

유리의 Flaking 생성기구에 관한 연구

김명석 · 심영재 · 김정환* · 이기강*

경상대학교 무기재료공학과, *경기대학교 재료공학과

A Study on the Flaking Mechanism of Glass

Myung-Seok Kim, Young-Jae Shim, Jung Hwan Kim* and Ki Gang Lee*

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

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

초 록

소다 석회 유리병에서의 flakes 발생 mechanism을 연구하였다. 유리의 Na^+ 이온과 수용액의 H^+ 이온간의 이온교환반응에 의해 Na^+ 이온이 용출되면서 수용액의 pH는 유지시간에 대해 로그함수 관계로 증가하여 pH 10에 수렴하였다. 이후 수용액의 OH^- 이온에 의한 전용해 반응이 일어나며 유리표면의 침식이 일어나는데 침식은 표면구조의 취약부분이나 결합강도가 약한 부분부터 선택적으로 일어난다. 이 두 반응은 서로 복합적으로 일어나며 pH 10 이전에는 이온교환반응이 그 이후에는 전용해 반응이 지배적이며 용출되는 유리 구성성분들의 용해속도는 전자는 반응시간의 제곱근에 후자는 반응시간에 직선적으로 비례한다. 용해된 Ca^+ 이온은 재석출되어 Ca화합물을 생성시키며 유리표면의 침식층은 모유리와외 열팽창계수의 차이로 인해 박리되어 flakes를 생성한다.

Abstract

We have been investigated the flaking mechanism of the soda-lime glass. The pH of aqueous solution approached to 10 and increased with reaction time by ion exchange reaction between Na^+ ion of glass and H^+ ion of aqueous solution under the conditions of below pH 9 of start solution. The relationship between the pH of solution and reaction time shows logarithm. Total dissolution reaction of glass components by OH^- ion in aqueous seems to be dominant after the pH solution reached to 10 and the dissolution rate linearly increased with reaction time. The above two reactions are simultaneously occurred. The dissolved Ca^{2+} ions are reprecipitated on the glass surface to Ca-compound. The flakes are formed by the separation of leached layer of glass due to the different thermal expansion coefficient.

1. 서 론

flakes는 내용물을 담아 밀봉하여 보관하는 특성을 가진 유리병 산업에만 국한되어 발생하는 특수한 결합으로 내용물 속에서 침상으로 반짝이는 미세한 고형물질 형태로 발견되며, 주로 수액병과 같은 주사제 용기에서 문제가 제기되어 왔으며, 이들 고형물질이 혈관 속으로 직접 삽입되어 인체에 치명적인 영향을 미칠 수 있다는 문제점 때문에 중요한 결합으로 취

급되고 있다.

그동안 유리병 산업 분야에서 단편적으로 연구 조사되어 온 바에 의하면 flakes는 유리 표면과 수용액과의 이온교환반응에 의한 Na, Ca의 선택적인 용출이 일어나며, 진류 유리표면은 Si가 풍부한 층이 되어 모유리와외 열팽창계수의 차이에 의해 박리되어 수용액 속에 고형물로서 나타나는 현상이라고 설명되어지고 있다.

현재까지 여러 방향으로 연구되어 온 유리와 수용

액간의 반응은 1단계의 선택적인 Na 용해(selective Na dissolution) 과정¹⁾과 2단계의 전용해(total dissolution) 과정²⁾으로 요약되어 지고 있다.

먼저 1단계는 유리의 구성 성분들이 변화되지 않고 남아 있는 동안 유리 내의 Na^+ 이온과 수용액의 H^+ 이온간의 이온교환반응으로서 Na^+ 이온의 농도 구배¹⁾에 의한 확산이 일어나고, 전기적 중성을 유지하기 위해 H^+ 이온들이 용액으로부터 유리 내부로 확산되어 Na^+ 이온의 vacant site를 채우게 되고 그 결과로 수용액의 Na^+ 이온의 농도와 pH가 증가한다.

2단계는 용액의 pH가 9 이상이 될 때 주로 일어나며²⁾ 유리의 망목구조가 완전히 붕괴되어 결과적으로 유리 내의 모든 구성 성분들이 동시에 용해된다. 이때 유리 표면에서의 OH^- 이온들의 존재는 실리카 구조의 파괴와 유리구성 성분의 용해에 필수적이다.

