

CaO-P₂O₅-SiO₂계 유리의 물성

조정식·김철영

인하대학교 무기재료공학과
(1993년 3월 17일 접수)

Properties of CaO-P₂O₅-SiO₂ Glasses

Jeong-Sik Cho and Cheol-Young Kim

Department of Ceramic Engineering, Inha University
(Received March 17, 1993)

요 약

본 연구에서는 CaO-SiO₂계 유리와 10 mole% 미만의 P₂O₅를 함유한 CaO-P₂O₅-SiO₂계 유리의 조성에 따른 물성변화를 조사하기 위해, 밀도측정기, Abbe 굴절계, dilatometer, 초음파펄스장치, 미세경도계 등을 사용하여 밀도, 몰부피, 혼합충진밀도, 굴절율, 전이온도, 변형점, 열팽창계수, 영율, knoop 경도 등을 측정하였다. CaO-SiO₂계 유리에서 CaO가 증가하면 밀도, 혼합충진밀도, 굴절율, 전이온도, 변형점, 열팽창계수, 탄성계수, knoop 경도 등은 증가하고, 몰부피는 감소하였다. CaO/SiO₂비가 1.07로 일정한 CaO-SiO₂계 유리에 P₂O₅가 소량 첨가되면 P₂O₅ 함량에 따라 밀도, 혼합충진밀도, 굴절율, 전이온도, 변형점, 열팽창계수, 탄성계수, knoop 경도 등은 감소하고, 몰부피는 증가하였다. CaO-P₂O₅-SiO₂계 유리에서 P₂O₅가 일정하고 CaO가 증가하면 CaO-SiO₂계 유리에서의 경향과 유사하였다. CaO-SiO₂계 유리에서의 물성변화는 CaO 증가에 따른 [SiO₄] 사면체구조의 개방에 따른 것이며, CaO-P₂O₅-SiO₂계 유리의 경우에는 P₂O₅에 의한 규산염구조의 중합화와 [PO₄] monomer의 형성에 따른 효과이다. 즉, 조성변화에 따른 유리구조변화는 결합력과 충전상태를 변화시켜 물성에 영향을 미친다. 각 물성과 이를 좌우하는 인자와의 상호관계에서 1) 굴절율과 혼합충진밀도, 2) 전이온도, 변형점, 열팽창계수와 CaO 함량, 3) 영율과 몰부피, 4) knoop 경도와 P₂O₅ 함량 등 4종의 비례관계가 성립하였다.

ABSTRACT

Properties in terms of the variation of the glass compositions, which were density (ρ), molar volume (V_m), atom/ion packing density (D_p), refractive index (n_D), transformation temperature (T_g), dilatometric softening point (T_d), thermal expansion coefficient (α), Young's modulus (E), and knoop hardness (KHN) were investigated in CaO-SiO₂ glasses and CaO-P₂O₅-SiO₂ glasses containing less than 10 mole% of P₂O₅. Those properties were measured by density measurement kit, Abbe refractometer, dilatometer, ultrasonic pulse echo equipment, and micro hardness tester. When CaO content was increased in CaO-SiO₂ glasses, ρ , D_p , n_D , T_g , T_d , α , E , and KHN were increased, while V_m was decreased. When P₂O₅ was added to the CaO-SiO₂ glasses with constant CaO/SiO₂ ratio as 1.07, ρ , D_p , n_D , T_g , T_d , α , E , and KHN were decreased, while V_m was increased. When the amount of P₂O₅ in glasses was kept constant, the changes of the properties with variation of CaO content in the CaO-P₂O₅-SiO₂ glasses were very similar to those of CaO-SiO₂ glasses. These phenomena could be explained by the structural role of P₂O₅ in the CaO-P₂O₅-SiO₂ glasses, which was polymerization of silicate structures and resulted in [PO₄] monomer structure in glasses. Due to this structural characteristics, the bond strength and packing density were changed with compositions. Proportional relationships between 1) n_D and D_p , 2) T_g , T_d , α and CaO content, 3) E and V_m^{-1} , and 4) KHN and P₂O₅ content were evaluated in this investigation.

1. 서 론

백과 동일한 수산화아프타이트가 재료표면에 형성되어

백과 화학적으로 결합하는 표면활성생체유리¹⁾의 유리구조와 표면활성에 대한 연구²⁾는 많이 보고되었으나, 조성변화에 따른 구조변화가 물성에 미치는 영향에 대한

연구는 거의 수행되지 않았다. 표면활성생체유리 구성 성분중 특히 P₂O₅가 유리구조에 미치는 영향이 매우 크므로^{4,5)} 구조와 밀접한 관계가 있는 물성변화가 매우 클 것으로 예상된다.

일반적으로 표면활성생체유리는 표면활성은 우수하나 고하중을 받는 부위에 사용하기에는 기계적 특성이 취약하여 곤란하기 때문에 결정화유리 또는 복합재료로 제조하여 기계적 특성을 증진시키려는 연구⁶⁻⁹⁾가 광범위하게 진행되고 있다. 결정화유리 또는 복합재료 제조시 유리의 열적특성과 기계적 특성은 열처리조건 선정과 열처리후의 기계적 특성에 큰 영향을 미치므로, 표면활성생체유리를 유리 단독으로 사용하기 위한 물성 증진 뿐만 아니라 기계적 특성이 우수한 결정화유리 및 복합재료의 개발을 위해서 생체유리에 대한 체계적인 물성연구가 필요하다. 표면활성생체유리의 필수성분인 CaO와 SiO₂를 함유하고 P₂O₅가 10 mole% 이하인 CaO-P₂O₅-SiO₂계 유리에 대한 연구는 표면활성⁹⁾과 유리구조¹⁰⁾에 대해 수행되었을 뿐, 이 계에서의 조성에 따른 물성 변화는 연구된 바 없다.

따라서 본 연구에서는 CaO-SiO₂계 유리과 P₂O₅가 10 mole% 미만 첨가된 CaO-P₂O₅-SiO₂계 유리에서 밀도, 굴절율, 전이온도, 변형점, 열팽창계수, 탄성계수, knoop 경도 등을 측정하고, 조성변화가 물성에 미치는 영향을 조사하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 시편제조

본 실험에서 선택한 calcium phosphosilicate계의 안정한 유리형성영역이 매우 좁아 유리구성성분의 치환 또는 첨가범위가 매우 한정되어 Table 1과 같이 10종의 유리조성을 선택하였다. CaO-SiO₂계 유리에서 CaO의 영향과 CaO-P₂O₅-SiO₂계 유리에서 CaO/SiO₂비가 1.07로 일정할 때 P₂O₅의 영향, P₂O₅가 일정할 때 CaO의 영향 및 각 성분의 종합적인 영향 등을 조사하고자 하였다.

