

CaO-P₂O₅-SiO₂계 유리의 형성 및 구조

조정식·김철영

인하대학교 무기재료공학과

(1992년 8월 6일 접수)

Formation and Structure of CaO-P₂O₅-SiO₂ Glasses

Jeong-Sik Cho and Cheol-Young Kim

Department of Ceramic Engineering, Inha University

(Received August 6, 1992)

요 약

본 연구에서는 CaO-P₂O₅-SiO₂계 중 P₂O₅ 40 wt% 이하에서의 유리화영역과 조성에 따른 유리구조 변화를 조사하였다. 수냉시료에 대한 XRD, SEM, EDS 분석 등으로 유리화영역을 조사하였으며, CaO-SiO₂계 유리 3종과 CaO-P₂O₅-SiO₂계 유리 5종에 대한 적외선 분광분석과 Raman 분광분석으로 구조분석을 하였다. 유리화영역은 CaO/SiO₂비, P₂O₅ 함량, 초정상(primary crystalline phase) 등의 영향을 받으며, 변환 CaO/SiO₂비(유리구조 변화가 감안된 비율)가 0.72~1.15 범위이고 P₂O₅가 10 mol% 이하인 영역에서 안정한 유리를 얻을 수 있었다. CaO-SiO₂계 유리에서 CaO/SiO₂비 증가에 따라 유리구조 내의 비가교산소가 증가하였다. CaO-P₂O₅-SiO₂계 유리에서 CaO/SiO₂비가 일정한 경우 첨가된 P₂O₅는 [SiO₄]사면체구조를 중합화시키고 [PO₄] monomer로 존재하며, P₂O₅가 일정량 포함된 CaO-P₂O₅-SiO₂계 유리에서의 CaO/SiO₂비에 따른 구조 변화는 P₂O₅가 없는 CaO-SiO₂계 유리에서의 경향과 유사하였다.

ABSTRACT

The glass formation and structural change with the glass compositions were investigated in the CaO-P₂O₅-SiO₂ system with less than 40 wt% of P₂O₅. The glass formation range was determined by XRD, SEM and EDS techniques for water quenched specimens. The structural analyses were made for binary CaO-SiO₂ glasses and ternary CaO-P₂O₅-SiO₂ glasses by using FT-IR and Raman spectroscopy. The glass formation was affected by CaO/SiO₂ mole ratio, P₂O₅ content and primary crystalline phase. The stable glass formation range was found when the transformed CaO/SiO₂ mole ratio (new factor derived from structural changes) was in the range of 0.72~1.15 with less than 10 mol% of P₂O₅. The structural analyses of CaO-SiO₂ glasses indicated that as the CaO/SiO₂ ratio was increased, the nonbridging oxygens in the structural unit of the glasses were increased. With addition of P₂O₅ to CaO-SiO₂ glasses, the P₂O₅ enhanced the polymerization of [SiO₄] tetrahedra unit in CaO-SiO₂ glasses, which contained a large portion of nonbridging oxygen. The phosphate eliminated nonbridging oxygens from silicate species, forcing polymerization of silicate structures and produced in [PO₄] monomer in glasses. When added P₂O₅ was kept constant, the structural change with various CaO/SiO₂ ratio was very similar to that of CaO-SiO₂ glasses.

1. 서 론

표면활성 생체재료란 몸안에 이식시 생체친화성이 우수할 뿐만 아니라 생체용액과 반응하여 뼈와 동일한 수산화아파타이트가 재료 표면에 형성되어 뼈와 화학적 결합을 하는 재료를 의미한다¹⁾. 이와같은 표면활성 생

체재료는 Hench²⁾가 1971년에 개발한 Bioglass[®] (45 wt% SiO₂-24.5 wt% CaO-24.5 wt% Na₂O-6 wt% P₂O₅)를 시작으로 많은 연구가 진행되었으며, 대부분의 경우 4 성분 이상의 다성분계 유리로 구성되어 있다^{3,4)}. 이들 표면활성 생체유리는 공통적으로 표면활성 특성을 나타내는 수산화아파타이트의 구성성분인 CaO, P₂O₅를 포

합하고, 유리형산화물이며 용액으로부터의 수산화아파타이트의 형성을 유도 또는 촉진시켜주는 $\text{SiO}_2^{5)}$ 를 포함하고 있다.

그러나 이 세 성분으로 구성된 $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 계 유리에 대한 연구는 P_2O_5 가 40 mol% 이상인 calcium silicophosphate 영역에 대해 주로 수행되었다⁶⁾. 1984년 Berger⁷⁾가 10~35 wt%의 P_2O_5 가 포함된 $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 계 유리에 대해 표면활성 특성이 존재한다고 보고한 이후, calcium phosphosilicate 유리에 대한 연구는 현재까지 거의 발표되지 않았으며, 최근 Kokubo⁸⁾에 의해 이 계의 대략적인 유리화영역과 표면활성 생체유리의 활용 가능성이 발표되었을 뿐이다. 이와같이 P_2O_5 함량이 낮은 $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 계 유리가 표면활성 생체유리의 필수성분 계로 매우 중요하나 이계에 대한 유리화영역 및 유리 구조에 대한 체계적인 연구는 거의 수행되지 않았다.

따라서 본 연구에서는 $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 계 중 표면활성 특성이 있다고 보고된 P_2O_5 가 40 wt% 이하인 조성 영역에서 유리화영역을 조사하고, 이 영역에 속하는 유리의 조성에 따른 구조변화에 대해 연구하였다.

2. 실험방법

2.1. 유리화영역 조사

2.1.1. 시편제조

본 실험에서의 조성점은 Berak과 Wojciechowska⁹⁾가 발표한 $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 계 상평형도를 기준으로 용융온도가 1600°C 이하에 속하는 30~55 wt% CaO , 10~70 wt% SiO_2 , 0~40 wt% P_2O_5 범위의 영역에서 5 wt% 간격으로 총 26개의 조성점을 선택하였다.

각 조성은 원료로는 일급시약인 SiO_2 , $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 를 사용하여 유리 30g 기준 배치로 조합한 후 직경 10 mm 알루미늄 구석과 함께 폴리에틸렌 통에 넣어 zy-roblender로 2시간 동안 혼합하였다. 100 ml 백금(ZGS) 도가니에 혼합된 배치를 넣고 1000°C 에서 1시간 하소 후 1600°C 에서 2시간 이상 용융한 뒤 물속에 급냉하여 유리화영역 조사용 시료로 취하였다. 수증급냉에 의해 형성된 알갱이 형태의 시료와 이것을 agate mortar로 분쇄하여 200 mesh 체를 전동시킨 분말시료로 제조하였다.