유리의 flakes 발생 과정의 변수들은 용액의 초기 pH, 온도, 반응 시간, 그리고 수용액의 조성 등이며, flake 발생의 결과로 용액의 pH, 수용액의 성분 및 농도의 변화와 유리의 표면 상태의 변화가 일어난다. 앞선 연구[3]에서 상기 여러 가지 관련 요인들이 소다라임 유리병의 flaking 현상에 미치는 영향에 대해서 분석하였다. 본 연구에서는 수용액의 온도를 121°C로 고정하고 초기 pH와 반응시간에 따른 수용액의 성분 및 농도변화를 측정하고 유리의 표면상태를 관찰을 통하여 flaking mechanism을 연구하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 유리병은 실제 상업적으로 사용중인 국내 D사에서 제조된 소다 라임제 유리병을 대상으로 하였다. 이 병들은 연속 탱크로에서 용융되어 자동 성형기(Individual Section Machine)에서 만들어졌다. 용량은 만량(overflow capacity)으로 270 ml였으며 내표면적은 244 cm^2 였는데 이 병에 내용물 200 ml를 채운 지점까지의 내표면적은 212 cm^2 이며, 이때 SA/V(surface area/volume of attacking solution)은 1.06 cm^{-1} 이었다. 병의 색상은 무색(flint)으로 화학조성은 중량백분율로 73.8 SiO_2 , 1.8 Al_2O_3 , 12.9 Na_2O , 11.2 CaO , 기타 0.3이었다. 시료로 사용된 용기는 용기자체가 균질하고 제조과정 중의 열이력이나 표면특성이 동일하다고 가정하였다. 각 유리

병은 실험전에 증류수 100 ml를 가한 후 흔들어 내부를 세척한 다음 사용하였다.

유리병에 증류수를 담고 KOH와 HCl을 첨가하여 용액의 초기 pH를 5, 7, 9, 12로 조절하였다. 실험에 사용된 각각의 용액의 양은 200 ml였고 용기의 밀폐 즉 가압조건을 만족시키기 위해 white cap의 병마개를 사용하였으며 마개로부터의 오염은 없는 것으로 가정하였다.

밀봉된 시료병을 항온항습기에 넣고 일정 온도로 유지하면서 해당되는 유지 시간마다 한 번씩 꺼내 용액과 유리 내표면의 시편을 준비하였다. 유지온도는 flakes 생성이 비교적 용이한 ASTM C 225-73의 유리 용기에 대한 화학적 내구성을 평가하는 방법에서 제시된 121°C로 고정하였고 유지시간은 1시간부터 24시간까지로 하였다.

항온항습기에서 일정시간 유지된 유리병을 꺼내 상온으로 냉각시킨 후 유리병의 표면과 용액내의 상태를 육안관찰한 후 시료병의 병마개를 열고 pH meter를 이용하여 각 시료병 속의 용액의 pH를 측정하였다. 이때 각 시료마다 3회씩 측정하여 평균값을 취하였다. 각 시료병 속의 용액에서 30 ml씩 채취하여 ICP를 이용하여 용액내의 성분 및 농도를 분석하였다.

유리 용기의 내표면과 flakes를 SEM으로 관찰하고 EDS분석을 하였다. flakes는 용액내에 있는 것은 마이크로 필터를 이용하여 채취하였고 유리 내표면에 붙어 있는 것은 flakes가 떨어지지 않게 조심하여 유리병을 깨어 채취하였으며 건조한 후 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. Flakes의 생성

육안관찰에서는 초기 pH 5, 7, 9에서는 어떤 가시적인 변화가 나타되지 않았으며 pH 12의 경우에는 12시간만에 flakes가 관찰하였다. 따라서 flaking 현상은 초기 pH가 높을수록 잘 일어남을 알 수 있었다. 실제 표면층이 박리되는 flaking 현상은 항온항습기에서 시료를 꺼내 냉각시키는 과정중에 발생하였으며 이는 flakes층과 모유리와 열팽창계수의 차이에 의해 발생된 응력이 박리현상에 대한 구동력이 되는 것으로 판단된다.

