

K₂O-CaO-MgO-SiO₂-P₂O₅계 유리의 제조 및 용출특성

이용수[†] · 윤태민 · 강원호

단국대학교 신소재공학과

(2003년 8월 26일 접수; 2003년 11월 20일 승인)

Dissolution Properties of K₂O-CaO-MgO-SiO₂-P₂O₅ Glasses

Yong Su Lee,[†] Tae Min Yoon, and Won Ho Kang

Department of New Materials Science and Engineering, Dankook University, Cheonan 330-714, Korea

(Received August 26, 2003; Accepted November 20, 2003)

초 록

환경친화적인 유리비료로서의 응용을 위해 인산염계 유리의 용출특성에 대한 연구를 진행하였다. 0.1K₂O-0.1SiO₂-0.6P₂O₅계 유리를 기본조성으로 하고, CaO와 MgO의 함량변화를 준 다양한 유리조성에 대한 유리 형성 조건을 확인하고자 하였다. 또한 CaO 및 MgO의 함량변화에 따른 열적특성 및 용출 특성 변화를 확인하였다. MgO 함량의 증가에 따라 유리 전이온도 및 연화온도는 증가하였으며, CaO 및 MgO의 함량변화에 따라 용출특성에 큰 영향을 미치는 것을 확인하였다.

ABSTRACT

For the application of environment conscious glass-fertilizer, dissolution characteristics of phosphate glass was investigated. In 0.1K₂O-0.1SiO₂-0.6P₂O₅ glass system, the compositions were designed according to variation of CaO & MgO contents, and glass formation region was confirmed. From the glass composition, the confirmed glasses were investigated to figure out thermal and dissolution properties. It was detected that glass transition & softening temperature of the glasses increased with increasing MgO contents. The dissolution properties of the glasses was affected by CaO and MgO content ratio.

Key words : Environment conscious, Glass fertilizer, Dissolution, Phosphate glasses

1. 서 론

환경친화적인 무기질비료로서의 응용을 위해, 인산염계 유리가 그 후보로서 최근 주목을 받기 시작하고 있다.¹⁾ 현재 작물을 재배하기 위하여 토양에 사용되는 무기질비료는 대부분 화학적으로 합성한 비료로서 작물에 공급할 경우 즉각적인 효과를 얻을 수 있으나 산성토양변화에 대한 부담 및 작물이 필요한 것보다 많은 양이 토양에 공급됨에 따라 환경적인 부담이 증가되어 왔다. 이러한 환경적인 부담을 제거할 수 있는 토양개질 및 환경친화적인 무기질 비료로서의 대안으로서 유리비료가 사용될 수 있다. 특히 인산염계 유리는 비료의 3대 요소중 인산과 칼리를 공급할 수 있는 비료의 가능성이 매우 큰 재료이다.

이러한 인산염계 유리는 실리카계 유리에 비하여 상대적으로 화학적 내구성이 낮고, 흡습성이 강해 그 용도가 상당히 제한적이었으며, 최근까지 금속산화물을 이용하여 화학적 내구성을 향상시키려는 연구가 주를 이루어 왔다.^{2,4)}

그러나 이전과는 달리 화학적 내구성이 낮은 인산염계 유리에 대해 새로운 관점에서의 연구가 진행되고 있다. 그 응용분야로 서서히 활성 영양분을 방출하면서 용해되는 인산염계 유리는 용해된 성분들이 주변환경 생태계에 무해하며 작물비료, 항균재료⁵⁾ 및 폐수 정화재료와 같은 환경재료⁶⁾ 및 수술 봉합 실이나 부러진 뼈를 고정, 대체하는 응용제품,⁷⁾ 약성분을 운반하는 운반자 등의 생체재료로서의 응용에 대한 연구⁸⁾가 활발히 진행중에 있다. 인산염계 유리는 다양한 조성변화를 통하여 그 용출특성을 제어할 수 있으며, 실리카유리보다 화학적 결합력이 낮은 유리구조를 지님으로 인해 화학적 내구성이 상대적으로 약한 특성을 지니게 된다. 본 연구에서는 K₂O · CaO · MgO · SiO₂ · P₂O₅를 함유한 silicophosphate glass에 대해 안정한 유리 형성 조건과 조성 변화에 따라 열적 특성 및 무기질 이온의 용출 특성을 확인하고자 하였다.

