

K₂O · CaO · P₂O₅계 유리의 열적특성과 구조분석

윤영진[†] · 윤태민 · 이용수 · 강원호

단국대학교 신소재공학과

(2001년 11월 27일 접수; 2001년 12월 31일 승인)

A Study of Structure and Thermal Properties of K₂O · CaO · P₂O₅ Glasses

Young Jin Yoon[†], Tae Min Yoon, Yong Soo Lee and Won Ho Kang

Department New Material Science and Engineering, Dankook University, Choongnam 330-714, Korea

(Received November 27, 2001; Accepted December 31, 2001)

초 록

K₂O-CaO-P₂O₅를 기본조성으로 하여 용융법에 의해 유리 형성범위를 정의하고자 하였다. TG-DTA와 DSC를 이용하여 열적 특성을 관찰하고자 하였으며, FT-IR과 Raman Spectroscopy를 이용하여 구조를 분석하였다. K₂O와 P₂O₅의 함량이 증가함에 따라 유리전이온도 및 연화온도는 감소하였다. K₂O-CaO-P₂O₅ 유리의 기본 구조는 이웃한 구조와 상호 결합을 위한 PO₂와 PO₄³⁻ 구조와 유리의 골격구조를 이루는 P-O-P 결합이며, CaO의 함량이 증가함에 따라, 유리내의 P-O-P의 결합력은 점차적으로 증가하였으며, PO₂와 PO₄³⁻의 intensity는 점차적으로 감소하였다.

ABSTRACT

Various composition of K₂O·CaO·P₂O₅ glasses were studied by melting process to identify glass forming region. Thermal properties were observed by DSC and TG-DTA, structural properties were investigated by FT-IR and Raman Spectroscopy. The glass transition temperature (T_g) and softening temperature (T_s) were decreased with increasing K₂O and P₂O₅ contents. The basic structural unit of phosphate glasses is the PO₂ and PO₄³⁻ groups to make a cross-link and P-O-P group to form skeleton structure. As CaO content was increased, the P-O-P field strength in these glass was increased and intensity of PO₂ and PO₄³⁻ stretch was decreased.

Key words : Phosphate glasses, Structure, ECO-glass

1. 서 론

인산염계 유리는 저온에서 용융되며, 광학적 특성과 생체 친화성 재료로서 특이한 특성을 갖고 있다.^{1,2)} 생체 유리 및 아파타이트 등의 결정화 유리등은 인산염계를 기본 조성으로 하여 P₂O₅-SiO₂계에 기초를 둔 잘 알려진 생체친화성 재료이다.^{3,4)} 그러나 인산염계에 기초를 둔 유리는 공학적 응용에서는 충분한 화학적 내구성을 갖고 있지 않다.^{5,6)} 따라서 인산염계에 기초를 둔 유리 및 결정화 유리에 대한 연구는 화학적 내구성을 증가시키기 위하여 많은 연구가 진행되어져 왔다. 그러나 쉽게 용해되는 유리의 새로운 응용분야가 Drake⁷⁾와 Knott⁸⁾등에 의해 제안되었으며, 서서히 active ingredients를 용출하면서 용해되는 인산염계 유리는 인공 무기질 비료나 항균재료 및 폐수 정화재료로서의 응용이 모색되었다.⁹⁾ 다른 한편으로 인산염계에 기초를 둔 글라스의 용해성 때문에 Bhaskar *et al*¹⁰⁾등에 의해 인간의 몸에

흡수되어지는 생체재료가 제안되어졌으며, 수술 봉합 실이나 부러진 뼈를 고정하는 응용제품 및 약성분을 운반하는 운반자로서 이용이 모색되었다.¹¹⁾ 더욱 나아가서 인산염계 유리는 저온에서 용융이 가능하며, 낮은 유리전이온도(T_g)와 연화온도(T_s)등에 의해 금속과 결정화 유리의 접착제, thick film paste등 공학적 응용범위가 매우 다양하다.