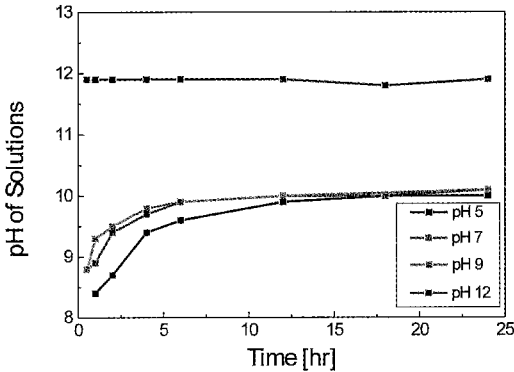


Fig. 1. pH change of aqueous solutions with reaction time at 121°C.

3-2. 수용액의 pH 변화

Fig. 1에 초기 pH와 반응시간에 따른 수용액의 pH 변화를 나타내었다. 초기 pH가 5, 7, 9의 경우는 포물선형으로 증가하다가 약 12시간의 반응시간이 경과하면 pH 10에 도달하며, 이후 일정한 값을 유지하는 경향이 나타났으며, 초기 pH가 높을 수록 pH 10에 도달하는 시간은 짧아졌다.

이러한 수용액의 pH의 증가는 유리의 구성성분인 Na^+ 이온과 수용액의 H^+ 이온간의 이온교환반응의 결과로서, 용액내의 pH는 식(1)과 같이 증가하게 된다.



El-Shamy 등²⁾은 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 계 2성분계 유리에서 연구를 통하여 이러한 이온교환반응이 pH가 9 이하일 때 발생하며, Lyle¹⁾은 pH의 증가가 유리로부터의 Na 이온의 확산을 억제시킨다고 보고하였다. 소다 라임 유리에 대한 본 연구결과에서는 수용액의 pH는 10을 한계로 하여 이에 수렴되는 것으로 나타났으며, 결과적으로 유리의 조성에 따라 Na^+ 이온과 H^+ 이온간의 이온교환반응에 한계수준이 있는 것으로 판단할 수 있다.

이온교환반응에서의 반응 kinetics에 대해 El-Shamy 등²⁾은 일정 온도에서 다음 식(2)를 제시하였고 Lyle¹⁾은 온도함수를 포함하여 비슷한 식(3)을 유도하였다.

$$Q = Kt(\exp\gamma) \quad (2)$$

$$\log(Q) = \log t - b/T + c \quad (3)$$

Q : 유리로부터의 용출 알카리량

K : 반응속도상수

γ : 상수(0.5)

t : 실험기간

T : 절대온도

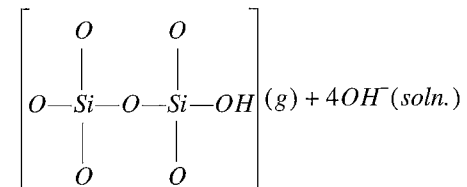
a, b : 경험상수

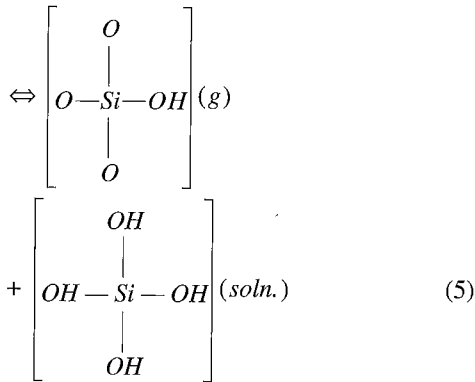
이전의 연구 결과³⁾에서 온도가 반응속도에 영향을 미치고 있는 것으로 나타났으므로 Lyle의 (3)식이 더 적합한 것으로 판단할 수 있다. 한편 이 식들에서 유리로부터 용출된 알카리의 양이 치환되어 들어간 H^+ 이온의 양, 즉 수용액의 H^+ 이온의 감소량과 같기 때문에 결국 수용액의 pH는 식(3)으로부터 다음의 식(4)가 유도되어질 수 있다.

$$\text{pH} = \log t - a/T + b \quad (4)$$

즉 pH는 시간에 대해 log 함수의 관계를 가지며 변화하고 있음을 알 수 있는데 본 실험에 사용된 소다 라임 유리가 갖는 pH 10의 한계치에 수렴하기 전까지는 pH의 증가곡선의 모양과 일치하고 있었다.