2. 실험방법

K₂O · CaO · MgO · SiO₂ · P₂O₅를 함유한 다양한 조성에서 안정한 유리를 형성할 수 있는 유리 형성 조건을 조사하기 위해 Yoon *et al.*^{9,10)} 등에 의해 대략적인 유리화 범위

[†]Corresponding author : Yong Su Lee

E-mail : lys7201@dku.edu

Tel : +82-41-550-1816 Fax : +82-41-550-1816

가 보고된 K₂O-CaO-P₂O₅계의 유리화 영역 중 안정한 유리 형성 범위인 60 mole% P₂O₅ 영역에서 유리용융실험을 실시하였다. 출발원료로는 특급 시약인 K₂CO₃, CaCO₃(Yakuri pure chemicals, 99.0%), MgCO₃, H₃PO₄(Daejung chemicals and metals, 85%), K₂CO₃(Junsei chemical, 99.5%), SiO₂(Junsei chemical, 99.7%)를 사용하였다. 출발원료는 증류수와 함께 균질한 slurry를 얻기 위하여 1:1의 비율로 섞어 교반기를 이용 1,000 rpm으로 1시간동안 혼합하였으며, 얻어진 slurry는 130°C로 유지된 dry oven에서 12시간 건조하였다. 건조 후 백금도가니에 넣어 조성에 따라 1300~1450°C의 온도범위의 대기분위기하에 전기로를 이용하여 용융하였다. 용융까지의 승온속도는 10°C/min로 선정하였으며, 용융물은 미리 가열된 흑연판 위에 부어 유리를 제조하였다.

안정하게 형성된 유리 중 조성 변화에 따른 유리전이온도(T_g), 연화온도(T_s) 및 열팽창 계수(α)를 TMA(Rigaku Co., TMA 8140)를 이용하여 측정하였다. 용출특성 관찰을 위하여 제조된 시편을 10×10×5 mm 크기로 절단한 후 각 면을 최종 1 μm CeO₂ 연마제로 연마하여 용출 실험용 시편을 준비하였다. 준비된 시편은 비표면적 대 용액비(S/V)를 0.125 cm⁻¹로 일정하게 하여, 증류수와 함께 시편을 plastic tube에 담지한 후 30°C로 유지된 항온항습기내에 보관하였으며, 경시 변화에 따라 무게감량 및 pH의 변화를 관찰하였다. 또한 시간 경과에 따른 시편의 붕괴과정을 확인하기 위하여 ICP-MS(Shimadzu Co., ICP 7500)를 이용하여 각 시편의 시간에 따른 이온 용출량을 측정하였으며, 표면 변화를 Optical Microscopy(Olympus Co. BX50)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 유리 조성의 선정

본 실험에서 선정된 조성은 대략적으로 유리화 형성 여부가 보고된 K₂O-CaO-P₂O₅계를 참고로 하여 P₂O₅의 함량이 60 mole%인 영역에 대해 CaO와 MgO를 5 mole% 단위로 치환된 조성을 선정하였다. Table 1에 선정된 조성은 백금도가니에서 각 조성별로 1300~1400°C에서 30분 이상 용융한 후 미리 가열된 흑연판에 부어 제조된 시료에 대해 육안관찰하였다.

