

## 國產 Soda-石灰유리의 疲勞現象에 관한 研究

李 喜 洙 · 玄 詳 薰 · 李 亨 馥

延世大學校 窯業工學科  
(1974年 12月 13日 接受)

### A Study of Static Fatigue of Domestic Soda-Lime Glass

Hee-Soo Lee, Sang-Hoon Hyun and Hyong-Book Lee

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University

(Received Dec. 13, 1974)

#### ABSTRACT

The network structure of a glass is known to be cracked by a chemical reaction, diffusion, and ion exchange of alkali ion, formed at the crack tip of the glass surface, when water is present on the glass surface. Since the durability of glass is reduced, due to the fatigue phenomenon mentioned above, pollution problem of glass goods, especially bottle glass, is becoming acute gradually.

A static fatigue phenomenon was studied thermodynamically in this paper, and a mechanism of static fatigue, a quality control, and a method of preventing pollution for the main local glass goods were also investigated.

The PH of reacted solution and the quantity of extracted alkali were measured at different conditions such as temperature, reacting time, particle size of a crushed glass sample, and the nature of reacting solution.

The enthalpy change was calculated from the Arrhenius equation.

The results are given below;

- 1) The absolute value of enthalpy change for the bottle glass was found to be higher than that for the flat glass.
- 2) The fatigue phenomenon of a glass was more sensitive to the temperature than to the reacting time.
- 3) The durability of glass in acid solution is stronger than in alkaline solution.
- 4) The substance which cracks the network structure of glass is considered the hydroxyl ion.

#### I. 서 론

유리는 옛부터 불활성이어서 화학적으로 내구성이 좋다고만 단순하게 생각하여 이화학용으로 널리 사용되고 있었다. 그러나, 대기중의 수분에 의해 유리표면

상의 crack tip 에서 알칼리의 화학반응, 확산, 이온 교환 등에 의해 유리의 망목구조가 파괴되어서 결국 유리의 강도가 저하된다고 하는 소위 static fatigue 또는 delayed failure 등의 현상에 관한 연구보고가 Wiederhorn<sup>1,8,10)</sup> Charles<sup>2,5,12)</sup> 및 Douglas<sup>3,4,11)</sup> 등에 의해서 발표되

자 종래의 개념을 재검토하기 시작했다. Wiederhorn은 crack tip에서 용액속의 OH<sup>-</sup>이 유리표면에서 화학반응을 하기 때문에 정적으로 현상이 일어난다고 보고하고 있으며, Douglas와 Shamy<sup>3)</sup>는 용액속으로 용출되는 유리조성들의 양을 측정하여 본 결과 알칼리이온의 확산때문이라고 보고하였다. 또한 Rana와 Douglas<sup>4)</sup>는 용출된 Na<sup>+</sup> 양과 전기전도도 및 확산계수사이의 관계식을 유도하여, 모든 유리에 대하여 짧은 시간과 낮은 온도에서는 알칼리 용출속도와 silica 용출량이 시간의 제곱근에 정비례하나, 높은 온도와 오랜 시간에 대하여서는 그들의 양이 시간에 정비례함을 보고 하고 있다. 또한, Charles의 보고<sup>5)</sup>에 의하면 소오다 석회 유리는 산에 대하여 저항성이 크고, 같은 온도에서의 부식은 증기가 물보다 훨씬 빨리 일으킨다고 발표하고 있다. 이러한 여러 연구보고가 발표되어 있기는 하지만, 아직 이들에 대한 정확한 mechanism이 뚜렷이 구명되어 있지 못하고 있으며, 더구나 우리나라에서는 이러한 연구보고에 입각한 유리 품질관리에 대한 연구가 거의

이루어지지 못하고, 구태의연한 외관적 조사만을 주로 하고 있는 실정이다. 현재 국내 유리제품 특히 병유리가 내용물에 미치는 공해로 인하여, 국산유리의 품질관리에 대한 검토가 각별히 요구되고 있기 때문에, 차재에 국산유리제품에 대한 화학적 피로현상을 비교 실험하여, 학술적으로는 유리의 화학적 침해현상에 대한 열역학적 고찰을 시도하고 산업적으로는 품질관리 및 공해 해소책을 보다 정확하게 강구하고자함이 본연구의 목적이다. 본 실험에서는 반응온도, 시간, 입자의 크기, 반응액성민화에 따른 정적으로 된 상은 처리액의 pH 및 용출된 알칼리양의 측정으로서 비교 검토하였다.