2.1.2. X-선 회절분석

2.1.1절에서 제조한 분말 시료를 이용하여 실투 여부를 조사하기 위해 분말 X-선 회절분석을 실시하였다. X-선 회절분석기(Philips사 PW 1710)의 측정조건은 가속전압 40 KV, Ni filter, Cu target, scan speed $6^\circ/\text{min}$, 2θ ;

Table 1. The Compositions of $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ Glasses [mole%(wt%)]

Sample	CaO	SiO_2	P_2O_5	CaO/ SiO_2
CS-7	41.7(40)	58.3(60)		0.72
CS-9	46.7(45)	53.3(55)		0.88
CS-11	51.7(50)	48.3(50)		1.07
P2-10	48.1(45)	49.8(50)	2.1(5)	0.97
P2-11	50.6(47.5)	47.3(47.5)	2.1(5)	1.07
P2-12	53.2(50)	44.7(45)	2.1(5)	1.19
P4-11	49.5(45)	46.2(45)	4.3(10)	1.07
P4-13	54.8(50)	40.9(40)	4.3(10)	1.34

$20\sim 55^\circ$ 로 하였다.

2.1.3. 주사전자현미경 관찰 및 EDS 분석

2.1.1절에서 제조한 알갱이 시료를 이용하여 유리의 상분리(phase separation) 혹은 미세결정의 존재 유무를 확인하기 위해 주사전자현미경(JEOL사 JSM-35CF)으로 미세구조를 관찰하였다. 미세구조 중 분리된 상이 존재할 경우 에너지분산 X-선 분광분석기(Energy Dispersive X-ray Spectrometer=EDS, LINK사 800)로 성분 분석을 실시하였다. 에폭시수지에 함침시킨 알갱이 시료의 표면을 $1\mu\text{m}$ CeO_2 로 미세 연마한 다음 미세구조 조사용 시료는 금으로, 성분분석용 시료는 탄소로 코팅하여 사용하였다.

2.2. 유리구조 조사

2.2.1. 시편제조

CaO-SiO_2 계 유리에서 CaO/SiO_2 비(이하 C/S비)에 따른 변화와 $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 계 유리에서 C/S비가 일정할 경우 P_2O_5 첨가량에 따른 변화 및 P_2O_5 가 일정할 때 C/S비 변화에 따른 유리구조 변화를 조사하기 위해 Table 1에 나타난 CaO-SiO_2 계 유리 3종과 $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 계 유리 5종 등 총 8종을 유리구조 조사용 시편으로 선정하였다. 이 8종의 유리조성은 상분리가 발생하지 않고 bulk 시편 제조가 가능한 영역에서 선정하였다. 2.1.1절과 동일한 원료로 평량·혼합된 유리 100g 기준 배치를 150 ml 백금도가니에 넣고 $1500\sim 1600^\circ\text{C}$ 에서 2시간 용융 및 청정된 후 용융물을 탄소몰드에서 성형하였다. 성형된 시편의 응력 제거를 위하여 전이점 부근의 온도($750\sim 780^\circ\text{C}$)에서 서냉하였다. bulk 시료는 두께 5 mm, 가로 10 mm, 세로 20 mm 크기로 절단한 뒤 $1\mu\text{m}$ CeO_2 로 연마하였으며, 분말시료는 agate mortar로 분쇄하여 325 mesh 통과분으로 제조하였다. 분말시료는 분쇄한 다음 110°C 건조기에서 24시간 이상 건조한 후 데시케이터에

Table 2. Results of Glass Formation with Experimental Compositions and Phases in CaO-P₂O₅-SiO₂ System

Result	Appearance	Phase ¹	Composition [wt%] ²	Remark
Devitrification	Opaque or Stone-like	S	30C70S, 35C5P60S, 40C15P45S, 45C25P30S	S*
		C ₃ P	50C25P25S, 50C30P20S, 50C35P15S, 50C40P10S	C ₃ P*
		C ₂ S(Nag)	55C15P30S	Nag*
Phase Separation	Opaque	S	35C65S, 40C5P55S, 40C10P50S, 45C15P40S, 45C20P35S	SiO ₂ -rich Droplet
Metastable Glass	Transparent	C ₂ S(CS)	55C45S, 55C5P40S, 55C10P35S	Needs Quenching
Stable Glass	Transparent	CS	40C60S, 45C55S, 45C5P50S, 50C50S, 50C5P45S, 50C10P40S, 50C15P35S, 45C10P45S	Bulk Specimen
		C ₃ P	50C20P30S	

Abbreviation: C=CaO, P=P₂O₅, S=SiO₂, C₃P=3CaO·P₂O₅, C₂S=2CaO·SiO₂, CS=CaO·SiO₂, Nag=7CaO·2SiO₂·P₂O₅
 1: from Reference 9 and 10, 2: 50C10P40S represents 50 wt% CaO·10 wt% P₂O₅·40 wt% SiO₂

*: Crystalline Phase by Devitrification

보관하였으며, bulk 시료는 아세톤용액 속에 보관하였다.

2.2.2. 적외선 분광분석

2.2.1절에서 제조한 유리분말과 KBr을 1대 200의 비율로 평량하여 균일하게 혼합한 후 110℃로 유지된 건조기에서 1시간 이상 건조하였다. 건조된 혼합분말을 스테인레스 몰드에 넣고 10 ton/cm²의 압력을 가해 디스크 형태로 성형하여 적외선 분광분석용 시료로 제작하였다. 적외선 분광분석기로 FT-IR(Perkin Elmer사 5000)을 사용하여 400~1200 cm⁻¹ 범위에서 주사횟수 30회, 분해능 2 cm⁻¹의 조건으로 투과 스펙트럼을 얻었다.

2.2.3. Raman 분광분석

1 μm CeO₂로 연마된 두께 5 mm, 가로 10 mm, 세로 20 mm 크기의 시편에 대해 90° 산란법을 이용하여 각 시료의 Raman 스펙트럼을 얻었다. 사용된 Raman 분광분석기(SPEX사 RAMALOG-101)의 측정조건은 514.5 nm의 알곤이온 레이저를 여기광으로 하여 slit 폭 400 μm, 레이저 파워 300 mW, 분해능 1 cm⁻¹, 파수범위 400~1400 cm⁻¹로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유리화영역

Berak과 Wojciechowska⁹⁾의 CaO-P₂O₅-SiO₂계 상평형도에서 용융온도가 1600℃ 이하에 속해있는 26종의 조성(Fig. 3에 실험조성을 나타내었음)을 1600℃에서 2시간 이상 백금도가니에서 용융한 후 수증급냉시킨 시료에 대해 육안관찰, X-선 회절분석, 주사전자현미경 관찰 및 EDS 분석 등을 실시한 결과를 종합하여 Table 2에 나타내었다(조성 표시 예 : 50 wt% CaO·10 wt% P₂O₅·40

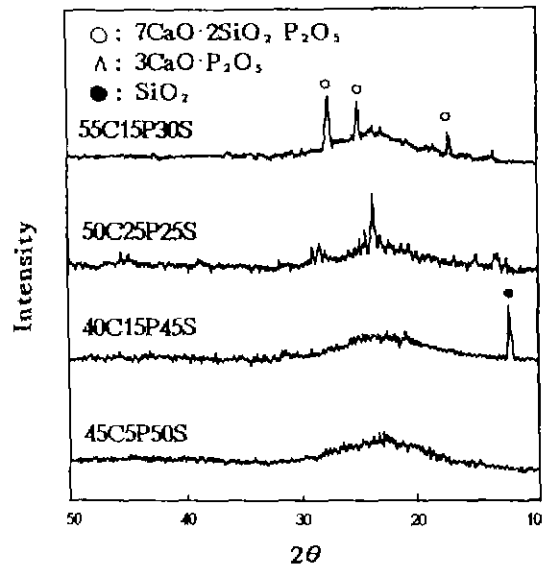


Fig. 1. XRD patterns of water quenched CaO-P₂O₅-SiO₂ melts.

wt% SiO₂는 50C10P40S로 표시함).