본 연구에서는 무기질 비료의 기초 성분을 시간에 따라 서서히 용출시킬 수 있는 CaO · K₂O · P₂O₅를 기본 조성으로 선정하여 유리 형성 범위를 살펴보고자 하였으며, CaO 함량의 변화에 따른 유리 전이온도와 연화온도를 측정하고자 하였다. 또한 FT-IR과 Raman Spectroscopy를 이용하여 3성분계 인산염계 유리의 구조를 해석하고자 하였으며, CaO 함량의 증가에 따른 무기질 이온의 용출 특성을 예측하고자 하였다.

2. 실험방법

K₂O-CaO-P₂O₅ 글라스의 다양한 조성에서 안정한 유리를

[†]Corresponding author : yyj7301@hanaro.net

형성할 수 있는 영역을 정의하고자 (0~60)K₂O · (60~0)CaO · (40~100)P₂O₅를 기본조성으로 선정하였다. 출발원료로는 1급 시약인 H₃PO₄(Duksan chemical, 85%), CaCO₃(Junsei, 98.5%), K₂CO₃(Junsei, 99.5%)를 사용하였다. 출발원료인 K₂CO₃, CaCO₃, H₃PO₄(85%)를 증류수와 함께 균질한 slurry를 얻기 위하여 1:1의 비율로 섞어 혼합한 후, 얻어진 slurry를 130°C의 온도로 dry oven에 넣어 12시간 건조하였다. 건조 후 Pt 도가니에 넣어 저온 전기로에서 P₂O₅ 함량에 따라 700°C부터 최대 1,400°C까지 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 막기 위하여 데시케이터에 보관하였다.

제조된 모유리는 DTA-TMA(Rigaku Co. TAS 100)를 이용하여 연화점 및 열팽창 계수를 측정하였으며, 전이온도 측정을 위하여 DSC(DSC-50, Shimadzu)를 이용하여 각각의 CaO 함량에 대해 비교하였다. 유리 형성 여부의 확인을 위해서는 X-선 회절 분석기(Shimadzu Co., XD-D1)를 이용하였다. 분석조건은 2θ = 10~60 deg., Scanning speed = 4 deg/min로 선정하였다. 제조된 각 조성에 따른 화학 결합의 변화를 관찰하기 위하여 FT-IR(Bio Rad. Korea Co., FTS-135) 분석과 Raman spectroscopy(U1000, Jobin Yvon)을 실시하였다. 분석 범위는 인산염계 유리의 구조를 확인할 수 있는 파수 400~1,400 cm⁻¹이었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유리 형성 범위 선정

인산염계 유리는 규산염계 유리와는 달리 망목수식 산화물의 양에 따라 유리의 network structure와 polymeric chain structure가 공존하게 된다. 망목 수식 산화물의 양이 증가함에 따라 polymeric chain structure에 가까워지게 되며, 동일한 P₂O₅ 조성에서 CaO의 함량이 증가함에 따라

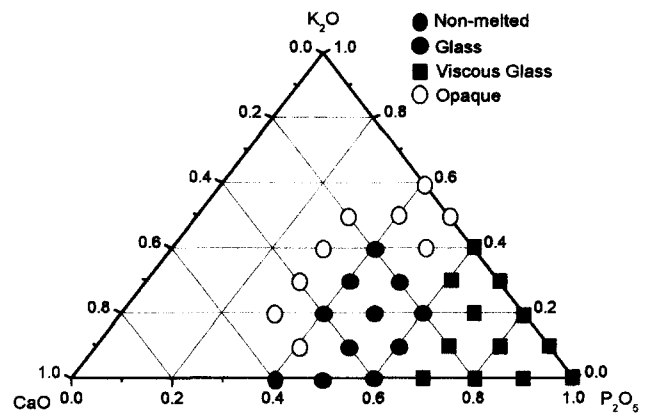


Fig. 1. Glass formation region in ternary K₂O-CaO-P₂O₅ glass system.