II. 실험 방법

II-1) 검체

Soda-lime-silica 계 유리인 국산병유리의 판유리를 대상으로 하였으며, 이들의 화학조성은 Table 1과 같다.

II-2) 시약

Table 1. Chemical Composition of domestic glass as samples.

Sample	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>
Bottle Glass	72.10%	1.94%	0.058%	10.81%	0.32%	14.4%	0.12~0.14%	0.5%
Flat Glass	71.82	1.40	0.07	8.90	3.16	14.27	0.15	0.31

Table 2. Condition of reaction

Item	Range				
(A) Reacting temperature(°C)	20	30	40	60	100
(B) Reacting time(min)	25(5 <sup>2</sup> )	64(8 <sup>2</sup> )	100(10 <sup>2</sup> )	144(12 <sup>2</sup> )	225(15 <sup>2</sup> )
(C) Particle size, Tyler system(mesh)	9/35	35/60	60/80	80/100	100/150
(D) Nature of reacting solution	Acid(pH=5) Distilled water(pH=7.3) Alkali(pH=9)				

액성변화 실험을 위하여 사용한 수산화암모늄은 일본제 1급시약(소화화학제품, 농도 28%, 비중 0.9)을 사용하였으며, 염산 또한 일본제 시약(화광순약제품, 농도 35~37%)을 사용하였다. 원자흡수분광기(A. A. S.) 조작시 Na<sup>+</sup>와 K<sup>+</sup>의 검정선을 얻기 위하여 사용한 시약으로는 일본특급 NaCl과 99.6% KCl(부전 제약 제품)이었다.

II-3. 과정

검체들 물로 씻고, 건조시킨 다음 자체 ball mill로 분쇄하였다. 이것을 소정 입도로 사분하여 구분 채취한 후에 각 입도분말 2g씩 정확히 달아 삼각 플라스크에 넣고, 여기에 증류수 50c. c.를 첨가한 다음 항온조에 담고, 일정한 속도로 회전 교반시켜서 얻은 반응액

을 시료로 하였다. 실험조건에 따른 반응액의 액성을 조사하기 위하여 pH를 측정하였다. 반응결과 용출된 알칼리양을 측정하기 위하여 원자흡수분광기(A. A. S.) 측정을 선택적으로 시행하였고, 본 측정시의 조건 변화 항목은 반응액, 반응온도, 반응시간이었다. 측정은 일본 Mitamura Riken 계의 glass electrode pH meter를 사용하였으며, 용출된 Na<sup>+</sup>과 K<sup>+</sup>은 Fisher Scientific계의 A. A. S.를 사용하여 검정선상에서 정량하였다.

II-4. 실험조건

Table 2와 같이 4종 항목에 대하여 지기 계통적으로 변화시켰다.

① 반응온도의 변화

Wiederhorn 보고<sup>1)</sup>와 Rana & Douglas 보고<sup>4)</sup>를 감안하여 Table 2의 (A)항과 같이 20°C~100°C의 반응온도범위에서 주로 10°C, 20°C, 40°C의 간격으로 변화시켰다. 이때의 반응시간은 반응의 급만성을 고려하여 Table 2의 (B)항에서 가장 짧은 25분을 임의로 택하였으며, 입자의 크기는 Table 2의 (C)항과 같은 각종으로 선택하여 적용시켰다.

② 반응시간의 변화

Rana와 Douglas의 보고<sup>4)</sup>를 감안하여 Table 2. (B)항과 같이 반응시간을 변화시켰다. 이때 온도는 물의 이온적 측정시 온도와 근사한 30°C를 적용하였으며, 입자의 크기는 Table 2. (c)항과 같은 각종에 대하여 적용시켰다.

③ 입자 크기의 변화

Table 2. (c)항과 같이 변화시킨 입자의 크기는 임의로 선정된 것으로서 이때 온도와 시간은 Table 2. (A) (B)항과 같은 각종에 대하여 적용하였다.

