

## K<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>계 유리의 형성 및 용출특성

윤태민<sup>†</sup> · 윤영진 · 이용수 · 강원호  
단국대학교 신소재공학과

### Glass Formation and Dissolution Characteristics of K<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Yoon Tae Min<sup>†</sup>, Yoon Young Jin, Lee Yong Soo and Kang Won Ho

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

(2003년 6월 16일 받음, 2003년 12월 23일 최종수정본 받음)

**Abstract** The glass-forming conditions are investigated in the K<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system with 10~65 mole% of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Thermal properties and dissolution properties were investigated according to variation of the SiO<sub>2</sub> and K O contents in selected compositions. The glass formation condition was determined when K<sub>2</sub>O/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mole ratio 0~0.24, SiO<sub>2</sub>/(SiO<sub>2</sub>+P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) mole ratio 0~0.29, and CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mole ratio 0~1.00. In the result of the thermal properties, the glass transition temperature(T<sub>g</sub>) and softening temperature(T<sub>s</sub>) were gradually shifted to the lower temperature range with increase of K<sub>2</sub>O contents. The maximum value of the chemical durability was shown in K<sub>2</sub>O/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mole ratio 0.17 when the SiO<sub>2</sub> contents were changed, and K<sub>2</sub>O was fixed at 10 mole%. Hence the change of the K<sub>2</sub>O/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mole ratio was found that a new main factor of the chemical durability.

**Key words** water soluble glass, Eco-glass, glass fertilizer, chemical durability

#### 1. 서 론

인산염계 유리는 낮은 용융온도, 유리전이온도(T<sub>g</sub>), 연화온도(T<sub>s</sub>) 및 높은 열팽창계수( $\alpha$ )를 갖고, 규산염이나 붕산염 유리에 비해 높은 전기 전도도, 자외선 투과와 같은 유용한 특성을 가짐으로 해서 금속-유리 접착제, 후막 페이스트, 고상전지, 레이저 유리 등 많은 응용 분야에 대한 관심이 고조되고 있다.<sup>1,2)</sup> 그러나 인산염계 유리는 화학적 내구성이 낮고, 흡습성이 강해 그 용도가 상당히 제한적이며, 따라서 최근까지 금속산화물을 이용하여 화학적 내구성을 향상시키려는 연구가 주를 이루어 왔다.<sup>3,4)</sup> 그러나 쉽게 용해되는 유리의 새로운 응용 분야가 Knott<sup>5)</sup>와 Drake<sup>6)</sup> 등에 의해 제안되어졌으며, 서서히 활성 원소(양분)를 방출하면서 용해되는 인산염계 유리는 용해된 성분들이 대부분 생체에 무해하여 인공 무기질 비료, 향균재료 및 폐수 정화재료 등의 환경재료 및 수술 봉합 실이나 부러진 뼈를 고정/대체하는 응용제품, 약 성분을 운반하는 운반자 등의 생체재료가 제안되어졌다.<sup>7-9)</sup>

본 연구에서는 완효성 무기질 비료로의 응용을 위해 주요 무기질 비료의 기초 성분인 K<sub>2</sub>O·CaO·SiO<sub>2</sub>·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 함유한 규인산염 유리의 안정한 유리 형성 조건을 정의하고자 하였으며, K<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub> 함량 변화에 따른 열적 특성 및 무기질 이온의 용출 특성을 확인하고자 하였다.

#### 2. 실험 방법

K<sub>2</sub>O·CaO·SiO<sub>2</sub>·P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 함유한 다양한 조성에서 안정한 유리를 형성할 수 있는 유리 형성 조건의 조사를 위해 윤영진<sup>10)</sup> 등에 의해 대략적인 유리화 범위가 보고된 K<sub>2</sub>O-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 계 유리화 영역 중 (50~70) mole% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 영역을 망목형성 산화물의 첨가량 범위로 선정하였다. 선정된 범위에 대해 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 함량을 5 mole%씩 SiO<sub>2</sub>로 치환 첨가하여 유리 형성 여부를 확인하였다. 선정된 조성의 범위는 mole%를 기준으로 하여 (5~30)K<sub>2</sub>O·(15~45)CaO·(5~50)SiO<sub>2</sub>·(10~65)P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>였다.

출발원료로는 1급 시약인 CaCO<sub>3</sub>(Yakuri pure chemicals, 99.0%), H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(Daejung chemicals and metals, 85%), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>(Junsei chemical, 99.5%), SiO<sub>2</sub>(Junsei chemical, 99.7%)를 사용하였다.