CaO가 인산염계 유리의 chain과 chain 사이에서 결합제로 작용하면서 chain 사이의 거리(navg)⁵는 가까워진다. 이것은 chain 사이의 결합력이 강해지는 것을 의미하며, 따라서 유리 전이점 및 연화 온도는 증가하게 된다. P₂O₅ 함량과 K₂O의 함량이 증가함에 따라 chain 사이의 거리(navg)는 점차적으로 음수의 값을 갖게 되며, 냉각과정에서 대기중의 수분과 바로 반응하여 표면층이 용출되어진 매우 끈적한 유리가 형성되었다. Fig. 1에 CaO · K₂O · P₂O₅의 3성분계에 대한 유리형성 범위를 나타내었다.

3.2. 열적 특성 분석

40 mol%, 50 mol% 및 60 mol%의 유리화 영역에 있는 P₂O₅ 조성에 대하여 K₂O 함량에 따른 모유리의 유리 전이온도와 연화온도의 변화를 비교하여 Table 1에 나타내었다. 각각의 P₂O₅의 조성에 대해 K₂O의 함량이 감소하면서 DSC 곡선상의 유리 전이 온도는 점차적으로 고온부로 이동하였다. 이것은 CaO의 함량이 많아짐에 따라 2가의 양이온인 Ca²⁺가 chain 사이에서 결합제로서 작용함에 따라 chain 사이의 결합력은 증가하며, 또한 인산염계 유리 망목

Table 1. Properties of K₂O · CaO · P₂O₅ Glasses

Composition	T _g	T _s	α (× 10 ⁻⁷)	Glass State
60P ₂ O ₅ · 10CaO · 30K ₂ O	230	-	-	Viscous Glass
60P ₂ O ₅ · 20CaO · 20K ₂ O	259	337	452.1	Viscous Glass
60P ₂ O ₅ · 30CaO · 10K ₂ O	370	402	358.2	Stable Glass
60P ₂ O ₅ · 40CaO	430	472	284.4	Stable Glass
50P ₂ O ₅ · 20CaO · 30K ₂ O	320	350	604.5	Stable Glass
50P ₂ O ₅ · 30CaO · 20K ₂ O	395	429	452.4	Stable Glass
50P ₂ O ₅ · 40CaO · 10K ₂ O	450	484	373.5	Stable Glass
50P ₂ O ₅ · 50CaO	520	563	270.3	Stable Glass
40P ₂ O ₅ · 20CaO · 40K ₂ O	330	-	-	Stable Glass
40P ₂ O ₅ · 30CaO · 30K ₂ O	411	437	510.6	Stable Glass
40P ₂ O ₅ · 40CaO · 20K ₂ O	463	494	431.7	Stable Glass