④ 액성변화

Table 2 (D)항과 같이 pH=7.3되는 중류수를 기준으로 하여 임의로 전후 2의 pH차를 갖게끔, HCl 용액으로써 pH=5와 NH<sub>4</sub>OH 용액으로써 pH=9인 반응액을 각각 조제하였다.

한편 용출된 알칼리 양을 A. A. S. 측정할때 장치에 간섭이 일어나지 않도록, 정확한 값을 얻을수 있게 하기 위하여 염산과 수산화암모늄 용액을 반응액으로 선정하였다. 이때 시간은 Douglas와 El-Shamy 보고, 를 참조하여 25분으로 하였고, 입자의 크기는 본 실험범위에서 비표면적이 가장 큰 -100mesh~+150mesh 범위로 하였다. 또한 중류수일때는 Table 2. (A) (B) (C)항과 같이 변화시켰다.

Ⅲ. 실험결과 및 고찰

유리의 fatigue현상에 대한 이론적고찰은 Wiederhorn 등<sup>1)2)</sup>에 의하여 보고되고 있으므로 국산유리를 대상으로 하는 본 연구도 이 보고를 근거로 하여 수행되었다. 즉, 그들의 보고에 의하면 유리의 중요한 조성으로서 alkali와 silica를 포함하는 유리를 침해하는 물의 특이한 점은 다음과 같이 지적되고 있다. 산 및 알칼리수용액 또한 이에 준한다.

1) 부식되는 과정이 빨리 일어난다.

2) 수열반응으로 생성되는 부식물질은 crystalline quartz, hydrous alkali silicates, silica gel과 다른 silica의 결정상태를 포함한다.

3) 일반적으로 부식된 물질은 그것의 질량을 잃

고, -layer가 떨어지거나, block-wise가 분해하다.

3) 부식물질과 부식되지 않은 물질의 경계는 명확하다.

본실험에서 유리재질에 대한 반응 적용방법에는 공지된 leaching Column, paste, slurry, double cantilever 및 등 4종 방법<sup>4,7,9)</sup>에 대하여 예비실험 결과 처음 3종은 반응결과 측정에 있어 유사성을 나타냈으나, double cantilever 및판은 기능적으로 미세한 slit의 형성조작과 가하는 힘의 균일성을 기하기 어려운 점등으로 해서 결국 본 실험에서는 가장 조작의 재현성을 기하기 쉽고, 실험조건의 균일성을 조성하기 쉬운 slurry법을 적용시켰다.

반응온도에 따른 결과 :

정적피로현상과 온도와의 관계는 병유리와 판유리로 구분하여 Fig.1 및 Fig.2에 각각 도시하였다. OH<sup>-</sup>은 물에 대한 온도에 관계되는 평상태를 이용하여 pH 측정값에서 구하였다. Arrhenius 식으로부터 Wiederhorn<sup>8,10)</sup>이 유도한 식인  $\ln(OH^-) = A + \Delta H/RT$ 에서  $\Delta H$ 를 구하여 국산유리의 정적피로현상을 비교 검토하였다. 이 식에서 A는 반응상수, R은 가스상수, T는 반응온도(°K)이며  $\Delta H$ 는 반응 enthalpy 이다. 이 식에서 알수 있는 바와 같이  $\Delta H$ 는 [OH<sup>-</sup>]을 좌우하는 화학반응에 관계되는 enthalpy이며, 이때  $\ln(OH^-)$ 과 1/RT사이에는 직선적인 관계를 이루게되며, 그 직선의 기울기가 곧  $\Delta H$ 로 된다. 각 반응온도에 따른 직선에서 측정된 기울기 즉  $\Delta H$ 의 값은 Table 3과 같다.