각 조성은 일급시약인 CaHPO₄·2H₂O, CaCO₃, SiO₂를 원료로 사용하여 유리 100 g 기준 배치로 조합한 후 직경 10 mm 알루미늄 구석과 함께 폴리에틸렌 통에 넣어 gyroblender로 2시간 동안 혼합하였다. 150 cc 백금도가니에 혼합된 배치를 넣고 1000°C에서 1시간 히스후, 1500~1600°C에서 2시간 이상 용융 및 청정한 용융물을 흑연볼드에 성형하였다. 성형된 유리시편의 응력을 제거하기 위하여 전이온도 부근(750~780°C)에서 2°C/min의 속도로 서냉한 후 각각의 측정 규격에 맞게 절단 및 연마하여 시편을 제조하였다.

2.2. 측정 및 계산

2.2.1. 밀도와 몰부피

#1200 SiC 연마지로 표면이 연마된 10×10×10 mm 크기의 시편에 대해 아르키메데스 원리를 이용한 밀도 측정기(Mettler사 ME-40290)로 밀도를 측정하였다. 표준용액인 α-bromonaphtalene의 온도를 20°C로 유지한 상태에서 각각의 시편에 대해 5회 이상 측정된 값을 평균내어 밀도를 구하였으며, 각각의 측정값들의 표준편차는 ±0.003 이내이다. 각각의 유리 1몰에 해당하는 유리 1몰 중량(W_m)과 측정된 밀도를 이용하여, 아래의

Table 1. Compositions of CaO-SiO₂ Glasses and CaO-P₂O₅-SiO₂ Glasses

Sample	Component [mole% (wt%)]			Mole Ratio	
	CaO	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaO/SiO ₂	CaO/P ₂ O ₅ +SiO ₂
CS-7	41.7(40)	58.3(60)		0.71	0.71
CS-9	46.7(45)	53.3(55)		0.89	0.89
CS-11	51.7(50)	48.3(50)		1.07	1.07
P2-10	48.1(45)	49.8(50)	2.1(5)	0.96	0.93
P2-11	50.6(47.5)	47.3(47.5)	2.1(5)	1.07	1.03
P2-12	53.2(50)	44.7(45)	2.1(5)	1.19	1.14
P4-11	49.5(45)	46.2(45)	4.3(10)	1.07	0.98
P4-13	54.8(50)	40.9(40)	4.3(10)	1.34	1.21
P7-15	56.4(50)	36.9(35)	6.7(15)	1.53	1.30
P9-18	58.2(50)	32.6(30)	9.2(20)	1.79	1.39

식 (1)로 몰부피(molar volume of glass=V_m)를 구하였다. 이때 X_i는 성분 i의 몰분율, M_i는 성분 i의 몰중량이다.

$$V_m = \frac{\sum X_i \cdot M_i}{\rho} = \frac{W_m}{\rho} \text{ [cm}^3\text{/mol]} \quad (1)$$

2.2.2. 혼합충진밀도

유리물성을 설명하고자 할 때 유리를 이온결합물질로 가정한 이온충진밀도¹¹⁾를 주로 사용하며, 때에 따라서는 이온결합성이 강한 금속(예 ; CaO)성분만 이온으로 가정하고 나머지는 공유결합물질로 가정한 혼합충진밀도¹²⁾를 사용하기도 한다. 산화물들은 이온결합과 공유결합 형태가 공존하는 혼합형결합(mixed bond)¹³⁾이 가능하므로 각각의 결합특성에 따른 반경과 전기음성도에 준한 각각의 결합분율이 감안된 원자와 이온의 혼합충진밀도(atom/ion packing density)를 구하였다. 각 원소들의 이온이나 원자들을 결합특성에 관계없이 구로 가정하여 산화물별로 구한 부피에 각각의 몰분율을 곱하여 유리 구조내에서 원자와 이온이 차지하는 부피(occupied volume by atoms and ions per molar volume)를 구한 다음, 이 값의 몰부피에 대한 백분율을 구하였다. 구성 산화물들이 M_AO_B 형태이므로 각 산화물이 점유한 부피를 식 (2)로 구하고, 식 (3)으로 충진밀도를 구하였다.

$$V_i = 6.023 \cdot 10^{23} \cdot \frac{4\pi}{3} \{ A(C_M \cdot R_{MC}^3 + I_M \cdot R_{MI}^3) + B(C_O \cdot R_{OC}^3 + I_O \cdot R_{OI}^3) \} \quad (2)$$

$$D_v = \frac{\sum V_i \cdot X_i}{V_m} \quad (3)$$

M_AO_B에서 A는 M원자의 수, C_M과 R_{MC}는 M의 공유 결합 분율과 반경, I_M과 R_{MI}는 M의 이온결합 분율과 반경, B는 O원자의 수, C_O와 R_{OC}는 O의 공유결합 분율과 반경, I_O와 R_{OI}는 O의 이온결합 분율과 반경을 의미한다. 계산에 사용한 원소별 원자(공유결합)반경과 이온 반경은 각각 Ca ; 1.8/0.99, Si ; 1.17/0.26, P ; 1.0/0.35, O ; 0.66/1.4 Å이며, 각 산화물의 이온결합 분율은 CaO ; 0.67, SiO₂ ; 0.43, P₂O₅ ; 0.32이고¹³⁾, 공유결합 분율은 1에서 이온결합 분율을 뺀 값이다.

2.2.3. 굴절율

1 μm CeO₂ slurry로 상하면이 미세연마된 5×10×10 mm 크기의 시편에 대해 tetra bromonaphtalene을 굴절액으로 사용하여 589.3 nm 파장(Na 광원)에 대한 굴절율(n_D)을 Abbe 굴절계(Shimadzu사 Abbe-3L)로 측정하였다. 각각의 시편에 대해 5회 이상 측정한 평균값을 굴절율로 하였으며, 각각의 측정값들의 표준편차는

±0.0005 이내이다.

2.2.4. 전이온도, 변형점 및 열팽창계수

길이 25 mm, 직경 5 mm 크기의 시편에 대해 5℃ / min의 승온속도로 상온에서부터 변형점(dilatometric softening point)까지 dilatometer(Netzsh사 402ED)를 이용하여 측정하였다. 열팽창곡선의 첫번째 변곡점의 온도를 유리전이온도로, 두번째 변곡점의 온도를 변형점으로 하였으며¹⁴⁾, 열팽창계수는 25~300℃ 범위에서 구하였다.

