

유리용기의 weathering에 미치는 외적 요인의 영향

■ 1.서론

유리가 발명된 이래로 유리 용기는 내충격성을 제외한 나머지 물성에서 매우 우수한 재료로 인정되었으며, 특히 화학적으로 매우 안정된 물질로 생각되었고, 지금도 일반적으로 이와 같이 생각한다.

그러나 과학과 공업의 발전과 더불어 유리과학과 공업도 발전하였다. 따라서 유리용기는 수동 생산에서 기계식 완전 자동 생산이 가능한 제병기에 의해 대량 생산 되었다. 대량 생산에 의해 유리 용기는 포장 및 보관의 과정을 거치게 되었고, 이에 따라 수동생산시 관찰되지 않던 생산 외의 외부 환경과의 문제가 발생 되었다. 즉 장기 보관시에 공기에 의해 유리 표면에서 화학반응이 일어나 생산이 아닌 보관시에 불량이가 생기는 것이 문제화되었다.

이와 같은 유리 용기에 내용물이 담기기 전의 대기 중의 수분 또는 기타 기체와의 반응을 통한 유리표면의 화학적 변화 현상을 통칭 weathering이라 한다. weathering을 ASTM에서는 "대기 중의 요인에 의한 유리 표면의 침식"으로 정의하고 있다. 즉 공기 중의 수분과 유리를 구성하는 물질과의 반응에 의해 유리 표면에 함수규산이 생기거나 혹은 물의 작용에 의해 생긴 알칼리가 공기 중의 탄산가스와 반응하여 유리 표면에 탄산염을 생성하거나 하는 현상이다. 이와 같은 weathering이 발생한 유리 용기는 내용물과 반응하여 flaking이라고 하는 현상을 나타낼 수 있는 가능성이 높아져 최종적인 제품인 식품에 불리한 영향을 미치게 한다.

따라서 장기 보관되었던 유리 용기에 weathering 현상이 있었다면, 용기를

사용하는 음료 또는 식품회사에서는 wethering된 병을 구매하기 어려워 하며, 용기 제조회사는 경제적 손실을 입게 된다. 당사에서는 90년대 들어 경기 침체 등의 외적인 요인에 의해 장기 보관제품이 증가하게 되었고, weathering 된 제품의 발생이 눈에 띄게 증가함을 알게 되었다.

당 연구소는 상업적으로 생산되고 있는 soda-lime-silicate유리에 대한 weathering의 현황 조사 및 발생원인 조사 등을 통하여 이 문제를 해결하고자 하였다. 본 보고서에는 weathering발생원인을 조사하기 위한 외부 조건별 weathering재현 실험과 weathering과 내용물과의 관계 실험 및 외부 조건별 weathering의 발생 상태를 억제하기 위한 이론적 대책을 기술하였다.

2. 유리의 화학적 내구성

보통의 유리 용기는 제조될 때 상당한 양의 soda vapor가 존재하며 이는 병 입구가 동체에 비하여 좁기 때문에 유리용기 밖으로 잘 빠져나오지 못하고 내표면에 응축된다. 이 응축 soda vapor가 유리표면과 부분적으로 반응하여 alkali rich layer를 형성하게 되며 이 층에서의 과다 Na로 인하여 용액 및 대기와의 반응이 용이하게 된다.

유리의 대기와의 반응은 일반적으로 수분과 유리의 화학적 반응을 기준으로 설명된다. 유리와 수성 용액과의 반응은 유리 표면내에 화학적 변화와 구조적 변화를 모두 야기하며 이 반응은 두단계로 나눌 수 있다. 1단계는 유리내의 sodium과 용액의 수소 이온간의 이온 교환이며 sodium의 확산과정에 대한 주 driving force는 Na^+ 이온의 농도구배이다. 전기적 중성을 위해 수소 이온들이 sodium

