

표면분석에 의한 유리 용기내의 백색현상 연구

강승구, 이기강, 김명석*

경기대학교 재료공학과, 수원, 440-760

*두산연구소, 수원, 449-840

Study on the whitening phenomenon on inside of glass bottle by surface analysis methods

Seunggu Kang, Ki-Gang Lee and Myoung-Seog Kim*

Department of Materials Engineering, Kyonggi University, Suwon 440-760, Korea

**DooSan Research Center, Suwon 449-840, Korea*

요 약 하절기에 장시간 창고에 보관된 일반 소다·라임·실리카이트 유리는 특별한 표면처리를 하지 않는 한 백색물질이 표면에 석출되는 weathering 현상이 나타날 수 있다. 본 연구는 유리병 내벽 표면에 생성된 백색물질을 습식법 및 표면분석법 등을 이용하여 분석하고 대기의 변화에 따른 weathering 정도를 연구하였다. 표면에 석출된 백색의 물질은 육각판상의 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와 CaCO_3 로 규명되었다. 해안지방에서 제조·보관되었던 유리병 표면은 내륙지방의 유리병에 비해 weathering된 깊이가 3배 정도로 그 정도가 심하여 weathering이 대기중의 수분량에 크게 의존함을 알 수 있었다.

Abstract It has been found that a white precipitate at the inside surface is a common characteristic of soda-lime-silica glasses which have not undergone special surface treatments during hot weather season. In this study, the white deposits were examined using solution method, surface analysis etc., and the dependence of weathering on the atmospheric condition was also investigated. As a result, the white precipitate on the glass surface was discovered as carbonates like $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 . Coming to atmosphere-dependence, it was shown that the glass made and stored at sea shore province had 3 times much severe weathering than that at land province.

1. 서 론

보통의 상업용 소다-라임계 유리는 대기에 의해 표면이 부식될 수도 있다. 실제로 유리용기나 관유리를 습하고 높은 온도 분위기에서 장시간 보관할 경우 유리표면에 대기와 반응으로 인한 기계적 광학적 특성저하가 발생하며 이러한 현상을 weathering이라고 한다. 식음료용 또는 의학용 유리병의 경우에는 이러한 표면 weathering에 의한 석출물이 인체에 유해한지의 판단이 매우 중요하게 된다.

유리의 내구성에 영향을 미치는 표면변화에는 유리표면 반응이 개입되어 있다. 대기와 반응으로 유리표면이 변화되는 weathering은 Clark[1]에 의해 다음의 두가지 종류로 분류되었다. "Type 1"은 유리표면에 응축된 대기중의 수분이 점차 모여 유동성을 갖고 주변의 석출된 반응 물들을 씻겨내는 형태의 weathering이고, "Type 2"는 유리표면에 얇은 수분막이 형성되었다가 물방울 정도 크기까지 커지기 전에 증발해 버리는 형태의 weathering이다. "Type 1"의 weathering의 경우 수분이 물방울 크기로 되어 유리표면에 존재하는 동안 유리의 dealcalization이 일어나면서 동시에 물의 pH가 증가하게 된다. 물방울과 유리표면과의 접촉면적/용액부피 (SA/V : exposed glass surface area / solution vol) 비가 충분히 높다면 ($>1.0 \text{ cm}^{-1}$), 빠르게 증가된 pH 때문에 물방울과 접촉하고 있는 유리표면의 구조가 파괴된다[1]. 이로 인해 거칠어진 표면은 물방울이 유동할 때 일부 수분을 트랩하게 되어 결국 이 부분이 더욱 더 빨리 침식을 받게 된다.

"Type 2" weathering은 유리표면에 반응물이 남아있게 되는 형태이다. 이는 반복적인 온도, 습도 환경하에서 발생하게 되며 유

리제조 업자들이 가장 신경을 쓰는 경우이다. 이 반응 초기에는 유리표면이 약간 흐려지며 (dimming), 그 후 얇은 막이 표면에 형성된다. 그 막은 Na가 풍부한 막으로서 [2], 대기중 산성기체인 CO_2 , SO_2 등과 반응하여 각각의 염을 생성한다[3]. "Type 2" weathering에 의해 표면에 석출된 염은 더 이상의 부식을 억제하는 보호층으로 작용하기도 한다.