2.2.5. 영율

1 μm CeO₂ slurry로 상하면이 미세연마된 10×10×20 mm 크기의 시편에 대해 KS L 1594에 의거한 초음파 pulse echo 방법에 의하여 영율을 측정하였다. 초음파 pulser/receiver(Panametric사 5052 PRX)와 150MHz oscilloscope(Tectronix사)가 장착된 초음파측정장치(Ultrasonic)를 이용하여 20MHz longitudinal transducer(V116)로 종파속도를 측정하고, 2.25 MHz shear transducer(V155)로는 횡파속도를 측정하였다. 영율(E)은 식 (4)를 이용하여 구하였으며, 이때 V_L은 종파속도, V_T는 횡파속도, ρ는 유리밀도이다. 각 시편에 대해 5회 이상 측정한 평균값을 영율로 취하였으며, 각각의 측정값들의 표준편차는 ±0.3 이내이다.

$$E = V_L^2 \cdot \rho \cdot \frac{3V_L^2 - 4V_T^2}{V_L^2 - V_T^2} \quad (4)$$

2.2.6. 미세경도

1 μm CeO₂ slurry로 상하면이 미세연마된 10×10×20 mm 크기의 미세경도 측정용 시편에 대하여 400배의 광학현미경이 부착된 미세경도계(Zwick사 3102.002)를 사용하여 knoop 경도를 측정하였다. KS L 2102에 준해 0.2 kgf의 하중으로 20초간 압자압입한 후 장축의 대각선 길이를 측정하여 다음 식 (5)로 경도를 구하였으며, 여기에서 P는 하중(Kgf), AP는 자국의 면적(mm²), d는 자국의 대각선 중 긴변의 길이(mm)이다. 각각의 시편에 대해 10회 이상 측정하여 후 평균값을 knoop 경도(kg/mm²)로 취하였으며, 표준편차는 ±4 이내이다.

$$KHN = \frac{P}{AP} = 14.2288 \frac{P}{d^2} \quad (5)$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 밀도와 굴절율

밀도, 몰부피, 혼합충진밀도, 굴절율 측정결과 Fig. 1~

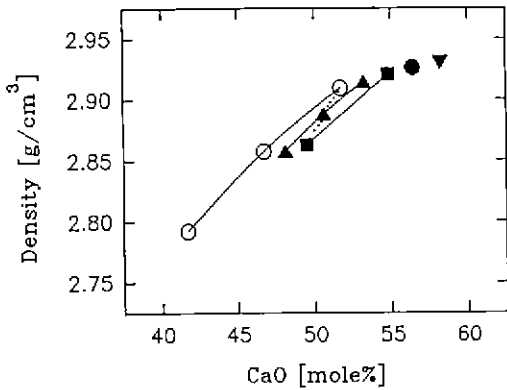


Fig. 1. Density with CaO content in CaO-SiO₂ glasses and CaO-P₂O₅-SiO₂ glasses (○; 0, ▲; 2.1, ■; 4.3, ○; 6.7, ▼; 9.2 mole% of P₂O₅ respectively, ···; constant CaO/SiO₂ ratio).

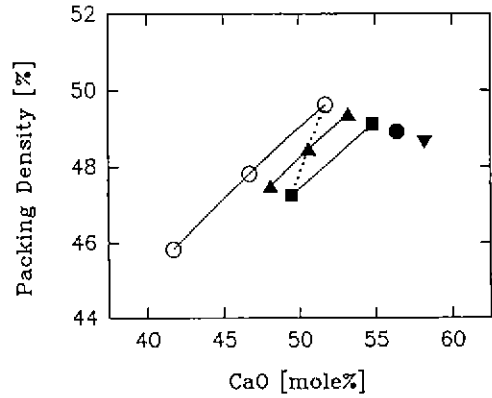


Fig. 3. Atom/ion packing density with CaO content in CaO-SiO₂ glasses and CaO-P₂O₅-SiO₂ glasses (○; 0, ▲; 2.1, ■; 4.3, ○; 6.7, ▼; 9.2 mole% of P₂O₅ respectively, ···; constant CaO/SiO₂).

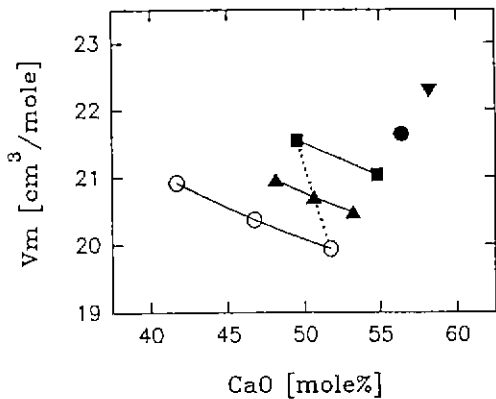


Fig. 2. Molar volume with CaO content in CaO-SiO₂ glasses and CaO-P₂O₅-SiO₂ glasses (○; 0, ▲; 2.1, ■; 4.3, ○; 6.7, ▼; 9.2 mole% of P₂O₅ respectively, ···; constant CaO/SiO₂).

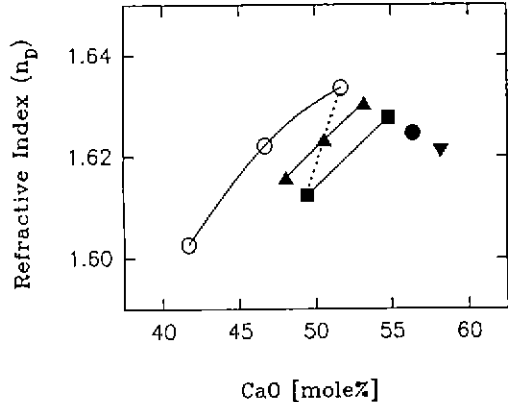


Fig. 4. Refractive index with CaO content in CaO-SiO₂ glasses and CaO-P₂O₅-SiO₂ glasses (○; 0, ▲; 2.1, ■; 4.3, ○; 6.7, ▼; 9.2 mole% of P₂O₅ respectively, ···; constant CaO/SiO₂).

Fig. 4와 같이 CaO-SiO₂계 유리와 P₂O₅가 일정한 CaO-P₂O₅-SiO₂계 유리에서 밀도, 혼합충진밀도, 굴절율은 CaO 함량에 비례하고, 몰부피는 반비례하였다. CaO/SiO₂비가 일정한 조성계열의 밀도, 혼합충진밀도, 굴절율은 P₂O₅ 함량에 반비례하고, 몰부피는 비례하였다.

SiO₂ 유리에 CaO가 첨가되면 [SiO₄] 사면체 망목구조의 공동(void)에 Ca²⁺ 이온이 배열되어 5~6배위를 하므로¹³⁾, CaO-SiO₂계 유리와 P₂O₅가 일정한 CaO-P₂O₅-SiO₂계 유리에서 CaO가 증가하면 총공간충진율이 증가한다. P₂O₅는 SiO₂에 비해 망목수식 양이온과의 친화력이 매우 커, [SiO₄] 사면체 구조의 연결을 절단했던 망목

수식 양이온이 [SiO₄] 사면체와 결합하지 않고 [PO₄] 사면체와 결합하게 된다¹⁴⁾. 그러므로 CaO/SiO₂비가 1.07로 일정한 CaO-SiO₂계 유리에 P₂O₅가 첨가되면 망목형 성산화물로 작용할 뿐만 아니라 [SiO₄] 사면체구조를 중합화(polymerization)시키므로¹⁰⁾ 총공간충진율이 감소되어 밀도는 감소한다.