수증급냉된 모든 시료에 대한 분말 X-선 회절분석 결과 중 대표적인 경우 4종을 Fig. 1에 나타내었다. 실험 시료가 발생된 조성은 총 9종으로 용점이 높거나 CaO 혹은 P₂O₅ 함량이 높은 경우 용융액은 유리화되지 못하였다. 실험 시료가 발생된 조성들의 실험결정상은 SiO₂, 3CaO·P₂O₅, 7CaO·2SiO₂·P₂O₅(nagelschmidite)로써 Barret의 상평형도¹⁰⁾에 준한 해당영역의 조성상(primary crystalline phase)과 잘 일치하였으므로 이들의 결정화속도가 매우 빠를 것으로 생각된다.

X-선 회절분석 결과 결정상이 발견되지 않은 시편들

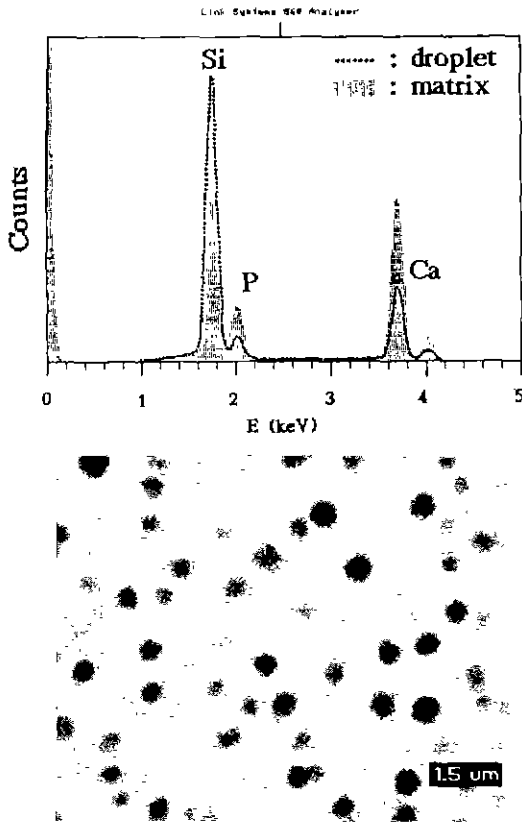


Fig. 2. EDS spectra and SEM micrograph of phase separated glasses.

중 수증급냉 후 유백색을 띠었던 시료에 대한 주사전자현미경 관찰 및 EDS 분석 결과, 5종의 유리가 Fig. 2와 같이 SiO₂-rich droplet과 CaO-P₂O₅-SiO₂계 matrix로 상분리되었다. CaO-SiO₂계에서의 상분리는 RO-SiO₂계이고 SiO₂ 영역에서 일반적으로 잘 알려진 불혼화현상(liquid immiscibility)에 의한 상분리¹¹⁾로써 Ca²⁺의 이온장 세기가 크기 때문에 SiO₂가 적은 35C65S 조성에서 상분리가 발생되었다. CaO-P₂O₅-SiO₂계 상평형도 상의 상분리영역은 초정상이 SiO₂인 영역에서 SiO₂-rich쪽에 위치하나, 본 실험에서의 상분리는 초정상이 SiO₂인 영역에서 CaO·SiO₂와 SiO₂의 상경계에 근접된 조성에서 발생된 것으로 보아 상분리 영역이 확대되었음을 알 수 있다. 이와같은 현상은 순수 SiO₂ 유리에 첨가되는 P₂O₅는 SiO₂의 활성계수(activity coefficient)를 감소시켜 용융점을 낮추주고 유리의 안정성을 향상시키지만, 금속산화물-규산염계 유리에서는 첨가되는 P₂O₅가 SiO₂의 활성도를 증가시켜 상분리영역을 확장시켜 준다는 Tur-

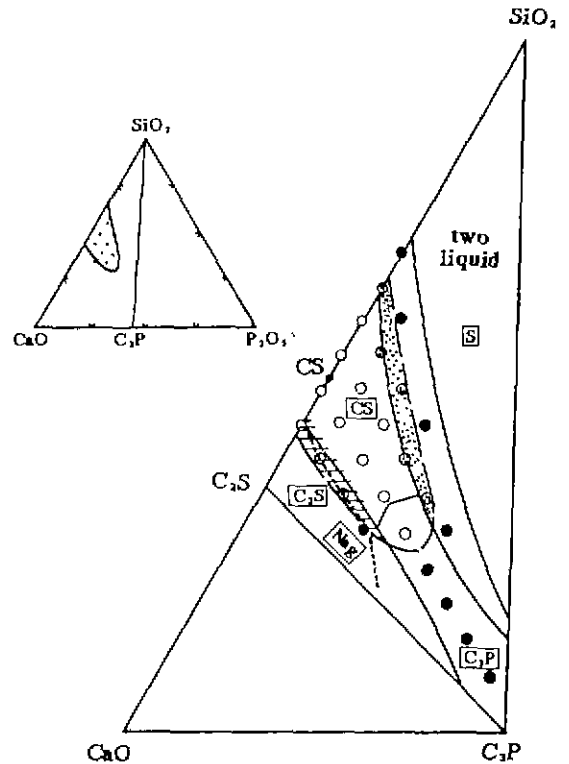


Fig. 3. Compositions of glasses melted and glass forming tendency in CaO-P₂O₅-SiO₂ system. ○: stable, ⊠: primary crystalline phase, ⊕: metastable, --: glass formation boundary, ●: devitrification, —: phase boundary, ⊗: phase separation, ----: from reference 10.

kdogan¹²⁾의 보고와 부합된다.