"Type 2"에서는 정적인(static) weathering이 동적인(dynamic) 경우보다 유리표면에 더욱 혹독한 환경일 수 있다. 관유리를 다습한 보관창고에 놓았다면 그 틈새에 응축물이 모여들게 되므로 SA/V 값이 높은 상태가 된다. 그 틈새가 좁으면 좁을수록 SA/V 값이 더 높아져 트랩된 수분의 pH는 빠르게 증가하여 국부적인 유리구조의 파괴(pitting 현상)가 발생할 수도 있다. 가장 쉽게 일어날 수 있는 상황은 동적인 weathering으로 유리표면이 대기중의 수분, 반응성 가스와의 반응하여 표면에 염을 형성하는 형태이다.

Moser[4]는 weathering이 전개되는 상황을 수증기의 침투단계에 따라 1)선택적인 흡착, 2)응축 그리고 3)용액반응 단계로 분류하였다. Scumming이란 "Type 2" weathering의 결과(흡착 및 응축)에 의한 것으로 표면에 반응된 염이 남게 되는 것을 말하며, staining은 "Type 2" weathering의 결과로 유리표면에 pitting이 만들어지거나 부정형의 spalling을 형성된 경우이다.

화학적 부식에 대한 유리의 저항성은 유리가 노출된 대기환경에 크게 좌우된다. 따라서 어떤 한가지 환경에서 측정한 결과는 다른 환경에서 적용하기 어렵다. 하절기에 생산된 유리병 제품이 몇개월 이상 창고에 보관될 경우 유리병 내벽의 표면에 백색 석출물이 종종 생성된다("Type 2"). 본 실험

에서는 국내의 유리병 제조회사인 D사의 유리병 내벽표면에 발생하는 백색 석출물을 습식법 및 표면분석법을 이용하여 연구함으로써, weathering의 결과인 백색반응물을 조사, 규명하기로 한다.

2. 실험 방법

2.1. 유리병 시편

본 연구에 이용된 유리병은 식음료용 유리병을 제조하는 국내 'D'업체의 제품을 사용하였다. 유리병이 제조되고 보관되어진 장소는 내륙지방과 해안지방의 두 지역이었다. 참고에서 보관된 계절은 하절기였고 그 기간은 6개월이었다.

본 연구에서는 해안지방에서 제조된 유리병 시편을 S-glass, 내륙지방에서 생산된 유리병 시편을 L-glass로 표시하였다.

2.2. 습식분석

유리표면에 발생된 흰색침전물을 40°C의 증류수로 채운 후 5분간 교반하여 녹여낸 후 그 용액을 bromothymol blue 지시약과 BaCl₂ 시약을 이용하여 녹여진 침전물의 상을 분석하였다.

2.3. ICP 분석 및 Ion chromatograph분석

2.2의 방법으로 채취된 용액을 ICP로 Na, Ca, S성분을 분석하였다. ICP분석으로는 C를 분석할 수 없으므로 상기의 용액내에 존재할 것으로 예상되는 CO₃²⁻, SO₄²⁻이온을 Ion chromatograph로 분석하였다.

2.4. AES(Auger electron spectroscopy)분석

AES는 auger전자가 탈출할 수 있는 깊이가 제한적이어서 상업용 유리의 표면분석을 하는데 매우 효과적인 수단이다. 특히 ion milling을 하면서 AES 분석을 행할 경우 weathering된 유리내에 서브마이크론 수준의 조성 프로파일을 얻을 수 있다[1,5]. 본 연구에서는 표면에서 1020 Å 깊이까지 ion milling을 행하면서 AES 분석을 하였다.

2.5. SEM 분석

유리병내 표면에 존재하는 결정질 입자의 형상과 크기는 SEM으로 관측하였다.