원료들은 증류수와 함께 균질한 slurry를 얻기 위하여 1:1의 비율로 섞어 교반기를 이용 1,000 rpm으로 1시간 동안 혼합하였으며, 얻어진 슬러리는 130°C로 유지된 건조기(Dry Oven)에서 12시간 건조하였다. 건조 후 백금 도가니에 넣어 조성에 따라 1100~1550°C의 범위로 전기로를 이용하여 용융하였다.

용융까지의 승온 속도는 10 K/min로 선정하였으며, 용융물은 미리 가열된 흑연판 위에 부어 시편을 제조하였다. 유리 형성 여부의 확인을 위하여 1차 육안 확인을 하였으며, 2차로 제조된 시편을 분말시료로 하여 XRD(Shimadzu Co., XD-D1) 측정을 실시하였다.

<sup>†</sup>E-Mail : ytm3221@dankook.ac.kr

**Table 1.** Glass Formation of Experimental Compositions. (mole%)

Samples	K	C	S	P	C/P	K/P	S/S+P	A.R. (m.p., °C)	Samples	K	C	S	P	C/P	K/P	S/S+P	A.R. (m.p., °C)
5K5S-70	5	25	5	65	0.38	0.08	0.07	G(1100)	5K5S-50	5	45	5	45	1.00	0.11	0.10	G(1300)
10K5S-70	10	20	5	65	0.31	0.15	0.07	G(1200)	10K5S-50	10	40	5	45	0.89	0.22	0.10	G(1250)
15K5S-70	15	15	5	65	0.23	0.23	0.07	G(1150)	5K10S-50	5	45	10	40	1.13	0.13	0.20	O(1450)
10K10S-70	10	20	10	60	0.33	0.17	0.14	G(1100)	10K10S-50	10	40	10	40	1.00	0.25	0.20	O(1300)
10K15S-70	10	20	15	55	0.36	0.18	0.21	G(1200)	20K10S-50	20	30	10	40	0.75	0.50	0.20	O(1350)
10K20S-70	10	20	20	50	0.40	0.20	0.29	G(1250)	30K10S-50	30	20	10	40	0.50	0.75	0.20	O(1250)
5K5S-60	5	35	5	55	0.64	0.09	0.08	G(1350)	10K20S-50	10	40	20	30	1.33	0.33	0.40	O(1550)
10K5S-60	10	30	5	55	0.55	0.18	0.08	G(1250)	20K20S-50	20	30	20	30	1.00	0.67	0.40	O(1550)
5K10S-60	5	35	10	50	0.70	0.10	0.17	G(1300)	30K20S-50	30	20	20	30	0.67	1.00	0.40	O(1450)
10K10S-60	10	30	10	50	0.60	0.20	0.17	G(1250)	10K30S-50	10	40	30	20	2.00	0.50	0.60	D(1550)
5K15S-60	5	35	15	45	0.78	0.11	0.25	G(1300)	20K30S-50	20	30	30	20	1.50	1.00	0.60	D(1550)
10K15S-60	10	30	15	45	0.67	0.22	0.25	G(1350)	30K30S-50	30	20	30	20	1.00	1.50	0.60	D(1550)
10K20S-60	10	30	20	40	0.75	0.25	0.33	O(1450)	10K40S-50	10	40	40	10	4.00	1.00	0.80	N.M.(1550)
10K40S-60	10	30	40	20	1.50	0.50	0.67	O(1450)	20K40S-50	20	30	40	10	3.00	2.00	0.80	D(1400)
10K50S-60	10	30	50	10	3.00	1.00	0.83	N.M.(1550)	30K40S-50	30	20	40	10	2.00	3.00	0.80	D(1300)

(Note) K=K<sub>2</sub>O, C=CaO, S=SiO<sub>2</sub>, P=P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, C/P=CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, K/P=K<sub>2</sub>O/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, S/(S+P)=SiO<sub>2</sub>/(SiO<sub>2</sub>+P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), A.R. = Appearance. G=Glass, O=Opaque, Devit.=Devitrification, N.M.=Non-melt,

열적특성 평가로 유리전이온도(T<sub>g</sub>), 연화온도(T<sub>s</sub>) 및 열팽창 계수(α)를 TMA(Rigaku Co. TMA 8140)를 이용하여 측정하였다.

용출특성의 관찰을 위하여 제조된 시편을 10×10×5 mm 크기로 절단한 후 각 면을 최종 1 μm CeO<sub>2</sub> 연마제 슬러리를 사용하여 연마하여 용출 실험용 시편을 준비하였다.

