

인산염계 수용성 유리의 용출 및 구조 분석

윤영진[†] · 윤태민 · 이용수 · 강원호
단국대학교 신소재공학과

Dissolution and Structure Analysis of Phosphate Water Soluble glasses

Yoon Young Jin[†], Yoon Tae Min, Lee Yong Soo and Kang Won Ho
Department New Material Science and Engineering, Dankook University, Choongnam 330-714

(2002년 3월 11일 받음, 2002년 7월 9일 최종수정본 받음)

Abstract Potassium-Calcium-Phosphate glasses in range $X\text{CaO} \cdot (50-X)\text{K}_2\text{O} \cdot 50\text{P}_2\text{O}_5$ were investigated. Glass transition temperature(T_g) of prepared glasses were below 520°C , thermal expansion coefficient from 270.3×10^{-7} to $604.5 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$. The structure of $X\text{CaO} \cdot (50-X)\text{K}_2\text{O} \cdot 50\text{P}_2\text{O}_5$ glasses were examined by FT-IR spectroscopy indirectly. As CaO was increased, T_s , T_g , P-O-P bonding strength and chemical durability were increased. Glass surface change was observed with increasing dissolution time using bulk specimen, weight loss and pH change were measured as function of the dissolution time.

Key words : water soluble glasses, structure, dissolution, ECO-Glass

1. 서 론

인산염계 유리는 일반적으로 저온에서 용융되며, 광학적 특성과 생체친화성 재료로서 특이한 특성 갖고 있기 때문에 금속과 유리의 접착제, 후막 페이스트 및 저온 금속 에나멜 등 많은 공업적 응용성의 관심이 고조되고 있다.^{1,2)} 그러나 이러한 많은 적용성의 이점에도 불구하고 인산염계 유리의 낮은 화학적 내구성은 실제적인 응용에 많은 제한을 두게한다. 따라서 인산염계에 기초를 둔 유리 및 결정화 유리에 대한 연구는 화학적 내구성을 증가시키기 위하여 많은 연구가 진행되어져 오고 있다.^{3,4)} 그러나 쉽게 용해되는 유리의 새로운 응용분야가 Drake⁵⁾와 Knott⁶⁾ 등에 의해 제안되었으며, 인공 무기질 비료, 토양개질제, 항공재료 및 폐수 정화재료로서의 응용이 모색되고있다.^{7,8)} 근래의 영농기계화와 산업의 발달로 말미암아 화석 연료를 사용하여 대기중으로 배출되는 SO_x , NO_x 등에 의한 산성비는 농작물과 식물의 생체에 칼슘 등을 용탈시켜 생장을 억제시키고 있다. 그리고 화학비료의 다량 사용과 농약 살포로 인한 토질의 산성화와 오염이 심각한 상태이다.⁹⁾ 따라서 서서히 active ingredients를 용출하면서 용해되는 인산염계 유리는 CaO, K_2O , MgO 및 P_2O_5 조성을 유효성분으로 포함하여 토질 등에 현저히 부족한 칼슘, 마그네슘, 칼륨 등의 성분을 지속적으로 용출시킴으로써 무공해, 고효율을 나타내는 환경친화적인 재료의 제조가 가능하다.

따라서 본 연구에서는 무기질 비료의 기초 성분을 시간에 따라 서서히 용출시킬 수 있는 $\text{CaO} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 를 기본

조성으로 하여 안정한 유리 형성 영역을 조사하고자 하였으며, 알카리의 함량에 따른 열적특성을 관찰하고자 하였다. 또한 FT-IR을 이용하여 간접적으로 구조를 분석하고자 하였으며, 최종적으로는 pH의 변화 및 ICP-AES 등을 통하여 용출메카니즘을 규명하고자 하였다.