2.6. AAS(Atomic absorption spectroscopy) 분석

유리표면의 백색석출물에 유해한 원소가 포함되어 있는지, 알카리 용출량이 안전범위 내인지를 AAS를 이용하여 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

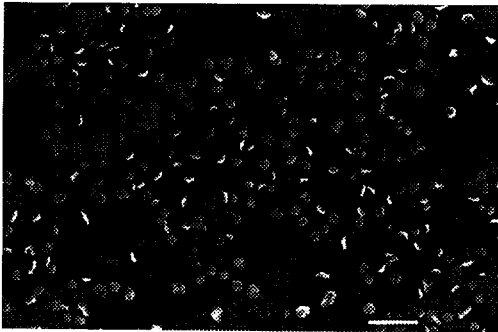
3.1. 습식법과 AAS에 의한 분석

S-glass 시편내에 발생한 백색물질은 증류수로 씻어낸 용액에 bromothymol blue 지시약을 첨가하였더니 용액이 청색으로 변화하였다. 이때의 청색반응으로 Na₂CO₃의 존재가 확인되었다. 또한 동일한 방법으로 채취한 용액에 BaCl₂를 첨가하였을 때 백색침전이 생성하여 Na₂SO₄도 역시 존재함이 확인되었다. 한편 적정법에 의한 분석에서는 SO₄²⁻는 검출되지 않았으며, Na⁺량은 S-glass 시편

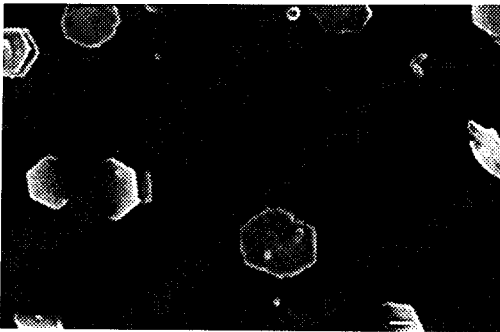
이 L-glass 시편에 비해 5배 이상 검출되었다. 그 외의 성분에 대한 AAS분석에서 납(Pb)과 비소(As)는 전혀 검출이 되지 않았으며 알카리 이온의 농도는 식품위생법상의 4 mg/l 보다 매우 낮은 0.3 mg/l 이 측정되었다.

3.2. SEM 분석

유리병내 표면에 있는 백색물질을 관찰한 사진이 Fig. 1과 Fig. 2이다. S-glass 시료와 L-glass 시료의 백색물질의 형태는 모두 비슷하며 유리표면에 6각관상의 결정질이 석출되어 있음을 알 수 있다.



(a)



(b)

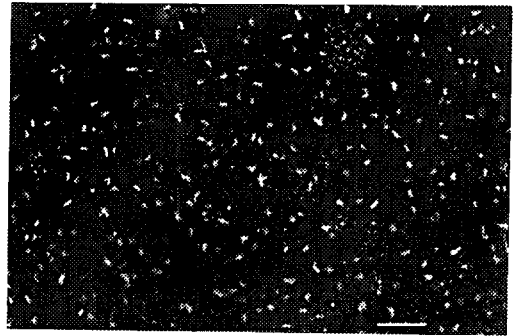
Fig. 1. SEM for inside surface of S-glass bottle (a) $\times 1000$ (white bar means 10 μm) and (b) $\times 5000$ (white bar means 1 μm).

3.3. ICP 분석

ICP분석 결과를 Table 1에 나타내었다. 그 결과 Na^+ 와 Ca^{2+} 이온만이 검출되었고 Ion chromatography분석에서는 CO_3^{2-} 이온만이 검출되었으므로 백색물질은 Na_2CO_3 , CaCO_3 로 가정하고 CO_3^{2-} 의 이온농도를 계산하면

$$12.19 \times \frac{60}{46} + 5.09 \times \frac{60}{40.1} = 23.54(\text{ppm})$$

이 된다. 위의 계산의 결과인 23.54 ppm에 비하여 Ion chromatography에 의한 측정치는 40.24 ppm으로 71% 더 높다. 이는 공기중의 CO_3^{2-} 이온이 용액중에 녹아 들어간



(a)



(b)

Fig. 2. SEM for inside surface of L-glass bottle (a) $\times 1000$ (white bar means 10 μm) and (b) $\times 5000$ (white bar means 1 μm).