Table 3. Temperature dependence of hydroxyl ion concentration for partide size ( $\Delta H$ )

Particle size Sample	mesh	35/60	60/80	80/100	100/150
	9/35				
Bottle glass	kcal/mol -7.6	-7.0	-5.5	-5.2	-5.0
Flat glass	kcal/mol -7.1	-6.8	-5.2	-5.0	-4.7

Table 3에서 알 수 있는 바와 같이 임도별 온도에 따른 반응은 발열반응이고, enthalpy 변화의 절대값 ( $|\Delta H|$ )은 입자의 크기가 커질수록 커진다는 것을 알 수 있다. 물리화학적으로  $|\Delta H|$ 값의 대소는 안정도의 대소와 비례적이므로 결국 본 실험에서도 역시  $|\Delta H|$  값 대소로써, 유리의 안정도를 판별한다는 것은 합리적이라고 볼 수있다. 이러한 개념에 입각하여 Table 3의 실험결과치를 음미하여 보면, 병유리가 판유리보다 더욱 안정도가 크다고 말할 수 있다.

또한 A. A. S. 로서 얻어진 용출 알칼리량의 측정결과

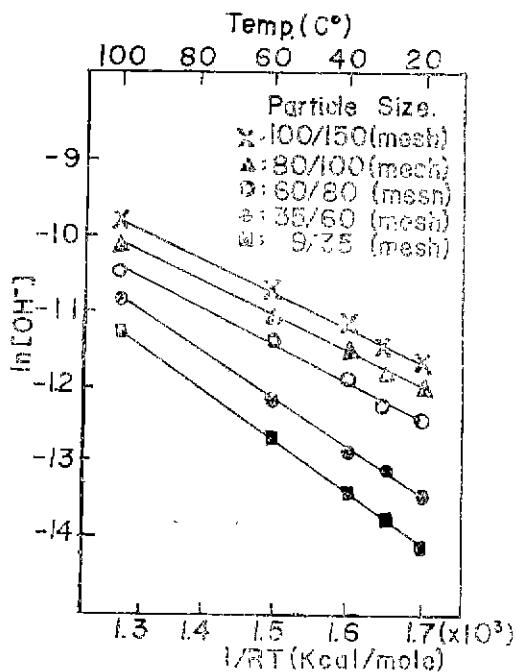


Fig. 1.  $\ln[\text{OH}^-]$  vs.  $1/RT$  for slurry of ground bottle glass.

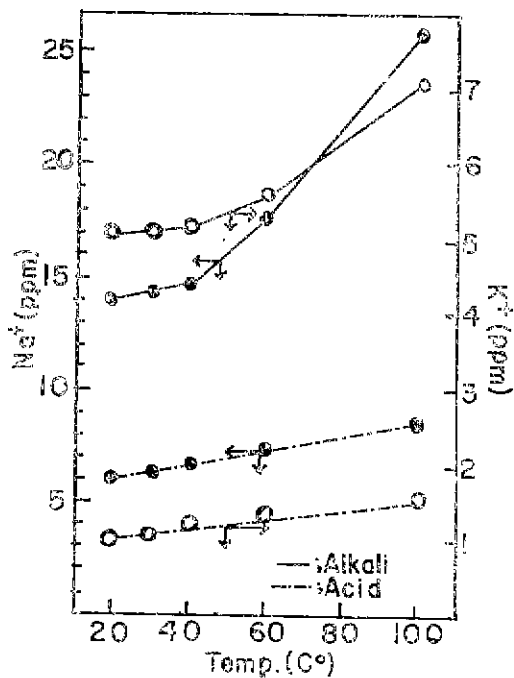


Fig. 3. Extracted  $\text{Na}^+$  and  $\text{K}^+$  contents vs. reacting temperature in alkali and acid solutions on bottle glass.

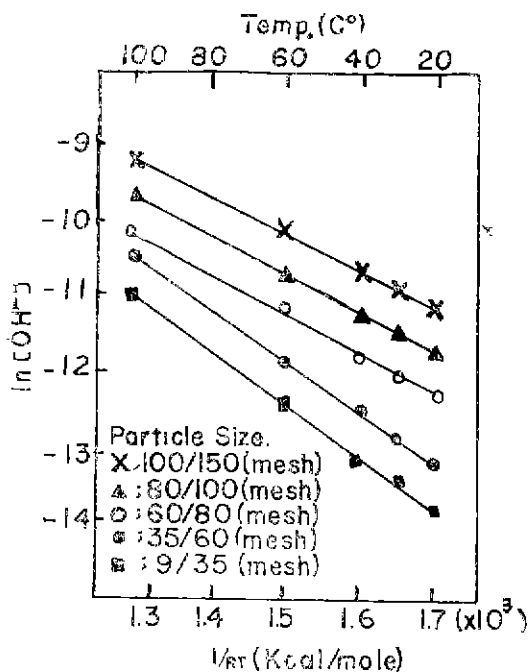


Fig. 2.  $\ln[\text{OH}^-]$  vs.  $1/RT$  for slurry of ground flat glass.