2. 실험 방법

$\text{CaO} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ 유리의 다양한 조성에서 안정한 유리를 형성할 수 있는 영역을 정의하고자 $X\text{CaO} \cdot (50-X)\text{K}_2\text{O} \cdot 50\text{P}_2\text{O}_5$ 를 기본조성으로 선정하였다. 출발원료로는 1급 시약인 H_3PO_4 (Duksan chemical, 85%), CaCO_3 (Junsei, 98.5%), K_2CO_3 (Junsei, 99.5%)를 사용하였다. 출발 원료는 균질한 슬러리를 얻기 위하여 증류수와 혼합하였으며, 얻어진 슬러리는 130°C 의 온도에서 건조되었다. 이후 백금 도가니에 넣어 전기로에서 $1,200^\circ\text{C}$ 에서 용융하였다. 용융까지의 승온속도는 10 K/min로 선정하였으며, 용융되어진 원료는 미리 가열된 흑연판 위에 부어 유리를 제조하였다. 제조된 유리는 수분에 매우 민감하게 반응하기 때문에 수분과의 반응을 막기위하여 데시케이터에 보관하였다. 제조된 모유리는 DTA-TMA (Rigaku Co. TAS 100)를 이용하여 연화점 및 열팽창 계수를 측정하였으며, 유리 전이온도 측정을 위하여 DSC (DSC-50, Shimadzu)를 이용하여 각각의 CaO함량에 대해 비교하였다. 유리 형성 여부의 확인을 위해서는 X-선 회절 분석기(Shimadzu Co., XD-D1)를 이용하였다. 분석조건은 $2\theta = 10 \sim 60$ deg., Scanning speed = 4 deg/min로 선정하였다. FT-

[†] E-mail: yyj7301@hanaro.net

IR (Bio Rad. Korea Co., FTS-135) 분석을 이용하여 투과법을 이용한 간접적인 구조의 변화를 분석하였으며, 분석 범위는 인산염계 유리의 구조를 확인할 수 있는 파수 400 ~ 1,400 cm^{-1} 이었다. 용출을 관찰하기 위하여 시간에 따른 시편의 무게감량을 측정하였으며, pH meter (Istek 750p) 를 사용하여 pH의 변화를 관찰하였다. 용해량 측정을 위하여 ICP-AES 분석을 실시하였으며, 시편의 붕괴과정을 확인하기 위하여 Optical Microscopy (Olympus BY50) 를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 열적 특성 분석

유리화 영역에 있는 $\text{XCuO} \cdot (50-X)\text{K}_2\text{O} \cdot 50\text{P}_2\text{O}_5$ ($X > 10$) 조성에 대하여 K_2O 함량에 따른 모유리의 유리 전이온도와 연화온도의 변화를 비교하여 Table 1에 나타내었다. 각각의 조성에 대해 CaO의 함량이 증가하면서 DSC 곡선상의 유리 전이 온도는 점차적으로 고온부로 이동을 하였다. 이것은 CaO의 함량이 많아짐에 따라 2가의 양이온인 Ca^{2+} 가 인산염계 유리의 chain과 chain사이에서 결합제로서 작용하며, 또한 인산염계 유리 망목의 골격을 형성하는 P-O-P 결합력의 세기가 점차 강해지기 때문이라 사료된다. 따라서 CaO의 함량이 많아질수록, K_2O 의 함량이 감소할수록 유리 전이온도 및 연화온도는 점차적으로 고온부로 이동하게 되며, 열팽창 계수는 감소하게 된다.

3.2. 구조 분석

400 ~ 1,400 cm^{-1} 사이 영역에서 $\text{XCuO} \cdot (50-X)\text{K}_2\text{O} \cdot 50\text{P}_2\text{O}_5$ 유리의 FT-IR absorption spectra를 Fig. 1.에 나타내었다. 50 mol% P_2O_5 를 함유한 시편들 사이에서 spectra의 형상에서는 큰 차이점을 보이고 있지는 않지만, 조성에 따라 band의 넓이가 다양하다. 1,300 cm^{-1} 부근의 범위대에 $(\text{PO}_2)_s$ stretching band의 면적은 K_2O 가 CaO로 대체됨에 따른 frequency의 큰 이동은 보이지 않지만, 그들의 intensity는 감소한다. 1,100 cm^{-1} 근처의 P-O⁻ groups¹⁰⁾에 대한 absorption band도 1,300 cm^{-1} 부근의 absorption band와 마찬가지로 K_2O 의 함량이 증가하여도 frequency의 큰 이동은 보이지 않는다. 이것은 Ca의 전기음성도와 K의 전기음성도가 큰 차이가 없기 때문이라 사료된다. 이러한 것은 전기음성도의 차가 있는 Cu와 Na의 조성을 갖는 $\text{XCuO} \cdot (50-X)\text{Na}_2\text{O} \cdot 50\text{P}_2\text{O}_5$ 와는 대조적이