Table 1
Chemical analysis of precipitates on glass surface by ICP and Ion chromatography

ICP (ppm)			Ion chromatography (ppm)	
Na ⁻	Ca ²⁺	S ⁺	CO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻
12.19	5.09	nd	40.24	nd

*nd : not detected.

Table 2
Crystalline form of sodium and calcium compounds

Formulae	Crystalline form
Na ₂ CO ₃ ·H ₂ O	Rhombohedral
Na ₂ CO ₃ ·7H ₂ O	Rhombohedral
CaCO ₃	Rhombohedral or hexagonal
Ca(OH) ₂	Hexagonal

것으로 추정된다. 이상의 실험결과를 종합하면 유리병 내표면에 존재하는 백색물질은 육각형 결정상이고 그 성분이 Na⁺, Ca²⁺, CO₃²⁻등인 것으로 판단된다. 이들로부터 형성될 수 있는 가능한 결정상들을 Table 2에 나타내었다. 그런데 Na₂CO₃·7H₂O는 32°C에서 Na₂CO₃·H₂O로 변화되므로 상온에서 안정한 결정상은 Na₂CO₃·H₂O이다. 또한 Ca(OH)₂는 공기중의 CO₂와 반응하여 항상 CaCO₃로 변화되므로 가능한 결정상은 Na₂CO₃·H₂O와 CaCO₃로 판단된다. 한편 Na₂CO₃·H₂O의 H₂O는 100°C에서 탈수되어 Na₂CO₃로 변화된다.

3.4. AES 분석

Fig. 3 (a)는 weathering이 발생하지 않은 깨끗한 L-glass 시편표면을 AES로 분석한 spectrum이다. 또한 Fig. 3 (b)는 ion milling을 하여 표면에서 1020 Å 깊이까지 깎아낸 후 새로운 표면에 대한 spectrum이다. 처음의 표면보다 새로운 표면에 알칼리 이온량이 더 많으며 C 피크가 없어진 것이 확실히 보여지고 있다.

처음표면과 이온밀링후 표면간의 알칼리 이온의 차이는 Na⁺이온과 수분과의 반응때문으로 생각된다. 즉, 유리표면에 흡착된 H⁺이온이 비가교산소(NBO) 자리를 공격하면서 H⁺이온과 Na⁺, Ca²⁺이온등과의 교환이 이루어지고, 이때 자유로워진 알칼리 이온이 NaOH형태로 표면 밖으로 빠져나오기 때문에 항상 유리표면에는 Na⁺농도가 낮은 것으

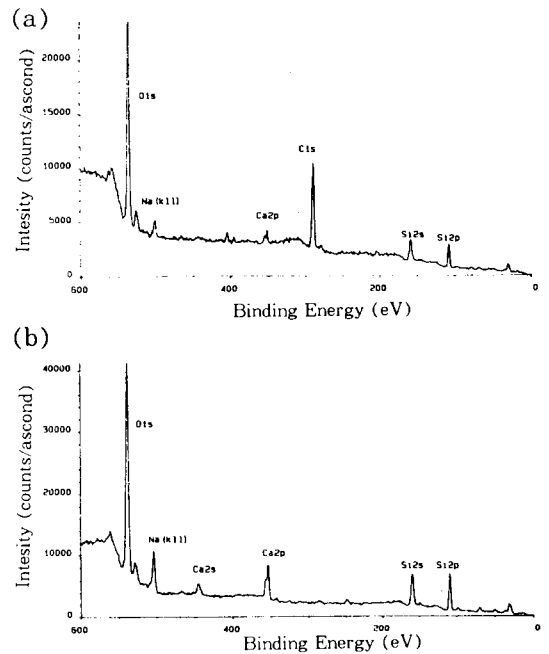


Fig. 3. AES spectra for the inside surface of a non-weathered glass bottle (a) before ion milling and (b) after ion milling up to 1020 Å from the original surface.