준비된 시편은 비표면적 대 용액비(S/V)를 0.125 cm<sup>-1</sup>로 일정하게 하여, 증류수와 함께 시편을 플라스틱 통 속에 담지한 후 30°C로 유지된 항온항습기내에 보관하였으며, 경시 변화에 따른 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 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 유리화 조건 선정

본 실험에서 선정된 조성 및 유리화 형성 여부를 Table 1에 나타내었다.

유리화 여부를 확인한 결과 각 성분의 성분비와 밀접한 관계가 있음을 확인하였으며, 그 종합적인 결과를 Table 2에 나타내었다.

유리 형성 조건은 Table 2에 나타낸 바와 같이 mole%를 기준으로 K<sub>2</sub>O/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 0~0.24, SiO<sub>2</sub>/(SiO<sub>2</sub>+P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)가 0~0.29를 동시에 만족하고, CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 0~1.00일 때 안정한 투명유리를 제조할 수 있었다. 그리고, K<sub>2</sub>O/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 0.24를 초과하며, CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 0.50~1.00일 때와 K<sub>2</sub>O/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 0.25~1.00, SiO<sub>2</sub>/(SiO<sub>2</sub>+P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)가 0.30~0.67,

**Table 2.** Condition of Glass Formation.

K/P (mole%)	S/(S+P) (mole%)	C/P (mole%)	Appearance
0.08~0.24	0.07~0.29	0.23~1.00	T.G. (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> >40mole%)
D.A		0.50~1.00	Opaque Glass
D.A	D.A	1.00~2.00	Devitrification
D.A	D.A	> 3.00	Non-melt
0.25~1.00	0.30~0.67	0.67~1.50	Opaque Glass

(Note) K/P=K<sub>2</sub>O, S/(S+P)=SiO<sub>2</sub>/(SiO<sub>2</sub>+P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), C/P=CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, T.G.=Transparent Glass, D.A : Disagreement.

CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 0.67~1.50일 때 opaque가 생성되었다.

K<sub>2</sub>O/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 0.24, SiO<sub>2</sub>/(SiO<sub>2</sub>+P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)가 0.29를 초과하며, CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 1.00~2.00이면 실투가 되며, K<sub>2</sub>O/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 0.24, SiO<sub>2</sub>/(SiO<sub>2</sub>+P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)가 0.29를 초과하고, CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 3.00 이상이면 용점이 높아져 미용용 뒀을 확인할 수 있었다.

따라서 K<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>계 조성에서 유리 망목 형성 산화물의 함량(SiO<sub>2</sub>+P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)이 50 mol% 이상인 경우에 대해 K<sub>2</sub>O/SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>/(SiO<sub>2</sub>+P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 성분비는 유리형성 여부와 밀접한 관계를 갖으며, 각 성분비의 관계에 따라 안정한 유리 형성조건이 존재함을 확인하였다.

#### 3.2. 열적 특성 분석

앞 절에서 확인된 유리화 형성 조건을 만족시키는 조성 중 열적특성 및 용출특성을 평가하기위해 SiO<sub>2</sub>+P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 함량이 70 mole%인 조성들 중 6가지 조성을 선정하

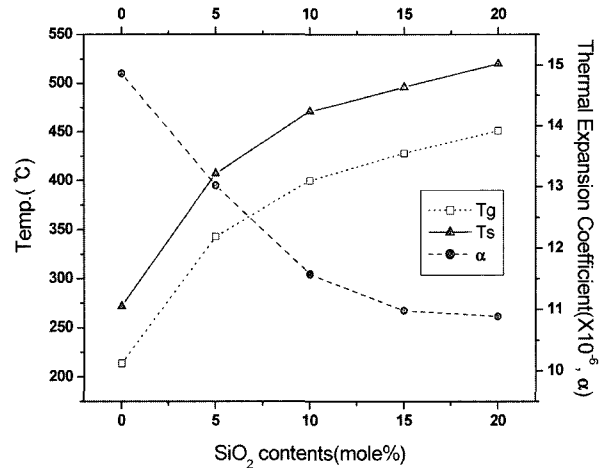
**Table 3.** Experimental Glass Compositions for Physical Properties and Chemical Properties Analysis.