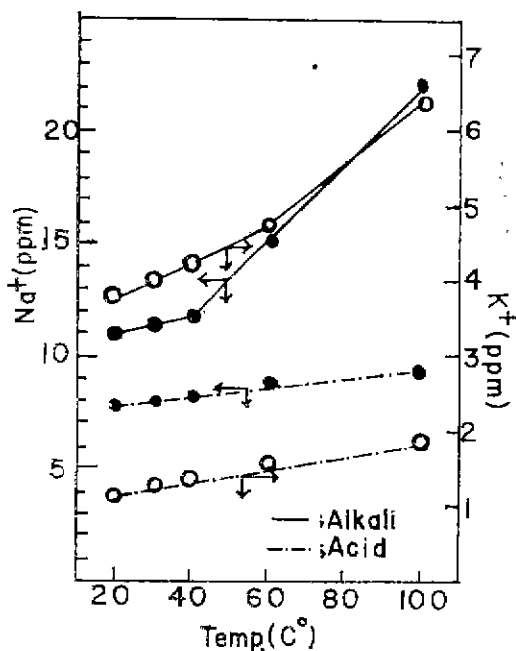


Fig. 4. Extracted  $\text{Na}^+$  and  $\text{K}^+$  Contents vs. reacting temperature in alkali and acid solutions on flat glass.

는 병유리와 판유리와의 구별하여 각각 Fig. 3과 Fig. 4 에도시하였다. 그림에서 보는 바와 같이 유리재질 에 하에 관계없이, 반응액이 알칼리액이 산일때보다 알칼리용출량이 많으며, 이점은 앞에서 설명된 것으로도 추리 할 수 있었다.

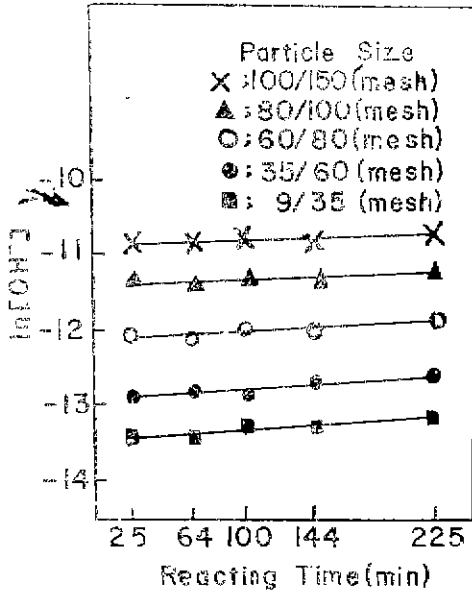


Fig. 5.  $\ln(\text{OH}^-)$  vs. reacting time for ground bottle glass at 30°C.

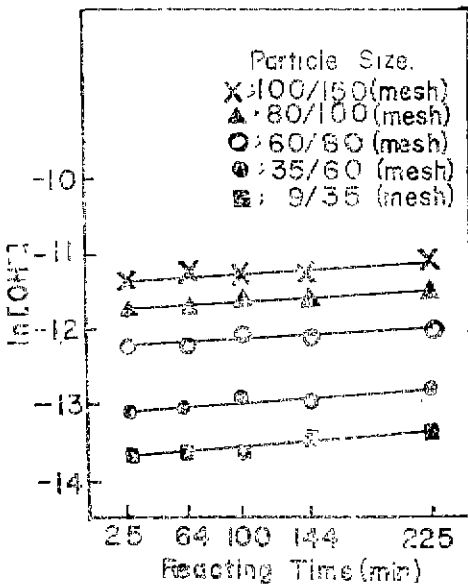


Fig. 6.  $\ln(\text{OH}^-)$  vs. reacting time for ground flat glass at 30°C.

