

유리와 수용액의 반응에 의한 Flaking 현상 연구

김명석, 장원식*, 심영재**, 이기감*, 김정환*

두산유리(주) 기술연구소, 수원, 449-840

*경기대학교 재료공학과, 수원, 442-760

**경상대학교 무기재료공학과, 진주, 660-701

A study on the flaking phenomenon by the reaction between glass and solution

Myung-Seok Kim, Won-Sik Jang*, Young-Jae Sim**, Ki-Gang Lee* and Jung-Hwan Kim*
DooSan Glass Research Center, Suwon 449-840, Korea

**Department of Materials Engineering, Kyonggi University, Suwon 441-760, Korea*

***Department of Inorganic Materials Engineering, Kyongsang University, Jinju 660-701, Korea*

요 약 용액의 초기 pH, 온도, 반응시간 등이 소다 라임 유리용기의 flaking 현상에 미치는 영향에 대해서 연구하였다. 용액중에 flaking 현상을 촉진시키는 Mg^{2+} 이온 성분이 존재하지 않는 경우에 $121^{\circ}C$, 초기 pH가 11 이상의 조건에서만 flaking 현상이 발생하였으며, 용액의 초기 pH가 9 이하인 경우에는 flaking이 발생하지 않았으며 용액의 pH가 10으로 수렴하는 경향을 보였다. flaking 현상은 유리의 표면부분에서 Ca^{2+} 와 Na^{+} 이온의 용출에 의해 용출층이 형성되고, 냉각시 모유리와 열팽창계수 차이로 인해 용출층이 박리되어 나타나며, 알카리의 용출은 초기 pH와 온도에 크게 의존하는 것으로 나타났다. 용액에 Mg^{2+} 이온이 첨가된 경우 규산 마그네슘 수화물 형성에 의해서 용액의 pH가 감소하는 양상을 보였으며, flaking 현상을 촉진시키는 것으로 나타났다.

Abstract We have been investigated the effects of the initial pH of the aqueous solution, reaction temperature and time for the flaking of the soda-lime glass container. Flaking of glass occurred in the cases of the $121^{\circ}C$, above pH 11 of solution with no Mg^{2+} ions in solution. The pH of the solution approached to pH 10 under the conditions of below pH 9 of start solution. The flaking mechanism of the glass seem to be composed of formation of

leached layer of Ca^{2+} and Na^+ ion and separation of these layers during the cooling by the difference of thermal expansion between leached layer and glass surface. The leaching of alkali ions in glass depends on the pH condition of the start solution and the temperature. In the case of Mg^{2+} ions are added, Mg^{2+} ions accelerate the flaking of the soda-lime glasses and forms the magnesium silicate compound which result in the decrease of the pH of the solution.

1. 서 론

일반적으로 유리 용기는 화학적 내구성에 매우 강하여 용액내의 성분에 안정적인 것으로 알려져 왔다. 그러나 유리는 수용액 중에서 장시간 사용하는 경우나 풍화를 일으킬 수 있는 조건하에서는 침식 받을 수 있다.

물과 유리 사이의 복잡한 물리, 화학적 반응은 단순히 유리가 물에 용해되는 것이 아니라, 수화·탈알칼리화·탈중합화와 같은 몇 개의 개별적인 공정으로 구성되어 있다 [1].

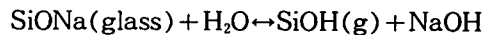
본 연구에서는 유리 용기에 대한 침식 반응의 종류 중 flaking 현상에 관한 실험을 하였다. Flaking은 유리 표면과 용액과의 반응에 의해 유리 표면에서 알칼리 및 Si가 용출되고 이러한 현상이 진전됨에 따라 유리 표면 위의 얇은층이 박리되어 미세한 조각인 flakes가 용액내에 발생하는 현상이다. Flakes는 돌기모양 또는 침상의 형태로 나타나며, 이 두가지 형태의 flakes는 빛을 반사하며 유리의 작은 파편 모양을 나타내나, 실제로 실리카젤이나 비정질 실리카의 형태를 가지며 기계적으로 매우 약하다[2].