Sample Name	Composition(mole%)			
	K <sub>2</sub> O	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>
10K0S-70	10	20	70	0
10K20S-70	10	20	50	20
10K15S-70	10	20	55	15
10K10S-70	10	20	60	10
10K5S-70	10	20	65	5
15K5S-70	15	15	65	5
5K5S-70	5	25	65	5

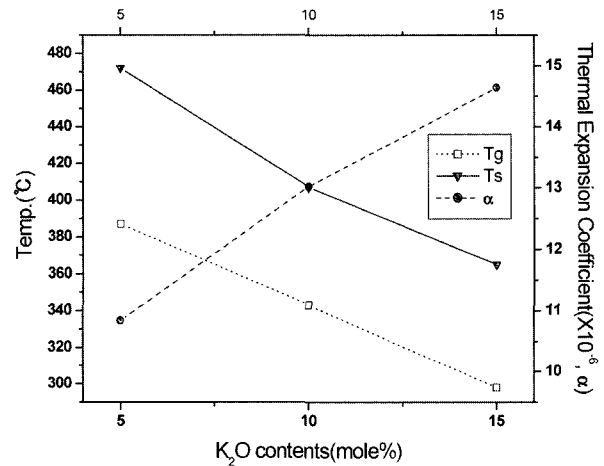
였다. 선정된 조성과 K<sub>2</sub>O-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 삼성분계와의 비교를 위해 10K<sub>2</sub>O·20CaO·70P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 조성을 비교 조성으로 선정하였다. 선정된 조성은 Table 3에 나타내었으며, 열분석 결과는 SiO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O 함량 변화에 따른 비교를 실시하여 Figs. 1,2에 나타내었다.

열적 특성 변화는 SiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 함량이 일정할 때 K<sub>2</sub>O 함량 증가에 따라 유리전이온도, 연화온도는 비례적으로 감소하는 것을 확인할 수 있었으며, 열팽창 계수는 증가하였다. 이러한 특성 변화는 2성분계 알칼리 인산염 유리에서 알칼리의 함량 증가에 따라 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 망목의 해중합(depolymerization)에 의한 사슬 구조(chain structure)의 증가로 인한 물성 변화의 경향과 잘 일치하고 있다. 즉 망목형성 산화물인 SiO<sub>2</sub>가 일부 일정량 치환된다 하더라도 망목을 형성하는 주인자인 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 알칼리·알칼리토류 금속 산화물의 결합이 열적특성 변화에 우선하는 것으로 생각되며, 이러한 결과는 2, 3성분계의 일반적인 인산염계 유리의 특성 변화와 잘 일치하고 있다.

반면 SiO<sub>2</sub> 함량 증가에 따라 유리전이온도, 연화온도는 점차 증가하고, 열팽창 계수는 감소가 일어나고 있음을 확인하였다. 그러나 경향성은 비례적이지 않으며, SiO<sub>2</sub> 함량이 증가할수록 변화 폭이 둔화됨을 확인할 수 있다. 고온부로의 이동은 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 SiO<sub>2</sub>로 치환 첨가되어 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 양이 감소하면서 발생하는 비가교산소의 감소에 의한 영향으로 생각되며, SiO<sub>2</sub> 함량 증가에 따라 변화 폭의 둔화가 일어나는 것은 Takahashi et al.<sup>11)</sup>에 의해 보고된 SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>계 유리에서 생성되는 Si-O-P 결합보다는 Ryerson et al.<sup>12)</sup>의 보고에서와 같이 망목수식 양이온들과의 친화력이 매우 큰 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 특성에 기인하여 치환 첨가된 SiO<sub>2</sub>는 순수 규산유리에 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>가 첨가되었을 때와 같이 [SiO<sub>4</sub>] 사면체의 중합화가 이루어져 Si-O-P 결합보다는 Si-O-M-O-P 형태의 결합이 우세할 것으로 예상된다. 즉 SiO<sub>2</sub> 함량의 증가에 따라 상대적으로 증가하는 K<sub>2</sub>O/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 비에 의한 사슬구조의 길이감소에 의해 [PO<sub>4</sub>] 사면체의 단량체(monomer) 또는 이량체(dimer)가 생성되어 구조의 약화가 이루어지기 때문으로 생각되어진다. 즉, 초기 SiO<sub>2</sub> 첨가시 감소되는 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>에 의한 비가교산소의 감소와 Hoppe et al.<sup>13)</sup>가 보고한 MeO 산화물의 재중합(re-poly-merization) 효과에 의한 구조강화효



**Fig. 1.** Thermal properties of 10K<sub>2</sub>O·20CaO·(xSiO<sub>2</sub>)·(70-x)P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses.



**Fig. 2.** Thermal properties of xK<sub>2</sub>O·(30-x)CaO·5SiO<sub>2</sub>·65P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses.

