

## P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 함량에 따른 Bioglass의 구조 분석 및 물성 측정

임기홍 · 황진명 · 김철영

인하대학교 공과대학 무기재료공학과

(1989년 7월 12일 접수)

### Investigation on Structures and Physical Properties of Bioglasses with Various P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Content

Gi-Hong Lim, Chin-Myung Whang and Cheol-Young Kim

Dept. of Ceramic Engineering, Inha University

(Received July 12, 1989)

#### 요 약

Bioglass는 결합이 있는 경질이나 연질조직을 대체시킬 수 있는 우수한 생체재료중의 하나로 알려져 왔다. 이 유리에 대한 생리학적 연구결과는 많이 보고 되었으나 유리 자체의 구조와 물성에 대한 체계적인 연구는 거의 이루어지지 않고 있다. 본 연구에서는, Bioglass에 첨가된 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 영향을 조사하기 위하여 적외선과 Raman 분광법을 통한 유리의 구조분석, 시차열분석 및 X-선 회절분석을 통한 유리의 결정화 현상 관찰, 그리고 여러가지 물성 측정을 행하였다.

유리를 열처리하면 Na<sub>2</sub>O · 2 CaO · 3 SiO<sub>2</sub>가 주결정상으로 나타나며, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 많이 첨가된 경우에는 β-NaCaPO<sub>4</sub> 결정상이 나타났다. 유리에 첨가된 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 규산염유리의 중합을 초래시키면서 유리구조를 사슬구조에서 판상구조로 전이시키고, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>자신은 phosphate monomer로 존재한다고 생각된다. Bioglass는 상분리되어 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> droplet이 형성되었으며, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가량이 증가함에 따라 유리의 밀도는 감소하였으나 열팽창계수, 연화점 그리고 미소경도에서는 큰 변화가 나타나지 않았다.

#### ·ABSTRACT

Bioglasses have been known to be as one of the promising biomaterials, which can be used for replacing defective hard and soft tissue. There have been many reports on biological results for this type of glass, but no systematic work has carried out on the structures and properties of the bioglass itself. In the present study, the effect of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in bioglasses on their structures and properties was examined. Infrared and Raman spectroscopy for the glass structural analysis, differential thermal and X-ray diffraction analysis for the crystallization of the bioglass were performed, and several physical properties were measured. When the glasses were heat-treated, Na<sub>2</sub>O · 2 CaO · 3 SiO<sub>2</sub> was the major crystalline phase and β-NaCaPO<sub>4</sub> crystal was found for the glass with high P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> content. The added P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in the glasses enhanced the polymerization of silicate glass structure and it changed the chain-like glass structure to a sheet-like structure, and some of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> may stay as phosphate monomer. With addition of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in the glass the density of the glasses decreased, but not much changes in their thermal expansion coefficient, softening point and microhardness were observed.

## 1. 서 론

생체재료란 사고, 병, 노화등으로 사용할 수 없게 된 신체의 일부를 교체할 수 있는 재료를 일컫는다. 1970년대 이후 생체이식용 재료로서 무기재료인 요업체에 대한 연구가 활발하게 진행되어 이들을 Bioceramics라 부르며, 특히 유리와 결정화 유리는 생체내에서 생체세포와의 생화학적 친화성이 좋아 현재 가장 기대되고 있는 재료이다. 이들 재료는 이미 임상부분에 응용되어 생의학적 응용 가능성을 보여주고 있다<sup>1)</sup>.

세포조직과 화학적 결합을 형성하는 Bioglass는 1970년 Hench<sup>2)</sup>에 의하여 개발된 이후, Bioglass 조성이나 그 조성의 변화에 따른 생화학적 성질 즉, Bioglass를 생체에 이식한 후 세포조직과의 반응도 및 유독성, 세포조직과의 계면에서 표면조성의 변화등에 대한 연구가 다양하게 이루어져 왔다. 그러나 Bioglass 자체의 구조 및 물성에 대한 연구는 보고되어 있지 않다.

본 연구에서는, 뼈와의 결합성이 우수한 것으로 알려진 45S5라 명명된  $45\text{SiO}_2-24.5\text{Na}_2\text{O}-24.5\text{CaO}-6\text{P}_2\text{O}_5$  (wt %)를 기본조성으로 택하여  $\text{P}_2\text{O}_5$  양의 변화에 따른 유리의 구조 및 물성의 변화를 규명하고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2. 1. 유리용융 및 시편제작

본 연구에서 택한 유리조성은 Table 1에서 보는 것처럼 45S5 조성에서  $\text{P}_2\text{O}_5$ 를 제외한 나머지조성 즉  $26\text{Na}_2\text{O} \cdot 26\text{CaO} \cdot 48\text{SiO}_2$  (wt.%)을 기본조성으로 하고 초과 양으로서  $\text{P}_2\text{O}_5$ 를 0~16(wt.%)로 변화시키며 첨가하였

**Table 1.** Batch Composition of Bioglasses (wt.%)  
 $26\text{Na}_2\text{O}-26\text{CaO}-48\text{SiO}_2+x\text{P}_2\text{O}_5$ .

| $\text{Na}_2\text{O}$ | $\text{CaO}$ | $\text{SiO}_2$ | Excess $\text{P}_2\text{O}_5$ |
|-----------------------|--------------|----------------|-------------------------------|
| 26                    | 26           | 48             | 0                             |
|                       |              |                | 2                             |
|                       |              |                | 4                             |
|                       |              |                | 6.4                           |
|                       |              |                | 10                            |
|                       |              |                | 14                            |
|                       |              |                | 16                            |

다. 이들 유리제조를 위한 시약은 특급시약으로  $\text{SiO}_2$  (Junsei),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (Kanto),  $\text{CaCO}_3$  (Kanto),  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Chameleon, 85%)를 사용하였다.