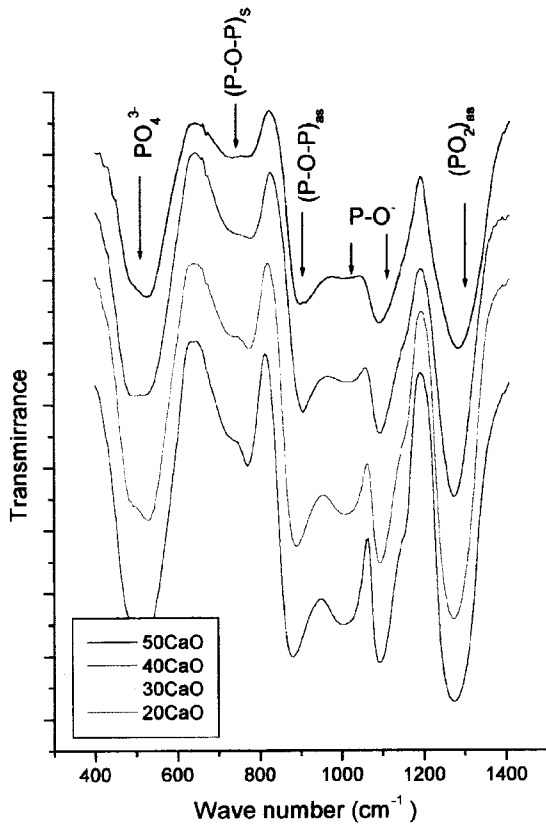


Fig. 2. FT-IR spectra of 50P₂O₅ · (50-X)K₂O · XCaO glasses.

의 골격을 형성하는 P-O-P 결합력의 세기가 점차 강해지기 때문이라 사료된다. 따라서 CaO의 함량이 많아질수록, P₂O₅의 함량이 감소할수록 유리 전이온도 및 연화온도는 점차적으로 고온부로 이동하게 된다.

3.3. 구조 분석

3.3.1. 50 mol% P₂O₅ 조성의 구조분석

FT-IR spectra는 P₂O₅ 조성을 가진 3성분계 유리시편의 구조적 변화를 간접적으로 알려준다. 400~1,400 cm⁻¹ 사이 영역에서 50P₂O₅ · (50-x)K₂O · xCaO glasses의 FT-IR absorption spectra를 Fig. 2에 나타내었다. 50 mol% P₂O₅를 함유한 시편들 사이에서 spectra의 형상에서는 큰 차이점을 보이고 있지는 않지만, 조성에 따라 band의 넓이가 다양하다. 1,300 cm⁻¹ 부근의 범위대에 (PO₂)_{as} stretching band의 면적은 K₂O가 CaO 대체됨에 따른 frequency의 큰 이동은 보이지 않지만, 그들의 intensity는 감소한다. 1,100 cm⁻¹ 근처의 P-O⁻ groups¹²⁾에 대한 absorption band도 1,300 cm⁻¹ 부근의 absorption band와 마찬가지로 K₂O의 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 50P₂O₅ · xCuO · (50-x)Na₂O와는 대조적이다.¹³⁾

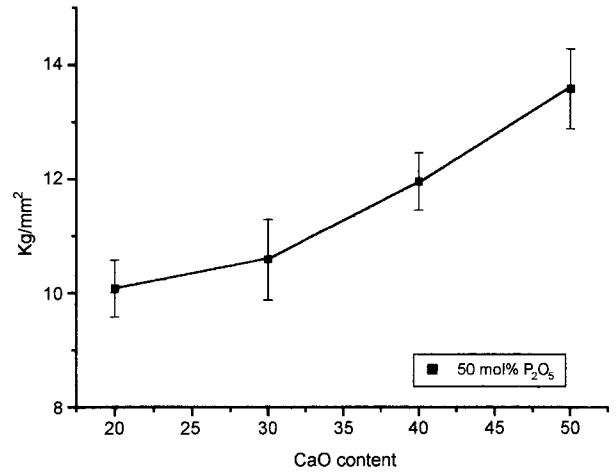


Fig. 3. Three point bending strength of 50P₂O₅ · (50-X)K₂O · XCaO glasses.