로 해석된다. Clark[1]은 이러한 표면에서의 반응이 수분내에 일어날 수 있을 정도로 빠르다고 발표하였다. 한편 표면의 C는 CO₃²⁻ 이온으로 추정되며 이 그림으로부터 CO₃²⁻ 이온은 weathering의 여부에 관계없이 유리 표면에 흡착되어 있음을 나타내고 있다.

유리표면을 ion milling 하면서 AES분석을 행한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. milling을 원래 표면에서 1020 Å 깊이까지 행하였으며, 매 60 Å마다 표면의 조성을 atomic %로 표시하였다. Weathering이 되지 않은 유리표면은 크게 두 부분으로 나누어짐을 알 수 있다. 첫번째 부분은 표면에서 60 Å 깊이까지로 Na₂O, CaO가 고갈되어 있고, 그 이상의 깊이에서는 Na₂O/CaO 비가 어느 정도 일정하게 유지되고 있다. 한편 SiO₂ 역시 표면에서 60 Å 깊이까지 그 양이 증가하다가 그 이상의 깊이에선 다시 감소하다가 120 Å 이상의 깊이에선 일정값을 유지한다.

Clark등의 발표결과를 보면[1], 보통의 soda-lime계 유리병의 표면은 3가지 부분으로 구분된다고 하였다. 즉 표면에서 50 Å까지는 "near surface"라 하여 Na₂O, CaO가 풍부한 층이며, 50~400 Å까지는 "intermediate surface"로서, Na₂O, CaO가 고갈되어 있는 반면 SiO₂는 풍부하고, 마지막으로 400~

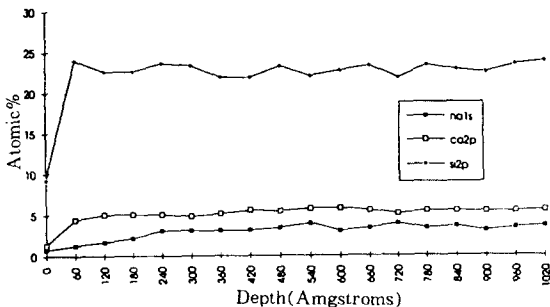


Fig. 4. AES depth profile for inside surface of a non-weathered glass bottle.

900 Å까지는 "far surface"라 하여 Na₂O/CaO비값이 일정하게 유지되는 층이라고 하였다. 본 연구에서는 Clark이 분류한 near surface가 관측되지 않았고 2부분으로만 구별되어 졌다. AES 분석에 관한 본 연구와 Clark의 연구와의 차이에 대한 정확한 이유는 아직 밝혀내지 못하였다.

내륙의 유리공장에서 생산된 L-glass 시편에 대하여 AES 분석결과를 Fig. 5와 Fig. 6에 나타내었다. Weathering된 표면의 AES spectrum (Fig. 5 (a))를 보면 C가 존재하고 있는 것으로 보아 표면에 CO₃²⁻ 이온이 흡착되어 있거나 또는 Na⁺나 Ca²⁺ 이온과 염을 형성하고 있는 것으로 추정된다. 이를 표면으로부터 ion milling한 후에 AES 분석을 한 것이 Fig. 5 (b)인데 C 피크가 소멸된 것을 알 수 있다. L-glass를 ion milling하면서 조성