다.¹¹⁾ 그러나 $(\text{PO}_2)_s$ intensity의 감소는 K_2O 가 CaO로 대체됨에 따라 $(\text{O}^-)\text{P}-\text{O}^- \cdots \text{K}^+$ 결합이 P-O-Ca 결합으로 대체되었음을 확인시켜 준다. 900 cm^{-1} 근처의 absorption band는 (P-O-P)_s 결합의 stretching mode로 나타나는 반면에, 785 ~ 800 cm^{-1} 부근의 band는 (P-O-P)_s 결합의 stretching mode에 기인한다. 또한 (P-O-P)_s에 대한 band들은 K_2O 의 함량이 감소하면서 더 높은 frequency로 뒤편히 이동하며, 이것은 인산염계 유리망목의 골격을 형성하는 P-O-P 결합력이 강해졌음을 의미한다. 이와 아울러 CaO의 함량이 증가하면서 인산염계 유리 내의 2가의 양이온인 Ca^{2+} 가 chain 사이에서 결합제로 작용함에 따라, K_2O 의 함량이 감소하면서 Tg와 Ts의 온도는 증가하며, 화학적 내구성이 증가될 것으로 예측할 수 있다. 또한 인산염계 유리내의 P-O-P 결합력이 증가함에 따라 3점 곡강도도 증가되는 경향을 보인다. Fig. 2에 50 mol% P_2O_5 조성에 대한 3점 곡강도값을 나타내었으며, CaO의 함

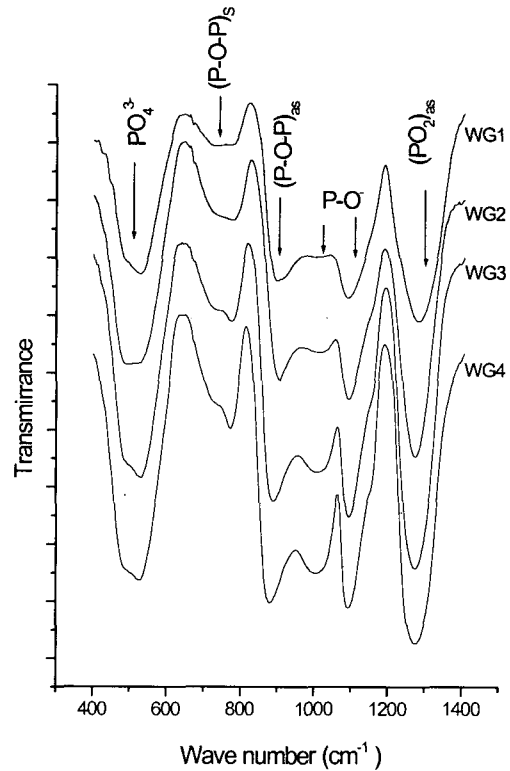


Fig. 1. FT-IR spectra of $\text{XCuO} \cdot (50-X)\text{K}_2\text{O} \cdot 50\text{P}_2\text{O}_5$ Glasses.