유리시편을 제조하기 위하여 Table 1의 조성을 칭량하여 혼합한 후  $110^\circ\text{C}$  건조기 내에서 건조하여 백금 도가니에 넣고,  $\text{SiC}$ 를 발열체로 하는 전기로에서 조성에 따라  $1250-1450^\circ\text{C}$ 의 온도에서 2시간 용융한 후 스텐레스 강판에 부어 냉각시켰다. 균일한 유리를 얻기 위하여 유리를 잘게 부수어 섞고, 위와 같은 조건으로 2차 용융을 하여 흑연몰드에 부어 유리시편을 만들었다.

Raman 분광분석, 밀도, 열팽창, 연화점 측정용 유리시편들의 서냉은 D.T.A.에서 전이점에 해당하는 온도를 서냉온도로 정하였고,  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ . 승온속도로 올린 후 2시간 유지하여 로내에서 자연냉각하였다. 서냉한 유리시편을 X-선 회절분석하여 무정질상태임을 확인하였다.

### 2. 2. 시차열분석 및 유리의 결정화

2차 용융으로 얻은 유리를 곱게 분쇄하여 325 mesh에서 400 mesh 사이의 입자크기의 유리 분말 50mg을 취하여 시차 열분석을 하였다. 사용기기로는 Du Pont Series 99 시차열분석기를 사용하였으며, 승온속도는  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .로 하였다.

그리고 이들 유리를 열처리할 경우 얻어지는 결정상을 규명하기 위하여 곱게 분쇄된 유리분말을 백금판위에 놓고 D.T.A.의 발열피이크 온도에서 열처리 하였다. 이때 승온온도는  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .였으며, 14시간 유지한 후 로내에서 자연냉각하였다.

### 2. 3. X-선 회절분석

유리를 결정화하여 얻은 결정상을 조사하기 위하여, 2. 2. 항에 따라 결정화된 유리시편을 알루미늄 유막을 사용하여 곱게 분쇄한 후 X-선 회절분석을 행하였다. 이때 사용한 기기는 Philip사의 X-ray diffractometer PW-1710( $\text{CuK}\alpha$ , Ni-filter, scanning speed : 5 degree/min., full scale : 1000 CPS,  $2\theta : 10^\circ-70^\circ$ )이었다.

X-선 회절분석 결과로 나타난 결정피이크를 JCPDS 카드<sup>3)</sup>와 Dent Glasser 등<sup>4)</sup>의 연구논문과 비교하여 결정상의 종류를 알아냈다.

### 2. 4. 적외선 분광분석

각 급냉된 유리시편의 분말(-325+400 mesh) 2mg과 KBr 200mg을 마노유발에서 10분간 혼합 분쇄한 후,  $110^\circ\text{C}$ 로 유지된 건조기 내에서 10시간 건조시켰다. 이들을  $20,000\text{ Kg}/\text{cm}^2$ 의 성형압으로 성형하여 원형 박판을

제작한 후 KBr tablet 법으로 적외선 분광분석을 행하였다.

이때 사용한 기기는 Nicolet Instrument사의 10 MX FT-IR이었으며, 400-1400 cm<sup>-1</sup> 영역의 파수에서 측정하였다.

### 2. 5. Raman 분광분석

서냉된 유리시편과 결정화된 유리시편들을 다이아몬드 절단기로 절단하여 1200 mesh 연마지로 최종 연마하여 5×5×10 mm 크기의 시편을 제작하였다. 이들을 초음파 세척기를 사용하여 아세톤에서 10 분간 세척하고 데시케이터에서 건조한 후, 그 즉시 Raman 분광 분석을 행하였다.

이때 사용한 기기는 Spex model 1403 double-grating spectrometer (slit 폭 : 5 cm<sup>-1</sup>)이며, Argon 이온 Laser (파장 : 514.5 nm, power : 700 mw)를 여기광으로 사용하여 90° 산란법에 의하여 100-1400 cm<sup>-1</sup> 영역에서 측정하였다.

### 2. 6. 주사전자현미경 관찰

유리의 미세구조는 시편의 파단면을 0.01% HCl에서 10 초간 부식한 후 표면을 금으로 코팅하여 Hitachi X-650 주사전자현미경을 사용하여 관찰하였다.

### 2. 7. 밀도 및 열팽창률 측정

2-5g 정도의 서냉된 유리 시편들을 각 조성마다 20 개씩 취하여 기공이 없다는 가정 아래 Archimedes의 원리를 이용하여 밀도를 측정하였다. 또한 서냉된 유리 시편들을 다이아몬드 절단기로 적당히 절단하여 5×5×25 mm 크기의 시편들을 제작한 후, Netzsch제 Model 402 ED 열팽창 측정기(승온속도 : 10°C/min, 표준시편 : 알루미늄)를 사용하여 열팽창률을 측정하였다.