Table 1. Chemical Compositions of Glass Specimens (mole %)

	K ₂ O	CaO	MgO	SiO ₂	P ₂ O ₅
M0		20	0		
M1		15	5		
M2	10	10	10	10	60
M3		5	15		
M4		0	20		

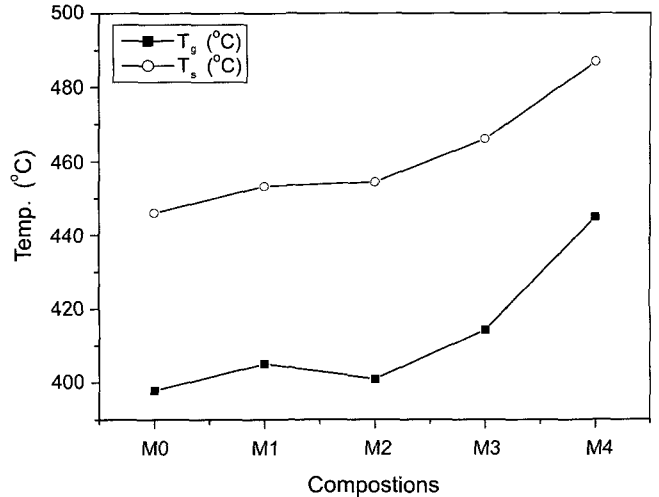


Fig. 1. T_g & T_s change with CaO/MgO mol ratio in the selected glass composition.

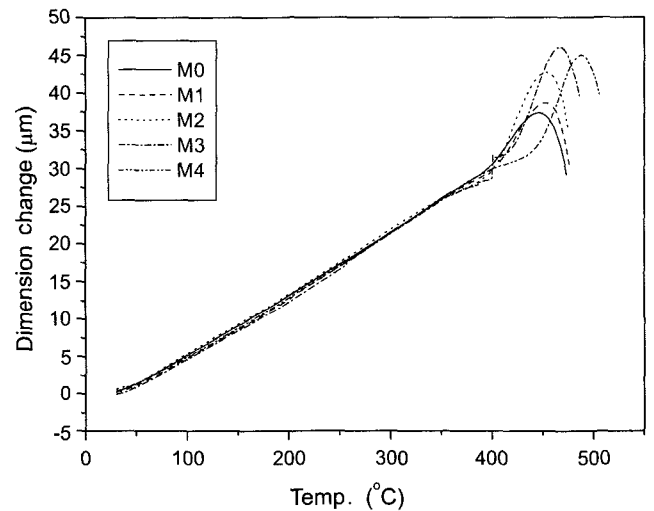


Fig. 2. TMA results of varying MgO/CaO contents ratio.

3.2. 열적 특성 분석

K₂O-CaO-P₂O₅ 3성분계에서 CaO/MgO 함량 변화에 따른 열적 특성 변화를 비교하기 위해 열기계 분석법(Thermal Mechanical Analysis)을 사용하였다. 선정된 조성은 Table 3에 나타내었으며, 선정 조성에 대한 열분석 결과는 CaO, MgO 함량 변화에 따른 비교를 실시하여 Figs. 1, 2에 나타내었다. 열적 특성 변화는 SiO₂, P₂O₅ 함량이 일정할 때 CaO/MgO ratio의 감소에 따라 유리전이온도, 연화온도는 비례적으로 증가하는 것을 확인할 수 있었으며, 열팽창 계수는 11.2 μm/m°C부근에서 거의 동일하였다. 이러한 열적특성은 MgO의 치환량이 증가함에 따라 망목수식이온인 알칼리토류금속이온의 함량이 감소함으로써 P₂O₅ 망목의 depolymerization에 의한 연쇄상 chain 구조가 감소함을¹¹⁾ 나타내어주는 결과라 할 수 있다. 즉 Ca²⁺와 같은 알칼리토류 금속이온은 일반적으로 유리의 망목구조를 붕