유리와 수용액과의 반응은 유리 표면의 화학적 변화와 구조적 변화를 야기하며 이 반응은 두 단계로 나눌 수 있다.

1단계는 유리내의 Na^+ 이온과 용액의 H^+ 이온간의 이온 교환이며, Na^+ 이온의 확산

과정의 주된 구동력은 Na^+ 이온의 농도구배이다[3,4]. 전기적 중성을 위해 H^+ 이온들이 Na^+ 이온들에 의한 공공을 채워야 한다.

H^+ 이온의 확산도는 유리내 Na^+ 이온의 확산도보다 훨씬 더 낮기 때문에 1단계에서의 속도 지배 기구는 H^+ 이온 확산이다[5]. 이와 같은 Na^+ 이온과 H^+ 이온의 치환으로 인해 용액내의 pH는 다음과 같이 증가하게 된다.



2단계는 실리카 구조의 붕괴가 일어나며 전체적인 유리의 용해가 계속해서 일어나는 단계이다. 이는 용액의 pH가 9 이상에서 효과적으로 일어나며 OH^- 이온들의 존재는 실리카 구조의 파괴와 용해에 필수적이다.

본 연구에서는 초기 pH와 온도를 조절하여 반응시간에 따른 flaking 현상을 관찰하였다. 먼저 육안관찰을 통해 flaking의 발생 여부를 판단하였으며, 시간에 따른 용액의 pH 변화를 관찰하였다.

Flaking이 발생한 유리에 대한 SEM 관찰과 EDS 분석을 통해 flaking 현상을 규명하고자 하였으며, Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ 등의 이온이 flaking에 미치는 영향에 대해서도 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 연구에 이용된 유리용기는 두산유리(주)에서 제조하는 250 ml 소다 라임 유리병을 사용하였고 그 조성은 Table 1에 나타내었다. 시료로 사용된 용기는 용기 자체의 균질도가 완벽하고 모든 열이력 및 침식 전이력, 표면특성이 시편간에 차이가 없는 것으로 가정하였다.

본 실험은 유리용기의 화학적 내구성에 영향을 주는 여러 인자 중에서 용액의 pH, 온도 및 반응시간 등에 대하여 행하였다.

증류수에 KOH와 HCl을 첨가하여 용액의 pH를 3, 5, 7, 9, 12로 조정하였으며, 유리 표면적 대 용액부피비(SA/V)를 0.87로 일정하게 유지하였다.

용액의 온도는 ASTM C 225-73의 유리용기의 화학적 내구성을 평가하는 방법에서 제시된 121°C, 내용물 살균 온도인 80°C, 유리용기를 야외에 적재하였을 때 승온될 수 있는 팔레트 내부 온도인 45°C로 정하였다. 실험시간은 121°C에서는 1시간부터 96시간까지로 하였으며 80°C 및 45°C에서는 30일까지 연장하여 실험하였다.

pH를 조절한 용액을 용기에 투입하여 밀봉한 후, 항온항습기내에서 일정온도로 유지하면서 원하는 시간마다 용액을 채취한 후 pH를 측정하였다.

또한 Mg²⁺, Na⁺, Ca²⁺ 등의 성분은 MgCl₂ · 6H₂O, NaCl, CaCl₂를 사용하여 각각 0.1 mol %, 1.0 mol% 참가한 후 초기 pH 9, 80°C의 조건에서 실험하였다.