### 2. 8. 연화점 및 미소경도 측정

급냉하여 얻은 유리 시편들을 5×5×5 mm 크기로 연마한 후 fiber elongation 방법을 변형시킨 침입방법을 이용한 Harrop제 SP-3A 연화점 측정기를 사용하여 일정한 하중을 가하면서 연화점을 측정하였으며, 서냉된 유리 시편들의 표면을 1200 mesh 연마지로 연마한 후 Zwicker 3212 vicker's 미소경도 측정기로 2 kg의 추를 사용하여 미소경도를 측정하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3. 1. 시차 열분석

각 조성의 유리에 대해 행한 시차열분석 결과를 Fig.1에 나타내었다. 유리전이온도는 530°C로서 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 양에 영향을 받지 않고 있다. 그러나 결정화온도에 해당하는 발열피이크는 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 양을 10 wt. %까지 증가시키기에 따라 고온쪽으로 이동함과 동시에 피이크 세기가 감소하며 피이크의 폭이 넓어지고 있다. 그리고 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 그 이상 첨가했을 경우에는 발열피이크 온도가 오히려 저온쪽으로 이동하였다. 이는 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 10 wt. %까지 첨가시켰을 경우에는 유리형성체가 증가됨에 따라 결정화 경향을 감소시켜 주고, 그 이상을 첨가시켰을 때는 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 결정화 영향을 증진시켜주기 때문이라 생각한다. 한편, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 14 wt. % 이상 첨가할 경우에는 결정화에 해당하는 발열피이크가 두개 나타나며, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가량이 증가할수록 발열피이크 온도간격이 커짐을 알 수 있었다. 이러한 현상은 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 첨가됨에 따라 유리의 상이 2 개로 분리되면서 각각 상에서

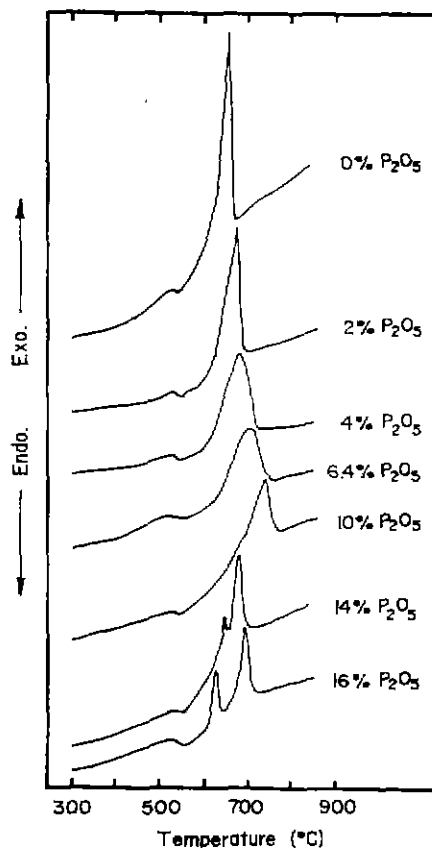


Fig.1. D.T.A. curves of the 26 Na<sub>2</sub>O-26 CaO-48 SiO<sub>2</sub> glasses with addition of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

서로 다른 결정상이 생성되기 때문이라 생각된다<sup>4)</sup>.

3. 2. X-선 회절분석

결정화시킨 각 조성의 유리에 대하여 X-선 회절분석한 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

0-8 wt.% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가한 경우는 사슬구조를 하고있는 Na<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>(SiO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>가 주결정상으로 존재하고, 10 wt.%이상의 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가한 경우는 판상구조를 하고 있는 Na<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>이 주결정상으로 존재하며 새로운 결정상인 β-NaCaPO<sub>4</sub>가 서서히 나타남을 확인하였다<sup>2,3)</sup>. 14 wt.%이상의 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가하면 3.1 항에서 논하였듯이 2개의 발열피크가 나타나는데, 낮은 온도의 발열피크에서 열처리한 경우에는 잘 발달치 못한 Na<sub>2</sub>O · 2 CaO · 3 SiO<sub>2</sub>계 결정이 주결정상으로 존재하고, 높은 온도의 발열피크에서 열처리한 경우는 β-NaCaPO<sub>4</sub>상이 주결정상으로 존재함을 확인하였다.