Table 1. Basic Component and Thermal properties.

samples	CaO (mol%)	K ₂ O (mol%)	P ₂ O ₅ (mol%)	T _g (°C)	T _s (°C)	α (10 ⁻⁷)	Glass State
WG1	50	0	50	520	563	270.3	Glass
WG2	40	10	50	450	484	373.5	Glass
WG3	30	20	50	395	429	270.3	Glass
WG4	20	30	50	320	350	604.5	Glass
WG5	10	40	50	-	-	-	Opaque
WG6	0	50	50	-	-	-	Opaque

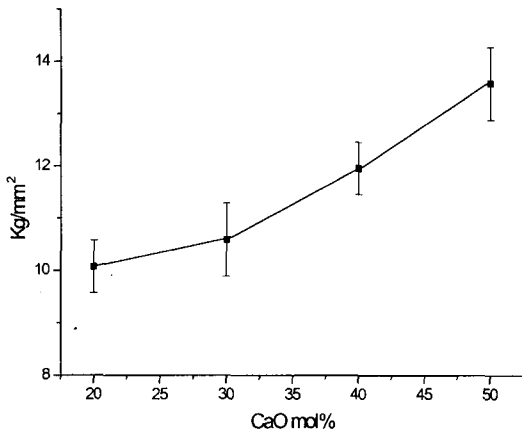


Fig. 2. Three point bending strength of $XCaO \cdot (50-X)K_2O \cdot 50P_2O_5$ Glasses.

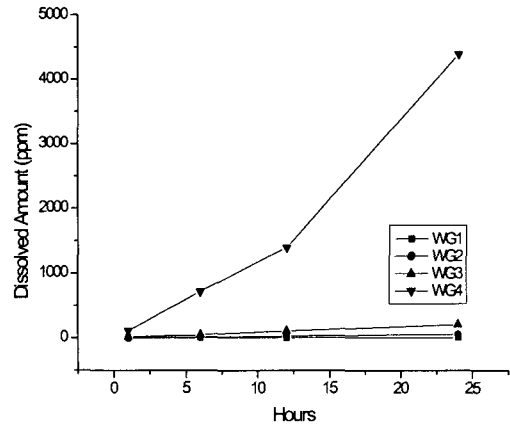


Fig. 5. Change of extracted P amount with dissolution time of $XCaO \cdot (50-X)K_2O \cdot 50P_2O_5$ Glasses.

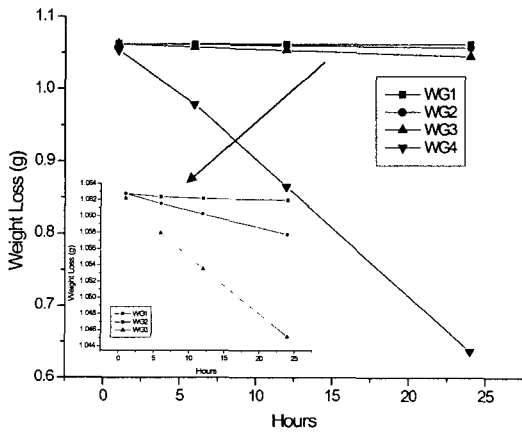


Fig. 3. Change of weight loss with the dissolution time of $XCaO \cdot (50-X)K_2O \cdot 50P_2O_5$ Glasses.

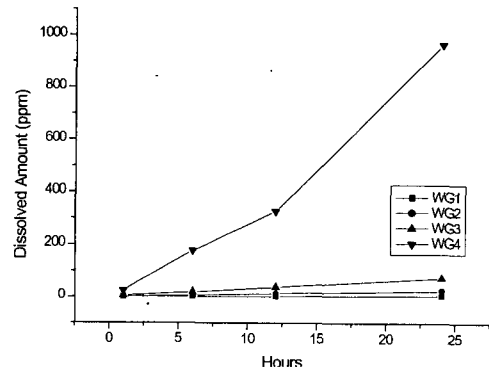


Fig. 6. Change of extracted Ca amount with dissolution time of $XCaO \cdot (50-X)K_2O \cdot 50P_2O_5$ Glasses.