수증급냉시에는 유리 형성이 가능하지만 성형시 실패가 발생하여 bulk 시편 제조가 불가능한 준안정 조성은 3종이 있었다. 이들은 CaO·SiO₂가 초정상인 영역에 속해있고 CaO가 65 wt%로 고정된 조성으로 망목수식산화물이 많이 함유되어 있기 때문에 용점에서의 점도가 낮아 결정화를 위한 원자의 재배열이 신속하게 이루어지게 된다. 즉 수증급냉시의 냉각속도에서는 유리형성이 가능하나, 냉각속도가 느린 성형작업시에는 실패가 발생하는 영역이다.

bulk 시편을 안정되게 제조할 수 있는 조성은 CaO·SiO₂가 초정상인 영역에 8종, 3CaO·P₂O₅가 초정상인 영역에서 1종 등 총 9종이 있었다. 초정상이 CaO·SiO₂인 영역에 속한 조성들은 CaO·SiO₂의 결정화속도가 매우 느리기 때문에 안정한 유리형성이 가능한 것으로 생각

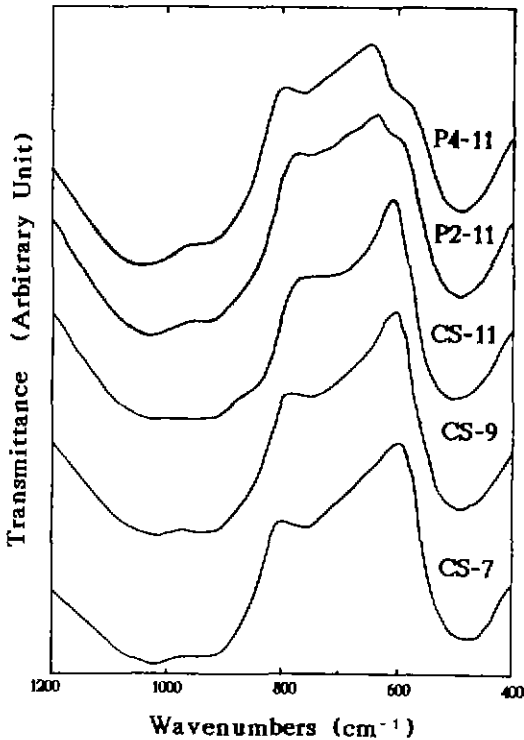


Fig. 4. FT-IR spectra of CaO-SiO₂ and CaO-P₂O₅-SiO₂ glasses with constant CaO/SiO₂ ratio (1.07).

되며, 50C20P30S 조성의 경우 3CaO·P₂O₅가 초정상인 영역에 속해있으나 초정상 화합물 조성과의 큰 조성차와 가장 낮은 융점을 갖기 때문에 안정된 유리 형성이 가능하였던 것으로 생각된다.

결과적으로 본 실험 조성 범위에서의 CaO-P₂O₅-SiO₂계 유리화영역은 Fig. 3과 같이 실험 발생조성(●표시) 9종을 제외한 17개 조성이 해당되며, (1) 상분리영역(⊞영역), (2) 급냉시에만 유리형성이 가능한 준안정영역(≡영역), (3) bulk 유리 시편 제조가 가능한 안정 영역(□영역)의 세가지 영역으로 구별된다.

3.2. 유리구조

3.2.1. 적외선 분광분석

(1) CaO-SiO₂계 유리

CaO-SiO₂계 유리에 대한 적외선 스펙트라는 Fig. 4와 같이 478~504, 745~766, 860, 940, 998~1024 cm⁻¹ 영역에서 흡수대를 나타내었다. CaO/SiO₂비가 0.72(CS-7), 0.88(CS-9), 1.07(CS-11)로 증가함에 따라 478 cm⁻¹의 Si-O-Si 굽힘진동 흡수대가 고파수인 504 cm⁻¹로 이

동하였으며, 766과 1024 cm⁻¹의 Si-O-Si 신축진동 흡수대는 저파수인 745와 998 cm⁻¹로 각각 이동하였다. 이와같이 Si-O-Si 굽힘진동의 450 cm⁻¹ 흡수대는 고파수로 이동하고, Si-O-Si 신축진동의 805와 1110 cm⁻¹ 흡수대는 저파수로 이동하는 것은 SiO₂ 유리에 알칼리 또는 알칼리토류 산화물이 첨가될 때 발생하는 전형적인 현상이다¹³⁾. 비가교산소를 함유하는 [SiO₄]사면체의 Si-O⁻ 신축진동에 의한 940 cm⁻¹ 흡수대는 파수 및 세기가 거의 변화하지 않았지만, 860 cm⁻¹ 부근에 새로운 흡수대가 발생하였다. 새로 발생된 이 흡수대는 C/S비가 0.72에서는 존재하지 않고, 0.88에서 약하게 나타난 후 1.07에서 다소 강하게 성장하였으므로, 940 cm⁻¹의 [SiO₄]사면체보다 더 많은 NBO를 함유한 [SiO₄]사면체의 Si-O⁻ 신축진동 흡수대¹⁴⁾가 형성된 것으로 생각된다.

결과적으로 CaO-SiO₂계 유리에서 CaO는 망목수식산 화물로 작용하며 C/S비가 증가함에 따라 유리구조 내의 NBO가 증가하여 [SiO₄]사면체 상호간의 결합이 절단되게 되어 전체적인 결합이 느슨해진다고 생각된다.

(2) CaO-P₂O₅-SiO₂계 유리

CaO-P₂O₅-SiO₂계 유리에서 C/S비가 1.07로 일정할 때 P₂O₅가 2.1(P2-11), 4.3(P4-11) mol% 첨가된 경우 Fig. 4와 같이 495, 610~620, 752~762, 850, 930~940, 1024~1034 cm⁻¹ 영역에서 흡수대를 나타내었다. 이들 스펙트라를 P₂O₅가 첨가되지 않은 시편(CS-11)의 흡수대와 비교하면, P₂O₅ 첨가량에 따라 Si-O-Si 굽힘진동의 흡수대는 504에서 495 cm⁻¹로 이동하고, Si-O-Si 신축진동 흡수대 중 745는 762 cm⁻¹로, 998은 1034 cm⁻¹로 이동하였다. NBO를 함유한 Si-O⁻ 신축진동 흡수대 중 940 cm⁻¹의 흡수대는 파수 및 세기 변화가 없으나, 860 cm⁻¹의 흡수대는 P₂O₅ 증가에 따라 미약해지며 소멸되었다. CaO-SiO₂계 유리에서 존재하지 않던 P-O 굽힘진동 흡수대가 610 cm⁻¹ 부근에서 발생하였으며, P-O 신축진동 흡수대는 960, 1030, 1120 cm⁻¹에 존재할 수 있으나 이미 존재하는 Si-O-Si 및 Si-O⁻ 신축진동 흡수대와 서로 중복되어 구별이 불가능하였다. 또한 P₂O₅-SiO₂계 유리에서의 Si-O-P의 신축진동 흡수대¹⁴⁾나 Si¹⁺의 6배위¹⁵⁾에 의한 흡수대는 발견되지 않았다. 그러므로 C/S비가 일정할 때 소량의 P₂O₅ 첨가는 [SiO₄]사면체와 결합된 NBO를 감소시켜 [SiO₄]사면체 상호간의 결합이 축진됨에 따라 CaO-SiO₂계 유리에서 C/S비가 감소하는 경우와 유사한 유리구조로 강화된 것으로 생각된다.