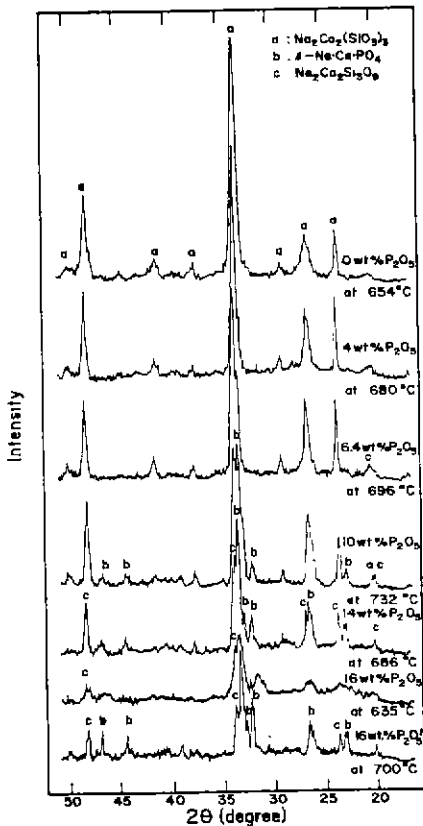


Fig. 2. X-ray powder diffraction patterns of the 26 Na<sub>2</sub>O-26 CaO-48 SiO<sub>2</sub> glasses with addition of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가량이 증가하면 Na<sub>2</sub>O · 2 CaO · 3 SiO<sub>2</sub> 결정상에 해당하는 피크 세기가 감소하며, β-NaCaPO<sub>4</sub> 결정상에 해당하는 피크 세기가 증가하고 있다. 한편, 시차열 분석 결과에서 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가량이 증가하면 결정상에 해당하는 피크 세기가 감소하고, X-선 회절분석 결과에서도 Na<sub>2</sub>O · 2 CaO · 3 SiO<sub>2</sub> 결정상에 해당하는 피크 세기가 감소하였다. 이러한 변화들은 첨가된 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 Na<sub>2</sub>O · 2 CaO · 3 SiO<sub>2</sub> 결정화를 억제하기 때문이라 생각된다<sup>5)</sup>.

3. 3. 적외선 분광분석

위에서 얻어진 유리에 대하여 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가에 따른 적외선 스펙트라 변화를 Fig. 3에 나타내었다.

1015 cm<sup>-1</sup> 흡수대는 [SiO<sub>4</sub>] 사면체 끼리물 잇는 Si-O-Si 신축진동, 930 cm<sup>-1</sup> 흡수대는 [SiO<sub>4</sub>] 사면체 내에 비가교산소를 포함하는 Si-O 신축진동, 730 cm<sup>-1</sup> 흡수대는 [SiO<sub>4</sub>] 사면체 내에서 가교산소를 포함하는 Si-O-Si 신축진동이라 생각된다<sup>6)</sup>.

1015 및 930 cm<sup>-1</sup> 영역에 위치하던 넓은 흡수대는 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 첨가됨에 따라 1040 cm<sup>-1</sup>과 930 cm<sup>-1</sup>의 두 흡수대로 뚜렷하게 나뉘어지며, 1015 cm<sup>-1</sup> 흡수대는 세기가 강해지면서 높은 파수 쪽인 1040 cm<sup>-1</sup>로 이동하였고, 930 cm<sup>-1</sup> 부근의 흡수대는 파수의 변화없이 세기만 강해졌다.

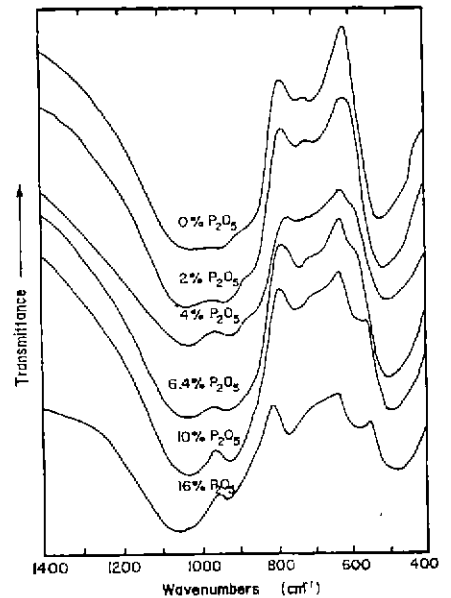


Fig. 3. Infrared spectra of the 26 Na<sub>2</sub>O-26 CaO-48 SiO<sub>2</sub> glasses with addition of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Ferraro<sup>6)</sup>와 Tokuki<sup>7)</sup> 등은 Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>계 유리에서도 유리 형성체인 SiO<sub>2</sub> 함량이 증가할 수록 신축진동으로 인한 높은 파수대 영역(1100-700 cm<sup>-1</sup>)의 흡수대는 파수가 높은 쪽으로 이동하며 비가교산소에 의한 Si-O<sup>-</sup>(NBO) 신축진동으로 인한 950 cm<sup>-1</sup> 흡수대 세기는 증가한다고 하였다<sup>6,7)</sup>. 따라서 Fig. 3에서 1015 cm<sup>-1</sup> 흡수대가 파수가 높은 쪽으로 이동하면서 세기가 강해지는 것은 첨가된 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 규산염 유리구조내에서 유리 형성체로 작용하여 중합현상을 증진시키기 때문이라 해석된다. 한편, P-O 신축진동이 1100 cm<sup>-1</sup>에서 나타나는데, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 양이 증가하면서 이 흡수대의 세기가 증가하게 되나 이는 Si-O 신축진동과 중복된다.

그리고, Si-O<sup>-</sup>(NBO) 신축진동으로 인한 930 cm<sup>-1</sup> 흡수대는 첨가된 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 망목형성체로 작용하면 비가교산소를 감소시키기 때문에 흡수대의 세기가 감소하여야 하는데 이와는 반대로 증가하고 있다. 비정질 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 연구한 Wong<sup>8)</sup>은 P-O 신축진동이 1150 cm<sup>-1</sup>, 950 cm<sup>-1</sup>와 780 cm<sup>-1</sup>에서 나타난다고 보고 하였고, WO<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 유리에서 Kim<sup>9)</sup>은 [PO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> 사면체내에서의 P-O 신축진동을 945 cm<sup>-1</sup>에서 관찰하였고 Shibata<sup>10)</sup>는 SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>계 유리에서 P-O 신축진동을 1150 cm<sup>-1</sup>, 950 cm<sup>-1</sup>, 780 cm<sup>-1</sup>로 정하였다. 따라서 930 cm<sup>-1</sup>의 흡수대가 증가하는 것은 비가교산소의 증가 때문이라기 보다는 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 양이 증가함에 따라 P-O 신축진동의 세기가 증가하기 때문이라 해석된다.

