AZ-2	11.37	BMn-6	0.2
		BMo-2	0.01
		BFe-2	0.02
		BZr-2	0.02

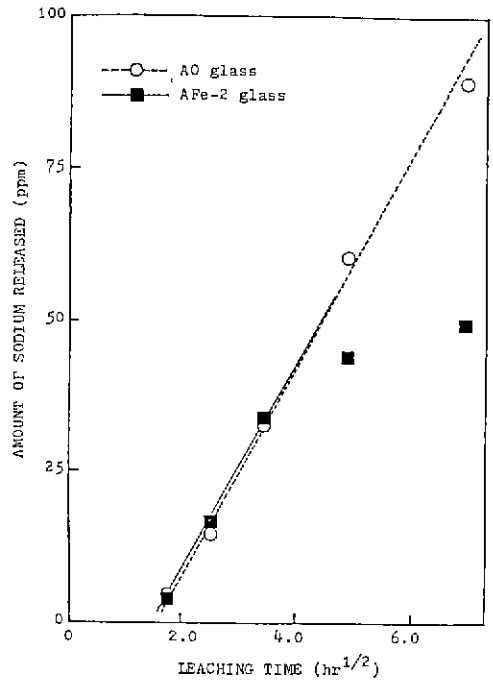


Fig. 11. Sodium release rates in deionized water at 90 °C

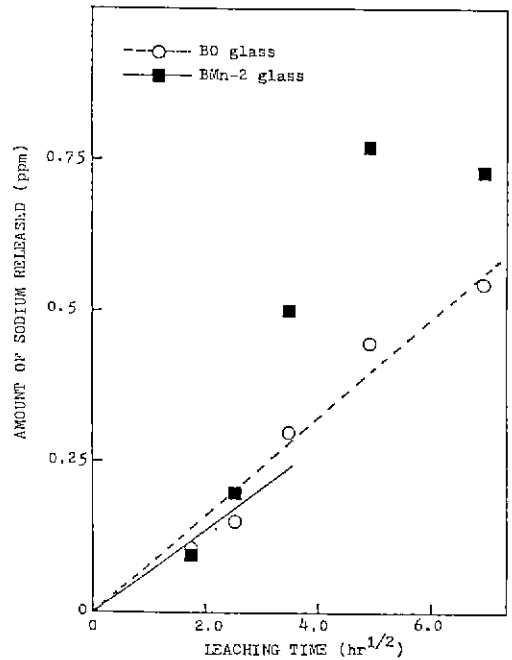


Fig. 12. Sodium release rates in deionized water at 90 °C

간격이 약간 벌어져서 sodium 이온들이 용출될 가능성이 커짐과¹⁷⁾ 동시에 기본유리 BO 외는 다른 용출 메카니즘을 갖게 됨을 알 수 있으나 이에 대하여서는 좀 더 구체적인 연구가 이루어져야만 정확하게 설명할 수 있을 것이다.

이상과 같은 단일첨가제의 영향 이외에 실제 폐기물 유리에 함유된 수많은 산화물의 총체적인 영향이 중요시 되기 때문에 시뮬레이션^{1, 8, 14, 15)}에 의한 조성의 폐기물 적재량에 따른 유리의 화학적 내구성에 대한 결과가 차후 본 논문의 후속편에 발표될 것이다.

IV 결 론

10 Na₂O-30 B₂O₃-60 SiO₂ (wt %) 모유리의 분상온도는 710 °C 였으며 첨가제로서 MoO₃ 나 MnO₂ 는 분상촉진제인 반면에 ZrO₂ 나 Fe₂O₃ 는 분상억제제였다. 분상촉진제의 첨가는 분상온도를 상승시키고 억제제는 낮게 하였으며 촉진제로서는 MoO₃ 그리고 억제제로서는 ZrO₂ 가 보다 강한 촉매작용을 함과 동시에 주요 분상 메카니즘은 조핵성장이었다. 또한 이들 첨가제가 상분리에 미치는 영향에 대한 실험결과는 붕유산 소다 유리에 있어서 양이온과 산소이온과의 이온장강도나 정전기적 결합력의 차에 의한 구조적인 해석과 일치함을 알 수 있었다.

분상촉진제의 첨가량의 증가는 분상핵의 성장을 촉진시켜 상호 연결된 분상구조를 갖게 하는데 반하여 억제제의 경우는 분상핵을 작게 하였다. 특히 MoO₃ 는 분상영역을 매우 확대시키는 촉진제로서 20Na₂O-10B₂O₃-70SiO₂ (wt %) 조성의 미분상유리에 1.96 wt % 가 첨가되었을 때에도 상분리를 일으켰으며 또한 MoO₃ 가 5.66 wt % 가 첨가되었을 때에는 분상영역의 유리에서와 마찬가지로 분상과 함께 용해성 플리브렌산염의 석출을 관찰할 수 있었다. 반면에 MnO₂의 첨가는 미분상유리의 분상과 미세구조에 별다른 영향을 미치지 않았다.