한편 pH 12에서는 어느 온도에서나 pH의 변화가 거의 없었으며 시간이 증가할 경우 약간의 pH 감소가 나타나고 이후 평형상태에 이르는 것으로 관찰되었다. 이와 같은 반응초기의 pH 감소는 높은 pH를 가진 수용액의 경우 수용액 속의 OH^- 이온이 유리 중의 Si-O 결합 자체에 직접 반응하여 유리의 구조를 직접 파괴하는데 소모되었기 때문인 것으로 생각된다. 이것은 일반적으로 알려진 유리와 수용액간의 2단계 반응으로 실리카 구조의 붕괴와 전체적인 유리의 용해가 일어나는 단계로서, El-Shamy[2] 등은 $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ 계 2성분계 유리에 대한 연구를 통해 이러한 전용해(total dissolution)단계는 pH가 9 이상일 때 발생되며 이때는 OH^- 이온의 역할이 절대적인 것으로 보고하였다. 이 반응에 대한 평형식은 식(5)와 같다.





따라서 본 연구에 사용된 유리의 조성에서는 pH가 10이 될 때까지는 이온교환반응이 주가 되며 이때까지의 pH는 식(4)에 따라 증가하나 pH가 10이 도달된 이후에는 OH⁻ 이온이 유리의 침식반응에 참여하게 됨으로써 더 이상의 pH 증가는 억제되는 것으로 판단된다.

3-3. 수용액의 구성성분 및 농도변화

상기 pH를 측정한 용액을 ICP를 이용하여 유리로부터 용해되어 나올 수 있는 Na, Ca, Si 이온의 농도를 측정한 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

pH의 경우 증가하여 10에 수렴되는 상태를 나타내는데 비해 용출된 이온의 양은 그 이후에도 지속적으로 증가하는 상태를 나타내었다. 특히 이온교환반응이 기대되지 않은 Si, Ca가 초기부터 용출되어 나오고 또한 pH 10에 도달된 상태에서도 Na의 농도가 계속 증가되고 있는 것을 볼 때 2단계 침식반응이 1단계 이온교환 반응 이후에 단계적으로 일어나는 것이 아니라 초기부터 서로 복합적으로 같이 일어나고 있음을 나타내고 있다.

2단계의 전용해 과정이 반응초기부터 일어난다는 것은 이온교환반응에 의해 유리표면 부근의 국부적인 pH 값이 전용해를 일으키기에 충분할 정도로 크다는 것을 의미한다. 즉, 전체 수용액의 pH는 충분히 증가되지 않은 초기에도, 수용액내에는 유리표면으로부터의 거리에 따른 pH의 구배가 존재하며 높은 pH와 접해있는 유리표면에서는 전용해 반응이 일어나는 것으로 보여진다.

Na의 용해량은 Fig. 2(a)에서와 같이 1시간 이후에는 시간경과에 따라 일정한 속도로 계속 증가하고

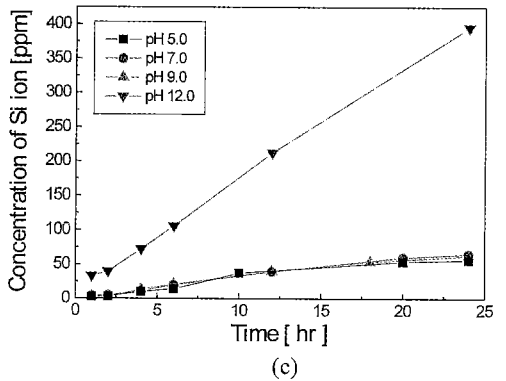
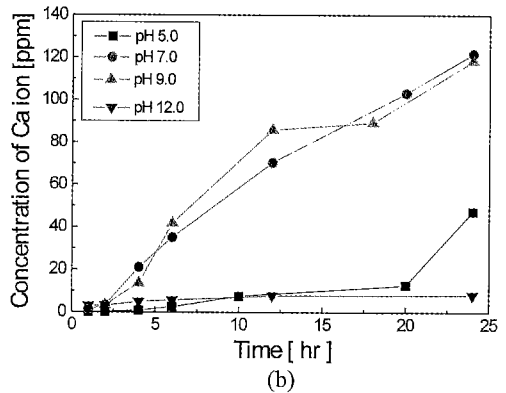
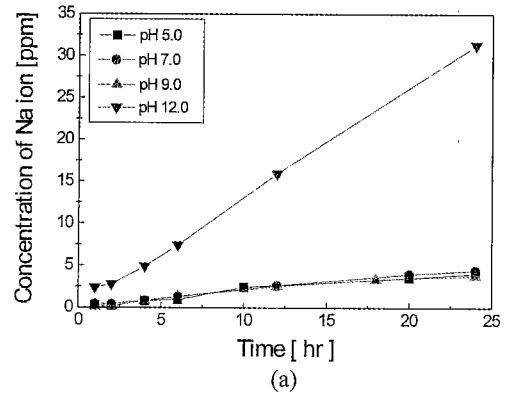