Table 1

The composition of glass used in experiment

Composition	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	the others
wt.%	73.8	1.8	12.9	11.2	0.3

먼저 육안관찰을 통해 관찰하였으며, 투과율을 측정함으로써 유리병의 침식 정도를 결정하였다. 유리 용기의 내벽과 flakes를 SEM 관찰하였으며, EDS 분석을 통해 flaking 생성기구를 고찰하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 육안관찰

육안관찰 결과 flakes는 증류수에 KOH와 HCl로 초기 pH를 조절한 용액의 경우 초기 pH 12로 실험한 시료에서만 발생되었으며 그 결과를 Table 2에 나타내었다. Flakes 발생시기는 45°C와 80°C에서 각각 15일, 3일 후부터 병표면이 혼탁해지기 시작하여 30일, 6일후부터 flake가 발생하였고, 121°C에서는 12시간후부터 flake가 발생하여 그 정도가 4일후에는 매우 심하게 진행되었다. Flaking 현상은 초기 pH와 온도가 높을 수록 잘 일어남을 알 수 있었다.

Mg²⁺, Na⁺, Ca²⁺ 이온을 첨가한 수용액의 경우 Mg²⁺, Na⁺ 이온이 첨가된 용액에서 flakes가 발생되었으며 그 결과를 Table 3에

Table 2

The results of visual inspection for pH 12 solution

	45°C	80°C	121°C
Hour			
1	No change	No change	No change
12	"	"	Flaking
Days			
3	"	Haziness	"
4	"	"	"
6	"	Flaking	
15	Haziness	"	
30	Flaking	"	

나타내었다. Flaking을 촉진하는 것으로 알려진 Mg^{2+} 이온을 첨가한 경우에는 pH 9, 80°C의 조건에서도 flaking이 발생하였다. Ca^{2+} 이온이 첨가된 용액에서는 flakes는 보이지 않으나 용액이 혼탁해지며 반응에 따른 것으로 추정되는 약간의 침전물만 발생하였다. 이 침전물은 채취가 곤란하기 때문에 분석에 의해 조성을 명확하게 하는 것은 불가능하지만 규산 칼슘 수화물로 추정된다[7]. 赤羽政豪는 칼슘염이 약알칼리성 수용액에 대한 용해도가 낮기 때문에 유리와 물과의 반응이 진행된다면 pH값이 상승하고, 규산 칼슘 수화물이 미세한 고상으로 석출된다고 하였다[8].

3.2. pH 변화

온도와 시간에 따른 각 용액의 초기 pH와 반응온도에 따른 pH 변화를 Figs. 1, 2에 나타내었다.

pH 12에서는 온도에 관계없이 pH 변화가 거의 없었으며, 시간이 증가할 경우 약간의 pH 감소가 관찰되었다. 이것은 OH^- 이온이 유리층의 Si-O 결합자체에 직접 반응하여 유리의 구조를 직접 파괴하기 때문인 것으로

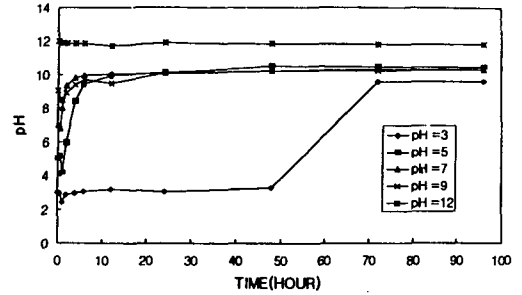


Fig. 1. pH change in solution by reaction with glass at 121°C.

생각된다.

pH 3의 경우 45°C, 80°C에서는 pH 변화가 없으나 121°C에서는 약 50시간 후 pH가 10으로 급격히 증가하는 경향을 보인다. pH 5, 7, 9에서는 단시간에 pH 9 이상이 되며 pH 10으로 수렴하는 경향을 보인다. 이는 산성용액에서 유리로부터의 알칼리 이온 용출에 의한 pH 증가가 온도에 의존할 뿐만 아니라 산도에도 영향을 받는다는 것을 의미한다.