과에 의해 열적특성은 향상되며, SiO<sub>2</sub> 첨가량이 증가할수록 K<sub>2</sub>O/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 비의 증가에 의한 사슬 구조(Chain structure)의 길이 감소로 생성되는 [PO<sub>4</sub>] 단량체 및 이량체에 의한 열적특성의 변화폭 둔화가 일어나는 것으로 생각된다.

### 3.3. 용출특성

#### 3.3.1. 무게감량 및 pH 변화

선정된 7가지 조성에 대한 무게감량 및 pH 변화를 Figs. 3~6에 나타내었다. Fig. 4, 6에서와 같이 K<sub>2</sub>O 함량 증가에 따른 화학적 내구성의 감소에 의해 무게손실의 증가 및 pH 변화가 산성쪽으로 급격히 변화하는 것을 확인할 수 있다. 그러나 Fig. 3, 5에서 나타난 바와 같이 SiO<sub>2</sub>의 함량변화에 따른 무게손실 및 pH 변화의 경우 SiO<sub>2</sub>의 함량이 0 > 20 > 5 > 15 > 10의 경향을 나타내고 있으며, 이러한 경향으로부터 화학적 내구성이 최대가 되

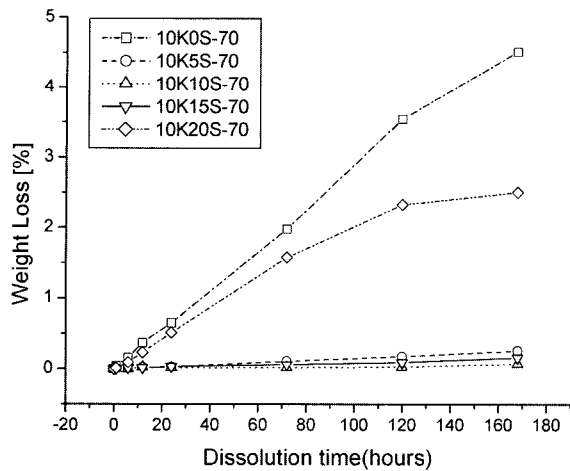


Fig. 3. Weight loss versus dissolution time of 10KxS-70 glasses.(x : 0~20 mole%)

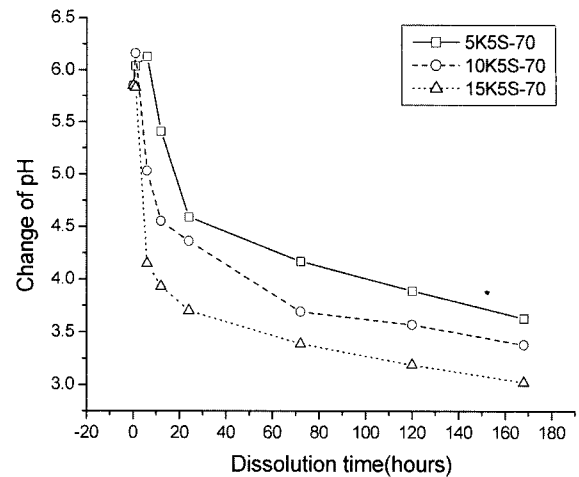


Fig. 6. Change of pH versus dissolution time of xK5S-70 glasses.(x: 5~15 mole%)

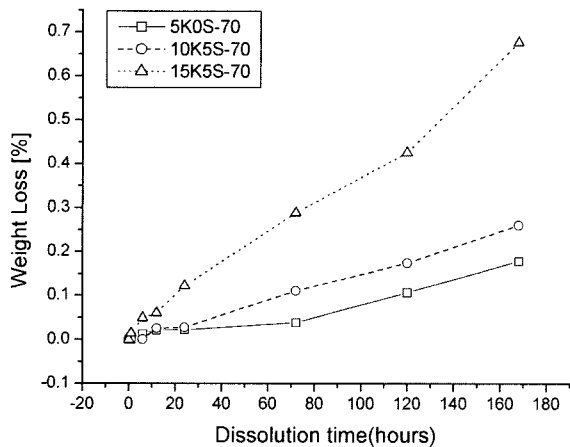


Fig. 4. Weight loss versus dissolution time of xK5S-70 glasses.(x: 5~15 mole%)