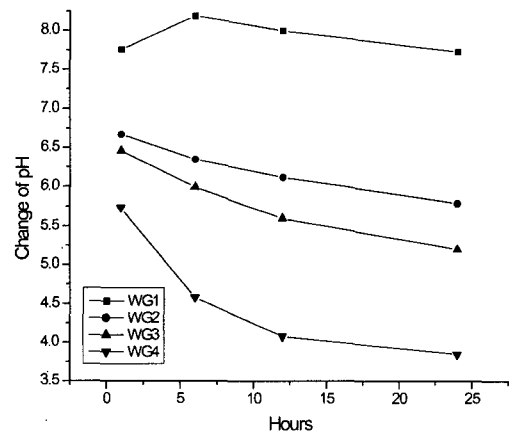
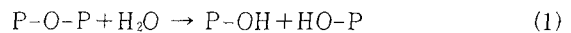


Fig. 4. pH change as function of the dissolution time of $XCaO \cdot (50-X)K_2O \cdot 50P_2O_5$ Glasses.

량이 증가하면서 3점 곡강도값은 점차 증가하였다. 500 cm^{-1} 부근의 PO_4^{3-} 의 absorption band¹²⁾는 K_2O 의 함량에 대한 frequency의 큰 이동은 보이지 않지만, K_2O 의 함량이 증가하면서 intensity는 증가하는 경향을 보인다. 이것은 인산염계 유리 내에 알칼리 이온과의 결합이 많아짐에 따라 망목이 쉽게 붕괴되어지는 것을 예측할 수 있다.

3.3. 망목 붕괴

인산염계 유리 용출 메카니즘은 anti-branching rule¹³⁾로서 설명이 가능하며, 이 이론에 의하면 PO_4 group은 에너지가 불안정하므로 $MO(M_2O)/P_2O_5$ 가 1보다 작을 경우 ($M=Ca, Mg, K, Na, \text{etc}$) [$\{MO(M_2O) + H_2O\}/P_2O_5$]의 값이 1로 충족되어져 가므로, H_2O 를 분기점으로 끌어들이어 depolymerization 반응을 일으켜 보다 안정한 구조로 전환하게 된다.



K_2O 의 함량이 증가할수록 인산염계 유리의 망목을 형성하는 P-O-P의 결합력은 증가하며, 1가 양이온인 K^+ 가 2가 양이온인 Ca^{2+} 보다 해리 에너지가 낮기 때문에 K_2O 의 함량이 증가함에 따라 유리의 망목이 쉽게 붕괴되어짐에 따라 pH의 값은 산성쪽으로 가며, 시편의 무게 감량은 증가할 것을 예측할 수 있다. 시간에 따른 각 시편의 무게감량을 Fig. 3에 나타내었으며, 각 조성별 pH의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 특히 WG1의 pH는 초기에는 약알칼리로 이동하나 시간이 지남에 따라 점차적으로 산성으로 진행되었다. 이는 초기에는 인산염계 유리의 망목이 안정한 상태로 유지되고 있기 때문에 증류수 담지 초기에는 실리카이트

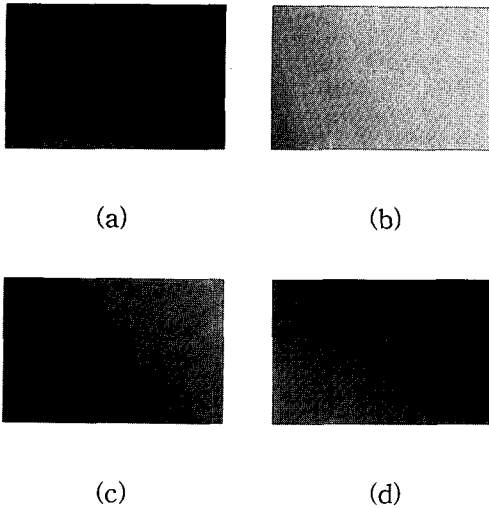


Fig. 7. Photographs of the corroded surface of the WG1 glass. ($\times 100$)