CaO-SiO₂계 유리와 P₂O₅가 일정한 CaO-P₂O₅-SiO₂계 유리에서 CaO가 증가할 경우 몰중량이 감소하고 밀도가 증가하므로 몰중량/밀도인 몰부피는 감소한다. CaO/SiO₂비가 일정한 CaO-SiO₂계 유리에 CaO나 SiO₂보다 분자량이 큰 P₂O₅가 첨가되면 몰중량은 증가하고 밀도는

감소하므로 몰부피는 증가한다. CaO 함량변화 및 P₂O₅ 첨가시 발생하는 구조변화로 예측되는 총공간충진율의 변화와 실제 측정된 몰부피의 변화가 잘 일치하므로, 조성의존성을 갖는 밀도와 몰부피의 변화가 유리구조 변화에 의한 것임을 알 수 있다.

각각의 산화물이 차지하는 부피가 결합조건에 따라 많은 차이가 있으나 각각의 결합특성에 따른 반경과 전기음성도에 따른 각각의 결합분율이 감안된 원자와 이온의 혼합충진밀도는 몰부피와 구조와의 관계로부터 유추한 총공간충진율과 잘 일치하였다. CaO/SiO₂비가 일정하고 P₂O₅ 함량 증가에 따라 이온충진밀도는 증가하나, 혼합충진밀도는 감소하므로 이온충진밀도보다 구조변화를 잘 나타내는 것으로 생각된다.

이와같은 현상을 입증하기위해 혼합충진밀도와 굴절율의 관계를 살펴보았다. 산화물유리에서는 양이온(P⁵⁺; 0.05, Si⁴⁺; 0.08, Ca²⁺; 1.39)보다 음이온인 산소이온(O²⁻; 6.63)의 분극율이 매우 커, 조성변화시 유리 1몰 중의 산소수에 분극율과 몰분율이 비례하게 된다¹⁰⁾. 따라서 CaO 함량이 증가하면 산소수가 감소하므로 분극율과 몰굴절이 감소하고, P₂O₅가 첨가되면 산소수가 증가하므로 분극율과 몰굴절은 증가한다. 유리의 굴절율은 분극율과 몰굴절에 비례하고 몰부피에 반비례하나, CaO 함량 증가시 몰굴절과 몰부피가 동시에 감소하며 굴절율이 상승하였고, P₂O₅ 첨가시 몰굴절과 몰부피가 동시에 증가하며 굴절율이 감소하였다. 즉, 본 실험에서 굴절율이 분극율과 몰굴절과는 무관하고 몰부피의 변화에만 의존하는 경향성을 나타낸 것은 Lorentz-Lorenz식을 굴절율에 대하여 정리한 식 (6)에서 조성변화에 따른 몰굴절(R_m)의 변화율보다 몰부피의 변화율이 더 크기 때문이다.

$$n^2 = \frac{1 + 2(R_M/V_m)}{1 - (R_M/V_m)} = \frac{1 + 2Y}{1 - Y} \quad (6)$$

Gladstone-Dale은 비굴절(specific refraction=R)의 개념을 사용하여 굴절율이 밀도에 비례함($n_D = 1 + \rho R$)을 나타내었고, Huggins는 산소 1몰부피(V_O)와 산소 1몰굴절(R_O)을 사용하여 굴절율($n_D = 1 + R_O/V_O$)을 나타내었다¹⁷⁾. 이와같이 대부분의 식들이 분극율 측정이 가능한 경우에 국한되어 굴절율을 구할 수 있으나, 본 실험에서 구한 혼합충진밀도와 굴절율과의 관계가 Fig. 5와 같이 서로 직선적으로 비례하므로 분극율 측정없이 굴절율의 예측이 가능함을 보여주었다. 굴절율은 물질속에 존재하는 질량을 갖는 입자들이 주위 입자와 정전기력으로 서로 근접하여 분극화되는 정도에 의해 즉, 물질내부의

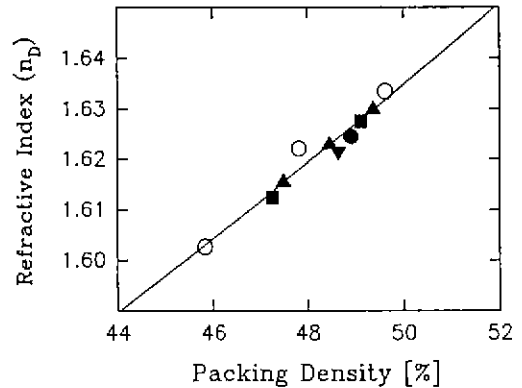


Fig. 5. Relationship between refractive index and atom/ion packing density for CaO-SiO₂ glasses and CaO-P₂O₅-SiO₂ glasses (○; 0, ▲; 2.1, ■; 4.3, ◊; 6.7, ▼; 9.2 mole% of P₂O₅ respectively).

충진밀도에 따른 빛의 속도차로 나타나므로 이미 구한 원자와 이온의 혼합충진밀도에 이와같은 요소들이 복합적으로 반영된 것으로 생각된다.

3.2. 열적 특성

3.2.1. 전이온도와 변형점

전이온도와 변형점 측정결과 Fig. 6과 같이 CaO 함량에 비례관계를 갖으며, CaO와 P₂O₅ 함량이 비교적 높은 P7-15와 P9-18의 경우에는 다소 감소하는 경향을 나타내었다.

40 mole% 이상의 CaO를 함유한 CaO-SiO₂계 유리와 CaO-P₂O₅-SiO₂계 유리에서 CaO 함량에 비례하여 전이온도 및 변형점이 상승하는 것은 알칼리 규산염유리에서 전이온도 및 변형점이 비가교산소 발생정도에 비례해서 감소하는 현상과는 상반된 결과이다. Na₂O-SiO₂계 유리에 SiO₂를 CaO로 치환 첨가하는 경우 Ca-O 결합강도가 Na-O 결합강도보다 훨씬 크고, CaO의 고온 고배위 특성과 저온 저배위 특성에 의해 저온점도인 전이점과 변형점이 상승하고 고온점도는 감소하므로 중간영역의 점성변화가 급격한 짧은유리(short glass or hard glass)로 전환된다¹⁸⁾. 그러나 Ca-O의 결합강도는 Si-O 결합강도보다 약하기 때문에, CaO 증가시 다성분계 규산염유리에서도 CaO가 전이온도와 변형점을 상승시키는 원인에 대한 설명으로는 불충분하다. 실험조성(P9-18 제외)은 초상이 wollastonite(CaO·SiO₂) 영역에 속해 있으므로 wollastonite와 유사한 유리구조가 예상되며, wollastonite에서 Ca²⁺ 이온의 평균배위수는 5.2이므로¹⁸⁾ 본 실험유리에서도 Ca²⁺ 이온의 평균배위수가 일반적으로 주

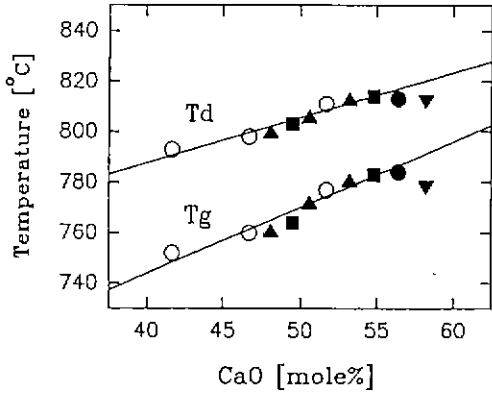


Fig. 6. Transformation temperature (T_g) and dilatometric softening point (T_d) with CaO content in CaO-SiO₂ glasses and CaO-P₂O₅-SiO₂ glasses (○; 0, ▲; 2.1, ■; 4.3, ○; 6.7, ▼; 9.2 mole% of P₂O₅ respectively).