P₂O₅가 2.1 mol%로 일정할 때 C/S비가 0.97(P2-10), 1.07(P2-11), 1.19(P2-12)로 증가함에 따라 Fig. 5와 같이 488~504, 620, 740~762, 850, 930, 1024 cm⁻¹ 영역에서

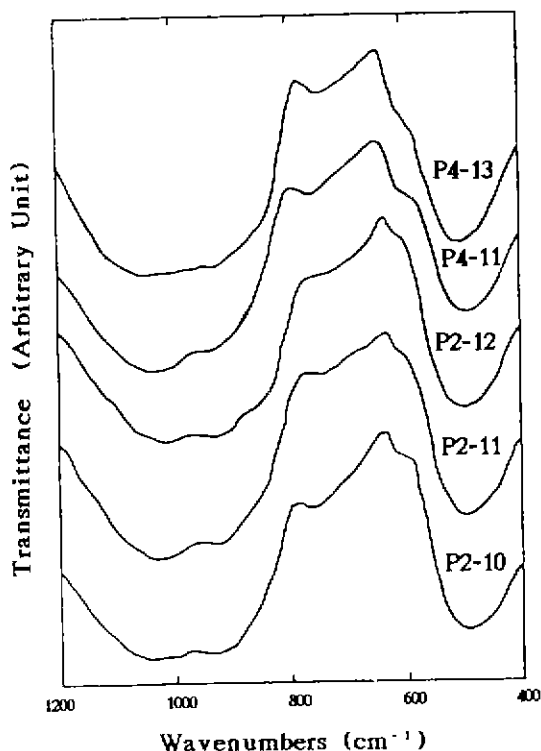


Fig. 5. FT-IR spectra of CaO-P₂O₅-SiO₂ glasses.

흡수대를 나타내었다. C/S비 증가에 따라 Si-O-Si 굽힘 진동 흡수대가 488에서 504 cm⁻¹로 증가하고, Si-O-Si 신축진동 흡수대는 762에서 740 cm⁻¹로 이동하였다. 1024 cm⁻¹의 Si-O-Si 신축진동 흡수대와 930 cm⁻¹의 NBO를 함유한 Si-O⁻ 신축진동 흡수대는 별 변화가 없었으나, 850 cm⁻¹의 Si-O⁻ 신축진동 흡수대는 C/S비 0.97에서는 존재하지 않다가 1.07에서 미약하게 나타나고 1.19에서는 어느 정도 강하게 나타났다.

P₂O₅가 4.3 mol%로 일정할 때 C/S비가 1.07(P4-11), 1.34(P4-13)로 증가함에 따라 Fig. 5와 같이 494~510, 610, 740~762, 850, 940, 1024~1034 cm⁻¹ 영역에서 흡수대를 나타내었다. C/S비 증가에 따라 Si-O-Si 굽힘 진동 흡수대는 494에서 510 cm⁻¹로 이동하고, Si-O-Si 신축진동의 흡수대 중 762는 740 cm⁻¹로, 1034는 1024 cm⁻¹로 이동하였다. NBO를 함유한 Si-O⁻ 신축진동 흡수대 중 940 cm⁻¹의 흡수대는 별 변화가 없었으나, 850 cm⁻¹의 흡수대는 C/S비 1.07에서는 존재하지 않다가 1.34에서는 나타났다. 620 cm⁻¹의 P-O 굽힘진동에 의한 흡수대는 P₂O₅ 첨가시 C/S비에 관계없이 존재하였다.

결과적으로 CaO-P₂O₅-SiO₂계 유리에서 C/S비가 일정

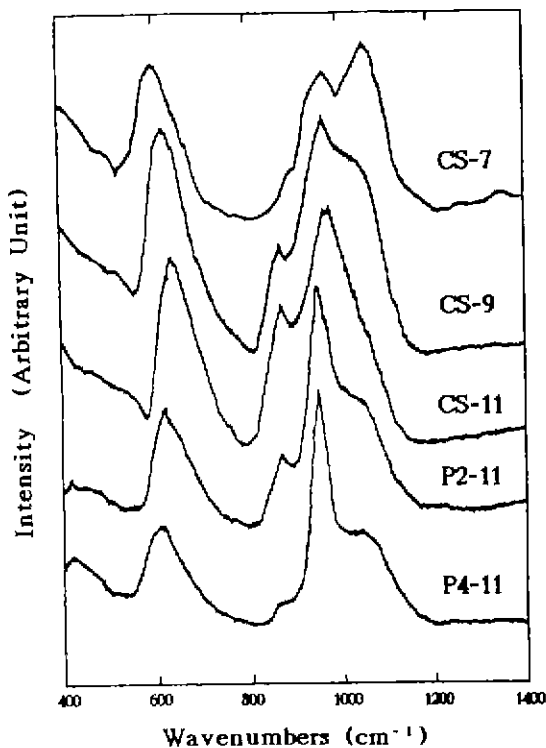


Fig. 6. Raman spectra of CaO-SiO₂ and CaO-P₂O₅-SiO₂ glasses with constant CaO/SiO₂ ratio (1.07).

할 때 P₂O₅ 첨가량에 따른 구조 변화는 P₂O₅가 [SiO₄] 사면체 상호간의 결합을 촉진하여 동일한 C/S비를 갖는 CaO-SiO₂계 유리보다 유리구조를 강화시키고, CaO-SiO₂계 유리에서 C/S비가 감소하는 경우와 동일한 변화를 보이며, P₂O₅가 일정할 때 C/S비에 따른 구조 변화는 CaO-SiO₂계 유리에서의 경향과 거의 동일하다.

3.2.2. Raman 분광분석

(1) CaO-SiO₂계 유리

CaO-SiO₂계 유리에 대한 Raman 스펙트라는 Fig. 6과 같이 600~635, 870, 970, 1033~1060 cm⁻¹ 영역에 규 산염유리에서 나타나는 전형적인 피이크들¹⁶⁾이 존재하였다. C/S비가 0.72(CS-7), 0.88(CS-9), 1.07(CS-11)로 증가함에 따라 Si-O-Si 대칭굽힘진동 피이크는 600에서 636 cm⁻¹까지 이동하였으며, 1개의 비가교산소를 함유한 Si-O⁻ 신축진동 피이크는 1060에서 1033 cm⁻¹로 이동하고 세기도 약해져 shoulder로 존재하였다. 2개의 NBO를 함유한 970 cm⁻¹의 Si-O⁻ 신축진동 피이크와 4개의 NBO를 함유한 870 cm⁻¹의 Si-O⁻ 신축진동 피이크는 C/S비 증가에 따른 피수 이동은 거의 없었으나,

970 cm⁻¹ 피이크의 세기는 약해지고 870 cm⁻¹ 피이크의 세기는 매우 강해졌다.