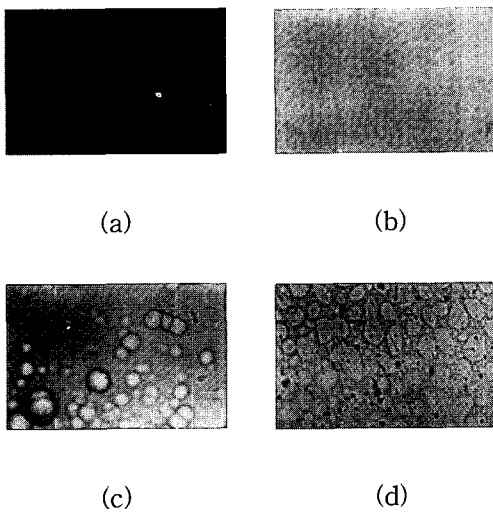


Fig. 8. Photographs of the corroded surface of the WG2 glass. ($\times 100$)

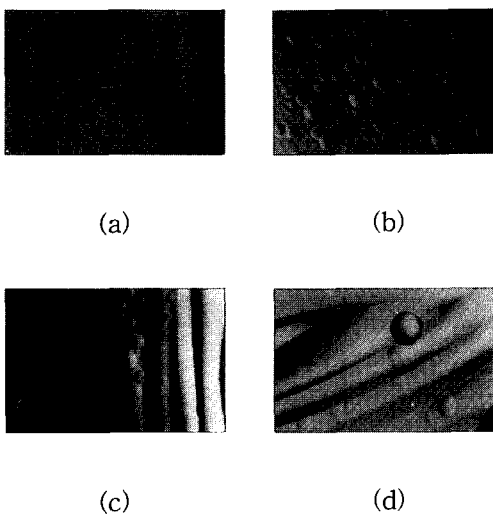


Fig. 9. Photographs of the corroded surface of the WG4 glass. ($\times 100$)

유리와 같이 알칼리 이온이 용출 되어진 것으로 판단된다. 그러나 점차적으로 P_2O_5 함량에 대해 알칼리 성분의 부족으로 인해 $[\{MO(M_2O) + H_2O\} / P_2O_5]$ 의 값이 1로 충족되

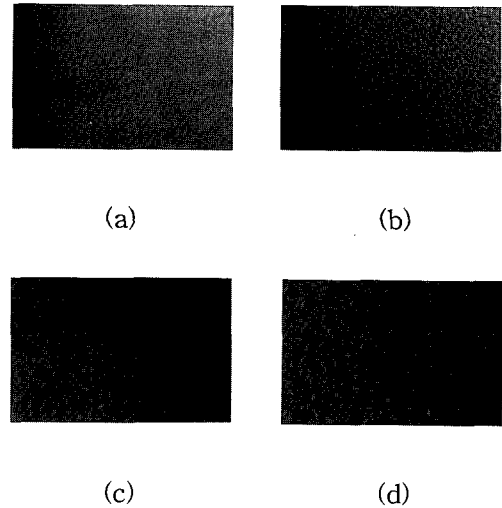


Fig. 10. Photographs of the corroded surface of the WG3 glass. ($\times 100$)

어가기 위하여 H_2O 를 끌어들이며 망목의 붕괴가 일어나게 된다. 따라서 시간에 따라 망목이 붕괴되면서 시편의 pH 값은 산성으로 가게 된다. 이것은 규산염계 유리에서는 유리 내 알칼리 이온과 수중의 수소 이온의 이온교환에 의하여 용액 내의 수소 이온이 감소하여 pH는 염기쪽으로 진행하고 $pH > 9$ 이상일 때 망목이 붕괴되는 과정^{14,15)}과는 대조적이다. 50 mol% P_2O_5 함량에 대한 인산염계 유리의 용해 속도를 비교하기 위하여 망목 형성 산화물인 phosphorous와 알칼리의 용해량을 비교하여 Fig. 5~6에 나타내었다. 유리 조성에서 phosphorous의 함량은 50mol%로 모두 같았지만, K_2O 의 함량이 증가함에 따라 망목을 형성하는 phosphorous의 용해량은 수십에서 백배 이상 증가하였다. 이것은 CaO 의 함량이 증가함에 따라 인산염계 유리의 망목구조 내에서 $(O^-)P-O^- \cdots K^+$ 결합이 $(O^-)P-O-Ca$ 구조로 대체되어지며 화학적 내구성은 증가하기 때문에 용출속도는 감소하게 되는 것이라 사료된다. K_2O 함량에 대하여 시간에 따른 optical microscopy 사진을 Fig. 7~10에 나타내었다. 초기에는 바늘로 긁힌 듯한 침상 형태를 보이고 있으나 시간이 지남에 따라 부분적으로 전형적인 유리의 망목이 붕괴되는 구형 형태의 용출을 보이며, 최종적으로는 유리 표면의 거의 전체가 붕괴되어 지는 모습을 보여주고 있다.