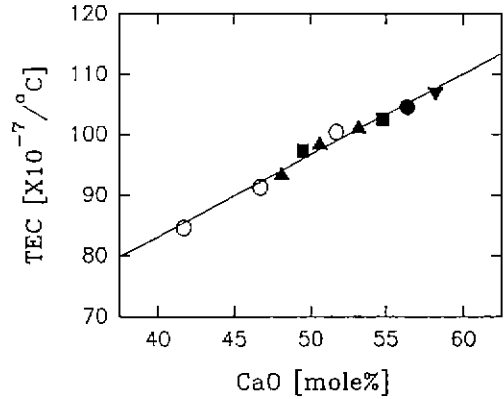


Fig. 7. Thermal expansion coefficient with CaO content in CaO-SiO₂ glasses and CaO-P₂O₅-SiO₂ glasses (○; 0, ▲; 2.1, ■; 4.3, ○; 6.7, ▼; 9.2 mole% of P₂O₅ respectively).

장하는 6배위보다 작은 가능성이 있다. 결과적으로 CaO가 Al₂O₃나 MgO와 같은 중간산화물들과 유사하게 극히 한정된 조건에서 유리구조의 망목형성산화물로 작용될 가능성^{19,20)}과 비가교산소를 매우 많이 함유하고 있는 계에서의 유리구조 치밀화에 따른 견고성(rigidity)의 증가²¹⁾로 본 계의 전이온도와 변형점이 상승한 것으로 생각된다.

CaO와 P₂O₅ 함량이 비교적 높을 경우 전체 유리구조내에 [SiO₄] 사면체구조 자체의 감소와 구조 상호간의 결합력이 매우 약한 [PO₄] monomer 구조가 증가함에 따라 상대적으로 낮은 열에너지로 점성유동이 가능해지므로 P7-15와 P9-18의 전이온도와 변형점이 다소 감소하는 경향을 나타낸 것으로 생각된다. 전이온도/융융온도의 2/3법칙에 따라 상평형도상의 용융온도에 대한 예상전이온도보다 250°C 정도 낮은 값을 나타내나 전체적인 경향성은 일치하였다. 0.15Na₂O-0.85SiO₂ 유리에 소량의 P₂O₅가 첨가되면 Na₂O-rich droplet과 3차원적으로 연결되어 있는 SiO₂-rich matrix로 상분리되기 때문에 전이온도가 상승하고²²⁾ CaO-SiO₂계 유리에서 상분리가 발생하는 경우에는 전이온도와 변형점이 일정한 값을 나타낸다¹⁰⁾. 그러나 본 계에서는 P₂O₅ 함량에 관계없이 CaO 함량에 비례하여 전이온도가 상승하므로 상분리가 발생되지 않았음을 알 수 있다.

3.2.2. 열팽창계수

열팽창계수 측정결과 Fig. 7과 같이 CaO 함량에 비례하는 관계를 나타내었다. CaO-SiO₂계 유리에서 CaO 증가시 [SiO₄] 사면체의 진동 가능성은 크게 변하지 않

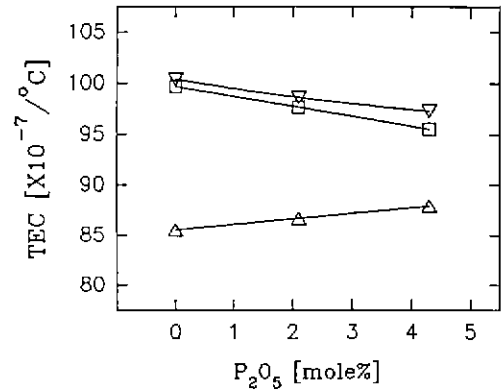


Fig. 8. Thermal expansion coefficient with P₂O₅ content in CaO-P₂O₅-SiO₂ glasses at constant CaO/SiO₂ ratio (▽; measured value, □; this work, △; Ap-pen's work).

으나, 비가교산소의 형성에 따른 비데칭성이 크게 증가하여 열팽창계수가 상승되었다. CaO-P₂O₅-SiO₂계 유리에서 P₂O₅ 함량이 일정하고 CaO가 증가할 경우도 역시 비가교산소의 증가에 의해 열팽창계수는 증가하였으나, CaO/SiO₂비가 1.07로 일정하고 P₂O₅가 증가하는 경우의 열팽창계수는 Fig.8과 같이 P₂O₅ 함량에 반비례하였다.

P₂O₅ 유리에 CaO가 첨가되면 판상 혹은쇄상의 [PO₄] 구조가 서로 연결되어 CaO 40 mole%에서 90×10⁻⁷/°C의 최소값을 갖으며, calcium silicophosphate 유리에서 SiO₂ 증가시 열팽창계수가 감소하고 P₂O₅ 증가시 열팽창계수가 상승하였다²³⁾. 또한 7.5Na₂O·(22.5+x)P₂O₅·(70-x)SiO₂ 유리에서 P₂O₅가 증가함에 따라 열팽창계수가

Table 2. Calculation Factors of Each Component and Observed Values and Calculated Values for Thermal Expansion Coefficient in CaO-SiO₂ Glasses and CaO-P₂O₅-SiO₂ Glasses

	Sample	Observed	This work	Appen's work
Calculation Factors for Components	CaO		169.9	130
	SiO ₂		24.9	38
	P ₂ O ₅		3.8	140
Thermal Expansion Coefficient [$\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$]	CS-7	84.7	85.15	76.36
	CS-9	91.3	92.44	80.96
	CS-11	100.4	99.68	85.56
	P2-10	93.6	93.93	84.39
	P2-11	98.6	97.66	86.69
	P2-12	101.3	101.38	89.08
	P4-11	97.3	95.52	87.92
	P4-13	102.5	103.17	92.80
	P7-15	104.6	105.08	96.72
P9-18	106.8	107.10	100.93	

상승하는 것과 같이, P₂O₅가 증가하면 열팽창계수가 상승하는 것이 일반적이는데 본 실험결과처럼 P₂O₅ 증가시 열팽창계수가 감소하는 현상은 매우 예외적이다.