Fig. 2. Concentration change of glass components in aqueous solutions with reaction time at 121°C. (a) Na ion (b) Ca ion (c) Si ion.

있으며 그 이전에는 직선보다 약간 높은 값을 나타내었는데 이 구간을 좀더 세분하여 측정해 보아야겠지만 포물선의 경향이 있을 가능성이 높게 보인다. Youssouf 등⁴⁾은 소다 석회 유리병에 대해서 95°C에서 6시간까지 행한 수용액에 의한 침식 연구를 통해 Na의 용해량이 시간에 대해 포물선의 경향을 나타내고

있고 시간에 제곱근에 비례하고 있음을 밝혔으며 이 때는 이온교환반응이 지배하고 있음을 언급하였다. 본 연구에서는 이보다 높은 121°C의 온도에서 실험하였기 때문에 이 포물선의 구간이 1시간 이내에 종료된 것으로 판단되며, 이후 pH가 10에 도달하는 약 4시간까지는 이온교환반응에 의한 pH 증가와 전용해 반응에 의한 Na 성분의 용해반응이 일어나는 것으로 보여진다. 한편 4시간 이후에는 Na/Si의 비율이 거의 일정한 값을 나타내어 유리가 전체적으로 침식, 용해되는 전용해가 지배적으로 작용하기 시작함을 간접적으로 확인할 수 있었다. 이러한 2단계 전용해에서의 침식되는 양은 시간에 직선적으로 비례하는 것으로 알려져 있는데 일반적으로 높은 pH, 높은 온도, 그리고 유리의 내구성이 낮을 때 침식속도가 매우 커지는 것으로 알려져 있다.

그리고 pH 12에 있어서는 다른 pH의 것에 비해 몇 배의 용해량을 보이고 있는데 이것이 Si의 경우에서도 같은 경향을 보이고 있으므로 pH 12에서의 Na의 용해량은 초기부터 이온교환에 의한 것보다는 유리의 전용해에 의한 것이 더욱 크게 작용한 것으로 추정된다.

El-Shamy 등²⁾은 유리와 수용액간의 이 두 단계의 반응을 합하여 다음의 식(6)으로 표시하였으며 이온교환반응에서는 앞의 항이 그리고 전용해에서는 뒤의 항이 지배적이라고 하였다.

$$Q = at^{0.5} + bt \quad (6)$$

Q : 유리로부터의 용출 알카리량

t : 실험시간

a, b : 실험상수

Fig. 2에 나타난 본 연구결과에서는 어느 성분에서나 시간에 따른 용해량은 1시간 이후에는 직선의 모양으로 비례하는 양상을 나타내고 있어 1시간 이후에는 2단계 즉 유리의 전용해가 전체 mechanism을 지배하고 있는 것을 알 수 있다.

Fig. 2(b)에 나타난 Si의 용해량은 pH 5, 7, 9에서 서로 비슷한 값을 보이고 있으며 pH 7, 9의 경우가 pH 5의 경우보다 약간 더 큰 값을 나타내고 있고 한편 pH 12에서는 이들 보다 수배나 더 큰 값을 나타내고 있다. 마찬가지로 시간경과에 따라 용해량이 증

가하고 있지만 초기부터 Si가 측정된다는 것은 이 pH에서는 초기부터 유리의 전용해가 일어나고 있다는 것을 보여주고 있다.