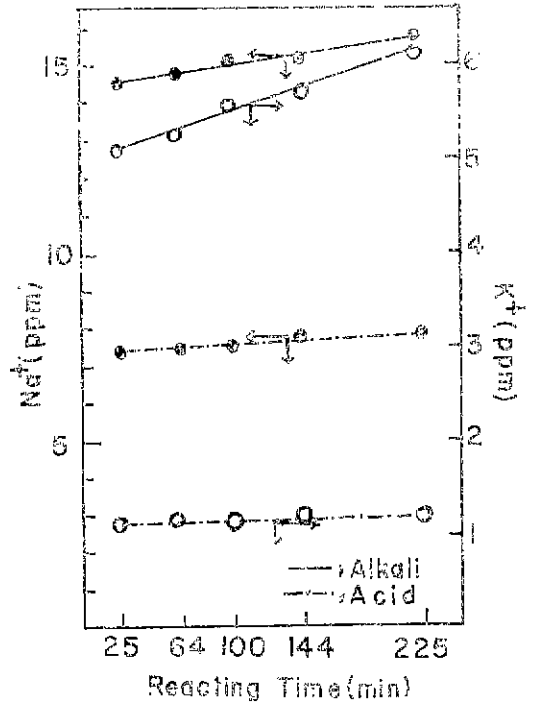


Fig. 7. Extracted  $\text{Na}^+$  and  $\text{K}^+$  contents vs. reacting time in alkali and acid solutions for bottle glass at 30°C

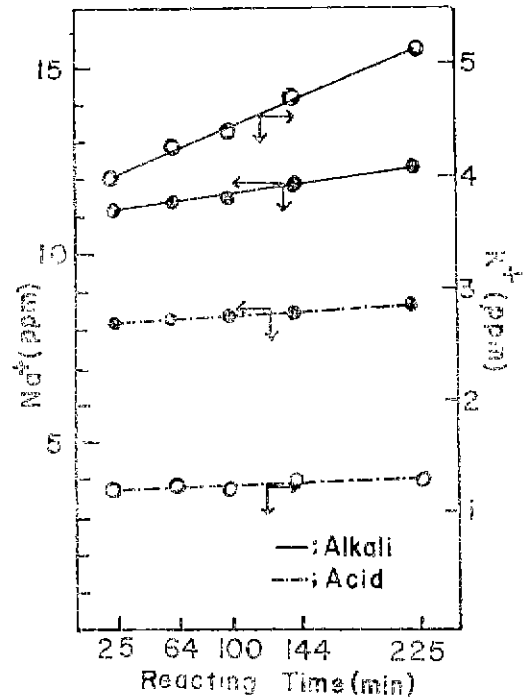


Fig. 8. Extracted  $\text{Na}^+$  and  $\text{K}^+$  contents vs. reacting time in alkali and acid solutions for flat glass at 30°C.

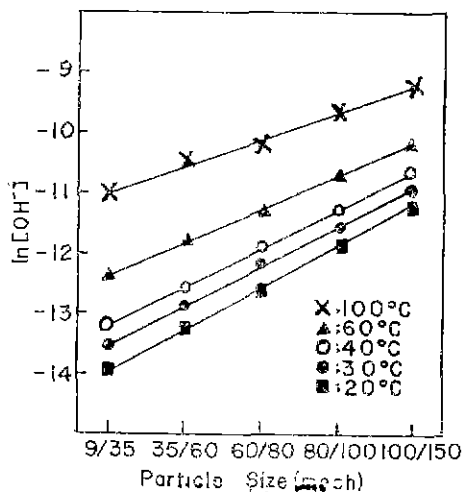


Fig. 9.  $\ln [OH^-]$  vs. particle size for ground bottle glass at each temperature

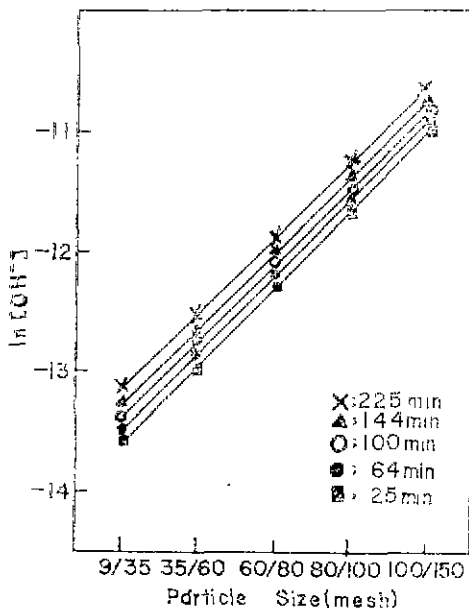


Fig. 11.  $\ln [OH^-]$  vs. particle size for ground bottle glass at each time.