즉 pH 3은 Na^+ 이온과 치환되는 $[H^+]$ 이온의 농도가 전체 용액에 존재하는 $[H^+]$ 이온의 농도에 비해 치환되는 양이 매우 미하기 때문에 이온 농도의 변화가 적어 pH

Table 3

The results of visual inspection for each solution pH 9, 80°C

	Hours	Mg		Na		Ca	
		0.1 %	1.0 %	0.1 %	1.0 %	0.1 %	1.0 %
	1	No change	No change	No change	No change	No change	No change
	12	"	Haziness	"	"	"	"
	24	Haziness	"	"	"	"	"
Days	2	Flaking	Flaking	"	"	"	"
	25	"	"	"	"	Haziness (PPT*)	Haziness (PPT*)
	30	"	"	Flaking	Flaking	"	"

* Precipitation

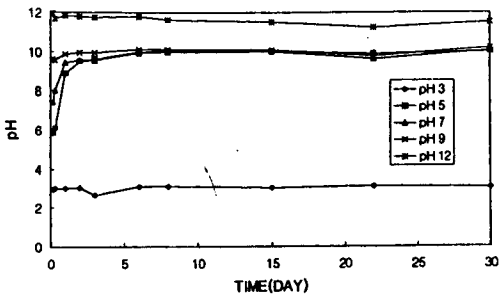


Fig 2. pH change in solution by reaction with glass at 80°C.

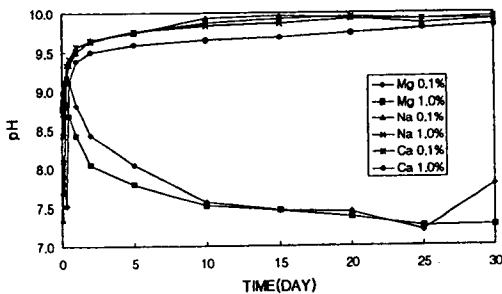


Fig 3. pH change in each solution by reaction with glass at 80°C, pH 9.

값을 크게 증가시킬 수 없는 것으로 여겨진다. 따라서 pH 5 이상에서는 pH 3과 반대로 생각할 수 있다.

Fig. 3에 나타난 바와 같이 Na^+ , Ca^{2+} 이온이 첨가된 경우 용액의 pH는 10으로 수렴하는 경향을 보이는 반면 Mg^{2+} 이온이 첨가된 경우 pH가 약 7.2까지 감소하였다. Ca^{2+} 이온을 첨가한 경우 역시 유리와의 반응에 의한 규산칼슘 수화물의 형성으로 0.1 mol%의 경우 pH는 약 9.9까지, 1.0 mol%의 경우 약 9.8까지만 증가한다. Mg^{2+} , Ca^{2+} 이온 첨가시 pH가 감소하는 것은 수화물을 형성할 때 pH가 감소하는 특성을 따른 것으로, Mg^{2+} 이온 첨가의 경우 유리와의 반응 속도가 매우 빠르기 때문에 급격한 pH 감소를

보여주며 또한 Ca^{2+} 이온 첨가의 경우 높은 pH 값을 유지하지만 0.1 mol%의 값보다 1.0 mol% 때의 pH가 더 낮음을 알 수 있다.

각 pH의 용액에서 온도를 증가시킴에 따라 알칼리 용출 속도는 빨라지며 flake를 형성할 가능성이 높아진다. 그러나 121°C에서 pH 5, 7, 9 용액 모두 pH 11을 넘기지 못하며 flaking 현상이 관찰되지 않는 것으로 보아 실험용액에 다른 첨가물을 첨가하지 않는 상태에서는 초기 pH가 11이상이 되어야 flaking이 일어나는 것을 알 수 있었다.