괴시키는 망목수식이온으로서의 역할을 수행하는 것으로 알려져 있다. 이와 달리 Mg^{2+} 이온의 경우 이온반경이 유리형성조건에 따라 0.57 Å(4배위)와 0.78 Å(6배위)를 가지게 되는데, 4배위를 취할 경우 유리의 망목형성이온으로서 작용하는 특별한 경우도 나타나게 된다. 즉 4배위에서 $[MgO_4]$ 사면체가 형성되면 Mg의 역할은 망목형성이온으로 작용하지만, 이것은 알칼리이온이 충분히 많이 존재하여 결핍된 전자가를 보충할 수 있을 때에만 가능하다. 따라서 R/Mg의 비가 클 경우 Mg는 주로 망목형성이온으로 작용하게 된다.¹²⁾ 이러한 구조적 강화현상은 MgO의 함량증가에 따라 TMA 열분석을 실시함으로써 유리전이온도 및 연화온도증가를 통해 확인할 수 있었다. 즉 Fig. 1에서는 알칼리이온 및 주된 망목형성이온함유량을 고정시켰을 경우, MgO 함유로 인해 유리구조의 강화현상이 발생하였음을 나타낸 결과이다.

3.3. 용출특성

3.3.1. 비중 및 pH 변화

선정된 5가지 조성에 대한 비중 및 pH 변화를 Figs. 3~4에 나타내었다. 조성별 비중은 CaO와 MgO가 같은 mole비로 첨가된 형태인 M2 조성에서 가장 크게 나타났다. 즉 단일 알칼리토류 산화물보다는 혼합 알칼리토류 산화물 형태의 유리에서 비중이 높게 나타났으며, 이는 유리형성과정에서 유리구조의 치밀화 현상이 나타나는 것으로 고려된다. pH 변화는 시간이 지남에 따라 산성쪽으로 급격히 변화하는 것을 확인할 수 있다. 즉 시간이 지남에 따라 수용액에서의 초기에는 알칼리금속 및 알칼리토류이온의 용출이 이루어 수용액의 산성도를 높이는 것으로 해석된다.

3.3.2. 용출량 및 용출성분 평가

선정 조성의 시간경과에 대한 용출성분과 용해량을 평

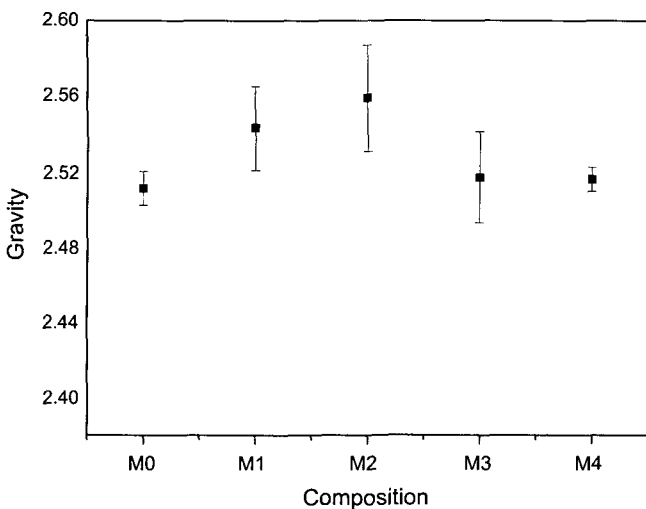


Fig. 3. Density of varying MgO/CaO contents ratio.

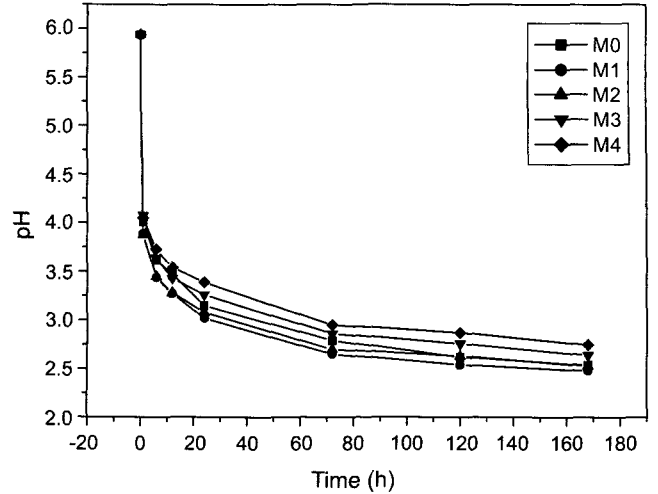


Fig. 4. pH changes of aqueous solution containing the glasses according to time sequence.