그러나 (PO₂)_{as} intensity의 감소는 K₂O가 CaO로 대체됨에 따라 (O-)P-O⁻···K⁺ 결합이 P-O-Ca 결합으로 대체되었음을 확인시켜 준다. 900 cm⁻¹ 근처의 absorption band는 (P-O-P)_{as} 결합의 stretching mode로 나타나는 반면에, 785~800 cm⁻¹ 부근의 band는 (P-O-P)_s 결합의 stretching mode에 기인한다. 또한 (P-O-P)_{as}에 대한 band들은 K₂O의 함량이 감소하면서 더 높은 frequency로 명백히 이동하며, 이것은 인산염계 유리망목의 골격을 형성하는 P-O-P 결합력이 강해졌음을 의미한다. 이와 아울러 CaO의 함량이 증가하면서 인산염계 유리내의 2가의 양이온인 Ca²⁺가 chain 사이에서 결합체로 작용함에 따라, K₂O의 함량이 감소하면서 T_g와 T_s의 온도는 증가하며, 화학적 내구성이 증가될 것으로 예측할 수 있다. 또한 인산염계 유리내의 P-O-P 결합력이 증가함에 따라 3점 강도도 증가되는 경향을 보인다. Fig. 3에 50 mol% P₂O₅ 조성에 대한 강도값을 나타내었다. 500 cm⁻¹ 부근의 PO₄³⁻의 absorption band¹⁴⁾는 K₂O의 함량에 대한 frequency의 큰 이동은 보이지 않지만, K₂O의 함량이 증가하면서 intensity는 증가하는 경향을 보인다. 이것은 인산염계 유리 내에 알칼리 이온과의 결합이 많아짐에 따라 망목이 쉽게 붕괴되어지는 것을 예측할 수 있다.

50 mol%의 P₂O₅ 조성에 대하여 파수 400~1,500 cm⁻¹ 영역에 대한 Raman spectra를 Fig. 4에 나타내었다. 일반적으로 인산염계 유리의 Raman spectrum은 in-chain P-O-P vibration 영역과 out-of-chain PO₂ vibration 영역에서의 band를 가지고 있다.¹⁵⁾

600에서 800 cm⁻¹ 영역의 band는 인산염계 유리에서 chain을 형성하는 P-O-P stretch의 진동을 나타내며, 700 cm⁻¹ 영역의 주 피크는 K₂O의 함량이 증가하면서 frequency는 697 cm⁻¹에서 687 cm⁻¹로 이동하였다. 이러한 결과는 FT-IR 분석에서와 같이 K₂O 함량이 증가함에 따라 (P-O-P)_{as}에 대한 band들은 더 낮은 frequency로 이동하며, 이것은 P-

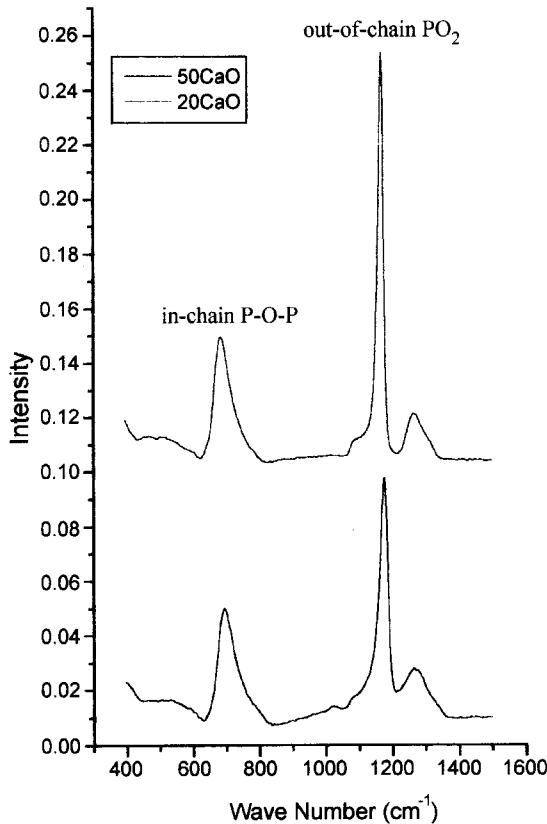


Fig. 4. Raman spectroscopy of 50P₂O₅ · (50-X) K₂O · XCaO glasses.