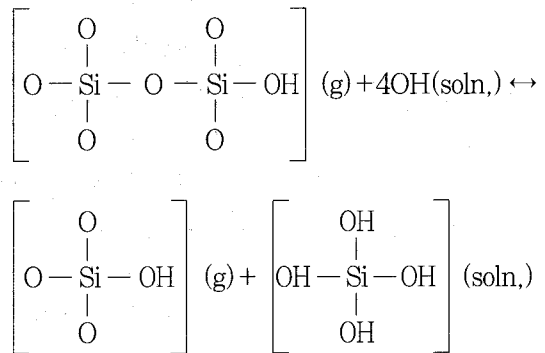
이온들에 의해 수소 이온들이 sodium 이온들에 의한 vacant site를 채워야 한다. 수소 이온의 확산도는 유리내 sodium 이온의 확산도보다 훨씬 더 낮기 때문에 1단계에서의 속도 지배 mechanism은 수소이온 확산이다. 이와 같은 sodium이온과 수소 이온의 치환으로 인해 용액내의 pH는 다음과 같이 증가하게 된다.



2단계에서는 실리카 구조의 붕괴가 일어나며 전체적인 유리의 용해가 계속해서 일어나는 단계이다. 이는 용액의 pH가 9 이상에서 효과적으로 일어나고 있으며 유리 표면에서의 OH 이온들의 존재는 실리카 구조의 파괴와 용해에 필수적이다.

이에 대해 [그림 1]에 도시하였다.

(그림 1) The equilibrium equation for the second reaction.



또한 용액내에 있는 유리표면층에서의 반응이 진전됨에 따라 Na, Ca, Si 등이 용출되고 유리형 성체가 파괴됨에 이른다. 이에 따라 용출층 (leached layer)의 두께가 증가하게 되고 이 반응

층이 모유리와외의 팽창특성에서의 차이점으로 인한 기계적 힘으로 표면으로부터 박리되는 현상을 flaking이라 칭하며 발생하는 미세조각을 flake라 부른다.

유리의 대기와의 반응에 의해 발생하는 weathering은 발생 현상에 따라 두가지 유형으로 분류 된다.

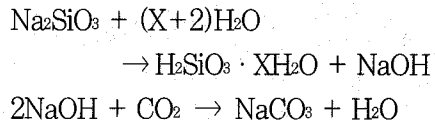
1. condensation-runoff로 반응 생성물들을 없애는 자연적인 run-off가 일어날 때까지 수분이 유리 표면에 모이는 것.

2. condensation-evaporation으로 유리 표면에 얇은 층의 fog가 형성되는 것이지만 액적 형태가 되기 전에 증발한다.

유형 1의 weathering은 일정한 속도로 용액이 계속적으로 새롭게 되는 수성 침식과 매우 유사하다. 액적이 표면에 남아 있는 동안 유리의 탈알칼리는 물의 pH 증가와 동시에 일어난다. 액적내의 용액 체적에 대한 비표면적의 비가 높아지면(>1.0 cm⁻¹) 급격한 pH증가로 액적과 접촉하는 유리의 전체적인 붕괴가 야기된다. 결과적으로 국부적인 오염과 유리 표면의 거친면이 run-off중인 용액을 묶어 놓게 된다. 따라서 용액이 침식된 pore내에 갇어 있는 곳에서 표면의 손상이 계속된다.

유형 2의 weathering은 유리 표면상의 반응 생성물의 존재에 의해 특징지워진다. 이 weathering은 온도 순환 또는 습도 환경의 순환에 의해 생성된다. 침식은 초기에 유리 표면이 약간 흐리게 되는 것에 의해 분명히 알 수 있고, 이후 유리 조성에 따라 두께가 변하는 인자 가능한 film이 생성된다.

이러한 막은 Na의 함유량이 높았고, 이 막이 CO₂와 SO₂와 같은 대부분의 산성 가스들과 반응



하여 300℃이하의 온도에서 각각의 염을 생성시킨다.

일반적으로 대기 중에는 CO₂가 많기 때문에 weathering이 일어나는 유리는 NaCO₃가 되어 할 것 같지만, 실제 NaCO₃와 CaCO₃ 두가지 모두 존재한다.