[SiO<sub>4</sub>]<sup>-</sup> 사면체간의 가교산소를 포함하는 Si-O-Si 신축진동으로 인한<sup>6)</sup> 약한 흡수대 730 cm<sup>-1</sup>는 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 첨가됨에 따라 세기가 점차 강해지며 흡수대가 760 cm<sup>-1</sup>로 이동하였다. 이는 P-O-P 신축진동이 Si-O-Si 신축진동과 중첩되기 때문으로 생각된다.

Toyuki<sup>7)</sup> 등은 Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>계 유리에서 굽힘진동은 낮은 흡수대 영역(650-400 cm<sup>-1</sup>)에서 나타나며, SiO<sub>2</sub> 함량이 증가할수록 파수가 낮은 쪽으로 이동한다고 보고하였다. Fig. 3에서 510 cm<sup>-1</sup> 근처의 흡수는 SiO<sub>2</sub> 굽힘진동으로 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 첨가됨에 따라 500 cm<sup>-1</sup>의 낮은 파수로 점차 이동하는데 이는 첨가된 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 규산염유리의 중합을 조려하기 때문이며 또한 O-P-O 굽힘진동이 중복되어 나타나기 때문이라 생각된다. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 첨가되지 않았을 때는 나타나지 않던 흡수대가 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가량이 증가함에 따라 590 cm<sup>-1</sup> 부근에서 새로운 흡수대가 나타난다. Dicalcium phosphate 계를 연구한 Petrov 등<sup>11)</sup>에 의하면 580 cm<sup>-1</sup> 부근에서 O-P-O 굽힘진동에 의한 흡수대가 나타난다고 보고 하였고,

이 결과는 본 연구에서의 590 cm<sup>-1</sup>의 흡수대와 매우 잘 일치하는 것으로서 이 흡수대는 O-P-O 굽힘진동으로 해석할 수 있다.

첨가제 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 이중결합을 갖고 있는 망목형성체이므로 P=O 진동에 의한 흡수대가 존재하여야 하나, 본 연구에서는 이에 해당하는 흡수대를 발견할 수 없었다. Bronswijk<sup>12)</sup>는 순수한 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 경우 상당히 강한 P=O 신축진동이 1390 cm<sup>-1</sup>에서, 다른 물질이 첨가된 경우에는 낮은 파수쪽으로 이동하여 나타난다고 보고 하였고, 또한 Shibata<sup>10)</sup>는 GeO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>계 유리에서 P=O 신축진동은 1320 cm<sup>-1</sup>에서 나타난다고 하였다. 본 연구에서는 1300 cm<sup>-1</sup> 부근에서 강한 흡수대가 전혀 관찰되지 않았고 따라서 첨가된 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 P=O 결합으로 보다는 P-O 결합으로 존재함을 알 수 있었다. WO<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 유리에 대한 Kim<sup>9)</sup>의 연구에서도 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 30 mole% 이상 첨가되었을 경우에서만 P=O 결합이 존재하고, 그 이하에서는 P-O 결합만이 존재한다고 보고하였고, 이 결과는 본 연구에서 관찰된 결과와 잘 일치함을 알 수 있다.

### 3. 4. Raman 분광분석

앞절에서 준비된 시편을 가지고 얻은 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가에 따른 Raman 스펙트라를 Fig. 4에 나타내었다. 0 wt.% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 경우에는 977 cm<sup>-1</sup>, 862 cm<sup>-1</sup>, 640 cm<sup>-1</sup>에서 강한 세기의 피크가 관찰되었고, 325-350 cm<sup>-1</sup> 영역에서 상당히 약한 피크가 존재함을 볼 수 있었다.

Furukawa<sup>13)</sup>는 Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>계 유리의 Raman 분광분석 결과에서 1100 cm<sup>-1</sup>는 한개의 비가교산소수를 갖고 있는 사면체의 대칭신축진동에 의한 것이라 하였고, 977 cm<sup>-1</sup> 및 850 cm<sup>-1</sup>의 피크는 metasilicate 조성에서 나타나는 것으로 각각 2개 및 4개의 비가교산소를 갖고 있는 [SiO<sub>4</sub>]<sup>-</sup>내에서 Si-O 신축진동 때문이라고 해석하였다. Fig. 4에서 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 첨가되지 않는 조성에서 977 cm<sup>-1</sup>에 위치한 피크는 2개의 비가교산소를 갖고 있는 Si-O 신축진동이라고 생각된다.