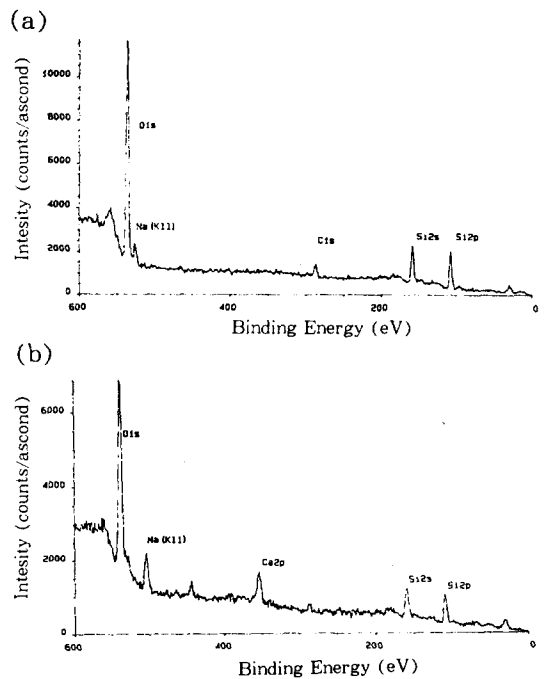


Fig. 5. AES spectra for the inside surface of a weathered L-glass bottle (a) before ion milling and (b) after ion milling.

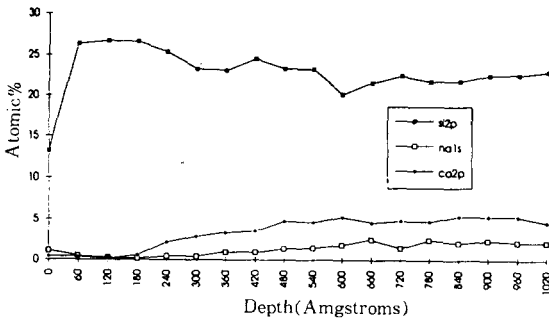


Fig. 6. AES depth profile for inside surface of a weathered L-glass bottle.

변화를 나타낸 Fig. 6를 보면 표면에서 180 Å 깊이까지 Na₂O, CaO가 고갈되어 있음을 나타낸다. Fig. 4의 now-weathered 시편의 경우 알카리 고갈층이 60 Å인 것에 비교하면 그 침투 깊이가 3배인 것을 알 수 있다.

유리공장이 해안부근에 위치해 있는 경우, 생산된 유리병을 해안부근 창고에 장시간 보관할 경우, 대기중의 수분량이 내륙의 경우보다 높으므로 weathering이 더 빠르고 심하게 진행될 수 있다. S-glass 시편에 대한 AES 분석결과를 Fig. 7, Fig. 8에 표시하였다. 앞서 지적한 바와 같이 C 피크가 ion milling한 후에 소멸됨을 알 수 있다(Fig. 7 (a), (b)). L-glass 시편과 비교하여 가장 두드러지는 차이는 depth profile이 나타난 Fig. 8에서 Na₂O, CaO 이온의 고갈영역이 표면에서 480 Å까지인 점이다. L-glass의 경우 이 고갈영역이 180 Å인 것에 비교하면 3배 이상인데 두 유리시편의 창고 저장기간이 6개월로 동일하기 때문에 해안가에서 제조, 보관된 유리병이 더욱 심하게 weathering된다는 것을 알 수 있다.

유리표면의 weathering 정도는 알카리 이온과 수소이온 사이의 교환정도에 의존하며 알카리 이온의 source와 sink의 공급여부가 매우 중요한 인자이다. 알카리 source는 유

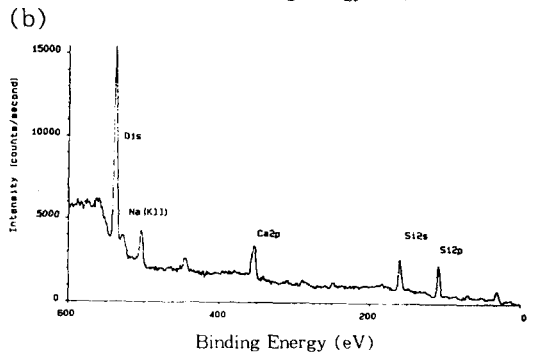
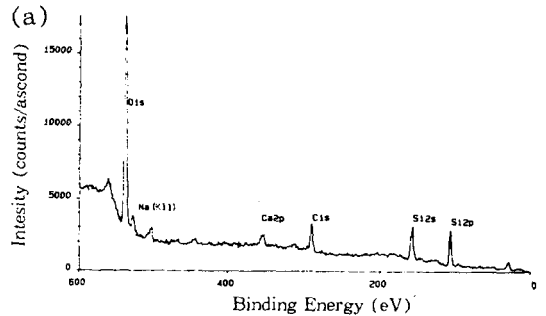


Fig. 7. AES spectra for the inside surface of a weathered S-glass bottle (a) before ion milling and (b) after ion milling.