이와 같은 이론은 본 연구에서도 실제 관찰되었고 이를 근거로 당사에서 채용하고 있는 포장 및 보관 방법별로 weathering재현 실험을 행하였다.

3. weathering에 미치는 여러 요인의 영향

3-1. 실험방법

본 실험에서는 현 공장에서 weathering의 발생에 영향을 주는 인자를 선택하여 재현성 실험을 통하여 각 요소의 비교 실험을 행하였다.

실험에 사용된 병은 100ml flint 색조의 드링크 병을 기준으로 하였으며 이 조성은 다음과 같다.

(표 1) The composition of glass used in experiment

%	73.8	1.8	12.9	11.2	0.3

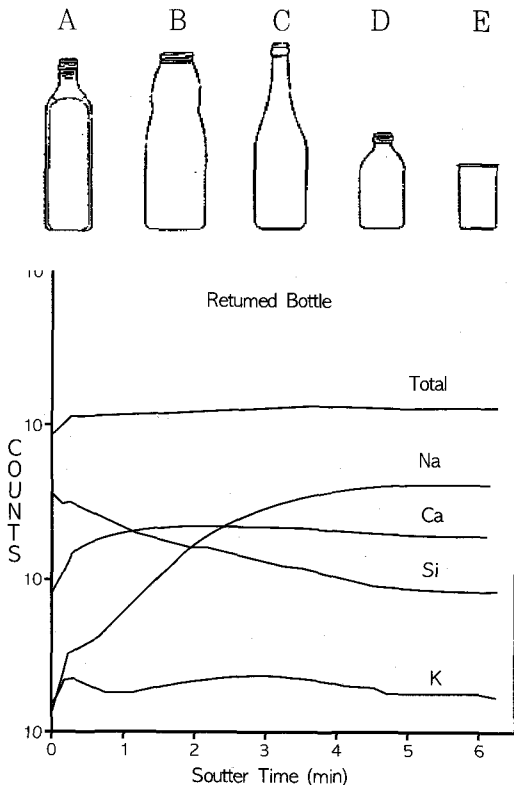
각각의 실험 후에 weathering 정도를 판정하기 위한 방법으로 내표면에 생성된 NaCO₃의 양을 측정하여 비교하였으며 이 탄산염의 양은 원자 흡광계를 이용하여 분석한 후 환산하였다.

3-2. 내표면 상태 및 탄산염의 형태

실험에 사용된 병의 내표면에서의 이온 분포 상태를 조사하기 위해 성형된 병(세척전)과 회수병의 내표면을 SIMS를 이용하여 분석하였다. 분석결과 세척전의 신병은 각 유리 성분이 표면에서 깊이에 따라 일정한 분포를 나타내었으나, 회수병의 경우 내표면 가장 위에서는 알칼리 고갈층이 나타났으며 표면으로부터 약 500Å 정도의 깊이에 도달함에 따라 각 유리성분이 일정한 분포로 나타났다.

이는 회수되어 사용됨에 따라 수차례의 세척 공

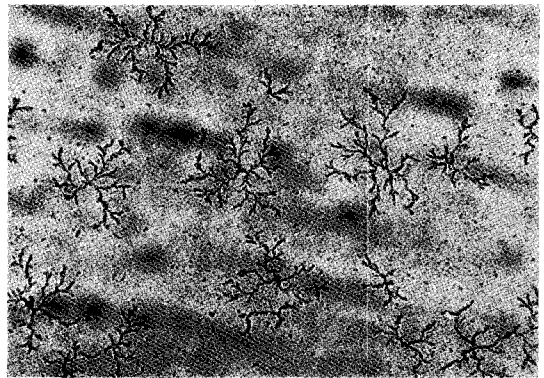
(그림 2) SIMS analysis of the internal surface of no washing bottle and returned bottle.