CaO/SiO₂비가 1.07로 일정한 CaO-SiO₂계 유리에 P₂O₅가 소량 첨가될 경우 P-O-Si 결합³⁴⁾이 발생되면 열팽창계수가 증가하여야 하며, Si⁴⁺ 이온의 배위수가 4에서 6으로 증가하면²⁰⁾ 밀도와 열팽창계수가 증가하여야 한다. 그러나 실제로는 P₂O₅ 첨가시 열팽창계수와 밀도가 감소하였으므로 이와같은 형태의 결합이 발생되지 않았음을 알 수 있다. CaO/SiO₂비가 1.07로 일정한 CaO-SiO₂계 유리에 망록형성산화물인 P₂O₅가 첨가되면 [SiO₄] 사면체구조가 중합화에 되어 [SiO₄] 총상구조가 다량 발생하고 [SiO₄] monomer 구조가 감소하는 대신, 비가교 산소를 함유한 [PO₄] monomer 구조가 발생된다 이때 P₂O₅ 첨가에 의한 [SiO₄] 사면체구조의 중합화는 열팽창계수 감소인자이고 첨가된 P₂O₅가 [PO₄] monomer로 존재하는 것은 열팽창계수 증가인자이나, 열팽창계수가 CaO 함량에 비례하므로 P₂O₅의 상반된 두 인자가 서로 상쇄되었음을 알 수 있다.

본 실험영역의 조성에 대해 Appen이 제시한 각 산화물별 열팽창계수 계산인자를 이용하여¹⁷⁾ 구한 계산값과 실제 측정된 열팽창계수를 이용해 최소자승법으로 구한 계산인자와 계산값을 종합적으로 Table 2에 나타내었다. CaO/SiO₂비 1.07인 CaO-SiO₂계 유리에 P₂O₅를 첨가한 경우 Fig. 7과 같이 실제 측정된 열팽창계수와 본 연구에서 구한 계산값은 P₂O₅ 함량에 따라 감소하나,

Appen 계산 결과는 절대값의 차이가 클 뿐만 아니라 변화 경향성이 정반대로 나타났다. 본 연구에서 구한 각성분별 계산인자는 Appen이 제시한 계산인자보다 CaO의 경우 증가하였고 SiO₂와 P₂O₅의 경우 감소하였으며, 특히 P₂O₅의 경우에는 140에서 3.78로 큰 폭으로 감소하여 SiO₂ 계산인자(38)보다 훨씬 작은 값을 나타내었다. 유리조성에 따른 물성계산시 유리구조와 기타 인자가 반영되므로 본 실험에서 구한 계산인자는 P₂O₅가 [SiO₄] 사면체의 중합체로 작용하는 효과가 반영되었기 때문이며, Appen이 제시한 계산인자는 SiO₂와 P₂O₅가 P-O-Si 결합을 하는 경우로 생각된다.

3.3. 기계적 특성

3.3.1. 영율

영율 측정결과 Fig. 9와 같이 CaO-SiO₂계 유리와 P₂O₅가 일정한 CaO-P₂O₅-SiO₂계 유리에서 CaO 함량에 영율은 비례하였으며, CaO/SiO₂비가 일정한 조성계열에서는 P₂O₅ 함량에 반비례하였다.

영율은 일정 응력하에서의 신장율에 반비례하므로 유리구조가 강할수록 즉 비가교산소가 적을수록 높은 영율을 나타낼 가능성이 있으나 모든 조성계 유리의 영율에 대해 적용가능한 정확한 모델이 없기때문에, 일반적으로 결합에너지, 충전밀도, 유리형성산화물과 수산화물의 상호작용 등에 의해 설명된다²⁶⁾.

SiO₂ 유리에 알칼리산화물을 첨가시 Na₂O와 K₂O의 경우 영율이 저하되나, 알칼리산화물중 이온장세기가 큰 Li₂O

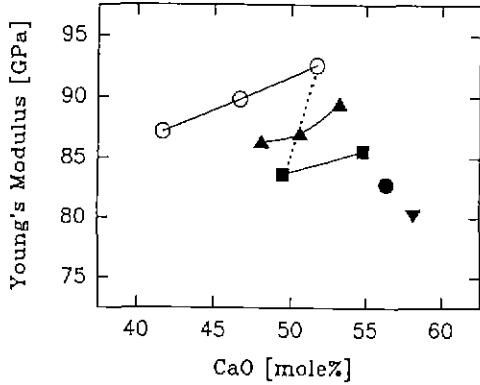


Fig. 9. Young's modulus with CaO content in CaO-SiO₂ glasses and CaO-P₂O₅-SiO₂ glasses (○; 0, ▲; 2.1, ■; 4.3, ○; 6.7, ▼; 9.2 mole% of P₂O₅ respectively, ----; constant CaO/SiO₂).

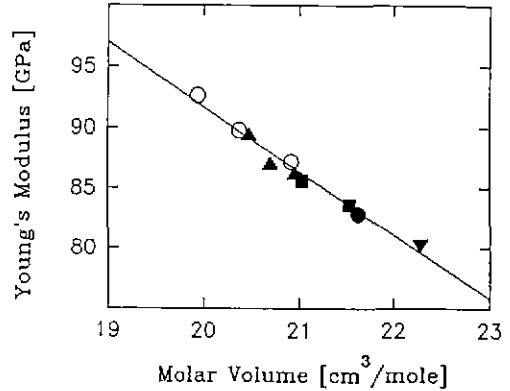


Fig. 10. Relationship between Young's modulus and molar volume for CaO-SiO₂ glasses and CaO-P₂O₅-SiO₂ glasses (○; 0, ▲; 2.1, ■; 4.3, ○; 6.7, ▼; 9.2 mole% of P₂O₅ respectively).

(0.23)의 경우 영율이 증가한다²⁷⁾. 이와같이 망목수식산 화물 첨가시 비가교산소의 발생에 의한 결합력의 감소는 영율감소인자이나, 이온장세기가 큰 수식산화물이 구조 내부의 공극(void)에 위치함에 따른 원자간 거리 감소는 탄성변형시의 원자간 힘(interatomic force)을 증가시키므로 영율 증가인자로 작용한다²⁷⁻²⁹⁾. CaO-SiO₂계 유리외 P₂O₅가 일정한 CaO-P₂O₅-SiO₂계 유리에서 CaO 함량이 증가하면 비가교산소는 증가하지만, 이온장세기가 큰 Ca²⁺ 이온(0.33)이 [SiO₄] 사면체 공극에 [Si-O-Ca-O-Si] 형태로 존재하며 총공간충진율을 증진시키므로 영율이 증가하는 것으로 생각된다. 이와같은 CaO의 영율증진 현상을 격자경화(hardening) 효과로 설명한 Vaills³⁰⁾의 보고와 본 실험 결과는 잘 일치하였다.

CaO/SiO₂비가 일정한 조성계열에서 P₂O₅ 함량에 따라 CaO와 SiO₂가 감소하고 [PO₄] monomer가 증가하므로 결합강도와 총공간 충진도의 감소에 따라 영율이 감소된 것으로 생각된다. 총공간충진율과 밀접한 관계가 있는 물부피와 영율과의 관계를 살펴본 결과 Fig. 10과 같이 서로 직선적으로 반비례하므로 조성계에 관계없이 총공간충진율이 영율에 지배적으로 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

3.3.2 knoop 경도

knoop 경도 측정결과 Fig. 11과 같이 CaO-SiO₂계 유리외 P₂O₅가 일정한 CaO-P₂O₅-SiO₂계 유리에서 CaO 함량에 따라 knoop 경도는 다소 증가하는 경향은 있으나 거의 동일하며, CaO/SiO₂비가 일정한 조성계열에서는 P₂O₅ 함량에 반비례하였다.