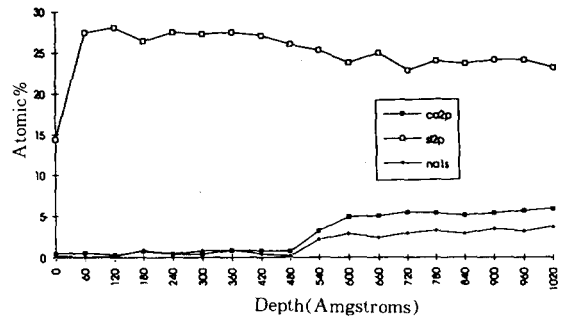


Fig. 8. AES depth profile for inside surface of a weathered S-glass bottle.

리조성에 관련되며 따라서 weathering의 용이성은 1)유리조성과 2)알카리이온이 표면까지 이동하여야 할 확산거리에 의존한다. 결국 weathering의 정도는 온도와 유리조성의 함수인 셈이다. 한편 알카리의 sink는 대

기중의 반응성 가스(CO_2 , Cl_2 , SO_2 등)와 반응하여 석출되는 염이다. 이때 유리표면의 석출물의 생성여부는 바로 대기조건이며 이는 온도, 대기중 반응성 가스농도, 수분량 등이다. 해안의 대기는 수분량이 내륙지방에 비해 많으므로 유리병에 더욱 심한 weathering 효과를 갖는다.

4. 결 론

유리병을 하절기에 장시간 창고내에서 보관할 경우 병내부 표면에 백색물질이 생성되는데 이를 습식분석 및 표면분석을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) SEM 분석을 통하여 유리표면에 석출된 백색물질은 6각판상의 결정상임을 확인하였다.
- 2) 습식분석, ICP 분석, ion chromatography 분석 등을 통하여 유리표면에는 SO_3^{2-} 이온은 존재하지 않았고 CO_3^{2-} 이온이 검출된 것으로 보아 백색침전물은 알카리 탄산염($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CaCO_3)의 형태로 판단된다.
- 3) AAS 분석결과 백색침전에는 납이나 비소등의 중금속이 검출되지 않았고, 알카리 용출도 $0.3 \text{ mg}/\ell$ 로 식품위생법의 기준치 ($4 \text{ mg}/\ell$) 보다 매우 낮았으므로, weathering이 발생한 유리병이라도 식음료 병으로 사용하는데 안전하다고 판단된다.
- 4) AES 분석결과 해안지방에서 제조, 보

관된 유리병은 weathering이 심하여, 내륙지방의 경우에 비하여 침식 깊이가 3배 정도 (480 \AA)이었다. 이는 해안지방의 습윤한 대기 때문으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 1995년도 경기대학교 교내연구비(신진연구과제)에 의해 수행되었기에 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] D.E. Clark, C.G. Pantano, Jr. and L. L. Hench, Corrosion of Glass, (Magazines for Industry, Inc., 1979).
- [2] R.M. Tichane and G.B. Carrier, J. Amer. Ceram. Soc. 44(12) (1961) 606.
- [3] R.M. Tichane, Glass Technol. 7(1) (1966) 26.
- [4] F. Moser, Glass Ind. 42 (1961) 244, 286.
- [5] C.G. Pantano, Jr., Compositional Analysis of Glass Surfaces and Their Reaction in Aqueous Environments, Ph. D. Dissertation, Univ. Fla. (1976).