결과적으로 CaO-SiO₂계 유리에서 C/S비 증가에 따라 NBO가 상당히 증가하여 판상과쇄상 혼합구조에서부터쇄상과 monomer의 혼합구조로 변화되기 때문에 유리구조가 많이 느슨해질 것으로 예상된다.

(2) CaO-P₂O₅-SiO₂계 유리

CaO-P₂O₅-SiO₂계 유리 중 C/S비를 1.07로 고정하고 P₂O₅를 2.1(P2-11), 4.3(P4-11) mol% 첨가한 경우에 발생된 Raman 스펙트라는 Fig. 6과 같이 420, 610~617, 870, 950, 1050~1060 cm⁻¹ 영역에서 피이크를 나타내었다. 동일한 C/S비를 가지며 P₂O₅가 포함되지 않은 CS-11과 P2-11 및 P4-11 스펙트라를 비교하면 P₂O₅ 첨가량에 따라 Si-O-Si 굽힘진동의 피이크는 635에서 610 cm⁻¹로 이동하고, [SiO₄] monomer의 870 cm⁻¹ 피이크 세기는 감소하였다. 1개의 NBO를 함유한 1060 cm⁻¹의 Si-O-Si 신축진동 피이크는 CS-11에서는 shoulder로 존재 Si-O-Si 신축진동 피이크는 CS-11에서는 shoulder로 존재하였으나 P2-11과 P4-11에서 피이크가 발생하고 세기도 증가하였다. 이러한 635 cm⁻¹ 피이크의 저파수로의 이동, 1060 cm⁻¹ 피이크의 shoulder에서 피이크로의 성장 및 고파수로의 이동, [SiO₄] monomer와쇄상구조 피이크의 감소 등은 유리구조 내에 더 많은 Si-O-Si 결합이 발생하였음을 의미한다. 2개의 NBO를 함유한 Si-O 신축진동에 해당하는 970 cm⁻¹ 피이크는 P₂O₅ 첨가에 의해 피이크 세기가 급격히 감소하고, 950 cm⁻¹의 새로운 피이크가 강하게 성장하였다. Nelson¹⁷⁾은 Na₂O-SiO₂계 유리에 1.5 mol%의 P₂O₅가 첨가될 경우 950 cm⁻¹에 새로운 피이크가 나타나며, 그 이상의 P₂O₅ 첨가시 950 cm⁻¹의 피이크는 성장하고쇄상구조의 Si-O 신축진동에 의한 970 cm⁻¹ 피이크의 세기가 감소하는 것을 관찰하여 950 cm⁻¹ 피이크는 [PO₄] monomer 구조의 P-O 신축진동에 의한 것이라 하였다. 또한 Na₂O/SiO₂ 비가 1/3, 1/2인 경우에 [PO₄] dimer가 발생하는 P₂O₅ 함량은 각각 2.5, 6 mol% 이상이며, Na₂O/SiO₂비가 1인 경우에는 P₂O₅를 10 mol%까지 첨가해도 [PO₄] monomer만 존재한다. Na₂O-CaO-SiO₂계 유리에 P₂O₅를 16 wt%까지 첨가할 경우에도 970 cm⁻¹ 피이크는 감소하고 950 cm⁻¹ 피이크는 증가하였으며, 이는 [PO₄] monomer에 의한 피이크라고 임¹⁸⁾은 보고하였다. 본 실험의 결과도 이들과 잘 일치하므로 950 cm⁻¹의 피이크는 [PO₄] monomer 구조의 P-O 신축진동에 의한 것이고, 소량의 P₂O₅ 첨가에 의해 950 cm⁻¹에 P-O 신축진동 피이크가 강한 세기로 발생하는 이유는 Raman 피이크의 세기를

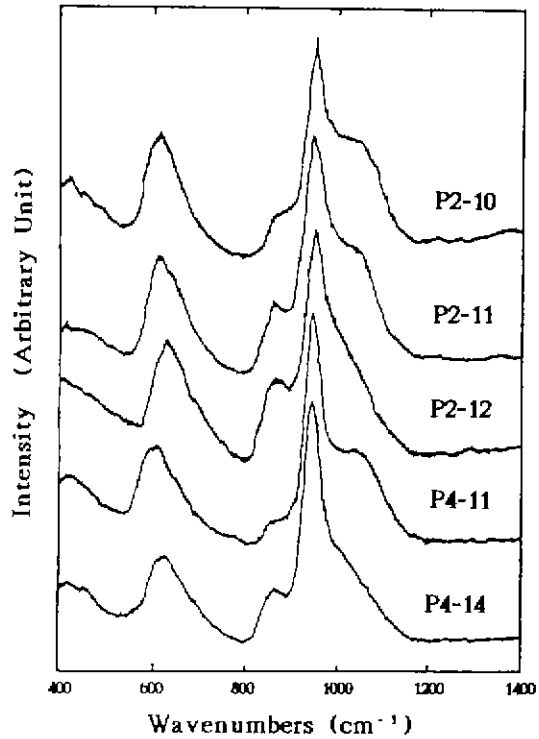
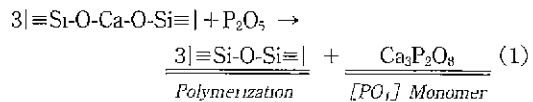


Fig. 7. Raman spectra of CaO-P₂O₅-SiO₂ glasses.

좌우하는 산란계수(scattering coefficient)가 규산염구조보다 인산염구조가 훨씬 크기 때문이다¹⁹⁾. P₂O₅는 SiO₂에 비해 망목수식 양이온들과의 친화력이 매우 커²⁰⁾, P₂O₅가 첨가될 경우 [SiO₄]사면체 구조의 연결을 절단했던 망목수식 양이온이 [SiO₄]사면체와 결합하지 않고 [PO₄]사면체와 결합하게 된다. 즉 완전히 중합화되어 있는 순수한 SiO₂ 유리에서는 Si와 P 사이에 Si-O-P의 결합이 발생하나, NBO를 많이 함유하고 있는 규산염 유리에 첨가되는 P₂O₅는 [SiO₄]사면체 망목구조의 중합체(polymerizer) 역할을 해주며 [SiO₄]₂사면체 구조와는 아무런 결합을 이루지 않는다. P₂O₅ 첨가 영향에 대한 Turkdogan¹²⁾과 Mysen²¹⁾의 주장과 본 실험결과를 종합하면 식 (1)과 같이 본 실험조성 영역내에서의 CaO-P₂O₅-SiO₂계 유리구조를 나타낼 수 있다.



또한 P₂O₅ 첨가에 따라 CaO-SiO₂계에서는 존재하지 않던 420 cm⁻¹에서 피이크가 약하게 발생하였는데, 이는 P-O 굽힘진동 피이크와 완전히 3차원적으로 연결된 Si-O-Si

굽힘진동(vitreous silica structure) 피이크가 서로 중복된 것으로 생각된다.