물질의 경도는 이론적으로는 결합종류와 원자종류에

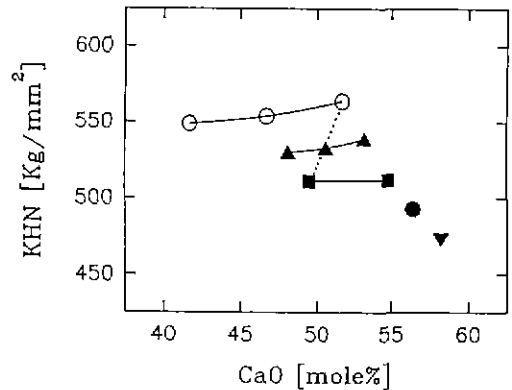


Fig. 11. Knoop hardness with CaO content in CaO-SiO₂ glasses and CaO-P₂O₅-SiO₂ glasses (○; 0, ▲; 2.1, ■; 4.3, ○; 6.7, ▼; 9.2 mole% of P₂O₅ respectively, ----; constant CaO/SiO₂).

다른 구조에 좌우되며, 격자에너지에 비례하고 물부피에 반비례하나³¹⁾. 유리경도에 대한 정확한 모델 역시 영율과 마찬가지로 정립되어 있지 않다. 재료의 파괴기구에는 결합력이 매우 중요하지만, 압자압입법(indentation)에 의한 미세경도는 압자압입영역에서 원자 혹은 이온이 하중을 받아 압축될 때 초기의 탄성변형 이후에 발생하는 소성변형에 의해 결정된다. 이때의 물질이동과 변형은 결합강도, 결합종류, 원자충진율, 원자상호간의 척력, 전자배열, 표면에너지, 잔존응력 외에도 여러가지 요소에 의해 좌우된다³²⁾.

SiO₂ 유리에 알칼리산화물이 첨가될 경우 경도는 감소하며 Li>Na>K 순서의 경도값을 나타내고³³⁾, 18Na₂O·

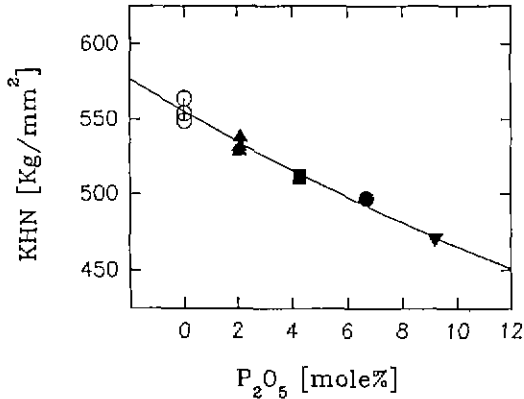


Fig. 12. Relationship between knoop hardness and P₂O₅ content for CaO-P₂O₅-SiO₂ glasses.

72SiO₂-10RmOn 유리에서는 R₂O < RO < R₂O₃의 순으로 경도가 증가하며 전반적으로 이온장세기에 비례하였으나, CaO의 경우만 예외적으로 B₂O₃보다도 큰 증가율을 나타내었다³⁴⁾. 몰부피가 증가하면 총공간충진율이 감소하여 압자압입영역에서의 치밀화가 용이하게 되고, 구조 상호간의 결합력이 약화된 부분은 소성결함(plastic flow)으로 작용하게 되므로 몰부피의 증가와 결합력의 약화는 경도의 감소원인³⁵⁾이 된다.

CaO-SiO₂계 유리와 CaO-P₂O₅-SiO₂계 유리에서 CaO 함량 증가시 비가교산소의 발생에 의해 몰부피와 결합력의 감소가 발생되지만, 몰부피 감소에 의한 정도 증가요인과 결합력 감소에 의한 정도 감소요인이 일부 상쇄되므로 정도 증가폭이 미미하였다. P₂O₅ 첨가시에는 몰부피 증가에 따른 치밀화용이성의 증가와, 유리구조 내에 P=O 결합을 함유하여 주변 구조와의 결합력이 매우 약한 [PO₄] monomer 구조 증가에 따른 소성결함의 증가 등의 이중효과에 의해 P₂O₅ 함량에 비례하여 정도는 감소하였다. 결과적으로 CaO 함량에 따른 정도의존성은 미약하고 P₂O₅ 함량에 대한 정도의존성이 크기 때문에 Fig. 12와 같이 knoop 정도는 P₂O₅ 함량에 직선적으로 반비례하게 된다.

5. 결 론

CaO-SiO₂계 유리와 P₂O₅가 10 mole% 미만 첨가된 CaO-P₂O₅-SiO₂계 유리에서 조성변화가 밀도, 굴절율, 전이온도, 변형점, 열팽창계수, 탄성계수, knoop 정도 등에 미치는 영향을 조사한 결과는 다음과 같다.

1. 밀도와 굴절율은 총공간충진율에 비례하므로 CaO-

SiO₂계 유리와 P₂O₅가 일정한 CaO-P₂O₅-SiO₂계 유리에서 밀도와 굴절율은 CaO 함량에 비례하였으며, CaO/SiO₂ 비가 일정한 조성계열에서는 P₂O₅ 함량에 반비례하였다. 원자와 이온의 혼합충진밀도는 몰부피와 잘 일치하였으며, 굴절율은 조성에 관계없이 혼합충진밀도와 직선적인 비례관계를 나타내었다.

2. 전이온도와 변형점은 유리구조의 치밀화에 따른 견고성(rigidity)에 비례하므로 CaO 함량에 비례하였다. 열팽창계수는 P₂O₅ 첨가에 의한 [SiO₄] 사면체구조의 중합화효과와 [PO₄] monomer 형성효과가 서로 상쇄되고 비가교산소에 의한 비대칭성의 영향만을 받으므로 CaO 함량에 비례하였다.

3. 영율은 몰부피에 반비례하므로 CaO-SiO₂계 유리와 P₂O₅가 일정한 CaO-P₂O₅-SiO₂계 유리에서 영율은 CaO 함량에 비례하였으며, CaO/SiO₂비가 일정한 조성계열에서는 P₂O₅ 함량에 반비례하였다. knoop 정도는 몰부피에 따른 치밀화용이성과 결합력약화에 따른 소성결함에 반비례하므로, CaO-SiO₂계 유리와 CaO-P₂O₅-SiO₂계 유리에서 CaO의 효과는 미미하고, P₂O₅ 존재시 몰부피 증가에 따른 치밀화용이성 및 결합력이 약한 [PO₄] monomer에 의한 소성결함의 증가로 정도는 P₂O₅ 함량에 반비례하였다.