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가량이 증가함에 따라 1080-1020 cm<sup>-1</sup>에 위치하는 shoulder의 세기가 점차 증가하며 주파수가 높은 쪽으로 이동함을 볼 수 있고, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 14% 첨가시 이 shoulder 형태의 피크는 뚜렷하게 1100 cm<sup>-1</sup>에서 중간 세기의 피크로 나타남을 알 수 있다. 이는 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가량이 증가함에 따라 규산염 유리내의 판상구조 혹은 3차원 망목구조가 늘어나기 때문으로 해석할 수 있다. 한편, 중합이 덜된 규산염구조(monomer와 chain)때문에 나타나는 피이

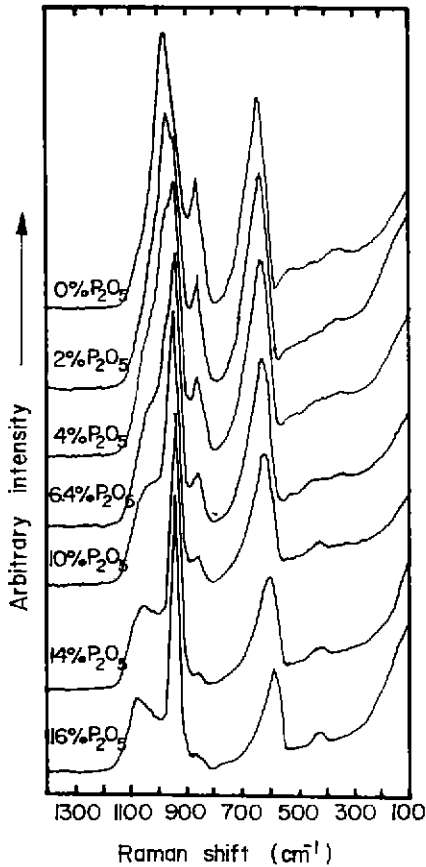


Fig. 4. Raman spectra of the 26 Na<sub>2</sub>O-26 CaO-48 SiO<sub>2</sub> glasses with addition of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

크들(862 cm<sup>-1</sup>, 977 cm<sup>-1</sup>)은 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가량이 증가함에 따라 피이크의 세기가 감소한다. 이와 동시에 Si-O-Si 대칭 굽힘진동과 대칭신축진동의 혼합에 의한 것이라 해석한 640 cm<sup>-1</sup> 피이크는 낮은 주파수(600 cm<sup>-1</sup>) 쪽으로 이동한다. 이러한 변화들은 첨가된 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 규산염구조를 중합하기 때문이라 생각된다<sup>12-14</sup>.

Nelson<sup>15</sup>은 Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>계 유리에 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가함에 따라 410-450 cm<sup>-1</sup>에 위치하는 피이크들은 phosphate monomer에 의한 것이라 하였다. 이로 미루어 보아 Fig. 4에서의 430 cm<sup>-1</sup> 부근의 피이크는 첨가된 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 유리구조 내에서 phosphate monomer로도 존재하기 때문에 나타나는 것이라 생각된다. 그리고 이러한 phosphate monomer가 유리를 열처리 하였을 때 β-NaCaPO<sub>4</sub>(β-sodium monomer phosphate) 결정상 생성

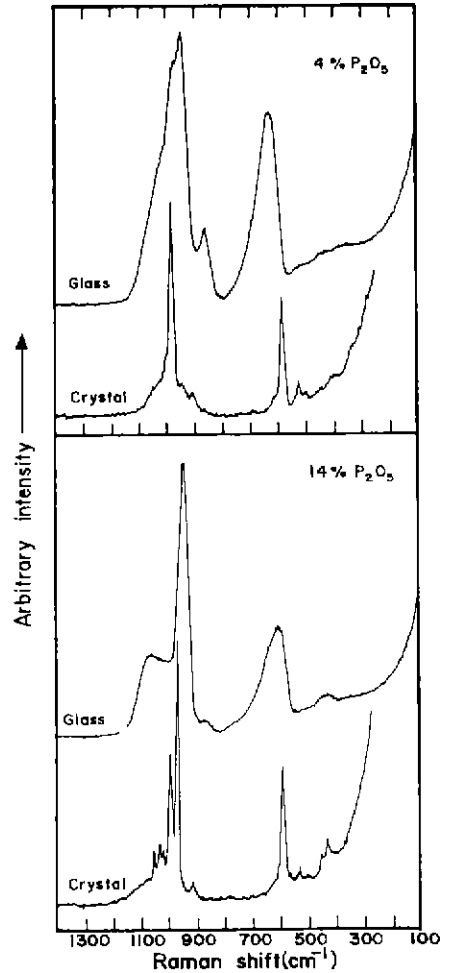


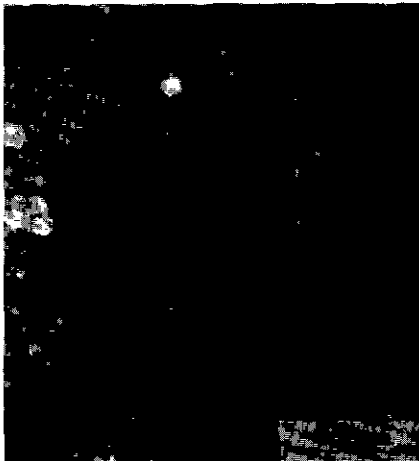
Fig. 5. Raman spectra of the 26 Na<sub>2</sub>O-26 CaO-48 SiO<sub>2</sub> glasses and crystals with addition of 4 and 14 wt. % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

에 도움을 준다고 생각된다.