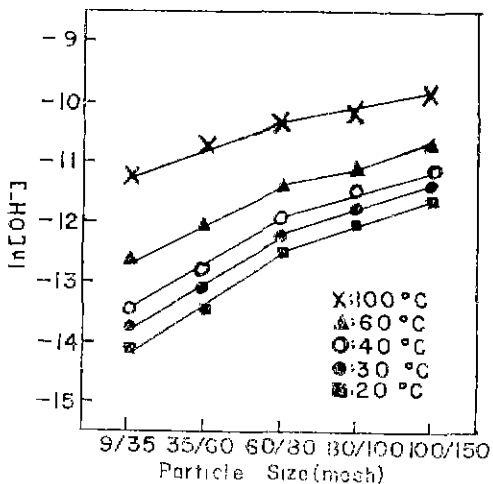


Fig. 10.  $\ln [OH^-]$  vs. particle size for ground flat glass at each temperature.

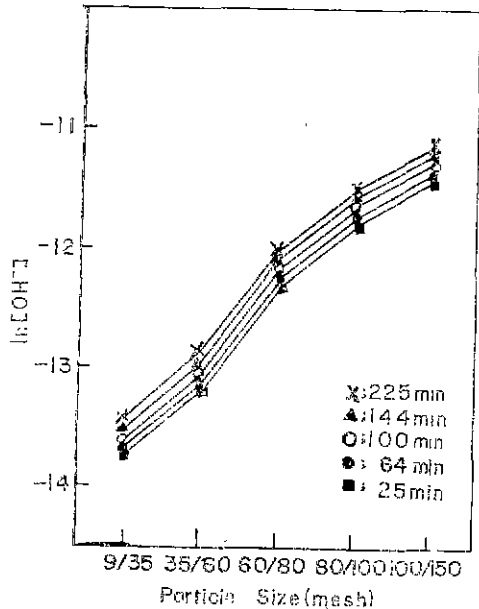


Fig. 12.  $\ln [OH^-]$  vs. particle size for ground flat glass at each time.

또한 알칼리용액에서는 온도가 높아짐에 따라 알칼리용출량이 많아지며, 특히  $Na^+$ ,  $K^+$ 을 막론하고  $40^\circ C$  이상에서 더욱 급격하게 증가하였다. 이에 비해 산용액에 대해서는 영향이 작고 또한 직선적이었다.

반응시간에 따른 결과 :

반응시간에 따른 실험결과를 병유리와 완유리를 구별하여 각각 Fig. 5와 Fig. 6에 도시하였다. 그림에서 보는 바와같이 상온에서 각 입자의 크기에 따른  $OH^-$  이온농도와 작용시간과의 관계는 거의 직선적이고 또

한 유사한 값을 갖고 있다. 한편 시간변화에 따른  $\ln [OH^-]$  값의 차를 개관해 보면 입자의 크기에 따라 대략 0.3내지 0.8정도로서 각각 유사한 경향을 보인다. 이때 반응시간을 자승수로 변화시킨 것은 유리의 확산 현상에 의하여 알칼리 용출량은 시간의 자승근에 비례

한다는 Douglas와 El-Shamy보고<sup>9)</sup>에 준하였다.

시간변화에 따른 알칼리 용출량에 대한 실험 결과를 병유리와 관유리를 구별하여 각각 Fig. 7 및 8에 도시하였다. 이들 그림에서 알 수 있는 바와 같이 반응시간과 용출된 알칼리양과의 관계는 직선적이며 반응액 중에 관계없이 반응시간이 길어질수록 용출량이 많아지는 하지만, 그 증가율은 비교적 완만하며 특히, 산성 반응용액중에서의 용출량 증가율은 더욱 현저하다.