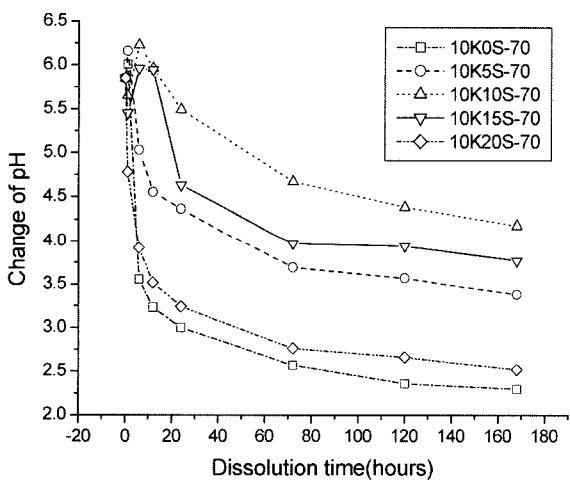


Fig. 5. Change of pH versus dissolution time of 10KxS-70 glasses.(x: 0~20 mole%)

는  $\text{SiO}_2$  함량이 존재함을 알 수 있다. 이와 같은 경향은 열분석 평가의 결과에서  $\text{SiO}_2$  함량 증가에 따라 열

적 특성의 변화량이 둔화되는 것을 구조적인 특성변화에 기인하는 것으로 예측한 것과 같이 화학적 내구성 또한  $\text{SiO}_2$  함량 증가에 따른 구조변화에 기인하는 것으로 생각되어지며,  $\text{SiO}_2$  함량이 10 mole%까지는 망목구조가 점차 사슬구조로 전이되며, 동시에 Hoppe<sup>14)</sup>에 의해 보고된 바와 같이  $\text{CaO}$ 에 의한 구조 강화 효과가 지배적으로 작용하여 화학적 내구성이 강화될 것으로 생각된다. 그러나 10 mole% 이상의  $\text{SiO}_2$  함유시에는  $\text{K}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ 의 비가 점차 증가함에 따라 생성된 연쇄 중합 구조의 길이가 점차 감소하여  $[\text{PO}_4]$  단량체나 이량체가 생성되는 것으로 생각되어진다. 이렇게 생성되어진  $[\text{PO}_4]$  단량체나 이량체는 화학적 내구성을 감소시키며, 화학적 내구성 감소 효과가  $\text{CaO}$ 에 의한 구조강화 효과를 역전하기 시작하는 것으로 생각되어진다. 즉  $\text{K}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ 의 비가 0.17이 될 때까지는 망목구조가 연쇄 중합 구조로 전이되면서 동시에  $\text{CaO}$ 에 의한 구조강화 효과가 화학적 내구성에 주요한 영향을 미치며,  $\text{K}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ 비가 0.17 이상이 되면서부터는 생성된  $[\text{PO}_4]$  단량체나 이량체에 의한 화학적 내구성 감소가  $\text{CaO}$ 에 의한 구조강화 효과를 역전하기 때문으로 생각된다. 결과적으로  $\text{K}_2\text{O}$  함량이 10 mole%로 일정하고  $\text{K}_2\text{O}/\text{P}_2\text{O}_5$ 의 비가 0.17일 때 화학적 내구성은 최대가 됨을 확인하였다.

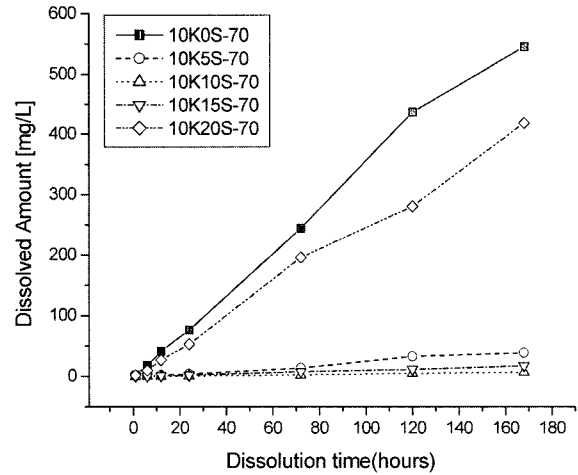
### 3.3.2. 용출량 및 용출성분 평가

선정 조성의  $\text{SiO}_2$  함량과 시간경과에 대한 용출성분과 용해량을 평가하기 위해 ICP-MS 측정을 실시하였으며, 그 결과를 Table 4에 나타내었다. 용출량 및 성분 평가 결과 초기 K, P의 이온이 검출된 이후 시간이 지날수록 Ca, Si가 순서대로 검출되는 것을 확인할 수 있다. 이것은  $\text{SiO}_2$ 의 함량이 증가함에 따라 유리의 망목구조 내에서 알칼리 이온과 결합하고 있는  $[\text{PO}_4]$  단량체나 이량체가 생성되고, 결합력이 약한 단량체, 이량체와 결합한 알칼리 이온의 용출 이후  $\text{CaO}$ 에 의해 구조가 강화된 사슬 구조와 망목 구조 내의 알칼리 이온의