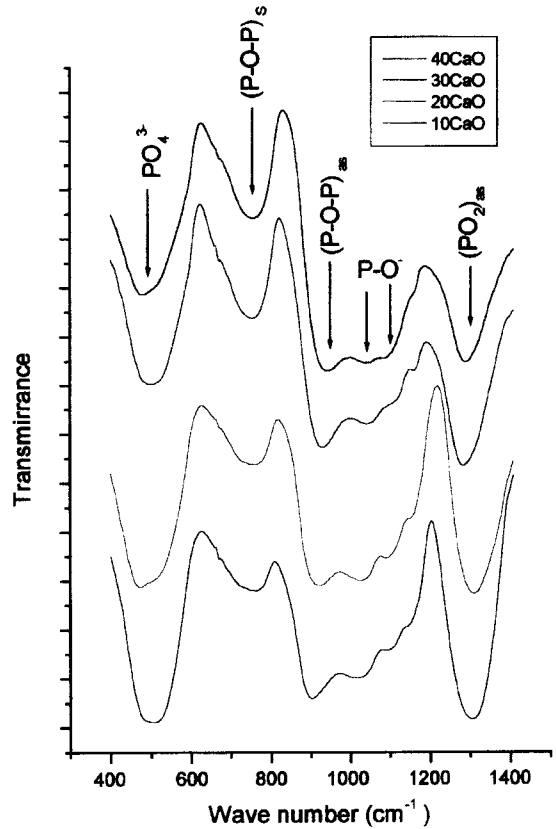


Fig. 5. FT-IR spectra of 60P₂O₅ · (40-X)K₂O · XCaO glasses.

O-P 결합력이 강해졌음을 의미한다.¹⁴⁾ K₂O의 함량이 감소함에 따라 1,200 cm⁻¹ 근방의 주 피크인 out-of chain PO₂의 intensity는 감소하며, 이것은 FT-IR 결과와 잘 일치한다. out-of-chain PO₂ intensity의 감소는 K₂O가 CaO로 대체됨에 따라 (O-)P-O⁻···K⁺ 결합이 P-O-Ca 결합으로 대체되었음을 확인시켜 준다.

3.3.2. 60 mol% P₂O₅ 조성의 구조분석

60 mol%의 P₂O₅를 가진 인산염계 유리의 FT-IR spectra를 Fig. 5에 나타내었다.

1,300 cm⁻¹ 범위대의 (PO₂)_{as} stretching band는 50 mol%의 P₂O₅와 비슷한 경향을 보이며, K₂O의 함량이 증가함에 따라 band의 intensity는 감소하나 frequency는 거의 변하지 않는다. 또한 P₂O₅의 함량이 60 mol%에서 50 mol%로 감소함에 따라 1,260-1,360 cm⁻¹ 근방의 (PO₂)_{as} intensity는 감소하는 경향을 보이며, P₂O₅의 함량이 감소함에 따라 상대적으로 CaO의 함량이 증가하기 때문으로 사료된다. 500 cm⁻¹ 부근의 PO₄³⁻의 absorption band¹⁴⁾들은 K₂O 함량에 대하여 frequency의 이동은 보이지 않으나, band의 intensity는 K₂O의 함량이 증가하면서 증가하는 경향을 보인다. 따라서 K₂O의 함량이 많아짐에 따라 용출특성은 증가되는 것을 예측할 수 있다. 900 cm⁻¹ 근처의 absorption band는 (P-O-P)_{as} 결합의 stretching mode로 나타나며, 785-800 cm⁻¹

부근의 mode는 (P-O-P)_s 결합의 stretching mode로 나타난다. 또한 900-920 cm⁻¹ 부근의 (P-O-P)_{as} band 들은 K₂O의 함량이 감소하면서 더 높은 frequency로 명백히 이동한다. 따라서 50 mol% P₂O₅ 조성과 유사하게 K₂O의 함량이 증가할수록 유리 전이온도 및 연화온도는 감소하게 된다. 1,300 cm⁻¹ 부근의 (PO₂)_{as}는 CaO의 함량이 증가함에 따라 intensity는 크게 감소하게 되며, 이는 50 mol%의 P₂O₅와 마찬가지로 K₂O가 CaO로 대체됨에 따라 (O-)P-O⁻···K⁺ 결합이 P-O-Ca 결합으로 대체되었기 때문이라 사료된다.