Fig. 2(c)의 Ca의 용해량은 시간경과에 따라 계속 증가하고 있으며 pH 7, 9의 용해량이 서로 비슷하고 pH 5의 값들은 이보다 낮은 값을 보이고 있다. 이 경향은 Si에서도 마찬가지로 pH 5의 경우가 pH 7, 9에 비해 유리의 전용해가 다소 늦게 시작되고 있음을 추정할 수 있다.

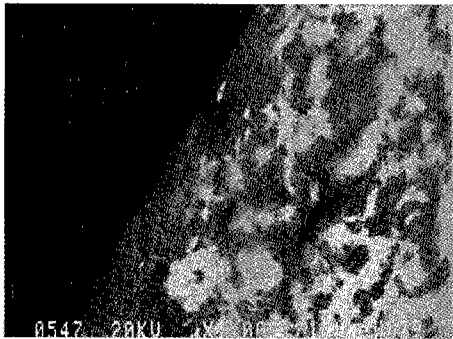
한편 pH 12에 있어서는 다른 pH의 것에 비해 몇 배 낮은 용해량을 보이고 있는데 이것은 Oka 등⁷⁾이 밝혔듯이 용해량 자체가 낮은 것이 아니라 전용해에 의해 용해된 Ca 이온이 Ca를 주성분으로 하는 고형물의 형태로 유리표면에 석출되기 때문으로 여겨진다. Fig. 2(a, b)가 거의 완전한 직선모양을 지니는데 비해 Fig. 2(c)의 경우는 직선보다 약간 낮게 다소 포물선의 경향을 지니고 있는 것으로 관찰되는데 이의 원인이 용해된 Ca의 일부가 고상으로 석출하여 소모되었기 때문으로 보여진다.

이러한 Ca이온의 감소와 고상으로의 석출현상은 S. Akagi⁵⁾의 알콜용액에서의 고상의 생성에 대한 연구에서도 관찰되고 있는데 polycarbonate, silica glass, 그리고 soda lime silicate glass로 된 세 가지 용기에서 모두 고상의 생성과 더불어 용액에 함유된 Ca 이온의 농도의 현저한 감소현상이 나타나 용액중의 Ca가 미세한 고상의 석출에 소모되었음을 보고하고 있다.

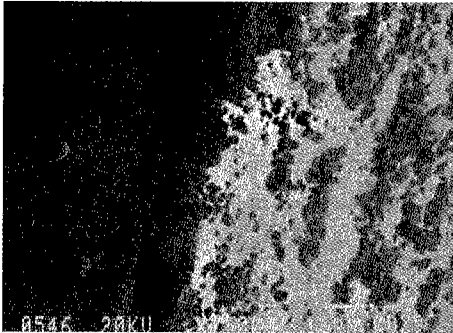
한편 pH 12에서의 Ca의 함량이 다른 pH의 것에 비해 매우 작다는 것은 이 조건에서는 유리에서부터의 용해량보다 석출되는 미세한 고상의 양이 더 많았다는 것을 나타내고 있으므로 용액으로부터의 Ca 화합물의 생성속도가 pH의 조건에 크게 영향을 받고 있는 것으로 추정할 수 있다. pH 12에서의 Na 이온의 양과 Si 이온의 양은 초기부터 다른 초기 pH 조건에 비해 6~10배 정도 많게 측정되는데, 이는 높은 초기 pH로 인해 이온교환과정을 생략하고 바로 OH⁻ 이온에 의한 유리의 침식단계로 들어가 유리의 전용해가 일어나고 있기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 유리 구성성분 전체가 용해되어 나오기 때문에 이온교환과정을 거치는 다른 pH의 경우보다 몇 배 더 많은 용해량이 검출이 되고 있다.

3-4. 유리 표면상태의 변화

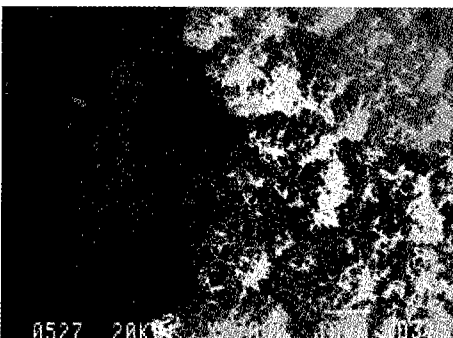
육안상으로 flakes가 많이 관찰된 초기 pH가 12인 유리병의 표면상태를 관찰하였다. 1시간 경과 후에 전자현미경에서 쉽게 관찰 가능한 다각형 입자 형태의 반응 생성물이 먼저 나타나며 2시간이 지난 시료에서 보다 큰 결정상의 입자가 관찰되었다. Fig. 3(a)에 나타난 4시간이 지난 시료에서는 완전히 영경귀 같은 형태의 새로운 침상 생성물이 유리 표면에 나



(a)



(b)



(c)

Fig. 3. SEM photographs of glass surface at 121°C (initial pH of solution 12). (a) after 4 hours (b) after 6 hours (c) after 12 hours.