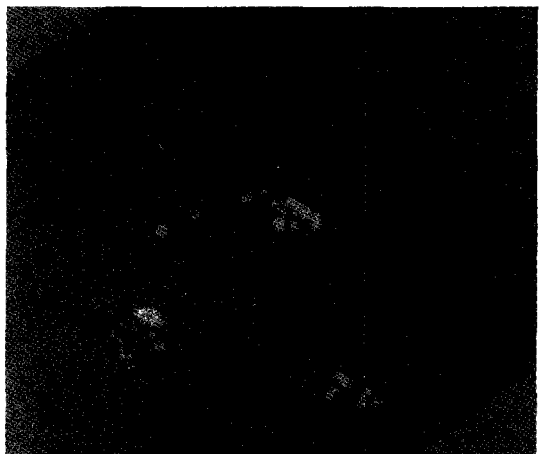
정으로 내표면의 알칼리성분이 씻겨 내려간 것이며 따라서 이러한 수세에 의한 알칼리 제거를 막기 위하여 모든 실험은 세척하지 않은 병으로 진행하였다.

또한 이후 재현실험에서 발생하는 탄산염들의 형상을 편광현미경으로 조사한 결과 NaCO_3 는 나무가지 모양의 결정 형태를 나타내고 있으며 CaCO_3 는 판상 모양의 형태를 띄고 있다.

(그림 3) Na_2CO_3 formed on the internal surface by weathering



(그림 4) CaCO_3 formed on the internal surface by weathering

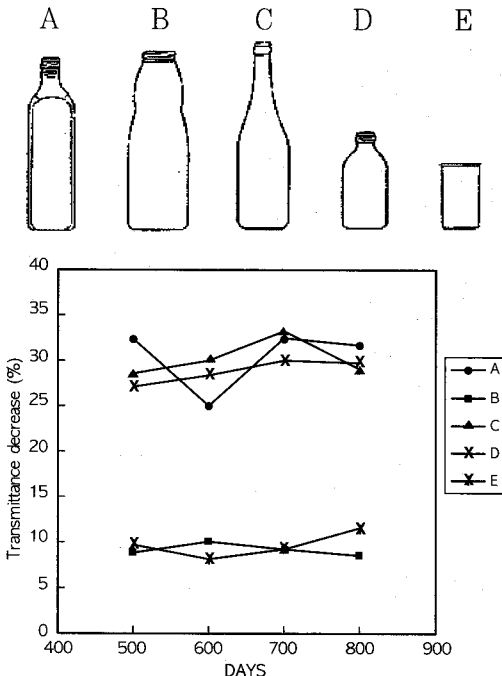


3-3. 병 형상에 대한 weathering의 영향

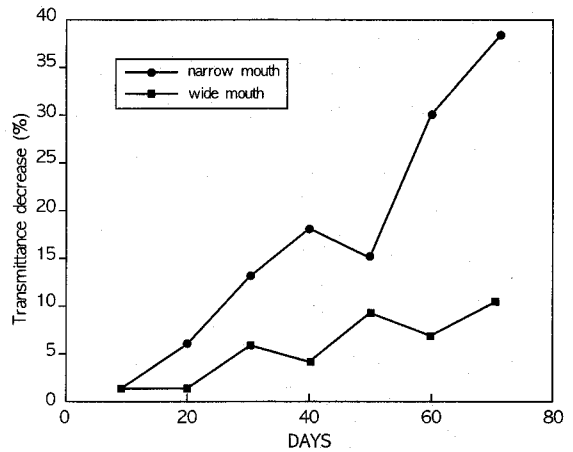
병 형상이 weathering에 미치는 차이를 조사하기 위해 여러 가지 모양의 병을 선택한 후 bulk내에서 장기간 보관하여 병 내면의 알칼리 석출량을 비교하였다. 실험 결과 A, C, D와 같은 세구병이 B, E와 같은 광구병에 비해 약 3배정도 weathering의 진행이 심하게 일어났으며 이는 병 내에서 발생한 습기가 세구병에서는 외부로 잘 빠져나오지 못하여 병 내면의 알칼리와 반응할 확률이 더 높기 때문인 것으로 여겨진다.

Na₂O의 석출량과 흐름 정도의 관계도 비례관계를 보임 세구병에서는 유리의 투과율 저하 정도가 심한 반면에 광구병에서는 10% 내의 투과율 저하만 나타났다.