3.3.3. 40 mol% P₂O₅ 조성의 구조분석

40 mol% P₂O₅의 조성을 갖는 유리는 50 mol%와 60 mol%와 유사한 FT-IR spectra를 갖는다. 1,300 cm⁻¹ 근처의 band는 인산염계의 tetrahedra 구조에서 phosphorus 원자에 결합된 두 개의 비가교 산소, (O-)P-O⁻ [(PO₂)_{as}]의 stretching mode를 나타낸다. 1,190 cm⁻¹ 근처의 band는 (PO₂)_s의 stretching mode를 나타내며, CaO 함량이 증가할수록 그 band의 넓이는 감소한다. 1,000~1,100 cm⁻¹ 근방의 흡수 밴드는 PO⁻ group(chain terminator)¹²⁾으로 나타나고, 500 cm⁻¹ 근처의 흡수 band는 PO₄³⁻ group¹⁴⁾에 기인하며, 50 mol%와 60 mol%의 조성 and 동일하게 K₂O 성분에 대하여 CaO 성분이 대체함에 따라 band는 점차 감소하는 경향을 보이고 있으며, 이러한 것은 K₂O의 함량이 증가함에 따라 화학적

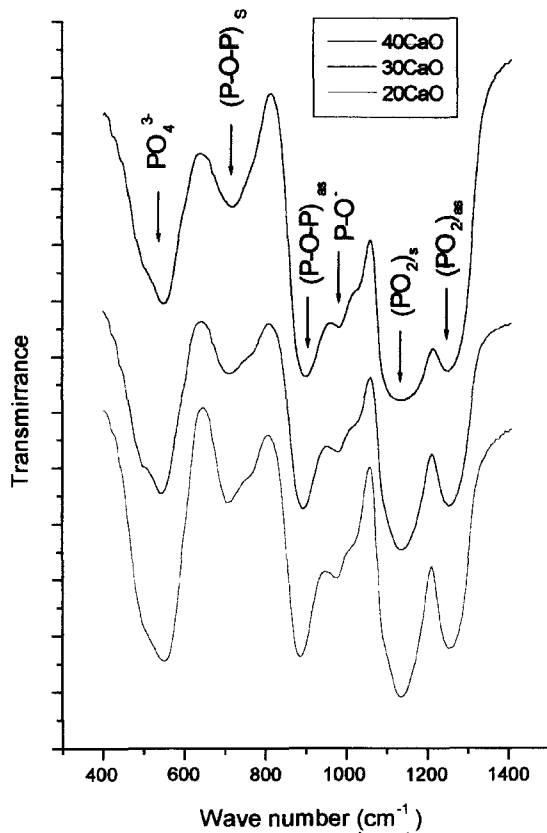


Fig. 6. FT-IR spectra of $40\text{P}_2\text{O}_5 \cdot (60-X)\text{K}_2\text{O} \cdot \text{XCaO}$ glasses.

내구성은 낮아지는 것을 예측하게 해준다. 900 과 775 cm^{-1} 근처의 흡수 band는 각각 $(\text{P-O-P})_{\text{as/s}}$ 결합의 stretching mode를 나타낸다. 900 cm^{-1} 근방의 P-O-P 결합의 비대칭의 stretching band는 K_2O 가 CaO 로 대체되면서 점차적으로 더 낮은 frequency로 이동되며, 유리 망목의 골격을 형성하는 P-O-P의 결합은 강해지는 것을 의미한다. 따라서 CaO 의 함량이 증가하면서 유리 전이온도 및 연화점은 증가하였다.