P₂O₅가 2.1 mol%로 일정할 때 C/S비가 0.97(P2-10), 1.07(P2-11), 1.19(P2-12)로 증가함에 따른 Raman 스펙트리는 Fig. 7과 같이 420~430, 614~631, 866~872, 952~956, 970, 1048~1050 cm⁻¹에서 피이크를 나타내었다. C/S비 증가에 따라 Si-O-Si 대칭굽힘진동 피이크는 614에서 631 cm⁻¹까지 증가하며, Si-O⁻ 신축진동 피이크 중 1050 cm⁻¹는 세기가 감소하여 shoulder로 변하고, 870 cm⁻¹는 세기가 매우 강해졌다.

P₂O₅가 4.3 mol%로 일정할 때 C/S비가 1.07(P4-11), 1.34(P4-13)로 증가함에 따른 Raman 스펙트리는 Fig. 7과 같이 420, 610~627, 862~868, 953, 970, 1060 cm⁻¹에서 피이크를 나타내었다. C/S비 증가에 따라 Si-O-Si 대칭굽힘진동 피이크는 614에서 627 cm⁻¹까지 증가하며, Si-O⁻ 신축진동 피이크 중 1060 cm⁻¹은 세기가 약해져 shoulder로 변하고, 865 cm⁻¹은 세기가 증가하였다.

P₂O₅ 첨가시 C/S비에 관계없이 monomer 구조의 P-O 신축진동에 의한 950 cm⁻¹의 강한 피이크는 항상 존재하였으며, P-O 굽힘진동과 3차원적 Si-O-Si 굽힘진동 피이크가 서로 중복된 420 cm⁻¹의 약한 피이크는 C/S비 증가시 점차 약화되고, 2개의 NBO를 함유한 970 cm⁻¹의 Si-O⁻ 신축진동 피이크는 확인하기 어려웠다.

결과적으로 CaO-P₂O₅-SiO₂계 유리에서 P₂O₅는 Si-O-P 결합을 하지 않고 [PO₄] monomer로 존재하며, NBO를 함유한 [SiO₄]사면체 구조를 중합화하여 유리구조를 강화시킨다. 그러므로 C/S비가 같을 경우 CaO-P₂O₅-SiO₂계 유리는 CaO-SiO₂계 유리보다 더 강화된 구조를 가지며, P₂O₅가 일정할 때 C/S비 변화에 따른 구조변화는 CaO-SiO₂계 유리에서의 경향과 거의 동일하다.

3.3. 유리형성과 구조와의 관계

유리형성은 완전한 용융액이 융점 이상의 온도에서 충분히 낮은 온도(유리전이온도 이하)로 냉각될 때 결정화되지 않는 경우에 가능하며, 유리화경향은 용액의 구조와 열역학적 안정성 및 냉각시의 운동학적인 면에 의해 좌우된다. 임계냉각속도(결정도가 10⁻⁶ 이하로 되기 위해 필요한 냉각속도)가 느릴수록 유리화경향은 증가하고 임계냉각속도가 빠를수록 유리화경향이 감소하여 실투발생이 용이해진다. 본 실험에서는 냉각속도가 모두 동일하였으므로 큰 결정화속도, 융점(Liquidus temperature)에서의 저점성, 온도 저하에 따른 점성의 완만한 증가, 초정상과의 작은 조성차, 높은 액상온도 등이 유리형성을 저해하게 된다. 유리화영역과 유리구조에 대

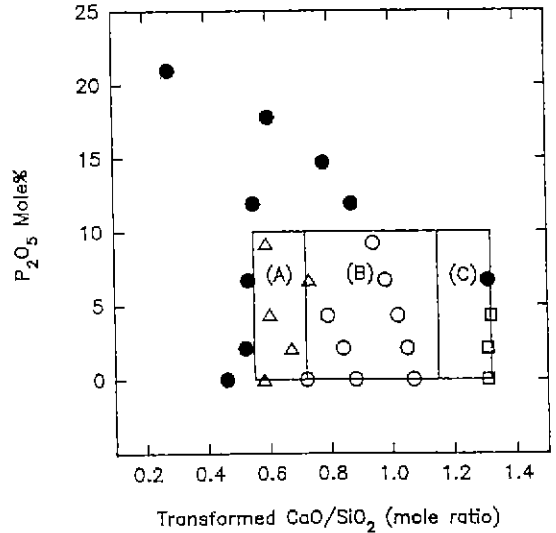
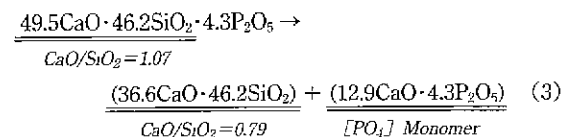
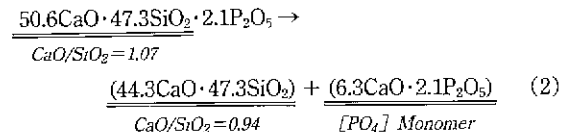


Fig. 8. Tendency of glass formation with transformed CaO/SiO₂ ratio and P₂O₅ content (A; phase separation, B; stable glass formation, C; metastable glass formation, ●: devitrification).

한 실험결과를 이용하여 본 실험영역에서의 유리형성을 C/S비와 P₂O₅ 함량과의 관계로 살펴보았다.

CaO-SiO₂계에서 CaO/SiO₂비에 따른 각 조성점의 유리화경향은 C/S비 0.55에서 실투, 0.67에서 상분리, 0.72~1.07 범위에서 안정한 유리, 1.31에서 준안정한 유리 등을 나타내었다. CaO-P₂O₅-SiO₂계에서는 C/S비가 0.95 미만이나 1.95 이상이면 실투, 0.78~1.38 범위에서 상분리, 0.97~1.79 범위에서 안정한 유리, 1.47~1.68 범위에서 준안정한 유리 등으로 나타났으며, P₂O₅가 10 mol% 이상이면 C/S비에 관계없이 실투가 발생하였다. CaO-SiO₂계와 CaO-P₂O₅-SiO₂계의 유리화경향은 C/S비와 P₂O₅ 함량에 영향을 받으나 C/S비 영역이 다르기 때문에 상호간의 연관성 파악에 어려움이 있다.

그러므로 반응식(1)을 본 실험조성에 적용하여 표현하면 아래 (2), (3)식과 같다.



C/S비가 1.07인 CS-11 조성에 P₂O₅를 2.1 및 4.3 mol% 첨가한 P2-11(식 2)과 P4-11(식 3)의 경우 3.22절에서 이미 확인된 바와 같이 P₂O₅는 CaO와 결합하여 [PO₄] monomer로 존재하고, [SiO₄]사면체 구조는 중합화되기 때문에 실제의 유리구조는 변환(transformed)되어 C/S비가 각각 0.94와 0.79인 CaO-SiO₂계 유리의 [SiO₄]사면체 구조와 유사하게 된다.