타났다. 그리고 바닥의 유리표면의 모양은 퍼즐 형태를 가지고 있고 계면을 중심으로 용해되기 시작하여 깊이방향으로 계속 침식해 들어가는 것으로 보인다.

Fig. 3(b)의 6시간 이후에는 전면이 완전히 침식되어 침상의 수풀모양을 하고 있으며 그 위에 비교적 큰 크기의 정방형 또는 구상의 입자가 부분적으로 나타났는데 EDS 분석결과 Ca 성분을 많이 갖고 있었으며, 이는 규산칼슘 수화물이 미세한 고상으로 석출한다는 이전의 결과⁷⁾와 일치한다.

또한 flakes의 바닥면을 관찰한 결과 용액 쪽은 침식의 결과로 침상모양을 하고 있는데 비해 Fig. 4처럼 유리쪽은 망목형태의 뼈대만 남은 구조물을 단면을 연마한 것과 같이 매끈한 단면을 보이고 있다. 그리고 그 아래의 바닥의 유리면은 비교적 매끈한 형태를 나타내고 있으며 일부 침식이 새로 시작하고 있는 흔적이 관찰되고 있는데 이는 그 위의 flakes층을 통해 수용액과 반응하기 시작한 것으로 판단된다.

한편 Figs. 3, 4의 침식모양은 유리 전면이 고루 침식되는 것이 아니라 뼈대구조만 남기고 선택적으로 침식되는 모양을 나타내고 있다. 이들 용출층과 뼈대구조의 성분분석결과 Si가 주종을 이루고 있어 이것이 유리의 망목구조와 연관이 있을 것으로 보여지며 침식이 modifier들을 위주로 하여 먼저 일어나고 network former들이 잔존하여 이후에 침식되는 것으로 추정된다.

따라서 유리에서의 Na 이온의 용출과 더불어 Ca와 Si 이온도 같이 용출 또는 용해되기 시작하면서 용해된 Ca 이온이 일부 유리표면에 미세한 고형물들을 다시 생성시키는 것으로 판단된다. 그리고 이 미세 입자들은 시간의 경과에 따라 크기가 증가하는 경향을 보이고 있는데 이중 일부는 시료를 준비하는 과정에서 용액으로부터 건조에 의해 생성된 CaCO₃도 일부 포함되어 있는 것으로 추정된다.

flakes는 생성된 각 시료마다 층의 두께는 약간씩 다르지만 비교적 균일한 두께를 지닌 단일층으로 나타나고 있으며 유리에서 용출된 잔류층이 시료의 냉각과정 중 모유리와의 열팽창계수의 차이에 의해 박리되어 생기는 것으로 보인다. pH 12와 같은 극심한 침식 조건에서는 flakes층의 두께가 단시간에 이미 결정되어 버리는 것으로 보이지만 일반적으로 이러한 심각한 침식조건에 도달하기 전까지는 flakes층의 두께는 시