3.3. 투과율 변화

투과율은 증류수만 이용한 경우의 pH 12 시료를 제외한 다른 시료에서는 큰 변화가 없었다. 각 온도에 대한 pH 12 시료의 투과율을 Fig. 4에 나타내었다.

pH 12의 경우 121°C에서 flaking 현상이 나타나는 12시간후부터 급격히 저하되어 96시간의 경우 약 10% 정도로 측정되었고, 80°C에서는 15% 내외까지 저하되었으며, 45°C의 경우 46%까지 떨어졌다. 그러나 45°C의 경우 121°C, 80°C와 비교해 볼 때 유리구조의 파괴로 인한 투과율 저하는 그리 심하지 않다는 것을 알 수 있다.

pH 9 이하의 경우 121°C에서만 96시간 후에 약 70%로 저하됐을 뿐 그외의 온도에서는 실험기간이 30일이 되도록 투과율에서의 저하는 발견되지 않았다.

첨가물이 들어간 수용액을 이용한 경우 flakes 발생량이 적어 flakes를 확인하기 위해 용기를 흔들어 유리표면에 붙어 있던 flakes를 강제로 떨어뜨린 후, 그 부위의 투과율을 측정된 결과 bulk 시료와 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 이것은 빛의 투과를 방해

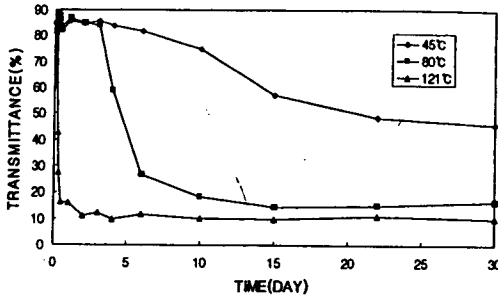


Fig. 4. Transmittance for pH 12 solution at each temperature.

하는 요인인 표면구조 파괴층이 없어졌기 때문인 것으로 여겨진다.

3.4. SEM 및 EDS 분석

각각의 시료를 SEM과 EDS 분석한 결과 초기 pH 7 이하의 용액은 표면 변화가 없는 것으로 나타났다.

pH 12, 121°C 경우의 반응 과정은 Fig. 5에 잘 나타나 있다. 121°C에서는 1시간 후부터 다각형 입자 형태의 반응 생성물이 먼저 나타나며, 6시간 후부터 망목형태의 용출층이 발생한다. 12시간 이후의 flaking 현상은 용출층이 유리표면에서 이탈되기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 초기에 생성된 입자 형태의 반응 생성물은 용출층이 두꺼워짐에 따라 함께 용액내로 떨어져 나오게 된다. 용출층의 두께를 SEM으로 관찰한 결과 Fig. 6에 나타난 바와 같이 12시간 반응에서는 5 μm 이하였던 etched layer가 96시간 경과 후에는 약 5~7 μm까지 성장하였다.

반응물의 EDS 분석 결과 용출층 위에 흡착되어 있는 다각형 입자 형성체는 Ca²⁺ 이온이 주종을 이루고 있다. 이는 유리로부터 용출된 Ca²⁺ 이온이 유리표면과 반응하여 불용성 규산 칼슘 수화물을 형성한 것이다[6]. 또한 유리표면 전반에 걸쳐 파괴된 망목구조

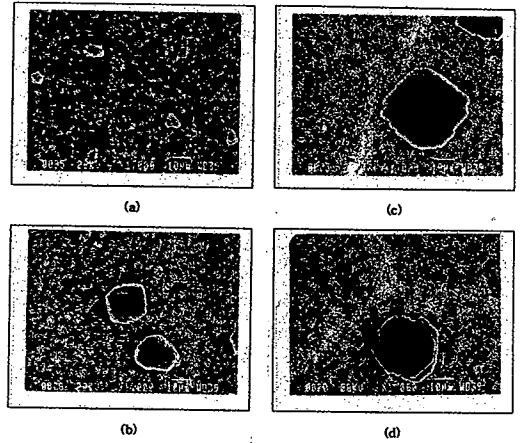


Fig. 5. SEM photographs of glass surface at 121°C, pH 12 solution. (a) 6 hours (b) 12 hours (c) 48 hours (d) 96 hours.