이와같이 변환된 구조를 감안하여 계산된 새로운 C/S비(이하 변환 C/S비)와 유리화 경향과의 관계를 살펴보면 Fig. 8과 같이 CaO-SiO₂계와 CaO-P₂O₅-SiO₂계의 유리화경향을 변환 C/S비로 쉽게 나타낼 수가 있다. 즉 변환 C/S비가 0.55 미만이나 1.31 이상이면 실루, 0.55~0.72 범위에서는 상분리, 0.72~1.15 범위에서는 안정한 유리, 1.15~1.31 범위에서는 준안정한 유리 등으로 잘 구별할 수 있다. P₂O₅가 10 mol% 이상 함유된 경우는 C/S비 외에 P-O-M 결합에 의한 M₂P₂O₈ 형태의 인산염 집합체(complex) 형성과 초정상 영역의 영향을 받는 것으로 생각된다.

결과적으로 CaO-SiO₂계의 C/S비와 CaO-P₂O₅-SiO₂계에서의 변환 C/S비는 서로 잘 일치하였으므로 유리화 경향성을 변환 C/S비라는 새로운 하나의 인자로 표현할 수 있었다.

4. 결 론

P₂O₅가 40 wt% 이하인 CaO-P₂O₅-SiO₂계 유리화영역 조사 및 이들 유리에 대한 적외선 분광분석과 Raman 분광분석으로 구조분석한 결과는 다음과 같다.

1. P₂O₅가 0~40 wt% 범위에서의 CaO-P₂O₅-SiO₂계 유리화영역은 상분리, 준안정, 안정 등 3종 영역으로 구성되고, 안정한 유리는 CaO·SiO₂가 초정상인 영역에 집중되어 있으며, 실루상은 초정상과 잘 일치하였다.

2. CaO-SiO₂계 유리에서의 CaO/SiO₂비가 증가함에 따라 비가교산소가 상당히 증가하여 [SiO₄]사면체 구조가 판상과 쇠상 혼합구조에서부터 쇠상과 monomer의 혼합구조로 변화되기 때문에 유리구조의 결합력이 많이 약화된다.

3. CaO-P₂O₅-SiO₂계 유리에서 CaO/SiO₂비가 1.07로 일정한 경우 첨가된 2.1, 4.3 mol%의 P₂O₅는 [SiO₄]사면체 구조의 중합화에만 기여하고 [PO₄] monomer로 존재한다. P₂O₅가 일정한 때 CaO/SiO₂비에 따른 구조 변화는 CaO-SiO₂계 유리와 유사하였다.

4. 유리화경향은 구조변화를 감안한 변환 CaO/SiO₂비에 의해 0.55 이하 혹은 1.31 이상; 실루, 0.58~0.72 ;

상분리, 0.72~1.15 ; 안정한 유리, 1.15~1.31 ; 준안정한 유리 등으로 구별된다. 또한 P₂O₅가 10 mol% 이상 존재하면 실루가 발생한다.

REFERENCES

1. J.W. Boretos, "Advanced in Bioceramics," *Advanced Ceramic Materials*, 2(1), 15-22 (1987).
2. L.L. Hench, R.J. Splinter, W.C. Allen and T.K. Greenlee, "Bonding Mechanisms at the Interface of Ceramic Prosthetic Materials," *J. Biomed. Mater. Res. Symp.*, 2, 117-141 (1971).
3. A.M. Gatti and D. Zaffe, "Long-term Behaviour of Active Glasses in Sheep Mandibular Bone," *Biomaterials*, 12(4), 345-350 (1991).
4. O.H. Anderson, G. Liu, K.H. Karlsson, L. Niemi, J. Mittinen and J. Juhanoja, "In vivo Behaviour of Glasses in the SiO₂-Na₂O-CaO-P₂O₅-Al₂O₃-B₂O₃ System," *J. Mater. Sci.: Mater. in Medicine*, 1, 219-227 (1990).
5. K. H. Karlsson, K. Froberg and T. Ringbom, "A Structural Approach to Bone Adhering of Bioactive Glasses," *J. Non-Cryst Solids* 112, 69-72 (1989).
6. O.V. Mazurin, M.V. Streltsina and T.P. Shvaiko-Shvaikovskaya, *Handbook of Glass Data, Part C*, pp. 905-915, Elsevier, New York, 1983.
7. G. Berger and M. Giehler, "Characterization of in vitro Corroded Surfaces of Bioactive glasses (P₂O₅-CaO-SiO₂) with Infrared Reflection Spectroscopy," *Phys. Stat. Sol. (a)* 86, 531-542 (1984).
8. 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. Jap. Ceram. Soc.*, 99(1), 1-6 (1991).
9. E.M. Levin, C.R. Robbins, H.F. McMurdie and M.K. Reser, *Phase Diagram for Ceramist Vol. 1*, pp. 232-233, *Am. Ceram. Soc.*, Ohio, 1964.
10. R.L. Barrett and W.J. McCaughey, "The System CaO-SiO₂-P₂O₅," *Am. Mineral.*, 27, 680-695 (1942).
11. P. Balta and E. Balta, *Introduction to the Physical Chemistry of the Vitreous State*, pp. 219-224, Abacus Press, England, 1976.
12. E.T. Turkdogan, *Physicochemical Properties of Molten Slags and Glasses*, pp. 77-80, The Metals Society, London, 1983.
13. G. Su, N.F. Borrelli and A.R. Miller, "An Interpretation of the Infra-red Spectra of Silicate Glasses," *Phys. Chem. Glasses* 3(5), 167-176 (1962).
14. K. Takahashi, N. Mochida, H. Matsui, S. Takeuchi and Y. Gohsi, "Properties and Structure of Glasses in the System SiO₂-P₂O₅ and GeO₂-PO_{3/2}," *Yogyo-Kyokai-Shi*, 84(10), 34-42 (1976)

15. T. Sekiya, N. Mochida, A. Ohtsuka and K. Uchida, "6-Coordinated Si^{4+} in $\text{SiO}_2\text{-PO}_{5/2}$ Glasses: ^{29}Si MAS NMR Method," *J. Jan. Ceram. Soc.*, **96**(5), 571-573 (1988).
16. 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).
17. C. Nelson and D.R. Tallant, "Raman Studies of Sodium Silicate Glasses with Low Phosphate Contents," *Phys. Chem. Glasses*, **25**(2), 31-38 (1984).
18. G. Lim, C. Whang and C. Kim, "Investigation on Structures and Physical Properties of Bioglasses with Various P_2O_5 Content," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **27**(4), 559-567 (1989).
19. F.L. Galeener and J.C. Mikkelsen, "The Raman Spectra and Structure of Pure Vitreous P_2O_5 ," *Solid State Comm.* **30**, 505-510 (1979).
20. F.J. Ryerson and P.C. Hess, "The Role of P_2O_5 in Silicate Melts," *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**, 611-624 (1980).
21. B.O. Mysen, Structure and Properties of Silicate Melts, 201-215, Elsevier, New York, 1988.