4. 결 론

$(0\sim 40)\text{K}_2\text{O}-(0\sim 50)\text{CaO}-(40\sim 100)\text{P}_2\text{O}_5$ 를 기본 조성으로 하여 유리 형성 범위를 정의하고자 하였다. 각각의 P_2O_5 의 조성에 대하여 K_2O 의 함량이 증가할수록 인산염계 유리의 망목을 형성하는 P-O-P 결합력은 감소하였다. 또한 CaO 의 함량이 증가하면서 $(\text{O})\text{P-O}^-$ 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 chain 사이의 결합력을 증가시키며, 인산염계 유리의 망목의 골격을 형성하는 P-O-P 결합력을 증가시킨다. P_2O_5 의 함량이 감소할수록 CaO 의 함량이 증가할수록 인산염계 유리의 유리전이온도 및 연화온도는 증가하였으며, 강도 값도 증가하였다.

감사의 글

본 연구는 농림부 특별과제 연구비에 의해 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. J. J. Liang, R. T. Cygan and T. M. Alam, "Molecular Dynamics Simulation of the Structure and Properties of Lithium Phosphate Glasses," *J. Non-cryst.*, **263**, 167-179 (2000).
2. Y. M. Moustafa and K. E. Egili, "Infrared Spectra of Sodium Phosphate Glasses," *J. Non-cryst.*, **240**, 144-153 (1998).
3. K. H. Im, J. M. Hwang and C. Y. Kim, "A Study on the Preparation and Properties of Hydroxyapatite Bioceramics," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **26**(2), 171-178 (1989).
4. J. H. Lee, J. Woong and C. Y. Kim, "Apatite Formation Behavior on Bioactive Glasses with Glass Composition and Reaction Solution," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37**(11), 1105-1113 (2000).
5. M. Uo, M. Mizuno, Y. Kuboki, A. Makishima and F. Watari, "Properties and Cytotoxicity of Water Soluble $\text{Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$ Glasses," *Biomat.*, **19**, 2277-2284 (1998).
6. A. E. R. Westman and J. Crowther, "Constitution of Soluble Phosphate Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*, **37**(9), 420-427 (1954).
7. C. Drake and W. Allen, "The Use of Controlled-release Glass for the Controlled Delivery of Bioactive Materials," *Biochem. Soc. Trans.*, **13**, 516-520 (1985).
8. P. Knott, "Glasses-agricultural Applications," *Glasstech.*, **62**, 29-34 (1989).
9. J. H. Joe, Y. Lee, S. Y. Choi, C. S. Shin and K. N. Kim, "Preparation and Characterization of Water-soluble Glass through Melting Process (1)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **32**(10), 1093-1102 (1995).
10. S. Bhaskar, J. Brady, L. Getter, M. Grower and T. Driskell, "Biodegradable Ceramic Impkants in Bone," *Oral Surg.*, **32**, 336-346 (1971).
11. A. Demirbas, Y. Abalt and E. Mert, "Recovery of Phosphate from Calcinated Bone by Dissolution in Hydrochloric Acid Solutions," *Res. Conservation & Recycling*, **26**, 251-258 (1999).
12. U. Hoppe, G. Walter, R. Kranold and D. Stachel "Structural Specifics of Phosphate Glasses Probed by Diffraction Methods : A Review," *J. Non-cryst.*, **263**, 29-47 (2000).
13. P. Y. Shin, S. W. Yung and T. S. Chin, "Thermal and Corrosion Behavior of $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Na}_2\text{O-CuO}$ Glasses," *J. Non-cryst.*, **224**, 143-152 (1998).
14. G. D. Khattak, M. A. Salim and M. S. Hussain, "X-ray Photoelectron Spectroscopy, Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Electrical Conductivity Studies of Copper Phosphate Glasses," **185**, 101-108 (1995).
15. J. M. Koo, B. S. Bae and H. K. Na, "Raman Spectroscopy of Copper Phosphate Glasses," *J. Non-cryst.*, **212**, 173-179 (1997).