Shibata 등<sup>10</sup>은 순수한 비정질 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 경우 P=O 신축진동은 1390 cm<sup>-1</sup>에서 강한 피이크로 나타나며, SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>계 유리의 경우 P=O 신축진동은 1320 cm<sup>-1</sup>에서, O=P-O 굽힘 진동은 710 cm<sup>-1</sup>, 그리고 Si-O-P 결합의 신축진동은 1145 cm<sup>-1</sup>에서 나타난다고 하였다. 또한, Chakraborty 등<sup>10</sup>은 Si-O-P 결합에 의한 Si-O 신축진동은 800 cm<sup>-1</sup>에서, O-P 신축진동은 1180 cm<sup>-1</sup>에서 나타난다고 보고하였다. 그러나 Fig. 4에서는 P=O 신축진동과 굽힘진동, 그리고 Si-O-P 신축진동에 의한 피이크들을 관찰할 수 없었다. 따라서 본 연구에서 48 SiO<sub>2</sub>-26 CaO-26 Na<sub>2</sub>O



(a)



(b)

Fig. 6. Phase separation microstructure of as-cast glasses.

(a) 26 Na<sub>2</sub>O-26 CaO-48 SiO<sub>2</sub>+6.4 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

(b) 26 Na<sub>2</sub>O-26 CaO-48 SiO<sub>2</sub>+10 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

(wt.%)에 첨가된 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>은 P=O 결합으로 존재하지 않고 P-O 결합으로만 존재하며, 또한 Si-O-P 결합도 존재하지 않는다고 생각된다. Si-O-P 결합이 존재하지 않는 것으로 미루어 보아 첨가된 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>는 SiO<sub>2</sub> 망목구조와는 별도로 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-rich 망목구조를 이루면서, 다시 말해서 규산염유리 내에서 상분리 되어 phosphate monomer로 존재한다고 생각된다. 즉 Na<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> rich 상을 형성하면서 Silicate 근처의 Na<sub>2</sub>O를 잡아와 SiO<sub>2</sub> 중합을 초래할 가능성이 있다고 생각된다.

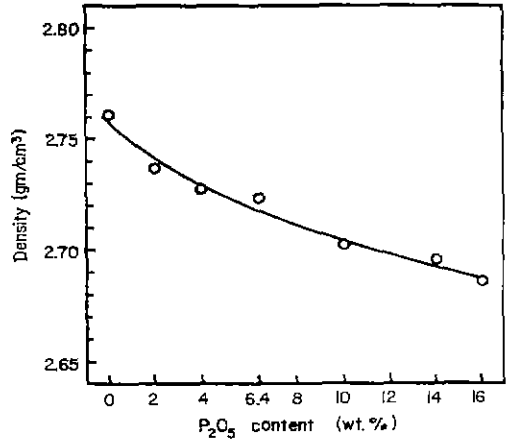


Fig. 7. Density of the 26 Na<sub>2</sub>O-26 CaO-48 SiO<sub>2</sub> glasses with addition of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 첨가시 유리와의 이에 상응하는 결정의 Raman 스펙트럼을 Fig. 5에 비교하였다. 결정의 경우 피크 폭이 훨씬 좁고 예리함을 알 수 있는데, 이는 결정의 구조가 유리의 구조보다 훨씬 규칙적이기 때문이다. 그리고 4 wt.%의 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 첨가된 결정보다 14 wt.% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 첨가된 결정이 더 sheet-like 구조임을 알 수 있다.

### 3. 5. 미세구조

Fig. 6은 급냉한 유리의 파단면을 주사전자현미경으로 관찰한 것이다. 6.4 wt.% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가한 경우에는 미세한 droplet 형태의 상분리를 관찰할 수 있었다. 10 wt.% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 경우에는 6.4 wt.% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 경우보다 droplet의 수와 크기가 증가하였다.

Mysen<sup>17)</sup>은 규산염유리에 극히 미량(1 wt.%)의 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 존재하더라도 100 Å 크기의 상분리가 일어난다고 보고하였으나, 본 연구의 미세구조관찰에서는 6.4 wt.% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 첨가한 경우부터 상분리를 관찰할 수 있었다. 이는 상분리된 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-rich droplet의 크기에 관계된다고 생각된다.

### 3. 6. 물리적 성질

Fig. 7에 밀도값의 변화를 나타내었다. 밀도는 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 16 wt.%까지 첨가됨에 따라 2.74 g/cm<sup>3</sup>에서 2.70 g/cm<sup>3</sup>으로 감소하였다. P와 Si의 원자량이나 이온반경이 거의 비슷하므로 밀도에 영향을 미치지 않을 것이라 생각되고, X-선 회절분석과 Raman 분광분석에서 논한 바와같이 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 첨가됨에 따라 유리구조가 사슬구조에서 판상구조로 바뀌기 때문에 밀도가 약간 감소되었다고 생각된다.

한편  $P_2O_5$  첨가량이 0 wt. %에서 16 wt. %까지 증가할 때 열팽창계수는  $147 \times 10^{-7}/^\circ C$ 에서  $154 \times 10^{-7}/^\circ C$ 로 연화점은 640에서  $650^\circ C$ 로, 그리고 미소경도는 460에서  $550 \text{ Kg/cm}^2$ 으로 극히 작은 변화만 나타내었다.