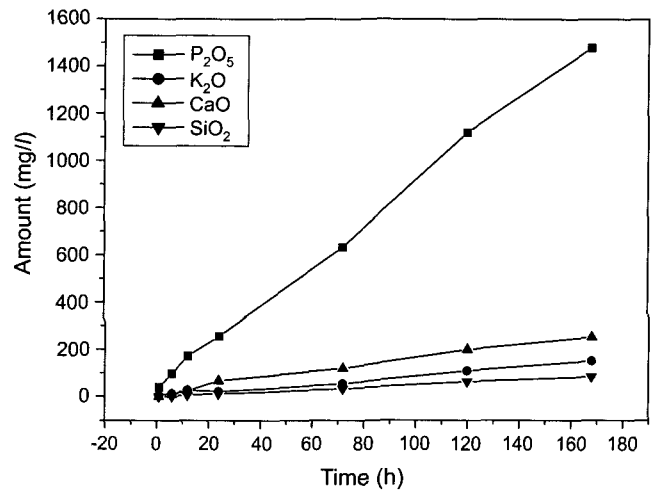


Fig. 5. Dissolved amount of M0 glass component in distilled water measured by ICP-MS.

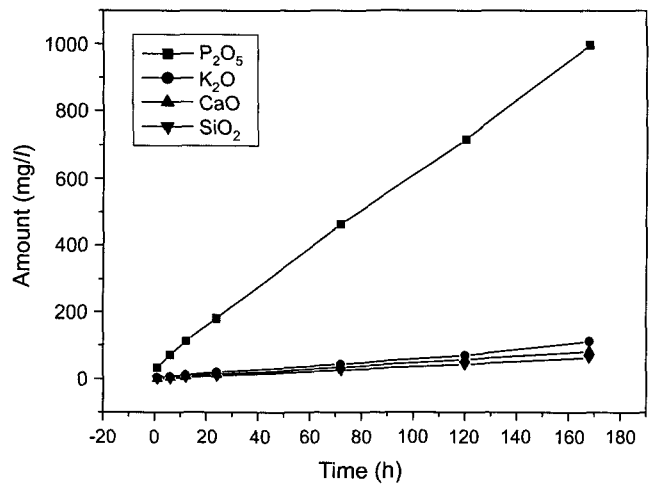


Fig. 6. Dissolved amount of M4 glass component in distilled water measured by ICP-MS.

가하기 위해 ICP-MS 측정을 실시하였으며, 그 결과를 Figs. 5, 6에 나타내었다. 용출특성평가에서 M0 조성과 M4 조성에 있어서 P 이온의 용출량이 가장 높게 나타났으며, MgO가 함유된 M4 보다는 CaO가 함유된 M0 조성에서 보다 많은 용출량을 나타내었다. 이것은 앞서 나타낸 결과들과 일치하는 경향을 보여주는 것으로서 Ca²⁺의 이온 반경이 Mg²⁺ 보다 크며, 따라서 이온장세기가 상대적으로 작게 나타남으로 인해 CaO가 함유된 유리의 구조가 약한

것으로 판단되어진다. 또한 Fig. 7에 모든 조성에 대한 P₂O₅의 용출량을 비교 분석한 결과, M1과 M3 조성에서 각각 용출속도가 최대와 최소로 나타남을 확인하였다. 이것은 알칼리 이온이 단독으로 유리내에 존재할 때보다 동시에 유리내에 존재할 때 용출속도의 변화가 더욱 커짐을 나타낸 것으로서, 혼합 알칼리토류의 사용으로 인하여 보다 넓은 영역에서 용출속도를 제어할 수 있음을 확인시켜 주었다. 즉 혼합 알칼리토류 산화물의 사용은 유리의 용출속도변화의 극대화 및 극소화 측면에서 매우 효과적인 방법으로 판단된다.