REFERENCES

1. L.L.Hench, "Bioceramics: From Concept to Clinic," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(7), 1487-1510 (1991).
2. K.H. Karlsson, K. Froberg and T. Ringbom, "A Structural Approach to Bone Adhering of Bioactive Glasses," *J. Non-Crystal. Solids*, **112**, 69-72 (1989).
3. C.Y. Kim, A.E. Clark and L.L. Hench, "Compositional Dependence of Calcium Phosphate Layer Formation in Fluoride Bioglass," *J. Biomed Mater Res.*, **26**, 1147-1161 (1992).
4. F.J. Ryerson and P.C. Hess, "The Role of P₂O₅ in Silicate Melts," *Geochim Cosmochim. Acta*, **44**, 611-624 (1980).
5. C. Nelson and D.R. Tallant, "Raman Studies of Sodium Silicate Glasses with Low Phosphate Contents," *Phys. Chem Glasses*, **25**(2), 31-38 (1984).
6. T. Kokubo, "Recent Progress in Glass-Based Materials for Biomedical Applications," *J. Ceram. Soc Japan.*, **99** (10), 965-973 (1991).
7. P. Ducheyne, "Bioglass Coatings and Bioglass Composites as Implants Materials," *J. Biomed. Mater Res.*, **19**, 273-291 (1985).
8. T. Kasuga, K. Nakagima, T. Uno and M. Yoshida,

- "Preparation of Zirconia-Toughened Bioactive Glass-Ceramic Composite by Sinter-Hot Isostatic Pressing," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(5), 1103-1107 (1992).
9. C. Ohtsuki, T. Kokubo, K. Takatsuka and T. Yamamuro, "Compositional Dependence of Bioactivity of Glasses in the System CaO-SiO₂-P₂O₅. Its *in Vitro* Evaluation," *J. Ceram. Soc. Japan*, **99**(1), 1-6 (1991).
 10. J.S. Cho and C.Y. Kim, "Formation and Structure of CaO-P₂O₅-SiO₂ Glasses," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **29**(9), 729-738 (1992).
 11. A. Makishima and J.D. Mackenzie, "Direct Calculation of Young's Modulus of Glass," *J. Non-Cryst. Solids*, **12**, 35-45 (1973).
 12. D.A. Dutt, P.L. Higby and D.L. Griscom, "A Structural Model for Low Silica Content Calcium Aluminosilicate Glasses," *Phys. Chem. Glasses*, **33**(2), 51-55 (1992).
 13. R.C. Evans, Introduction to Crystal Chemistry, pp. 55-78, Cambridge Univ. Press, London, 1964.
 14. O.V. Mazurin, M.V. Streltsina and A.S. Totesh, "The Viscosity and Transformation Temperature of Phase-Separated Sodium Borosilicate Glasses," *Phys. Chem. Glasses*, **10**(2), 63-68 (1969).
 15. J.M. Combes, G.E. Brown Jr. and G.A. Waychunas, "Local Environment of Ca in Some Silicate Glasses," in Vol. 4 Glass Properties and Glass Composites, pp. 227, the 16th International Congress on Glass in Spain 1992.
 16. M.B. Volf, Chemical Approach to Glass, pp. 119-127, Elsevier, Amsterdam, 1984.
 17. M.L. Huggins and K. Sun, "Calculation of Density and Optical Constants of a Glass from its Composition in Weight Percentage," *J. Am. Ceram. Soc.*, **26**(1), 4-11 (1943).
 18. H. Scholze, Glass: Nature, Structure, and Properties, Trans by M.J. Lakin, pp. 104-111, Springer-Verlag, New York, 1991.
 19. M.L. Williams and G.E. Scott, "Young's Modulus of Alkali-Free Glass," *Glass Technol.*, **11**(3), 76-79 (1970).
 20. J.E. Shelby, "Effect of Morphology on the Properties of Alkaline Earth Silicate Glasses," *J. Appl. Phys.*, **50**(12), 8010-8015 (1979).
 21. F. Branda, A. Costantini and A. Buri, "Glass Transition Temperature and Electrical Conductivity of (1+x)Ag₂O·yB₂O₃·(1-y)P₂O₅·AgI Glasses," *Phys. Chem. Glasses*, **33**(2), 40-42 (1992).
 22. B.O. Mysen, D. Virgo and C.M. Scarfe, "Relations between the Anionic Structure and Viscosity of Silicate Melts-A Raman Spectroscopic Study." *ibid*, **65**, 690-710 (1980).
 23. K. Takahashi, "Binary Phosphate, Silicophosphate, Borophosphate, and Aluminophosphate glasses, Their Properties and Structure," pp. 366-376, in Advances in Glass Technology, compiled by Am. Ceram. Soc., Plenum Press, New York, 1962.
 24. C.W.F. Finn, D.J. Fray, T.B. Jing and J.G. Ward, "Some Aspects of Structure in Glassy Silicophosphates," *Phys. Chem. Glasses*, **17**(3), 70-76 (1967).
 25. W. Yang, R. Kurkpatrick and G. Turner, "³¹P and ²⁹Si Magic-Angle Sample-Spinning NMR Investigation of the Structural Environment of Phosphorus in Alkaline-Earth Silicate Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(10), C222-223 (1986).
 26. P.M. Halleck, R.E. Pacalo and E.K. Graham, "The Effects of Annealing and Aluminum Substitution on the Elastic Behavior of Alkali Silicate Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **86**, 190-203 (1986).
 27. M.R. Deguire and S.D. Brown, "Dependence of Young's Modulus on Volume and Structure in Alkali Silicate and Aluminosilicate Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(4), 270-273 (1984).
 28. A.A. Higazy and B. Bridge, "Elastic Constants and Structure of the Vitreous System Co₃O₄-P₂O₅," *J. Non-Crystal Solids*, **72**, 81-108 (1985).
 29. C.J. Phillips, "Calculation of Young's Modulus of Elasticity from Composition of Simple and Complex Silicate Glasses," *Glass Technol.*, **5**(6), 216-223 (1964).
 30. Y. Vaills, Y. Luspain, G. Hauret and F. Gervails, "Singular Influence of Calcium on Elastic Properties in Sodium Calcium Silica Glasses," in Vol. 4 Glass Properties and Glass Composites, pp. 27, the 16th International Congress on Glass in Spain 1992.
 31. I.J. McColm, Ceramic Hardness, pp. 20-24, Univ. Bradford, England, 1988.
 32. J.T. Kohl and J.E. Shelby, "Rare-Earth Aluminogermanate Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(5), 1031-1035 (1991).
 33. L. Ainsworth, "The Diamond Pyramid Hardness of Glass in Relation to the Strength and Structure of Glass. Part II. Silicate Glasses," *J. Soc. Glass Technol.*, **38**, 479-500T (1954)
 34. I. Suzuki and T. Izumitani, "Indentation Hardness of Optical Glass," *Yogyo Kyokai. Shi.*, **80**(10), 20-26 (1972).
 35. C.R. Kennedy, R.C. Bradt and G.E. Rindone, "The Strength of Binary Alkali Silicate Glasses," *Phys. Chem. Glasses*, **21**, 99-105 (1980).