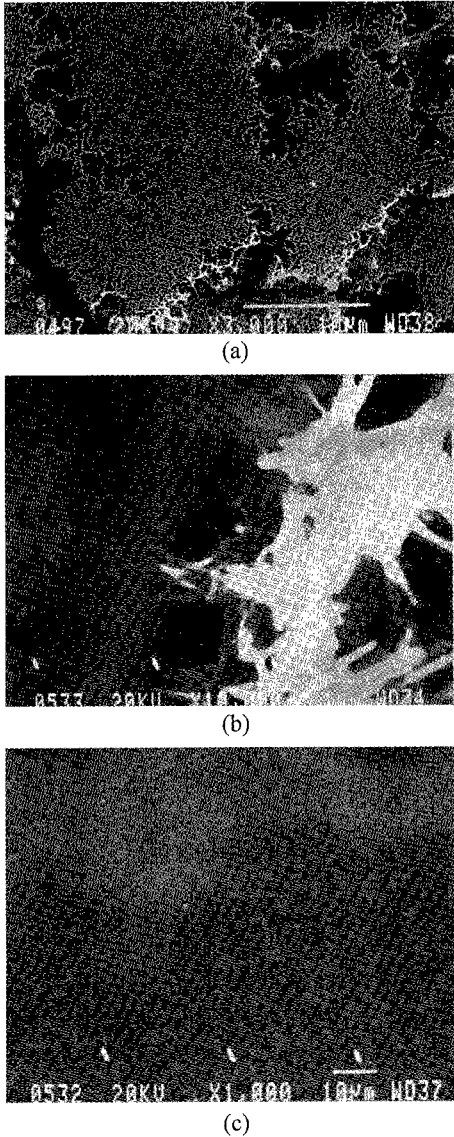


Fig. 4. SEM photographs of flakes and glass surface (121 °C, initial pH of solution 12, after 24 hours). (a) flakes surface of contact with glass (b) flakes contact with glass. (c) glass surface after flaking.

간의 경과에 따라 증가하는 것으로 알려지고 있다.

그리고 어느정도의 두께가 형성된 이후에는 형성된 flakes층이 Ishigawa 등⁶⁾이 설명한대로 그 아래의 모유리를 보호하는 보호층의 역할을 하며 이후의 침식은 flakes층에 대해 계속 일어나는 것으로 보인다. 이렇게 생성된 박리층이 유리에서 떨어져 나오면 이

온교환반응으로 시작되는 flakes 생성 process가 다시 처음부터 시작될 것으로 판단된다.

4. 결 론

Flakes 발생 mechanism은 유리와 수용액간의 반응에 기초하고 있으며 이온교환 반응과 전용해 반응의 두 단계로 구성되어 있으나 서로 복합적으로 일어나고 있다.

초기에는 이온교환 반응이 지배적이며 유리의 Na^+ 이온과 수용액의 H^+ 이온간의 이온교환의 결과로 수용액내의 pH를 증가된다. pH는 유지시간에 대해 로그함수관계를 가지며 포물선형으로 증가하고 일정한 값에 도달하여 수렴한다. 소다석회유리의 조성에서는 pH 10에 수렴하며 초기 pH가 높을 수록 이 값에의 도달시간이 짧아지고 있다.

수용액의 pH가 10에 도달된 이후에는 OH^- 이온에 의한 2단계의 전용해 반응이 지배적이며, 침식은 표면구조의 취약부분이나 결합강도가 약한 부분부터 선택적으로 일어난다. 유리 구성성분인 Na, Ca, Si 이온의 용해량은 시간에 대해 직선적으로 증가하며, 용해된 Ca 이온의 일부는 유리표면에 미세한 고형물을 생성시키는데 시간에 따라 생성되는 양이 증가하고 서로 뭉쳐지며 이후 큰 결정상으로 성장한다.

참고문헌

- 1) Lyle, A. K., *J. Amer. Ceram. Soc.*, **26**(6), 201-204 (1943).
- 2) Douglas, R. W. and El-Shamy. T. M., *J. Amer. Ceram. Soc.*, 50 (1967)
- 3) 김명석, 장원식, 심영재, 이기강, 김정환, 한국결정성장학회, Vol. 8, No. 1 (1998).
- 4) Ahmed, A. and Ibrahim, M., *Youssof, Glastech. Ber. Glass Sci. Technol.*, **70**, No. 3 (1997).
- 5) Akagi, S., *Yogyo-Kyokai-Shi*, 88[5] (1980).
- 6) Ishikawa, T., Takagi, T., Kawamoto, Y. and Tsuchihashi, S., *Yogyo KyokaiShi*, 87[1] (1979).
- 7) Oka, Y., Ricker, K. S. and Tomozawa, M., *J. Amer. Ceram. Soc.*, 62(11-12) (1979).
- 8) 赤羽政豪, 黒澤章, *工化*, **61**, 303 (1943).
- 9) El-Shamy, T. M. and Douglas, R. W., *Glass Technology*, Vol. 13, No. 3, June 77-80 (1972).