3.3.3. 용출 시편의 표면 관찰

Table 1에 나타낸 조성의 유리들을 수용액에 담지하여 시간 경과에 따른 유리시편의 표면을 optical microscopy 으로 관찰한 사진을 Figs. 8, 9에 나타내었다. 인산염계 유리의 모든 조성에서 용출 메커니즘을 설명한 anti-branching rule에서와 같이, 본 연구에 사용되어진 유리에서도 수용액 중 H⁺, OH⁻ 이온을 끌어들여 표면에 작은 물방울 형태의 함몰되는 부위가 발생함을 확인하였다. 또한 시간 경과에 따라 함몰된 형상들이 인접한 물방울 형상이 시간이 지남에 따라 점차 길다란 형태 혹은 더 큰 물방울 형태로 그 크기가 확대되는 것을 확인할 수 있었다. CaO와 MgO가 서로 치환된 M0와 M4 조성의 유리를 관찰한 결과 각각 하루가 지난상태의 표면에서는 극히 미세한 물방울 형태의 함몰부위가 나타

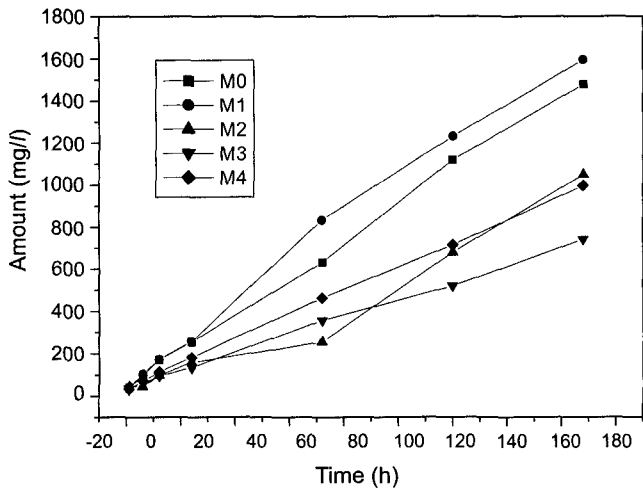


Fig. 7. Dissolved amount of P₂O₅ component according to composition in distilled water, measured by ICP-MS.