(그림 5) The relation of bottle shape and leached alkali



(그림 6) The comparison of transmittance decrease between narrow & wide mouth bottle.



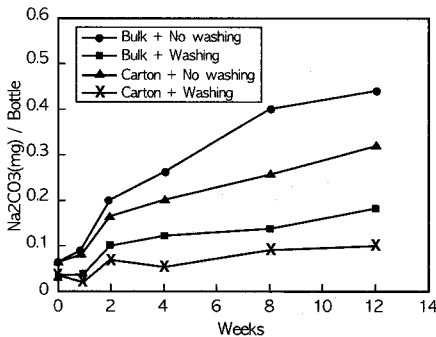
3-4. 보관형태 및 보관시기에 대한 weathering의 영향

현재 드링크 병의 대표적인 포장 형태인 bulk 포장과 지박스 포장에서의 시간에 따르는 weathering의 영향 및 이 경우 물세척에 의해 weathering의 진행이 어느 정도 감소되는지를 비교, 조사하였다. Weathering의 정도는 내 표면에 석출된 NaCO₃와 CaCO₃의 양을 비교하여 분석하였다. 실험 결과 bulk포장의 경우가 지박스보다 weathering의 진행이 심한 것으로 나타났으며 이는 bulk 포장시 사용되는 shrink film으로 인해 통풍이 어려우며 야간과 주간의 온도 차이로 습기의 발생이 용이할 뿐만 아니라 지박스에서처럼 shrink film이 수분을 흡수하는 능력을 가지고 있지 않기 때문이다. 또한 물세척 후 건조시켜 각각의 포장으로 보관한 경우에는 weathering의 진행



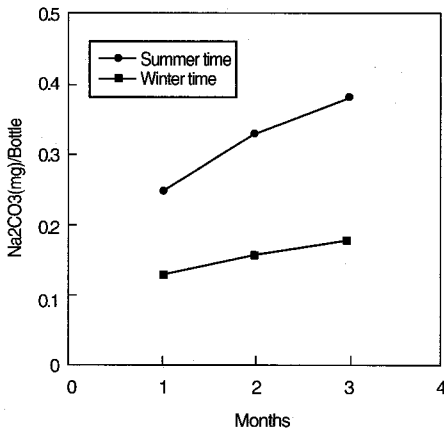
이 현저하게 감소된 것을 알 수 있으며 물 세척으로 인해 표면에서 탄산염을 발생시킬 수 있는 알칼리가 제거됨으로서 확산장벽으로 인해 weathering의 발생이 용이하지 않기 때문이다.

(그림 7) The leached alkali between bulk with shrink film and carton box.



또한 bulk shrink 보관시 하절기와 동절기와의 석출량을 비교한 결과 하절기 보관시의 석출량이 동절기의 2배이상으로 나타났으며 이는 온도와 습도가 weathering에 절대적인 영향을 미친다는 것

(그림 8) The leached alkali between summer and winter time.



을 입증하는 것이다.

3-5. 포장시의 병 온도에 대한 weathering의 영향

지박스 포장시 상자에 넣을 때의 온도를 변화시켜서 4주까지 보관한 후 weathering의 상태를 조사한 결과 보관 기간에 따르는 경향은 나타났으나 포장시의 온도에 따른 경향은 없는 것으로 나타났다. Bulk shrink의 경우 포장시의 병 온도가 높다면 shrink 후 응축된 수분이 외부로 빠져나오지 못해 유리와의 반응 속도가 빨라지나 지박스 보관의 경우 종이의 흡습성으로 인해 지박스 자체 내에서의 습기 형성이 잘 이루어지지 않기 때문인 것으로 여겨진다.

4. Flaking에 미치는 weathering의 영향

4-1. 실험방법

Weathering의 진행 상태가 flaking에 미치는 영향을 조사하기 위해 다음과 같은 방법으로 flaking의 실험을 진행하였다.