첨가된  $P_2O_5$ 가  $SiO_2$ 와 결합을 하여 Si-O-P를 이루면 Si-O, P-O의 결합세기의 차이로 인하여 측정치가 크게 변화하여야 하나, 큰 변화가 없는 것으로 보아 Si-O-P 결합을 하지 않음을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

48  $SiO_2$ -26  $CaO$ -26  $Na_2O$ (wt. %)유리에  $P_2O_5$ 를 0에서 16 wt. %까지 첨가한 유리에 대한 연구로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. X-선 회절분석을 한 결과, 열처리한 유리는  $P_2O_5$ 의 첨가량이 증가함에 따라 사슬구조인  $Na_2Ca_2(SiO_3)_3$  결정상에서 판상구조인  $Na_2Ca_2Si_3O_9$  결정상으로 전이하였으며, 14 wt. % 이상의  $P_2O_5$ 를 첨가하면  $\beta$ - $NaCaPO_4$ 의 새로운 결정상이 존재하였다.

2. 적외선 분광분석과 Raman 분광분석 결과, 첨가된  $P_2O_5$ 는 규산염유리의 중합을 초래하여 유리구조를 사슬구조에서 판상구조로 전이시키며, 유리내에서  $P_2O_5$ 는 phosphate monomer로 존재하여 P-O 결합만으로 존재하며, P=O 또는 Si-O-P 결합은 하지 않는다고 생각된다.

3. 주사전자현미경 관찰을 통하여 6.4 wt. % 이상  $P_2O_5$ 가 첨가되면 미세하고 균일한 상분리가 일어나  $P_2O_5$ -rich 상이 droplet으로 존재하였다.

4.  $P_2O_5$ 의 첨가량이 증가함에 따라 유리의 밀도는 감소하였으나 열팽창 계수, 연화점, 그리고 미소경도는 거의 변화가 없었다.

#### [후 기]

본 연구는 문교부의 지원을 받아 수행되었다.

#### REFERENCES

1. L.L. Hench, T.K. Greenlee and W.C. Allen, "An Investigation of Binding Mechanisms at the Interface of a Prosthetic Materials", Annu. Rep. No.1, U.S. Army Med. Res. Dev. Contract No.

- DATA-17-70-C-0001 (1970).
2. Joint Committee on Powder Diffraction Standards: Card No. 1-1078, 22-1455 and 29-1193.
3. L.S. Dent Glasser and J.S. Mileson, "Crystal Data for  $Na_2Ca_2Si_3O_9$ ", *J. Amer. Ceram. Soc.*, **51** (1) 55 (1968).
4. M.I. Pope, *Differential Thermal Analysis*, Heyden and Son Ltd., pp. 56-57 (1977).
5. S.V. Philipps and P.W. McMillan, "Phases Separation and Crystallization in  $Li_2O$ - $SiO_2$ - $P_2O_5$  Glasses", *Phys. Chem. Glasses*, **11**(3) 64-70 (1979).
6. J.R. Ferraro and M.H. Manghnani, "Infrared Absorption Spectra of Sodium Silicates Glasses at High Pressures", *J. Appl. Phys.*, **43**(11) 4595-4599 (1972).
7. H. Toyuki, "Effect of  $Na_2O$  on the Nature of Si-O Bonds in  $Na_2O$ - $SiO_2$  Glasses", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **85**(11) 36-40 (1977).
8. J. Wong, "Vibrational Spectra of Binary Phosphosilicate Glasses", *J. Non-Cryst. Solids*, **20** 83-100 (1976).
9. C.Y. Kim and R.A. Condrate, "The Vibrational Spectra of Crystalline  $W_2O_3(PO_4)_2$  and Related Tungsten Phosphate Glasses", *J. Phys. Chem.*, **45**(11/12) 1213-1218 (1984).
10. N. Shibate, M. Horigudhi and T. Edshiro, "Raman Spectra of Binary High-Silica Glasses and Fibers Containing  $GeO_2$ ,  $P_2O_5$  and  $B_2O_3$ ", *J. Non-Cryst. Solids*, **45** 115-126 (1981).
11. I. Petrov, B. Soptrajanov, N. Fuson and J. R. Lawson, "Infrared Investigation of Dicalcium Phosphate", *Spectrochimica Acta.*, **23** 2637-2647 (1967).
12. J. P. Bronswijk and E. Strijks, "The Raman Spectrum of Vitreous and Crystalline  $P_2O_5$ ", *J. Non-Cryst. Solids*, **24** 145-147 (1977).
13. T. Furukawa, K.E. Fox and W.B. White, "Raman Spectroscopic Investigation of the Structure of Silicate Glasses III: Raman Intensities and Structural Units in Sodium Glasses", *J.*



- Chem. Phys.*, **75** (7) 3226-3237 (1981).
14. R.J. Bell, N.F. Bird and P. Dean, "The Vibrational Spectra of Vitreous Silica, Germania and Beryllium Flouride", *J. Phys. Cl.*, **1** 299-303 (1968).
15. C. Nelson and T. R. Tallent, "Raman Studies of Sodium Silicate Glasses with Low Phosphate Contents", *Phys. Chem. Glasses*, **25** (2) 31-38 (1984).
16. I. N. Chakraborty and R.A. Condrate, "The Vibrational Spectra of Glasses in the Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> System with 1:1 SiO<sub>2</sub>:P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Molar Ratio", *Phys. Chem. Glasses*, **26** (3) 68-73 (1985).
17. B.O. Mysen, F.J. Ryerson and D. Virgo, "The Structural Role of Phosphorus in Silicates Melts", *Am. Mineral.*, **66** 106-117 (1981).