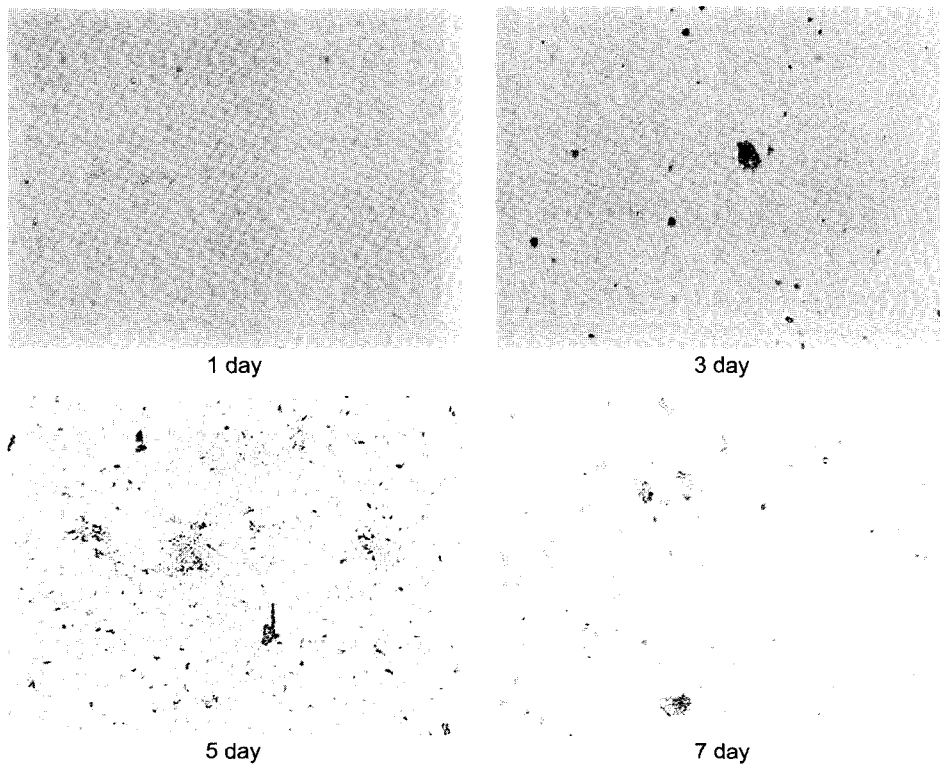


Fig. 8. Micrograph of dissolved surfaces of M0 glass (X100).

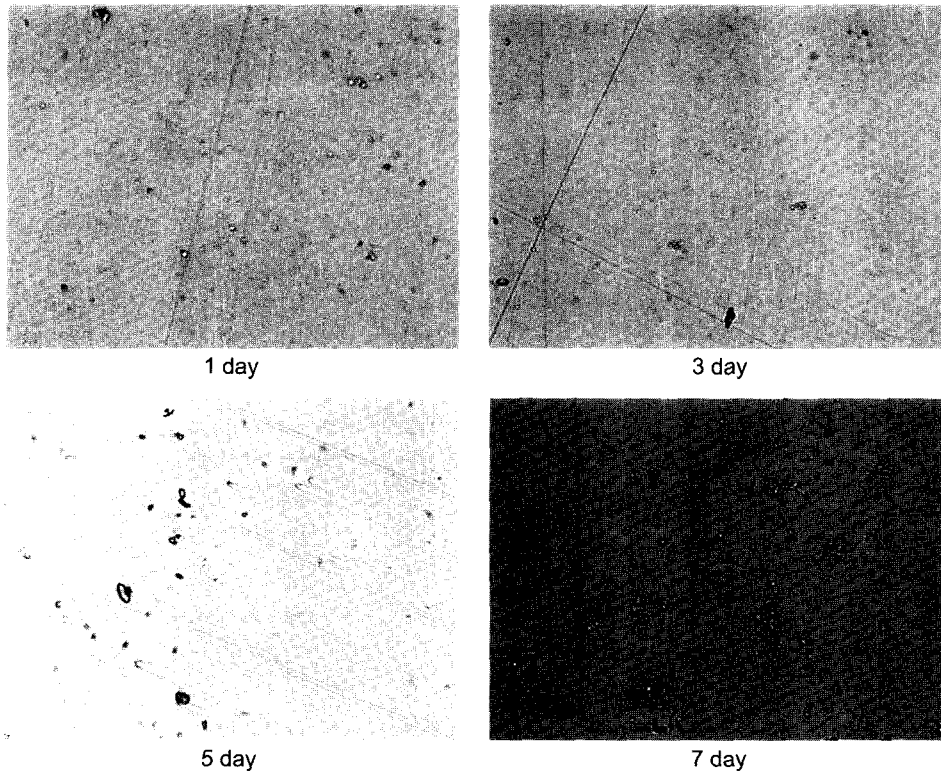


Fig. 9. Micrograph of dissolved surfaces of M4 glass (X100).