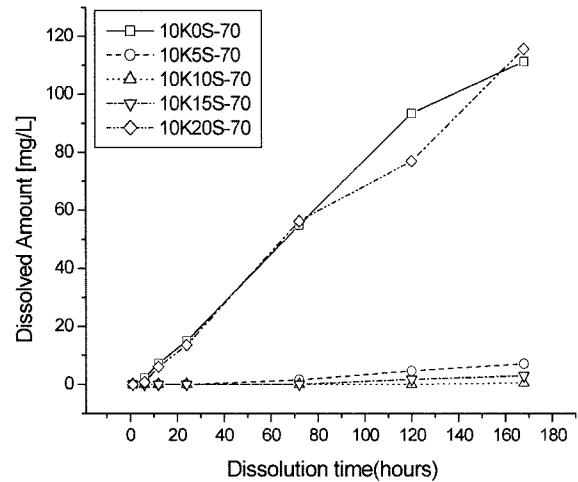
**Table 4.** Dissolution Amount.

Samples	Hour	Dissolution Amount (mg/L)			
		K	Ca	Si	P
10K0S-70	1h	0.99	0.00	0.00	2.69
	6h	3.49	2.13	0.00	18.13
	12h	7.53	7.18	0.00	41.00
	1day	13.89	15.02	0.00	76.36
	3day	43.40	54.80	0.00	243.82
	5day	77.00	93.43	0.00	436.18
	7day	91.40	111.18	0.00	545.62
10K20S-70	1h	0.74	0.00	0.00	1.84
	6h	2.34	0.76	0.91	9.87
	12h	6.30	5.96	3.86	27.40
	1day	12.20	13.57	8.18	52.70
	3day	43.69	56.23	31.46	196.04
	5day	64.00	76.89	46.31	280.25
	7day	93.26	115.60	69.65	418.17
10K15S-70	1h	0.20	0.00	0.00	0.70
	6h	0.44	0.00	0.00	0.79
	12h	0.52	0.00	0.00	1.07
	1day	0.93	0.00	0.00	2.30
	3day	2.02	0.04	0.14	7.78
	5day	4.20	1.76	0.61	11.78
	7day	5.08	2.95	0.99	17.47
10K10S-70	1h	0.52	0.00	0.00	0.22
	6h	0.55	0.00	0.00	0.36
	12h	0.78	0.00	0.00	0.48
	1day	0.98	0.00	0.00	0.95
	3day	1.04	0.00	0.00	2.65
	5day	2.80	0.00	0.00	4.99
	7day	2.40	0.50	0.00	6.90
10K5S-70	1h	0.54	0.00	0.00	0.36
	6h	0.65	0.00	0.00	1.12
	12h	0.67	0.00	0.00	2.26
	1day	0.93	0.00	0.00	4.07
	3day	2.90	1.50	0.00	13.92
	5day	5.68	4.57	0.00	32.85
	7day	6.59	7.07	0.44	38.52

용출이 이루어지며, 다음 단계로서 알칼리 이온의 용출에 의해 불안정해진 망목의 [PO<sub>4</sub>] 사면체가 수용액중의 H, OH 이온을 끌어들이며 망목의 붕괴가 일어나면서 Ca 이온이 함께 용출 될 것이라 생각된다. 최종적으로 일부 [SiO<sub>4</sub>] 사면체 중합에 의한 Si-O-Si 결합과 Si-O-Ca-O-P 결합에서 잔류하는 Si-O 결합이 표면에 노출되어 일반적인 규산염유리의 용출 기구에서와 같이 수용액중의 H, OH 이온의 공격을 받아 Si(OH)<sub>4</sub>의 형태로 용출 되면서 표면 전체의 붕괴가 일어날 것으로 예상된다. 따라서



**Fig. 7.** Change of extracted P ion amount with dissolution time of 10KxS-70 glasses. (x: 0~20 mole%)



**Fig. 8.** Change of extracted Ca ion amount with dissolution time of 10KxS-70 glasses.(x: 0~20 mole%)

K<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 계 유리의 용출기구(dissolution mechanism)는 pH > 9 이상에서 망목붕괴가 일어나는 규산염 유리의 용출기구와는 달리 인산염 유리의 anti-branching rule<sup>15)</sup>이 적용되며, 결합력이 약한 망목 수식 산화물과 결합되어 표면에 노출된 [SiO<sub>4</sub>]가 H<sub>2</sub>O의 공격에 의해 용출되어지는 것으로 생각된다. SiO<sub>2</sub> 함량 및 시간 경과에 따른 P, Ca 이온 용출량 측정 결과를 Figs. 7, 8에 나타내었으며, Figs. 7, 8의 ICP-MS 결과는 이러한 예측을 잘 뒷받침해주고 있다.