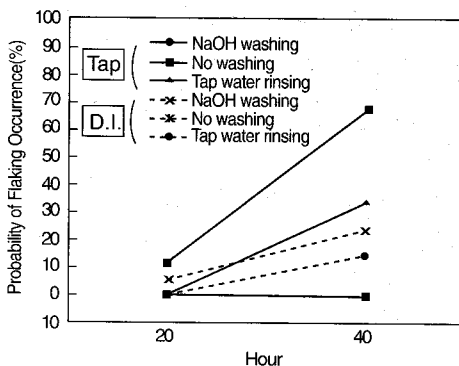
내표면이 심하게 weathering 진행된 flint병을 세척하기 전과, 수도물 세척한 후 NaOH 세척한 후 수도물과 증류수의 투입, 일정온도의 항온조에서 일정시간동안 유지하여 flaking의 발생유무를 관찰하였다. 유지온도는 95℃, 유지시간은 20시간, 40시간의 가혹조건으로 하였으며 각각의 경우 당 100병씩을 실험하여 flaking 발생 확률을 구함으로써 weathering의 flaking에 미치는 영향을 비교, 조사하고자 하였다.

실험 결과 weathering이 심하게 진행된 병을

세척하지 않고 수도물을 투입하였을 경우가 가장 높은 flaking 발생율이 나타났으며 수도물 세척한 후에는 보다 낮은 발생율을 보였다. Weathering은 유리 표면이 대기중의 수분 및 CO₂와 반응하여 유리 표면에 탄산염이 발생하는 것이나 유리 표면에 응축수가 흡착되었을 경우 유리표면적 대 물의 부피비가 매우 높아지게 되며 따라서 Na⁺ 와 H⁺의 이온 교환으로 인한 pH 상승이 매우 가속화되어 유리 망목구조가 파괴될 수 있는 조건을 만족시켜 주며 내용액이 담겼을 때 flaking을 발생시킬 수 있는 확률이 높아지게 된다.

증류수 투입의 경우에는 수도물 투입보다 상대적으로 낮은 발생확률을 보이고 있었으며 이는 flaking을 촉진시키는 매개체 역할을 하는 Mg 이온성분이 수도물에 다소 존재하기 때문인 것으로 여겨진다. 또한 NaOH 세척후에는 두 경우 모두 flaking 현상이 나타나지 않았으며 이는 표면의 weathering으로 인한 염이나 표면 불균일층이 NaOH 세정으로 씻기기 때문에 flaking으로는 발전하지 않는 것으로 판단된다.

(그림 9) The probability of flaking occurrence according to the weathering.



따라서 weathering이 심하게 진행된 병이 NaOH 세정공정을 통과한 후에 내용액이 충전된다면 flaking의 문제는 일어나지 않겠지만 단지 rinsing만 하는 경우에는 weathering의 정도에 따라 내용액에 flaking이 발생할 수도 있다.

5. 결론

이상과 같은 재현 실험을 통하여 weathering의 발생 경향은

1) 세구병이 광구병보다 약 3배 심하며 투과율 저하도 보관기간에 따라 3배 이상 심하다.

2) Bulk 포장지 지박스 보관보다 2배이상 심하며 성형된 병을 세척하여 보관하면 weathering의 발생을 근본적으로 억제할 수 있다.

3) 습도 및 온도의 영향을 하절기 보관이 동절기보다 2배 이상 심하다.

4) 지박스 보관의 경우에는 포장시의 병 온도와 weathering은 무관하다.

5) 심하게 weathering이 진행된 병은 rinsing 후에 내용액이 충전되었을 경우 용액 내에 flaking을 일으킬 수 있다는 것으로 나타났으며,

이에 대한 weathering 방지 대책은 다음과 같다.

1) 옥내보관을 하여 직사광선을 피하고 온도를 줄여 습기의 형성을 억제한다.

2) 옥내보관의 경우 환기장치가 달린 건조, 저온의 장소에 보관한다.

3) 출하시에 비를 맞지 않도록 하여 수분의 침투를 막는다.

4) 가능한 한 선입선출한다.

5) 옥외 보관의 경우 pallet 밑 부분에 지지대를 놓아 바닥으로부터의 습기의 침투를 줄인다. ☐