나며, 3일 이후부터 인접한 용출부분들과의 결합으로 다양한 형태의 확대된 용출표면형태를 나타내고 있다. 5일 경과부터는 국부적으로 용출부분들이 밀집되어 7일 이후부터 유리의 대부분의 영역에서 표면박리 흔적을 확인할 수 있었다. 또한 CaO만 함유된 M0 조성이 MgO만 함유한 유리보다 상대적으로 더 많은 표면박리현상이 발생하였는데, 이것은 앞서 측정한 열분석 결과와 동일한 경향을 나타내는 것으로서 MgO가 포함된 경우 인산염계 유리에서 구조적인 강화가 발생함을 보여주는 결과이다.

4. 결 론

0.1K₂O-0.1SiO₂-0.6P₂O₅를 기본 조성으로 하여 CaO와 MgO의 함량을 0~20까지 변화시킨 조성으로부터 용융법에 의한 유리의 제조가 가능하였다. 열분석결과 MgO의 함유량에 따라 연화온도가 증가하였다. 또한 용출특성평가결과 유리성분중에서 가장 많이 용출되는 것은 인산염이므로 용출수용액의 산성도를 증가시키는데 가장 큰 기여를 하였으며, MgO가 함유된 M4 조성의 유리가 CaO가 단독으로 첨가된 M0 조성보다 용출속도가 낮음을 확인하였다. 또한 유리내 알칼리토류 산화물성분의 단독첨가보다는 혼합 알칼리토류 산화물첨가에 의해 용출속도를 보다 넓게 변화시킬 수 있었다.

감사의 글

이 연구는 2002학년도 단국대학교 대학연구비의 지원으로 연구되었음.

REFERENCES

1. P. Knott, "Glasses-agricultural Applications," *Glasstech.*, **62** 29-34 (1985).
2. S. T. Reis, M. Karabulut, and D. E. Day, "Chemical Durability and Structure of Zinc-iron Phosphate Glasses," *J. Non-cryst. Solids*, **292** 150-57 (2001).
3. H. S. Liu, T. S. Chin, and S. W. Yung, "FTIR and XPS Studies of low-melting PbO-ZnO-P₂O₅ Glasses," *Mat. Chem. and Phys.*, **50** 1-10 (1997).
4. J. S. Cho and C. Y. Kim, "Properties of CaO-P₂O₅-SiO₂ Glasses," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **30** [4] 289-98 (1993).
5. Y.-J. Yoon, Y. S. Lee, and W.-H. Kang, "Antibacterial Effect of Porous Glass Ceramics as Ag Ion Exchange in Phosphate System," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38** [11] 1055-59 (2001).
6. M. Uo, M. Mizuno, Y. Kuboki, A. Makishima, and F. Watari, "Properties and Cytotoxicity of Water Soluble Na₂O-CaO-P₂O₅ Glasses," *Biomat.*, **19** 2277-84 (1998).
7. Y. Abe and H. Hosono, "Calcium Phosphate Glass-ceramics for Biomedical and Biotechnological Applications," *Rep. Asahi Glass Found.*, **56** 1-11 (1990).
8. H. Hosono and Y. Abe, "Porous Glass-ceramics Composed of a Titanium Phosphate Crystal Skeleton : A Review," *J.*

- Non-cryst. Solids*, **190** 185-97 (1995).
9. Y. J. Yoon, T. M. Yoon, Y. S. Lee, and W. H. Kang, "Dissolution and Structure Analysis of Phosphate Water Soluble Glasses," *J. Kor. Mater. Res.*, **12** [7] 545-49 (2002).
 10. Y. J. Yoon, T. M. Yoon, Y. S. Lee, and W. H. Kang, "A Study of Structure and Thermal Properties of K₂O·CaO·P₂O₅ Glasses," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39** [2] 194-98 (2002).
 11. A. Poul, *Chemistry of Glass*, Chapman and Hall, 354, Second Edition, 1990.
 12. H. Scholze, "GLAS Natur, Struktur, und Eigenschaften"