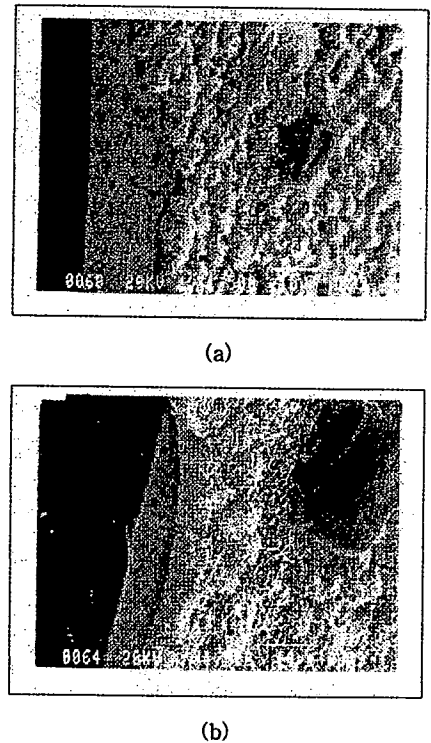


Fig. 6. SEM photographs of tilted glass surfaces at 121°C, pH 12 solution (a) 12 hours (b) 96 hours.

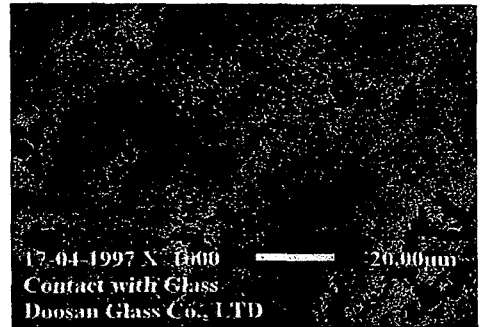
의 형태로 형성되어 있는 용출층의 성분 분석 결과 용출이 이미 많이 이루어진 Na^+ 이온은 미량 관찰되었으며 Si^{4+} 이온이 주종을 이루는 가운데 Ca^{2+} 이온과 용액 성분인 K^+ 이온이 소량 검출되었다.

80°C역시 Fig. 7에 나타낸 바와 같이 121°C와 비슷한 경향을 나타내었다. 즉 용출층의 균열현상은 15일 후에 확연히 나타났으며 30일 경과후의 층두께는 5 μm 정도였다.

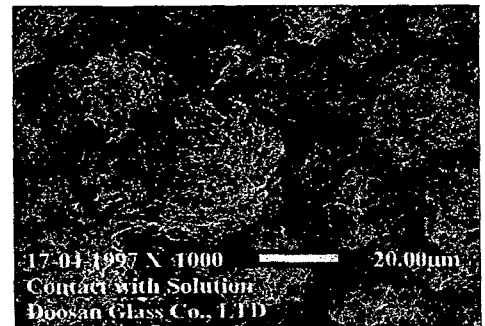
pH 9의 경우, 121°C에서는 12시간후부터 유리 표면에 1 μm 크기의 미세한 반응생성물이 나타나기 시작하여 점차 성장한다. 이것은 유리표면으로부터 Na^+ 이온의 용출로 인한 것이라기 보다는 용출된 Ca^{2+} 이온과 유리와의 반응에 의한 표면 흡착물로 여겨진다. 반면 80°C에서는 pH 7과 마찬가지로 표면변화가 관찰되지 않았다.

Flakes와 유리가 서로 접해있던 부분은 Fig. 8(a)처럼 편평한 형태를 보여준다.

반면에 Fig. 8(b)에 나타난 용액과 접해있던 flakes의 반대편은 유리구조의 파괴로 인해 매우 거친 상태를 보여준다. 이것으로 보



(a)



(b)

Fig. 8. SEM photographs of flakes (a) Contact with glass (b) Contact with solution.

아 앞에서 언급한 바와 같이 flakes 자체가 유리의 투과율에 큰 영향을 미칠 것으로 여겨지며, 실제로 flakes가 완전히 떨어져 나간 부분의 투과율이 실험전 시료와 별 차이가 없음을 알 수 있다.