입자크기에 따른 결과 :

입자크기에 따른 결과를 병유리와 관유리를 구별하여 Fig. 9 및 10에 도시하였다.

그림에서 알 수 있는 바와 같이, 입자의 크기가 작아짐에 따라  $\ln[\text{OH}^-]$ 의 값이 증가되는 경향을 보이고 있다. 이 점은 입자가 고출수속 비표면적이 커져 물과 작용하는 유리의 양이 더욱 많아 지므로 이와 비례하여 망목구조를 파괴하는  $\text{OH}^-$ 이 많이 생성되는 사실과 일치한다. 한편 온도가 높아짐에 따라서도  $\ln[\text{OH}^-]$ 값이 증가된다. 그러나 비교적 저온부인  $20\sim 40^\circ\text{C}$  범위에서는 그 증가율이 미미하나  $60^\circ\text{C}$ 이상의 고온으로 됨에 따라 그 증가율은 보다 커짐을 볼수 있다.

반응시간에 따른 실험결과를 병유리와 관유리를 구별하여 각각 Fig. 11, 및 12에 도시하였으며, 이들 그림에서 보는 바와 같이 입자의 크기가 작아짐에 따라서  $\ln[\text{OH}^-]$ 값은 증가하는 경향을 보이며 입자의 크기에 따른  $\ln[\text{OH}^-]$ 의 값의 차는 대체로 2.1내지 2.5로써 상당한 차이가 있음을 알수 있다.

#### IV. 결 론

국산 유리를 대상으로한 본연구범위에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 병유리는 관유리보다  $|\Delta H|$ 가 더욱크며, 따라서 보다 안정하다.
- 2) 유리의 fatigue에 대한 반응은 발열반응이다.
- 3) 외적 침식조건 및 조성이 같은 국산유리에 대하여 반응온도가 저온일때에는 침식속도 변화가 완만하게 이루어지지만,  $60^\circ\text{C}$ , 이상의 고온으로 됨에 따라 그 변화가 심하게 된다.

4) 반응시간에 대한  $\ln[\text{OH}^-]$ 값의 차는 영향이 적어 0.3내지 0.8정도이다.

5) 유리의 비표면적이 클수록  $\ln[\text{OH}^-]$ 의 값은 크다.

6) 유리의 내구성은 산성용액에 대한 것이 알칼리용액에 대한 것보다 더 강하다.

#### 참고문헌

- 1) S. M. Wiederhorn, "A Chemical Interpretation of Static Fatigue." *J. Amer. Ceram. Soc.*, **55**(2) 81~85(1972).
- 2) R. J. Charles, "Static Fatigue of Glass." *J. Appl. Phys.*, **29**(11) 1549~60(1958).
- 3) R. W. Douglas & T. M. M. El-Shamy, "Reactions of Glasses with Aqueous Solutions." *J. Amer. Ceram. Soc.*, **50**(1), 1~7(1967).
- 4) M. A. Rana & R. W. Douglas, "Reaction between Glass and Water; I." *Phys. Chem. Glasses*, **2**(6), 179~95(1961).
- 5) R. J. Charles; "Progress in Ceramic Science," vol. 1. p. 1, Edited by J. E. Burke. Pergamon Press, Oxford, London & New York (1961).
- 6) Samuel Glasstone; "Textbook of Physical Chemistry, 2nd ed." (1949).
- 7) S. M. Wiederhorn & L. H. Bolz, "Stress Corrosion and Static Fatigue of Glass." *J. Amer. Ceram. Soc.*, **53**(10), 543~48(1970).
- 8) S. M. Wiederhorn, "Fracture Surface Energy of Glass." *J. Amer. Ceram. Soc.*, **52**(2), 99~105(1969).
- 9) W. D. Kingery; "Introduction to Ceramics." p. 613 Wiley & Sons. Inc, New York (1963).
- 10) S. M. Wiededhorn. "Influence of Water Vapor on Crack Propagation in Soda-Lime Glass." *J. Amer. Ceram. Soc.* **50** (8), 407~13 (1967).
- 11) M. A. Rana & R. W. Douglas, "Reaction between Glass and Water; II." *Phys. Chem. Glasses* **2**(6), 196~205 (1961).