#### 4. 결 론

K<sub>2</sub>O-CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 기본 조성으로 하여 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 함량이 10~65 mole%인 범위에서 용융법에 의해 유리 형성 조건을 확인하고자 하였으며, 망목형성산화물인 SiO<sub>2</sub>+P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 함량이 70 mole%인 조성을 선정하여 조성 변화에

따른 열적특성 및 용출특성에 관한 연구를 실시하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1.  $K_2O$ - $CaO$ - $SiO_2$ - $P_2O_5$  4성분계 유리 형성의 조성범위는  $K_2O/P_2O_5$  비가 0~0.24,  $SiO_2/(SiO_2+P_2O_5)$  비가 0~0.29를 동시에 만족하고,  $CaO/P_2O_5$  비가 0~1.00일 때 투명한 유리를 제조할 수 있었다.

2.  $SiO_2$  함량 증가에 따라 유리전이온도, 연화온도는 점차 증가하고, 열팽창계수는 감소하였으며,  $K_2O$  함량 증가에 따라 유리전이온도, 연화온도는 감소하며, 열팽창계수는 증가하였다.

3. 용출 특성 평가 결과  $SiO_2$ 가 첨가된 조성[ $10K_2O$ - $20CaO$ - $xSiO_2$ - $(10-x)P_2O_5$ ]은 비교조성인  $10K_2O$ - $20CaO$ - $70P_2O_5$  3성분계보다 화학적 내구성이 증가하였다.

4. 망목형성산화물인  $SiO_2+P_2O_5$  함량이 70 mole%이고,  $K_2O$  함량이 10 mole%로 일정할 때  $SiO_2$  함량 변화에 따른 화학적 내구성의 최대영역이 존재함을 예상할 수 있었으며, 실험조성 중에서는  $SiO_2$  함량이 10 mole%일 때, 즉  $K_2O/P_2O_5$ 의 비가 0.17일 때 화학적 내구성은 최대임을 확인하였다.

### 감사의 글

이 연구는 2003학년도 단국대학교 대학연구비의 지원으로 연구되었음.

### 참 고 문 헌

1. Y. M. Moustafa and K. E. Egili, *J. Non-cryst. Solids*, **240**, 144 (1998).
2. J. J. Liang, R. T. Cygan and T. M. Alam, *J. Non-cryst. Solids*, **263&264**, 167 (2000).
3. S. T. Reis, M. Karabulut and D. E. Day, *J. Non-cryst. Solids*, **292**, 150 (2001).
4. H. S. Liu, T. S. Chin and S. W. Yung, *Mat. chemistry and physics*, **50**, 1 (1997).
5. P. Knott, *Glasstech.*, **62**, 29 (1985).
6. C. F. Drake and W. M. Allen, *Biochem. Soc. Trans*, **13**, 516 (1985).
7. J. H. Jo, Y. K. Lee, S. Y. Chio, C. S. Shin and K. N. Kim, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **32**(10), 1093 (1995).
8. S. H. Oh, J. H. Jo, S. Y. Chio and Y. J. Oh, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **34**(1), 13 (1997).
9. M. Uo, M. Mizuno, Y. Kuboki, A. Makishima and F. Watari, *Biomat.*, **19**, 2277 (1998).
10. Y. J. Yoon, T. M. Yoon, Y. S. Lee and W. H. Kang, *J. Kor. Ceram. Soc.*, **39**(2), 194 (2002).
11. K. Takahashi, N. Mochida, A. Ohtsuka and Y. Gohshi, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **84**(10), 34 (1976).
12. F. J. Ryerson and P. C. Hess, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **44**, 611 (1980).
13. U. Hoppe, G. Walter, R. Kranold, D. Stachel and A. Barz, *J. Non-cryst. Solids*, **192&193**, 28 (1995).
14. U. Hoppe, *J. Non-cryst. Solids*, **195**, 138 (1996).
15. Y. Y. Jin, Y. T. Min, Y. S. Lee and W. H. Kang, *Kor. J. Materials Research*, **12**(7), 545 (2002).