Flaking 실험 후 유리표면의 EDS 분석 결과 Mg^{2+} 이온을 첨가한 용액을 투입한 시료의 경우 모유리의 성분에는 거의 존재하지 않는 Mg^{2+} 이온이 다량 분포되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 반대로 소다 라임 유리의 주성분인 Ca^{2+} 이온의 양은 현저히 줄어들었음을 확인할 수 있었다. 이것은 용액내의 Mg^{2+} 이온이 Ca^{2+} 이온과 이온 교환 작용을 하여 유리구조의 붕괴를 촉진하는 역할을 하며, 이것이 단시간 내에 flakes가 발생하는 원인이 된다고 여겨진다. Na^+ , Ca^{2+} 이온을

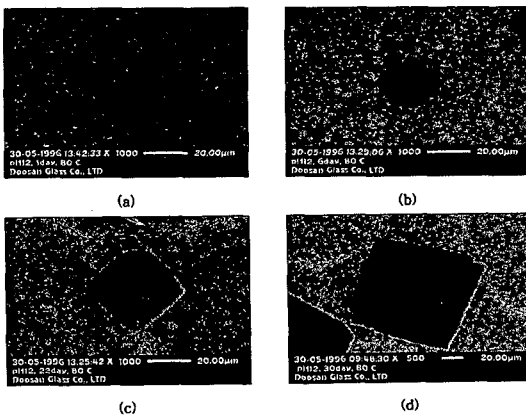


Fig. 7. SEM photographs of glass surface at 80°C, pH 12 solution (a) 1 days (b) 6 days (c) 22 days (d) 30 days.

첨가한 용액을 투입한 시료에서도 역시 Ca^{2+} 이온이 유리의 표면에서 다량 검출되었다.

4. 결 론

각 실험 조건에서의 유리와 용액과의 반응 관계를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) Flaking 현상은 용액내 Mg^{2+} 이온이 존재하지 않는다면 주로 초기 pH 11 이상에서 나타나며, 온도 증가에 따라 발생속도는 빨라진다. 초기 pH 12 이상일때는 OH^- 이온이 유리표면에서 유리의 구조를 직접 파괴하기 때문에 미세한 pH의 감소가 나타난다.

2) $5 \leq \text{pH} \leq 9$ 일때 용액의 pH는 10으로 수렴하며, pH 3인 경우에는 80°C 이하에서 변화가 거의 없었다. 121°C 에서는 약 3일 후 pH 9 이상이 되는 것으로 볼 때 용출기구가 초기 pH와 온도에 크게 의존한다는 것을 알 수 있다.

3) Mg^{2+} 이온이 첨가된 용액을 소다 라임 유리에 투입한 경우, Mg^{2+} 이온은 유리로 침투해 규산 마그네슘 수화물을 형성하여 유리구조의 붕괴를 더욱 촉진하는 촉진제 역할을 한다.

참 고 문 헌

- [1] T.M. El-Shamy and R.W. Douglas, Glass Technology, Vol. 13 No. 3 (1972) 77.
- [2] M. Brungs and A. Grigg, Glass Technology, Vol. 16 No. 6 (1975) 135.
- [3] F.F. Wang and F.V. Tooley, J. Amer. Ceram. Soc. 41(11) (1958) 467.
- [4] A.K. Lyle, J. Amer. Ceram. Soc. 26 (6) (1943) 201.
- [5] F.R. Bacon and G.L. Calcamuggio, Am. Ceram. Soc. Bull. 46(9) (1967) 850.
- [6] 赤羽政豪, 黒澤 章, 工化, 61 (1958) 303.
- [7] Y. Oka, K.S. Ricker and M. Tomozawa, J. Amer. Ceram. Soc. 62 (1979) 11.
- [8] W. Eitel, Silicate Science, IV, Academic Press (1966) 197.