분상영역의 모유리에 억제제인 Fe₂O₃ 나 ZrO₂를 첨가한 유리에서는 초기(12 시간 이내) 총 용출량은 증가하지만 시간이 경과함에 따라 분상억제 효과에 의하여 용출량이 감소되고 전체적인 내구성이 증가함을 알 수 있었으며 후기 용출 메카니즘은 미세기공을 통한 확산으로 설명할 수 있었다. 미분상영역에서 촉진제인 MoO₃ 를 1.96 wt % 정도 첨가하였을 때에는 화학적 내구성이 현저히 증가하였으나 MnO₂ 의 경우에는 거의 영향을 미치지 않았다. 분상영역에서 sodium 이온 용출량에 대한 첨가제 MnO₂ 의 영향은 총 용출량과 비슷한

경향을 보여주었으나 미분상 영역에서는 MnO₂ 의 첨가가 총 용출량과는 달리 모유리에 비해 높은 sodium 이온 용출량을 보여주었다.

「감사의 글」

본 연구는 1986 년도 과학재단 일반연구비로 수행되었으며 이에 감사의 뜻을 포함합니다.

REFERENCE

1. N. E. Bibler and P. K. Smith, "Characterization of Borosilicate Glasses Containing Savannah River Plant Radioactive Waste," in *Advances in Materials Characterization*, edited by D. R. Rossington, pp. 591, Plenum Press (1983).
2. T. A. Bernadzikowski, J. S. Allender, J. S. Stone, D. E. Gordon, J. H. Gould, Jr, and C. F. Westbery, "High Level Nuclear Waste Form Performance Evaluation," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **62**, 1364 (1983).
3. O. V. Mazurin and E. A. Porai-Koshits, *Phase Separation in Glass*, Elsevier Science Publisher B. V. (1984).
4. B. F. Howell, J. H. Simmons, and W. Haller, "Loss of Chemical Resistance to Aqueous Attack in a Borosilicate Glass Due to Phase Separations," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **54**, 707 (1975).
5. W. Haller, D. H. Blackburn, F. E. Wagstaff, and R. J. Charles, "Metastable Immisibility Surface in the System Na₂O-B₂O₃-SiO₂," *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**, 34 (1970).
6. Y. Kawamoto, K. Clemens, and M. Tomozawa, "Effect of MoO₃ on Phase Separation of Na₂O-B₂O₃-SiO₂ Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, 292 (1981).
7. D. H. Doremus, "Chemical Durability of Glass," in *Treatise on Materials Science and Technology*, edited by M. Tomozawa and R. H. Doremus, pp. 44, Academic Press, New York (1979).
8. W. D. Rankin and G. G. Wicks, "Chemical

- Durability of Savannah River Plant Waste Glass as a function of Waste Loading," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, 417 (1983).
9. P. Taylor, S. D. Devval, and D. G. Owen, "Effect of Zirconia, Scandia, and Other Trivalent Metal Oxides on Liquid Immiscibility in Sodium Borosilicate Glasses," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**, 1513 (1986).
 10. T. J. Rockett and W. R. Foster, "The High-Silica Liquidus Surface of the System $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, C-148 (1981).
 11. B. P. McGrail, A. Kumar, and D. E. Day, "Sodium Diffusion and Leaching of Simulated Nuclear Waste Glass," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, 463 (1984).
 12. E. M. Levin, "Structural Interpretation of Immiscibility Oxide Systems: IV, Occurrence, Extent, and Temperature of the Monotectic," *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**, 29 (1967).
 13. M. Tomozawa, pp. 41-50 in *Nucleation and Crystallization of Glasses*, edited by L. L. Hench and S. W. Freiman, Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio (1971).
 14. S. H. Hyun and G. T. Kim, "Preparation of Microporous Glasses by the Phase-Separation Technique and Their Salt-Rejection Characteristics," *J. Korean Ceram. Soc.*, **23**, 93 (1986).
 15. D. M. Strachan, R. P. Turcotte, and B. O. Barmes, "MCC-1: A Standard Leach Test for Nuclear Waste Forms," *Nucl. Tech.*, **56**, 306 (1982).
 16. A. Makishima, J. D. Mackenzie, and J. J. Hammel, "The Leaching of Phase-Separated Sodium Borosilicate Glasses," *J. Non-Crystalline Solids*, **31**, 377 (1979).
 17. W. A. Weyl and E. C. Marboe, *The Constitution of Glasses: A-Dynamic Interpretation*, Interscience Publishers, New York (1967).