4. 결 론

$XCaO \cdot (50-X)K_2O \cdot 50P_2O_5$ 를 기초 조성으로 하여 인산염계 유리의 용출 메카니즘과 구조를 분석하고자 하였다. K_2O 의 함량이 증가할수록 인산염계 유리의 망목을 형성하는 P-O-P 결합력은 감소하며, CaO 의 함량이 증가하면서 $(O^-)P-O^-$ 와 PO_4^{3-} 결합력에는 큰 차이는 없으나 intensity의 값은 감소하였다. 제조된 유리에서 CaO 의 함량이 증가함에 따라 P-O-Ca 결합의 형성은 인산염계 유리내의 chain과 chain사이의 결합력을 증가시키며, 인산염계 유리의 망목의 골격을 형성하는 P-O-P 결합력은 증가하였다. CaO 의 함량이 증가할수록 인산염계 유리의 유리전이온도

및 연화온도는 증가하였으며, 강도 값도 증가하였다. 인산염계 유리의 용출 메카니즘은 $[(MO(M_2O) + H_2O)/P_2O_5]$ 의 값이 1로 충족되기 위하여 H_2O 를 분기점으로 끌어들여 depolymerization 반응을 일으켜 보다 안정한 구조로 전환하게 되며, K_2O 의 함량이 증가됨에 따라 용출량은 급격히 증가하였다.

감사의 글

이 연구는 2001학년도 단국대학교 대학연구비의 지원으로 연구되었음.

참 고 문 헌

1. J.J. Liang, R.T. Cygan and T.M. Alam, *J. Non-cryst. solid*, **263**, 167 (2000).
2. Y.M. Moustafa and K.E. Egili, *J. Non-cryst. solid*, **240**, 144 (1998).
3. J. Koo, S. Bae and H.K. Na, *J. Non-cryst. solid*, **212**, 173 (1997).
4. P.Y. Shin, S.W. Yung and T.S. Chin, *J. Non-cryst. solid*, **224**, 211 (1999).
5. CF. Drake and WM. Allen, *Biochem. Soc. Trans.*, **13**, 516 (1985).
6. P. Knott, *Glasstech.*, **62**, 29 (1989).
7. A.E.R. Westman and J. Crowther, *J. Am. Ceram. Soc.*, **37**(9), 420 (1954).
8. S.H. Oh, S.Y. Choi and K.N. Kim, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **35**(4), 319 (1998).
9. Korea, patent2001-0056874.
10. U. Hoppe, G. Walter, R. Kranold and D. Stachel *J. Non-cryst. solid*, **263**, 29 (2000).
11. P.Y. Shin, S.W. Yung and T.S. Chin, *J. Non-cryst. solid*, **224**, 143 (1998).
12. G.D. Khattak, M.A. Salim and M.S. Hussain, *J. Non-cryst. solid*, **185**, 101 (1995).
13. 作花濟夫, *ガラスの辭典*, 朝倉書店, 東京, 1985
14. R.W. Douglas and T.M.M. Shamy, *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**(1), 1 (1967).
15. D.M. Sanders and L.L. Hench, *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**(4), 373 (1973).