

Analysis of the relationship between soda-lime glass composition and viscosity calculated by Lakatos model

Seung Min Kang[†] and Chang-sam Kim^{*}

Dept. of Design and Engineering Convergence, Hanseo University, Seosan 31962, Korea

*Industry-Academic Cooperation Foundation, Hanseo University, Seosan 31962, Korea

(Received December 2, 2022)

(Revised December 12, 2022)

(Accepted December 13, 2022)

Abstract An estimation method of glass viscosity using Lakatos model is one of the best way to calculate the viscosity of soda-lime glass. The glass viscosity is obtained by inputting a glass composition consisting of SiO₂, Al₂O₃, Na₂O, K₂O, CaO and MgO to the Lakatos model. A series of composition of glass bottles was obtained once a month for 10 months from a soda-lime glass bottle fabrication line and isokom temperatures at the viscosity of log $\eta=3, 6.6, 10$ and 12.3 were calculated. It was found that the isokom temperature at log $\eta=3$ and log $\eta=6.6$ was closely related to the value of (Si+Al)/O and 1/Na, respectively.

Key words Soda-lime glass, Viscosity, Composition, Isokom temperature, Lakatos model

Lakatos 모델로 계산한 소다석회유리 점도와 조성과의 관계 분석

강승민[†], 김창삼^{*}

한서대학교 디자인공학융합학과, 서산, 31962

*한서대학교 산학협력단, 서산, 31962

(2022년 12월 2일 접수)

(2022년 12월 12일 심사완료)

(2022년 12월 13일 게재확정)

요약 Lakatos 모델을 이용한 유리점도 추정법은 소다석회유리의 조성과 점도와의 관계를 가장 잘 추정할 수 있는 방법의 하나이다. Lakatos 모델은 SiO₂, Al₂O₃, Na₂O, K₂O, CaO, MgO의 양을 입력하여 점도를 산출한다. 본 연구에서는 소다석회유리병 제조 공장에서 월별로 분석한 10개의 조성에서 점도 log η 가 3, 6.6, 10, 12.3 Pa·s에서의 isokom 온도를 구하고, isokom 온도 변화가 어떤 조성 변화와 밀접한 상관관계를 갖는지 조사하였다. 그 결과 점도가 log $\eta=3$ 에서의 isokom 온도는 (Si+Al)/O 값과 가장 밀접한 상관관계를 가지며, log $\eta=6.6$ 에서의 isokom 온도는 1/Na 값과 밀접한 상관관계를 가짐을 알았다.

1. 서론

소다석회유리는 가장 오래된 유리의 하나로 성형이 용이하고 화학적 내구성이 뛰어나며 사용하는 원료를 쉽게 얻을 수 있어 제조 단가가 낮아 상업적으로 가장 많이 생산되고 있다[1]. 특히 병유리로 많이 생산되고 있는데, 소다석회유리병 제조에 사용되는 원료의 70~80 wt.%는 재활용되어 수거된 병유리를 파쇄한 파유리이기 때문에 일정하게 조성을 유지하기 어렵다. 조성을 일정하게 유

지하기 위해서 파유리의 성분을 정량분석하거나 원료를 용융하여 점도 특성이 병유리 제조에 적합하게 되도록 부족한 성분을 첨가하기도 한다. 원료를 용융하기 전에 정량분석한 결과를 바탕으로 부족한 원소를 첨가하여 유리병 제조에 적합하게 조성을 조정할 수 있다면 공정의 효율을 높일 수 있을 것이다.

본 연구는, 실제 병유리 제조 공장에서 원료 조성이 어느 정도 변동하는지를 파악하기 위해서 10개월 동안 원료 성분을 정량분석하여 조성의 변화 추이를 조사하였다. 또한 정량분석한 결과에서 Lakatos 모델을 사용하여 유리의 점도를 추정하고[2], 그 결과로 부터 용융온도, Littleton 온도, 딜레토미터 연화점, 어닐링 온도 등의

[†]Corresponding author

E-mail: topazksm@naver.com

isokom 온도 월별 변화 추이를 조사하였다. 이렇게 얻은 isokom 온도와 조성간의 상관관계를 분석하였다. 분석 결과는 유리병 제조 공정에 있어서 용융과 성형 온도를 미리 설정할 수 있어 공정 효율화에 기여할 것으로 기대된다.

2. 실험 방법

실험에 사용한 시료는 2021년 1월부터 10월까지 소다 석회유리병 제조 공장에서 생산한 병을 매월 분쇄하여 얻었다. 정량분석은 WD-XRF(S8-TIGER, Bruker)를 사용하였다. 정량분석에 의하여 SiO_2 , Na_2O , CaO , MgO , Al_2O_3 , K_2O , Fe_2O_3 , BaO 함량을 얻었으나 Fe_2O_3 와 BaO 의 함량은 0.07 wt.% 이하의 소량으로 이후의 분석에서 제외하였다.

정량분석에서 얻은 6개 성분의 양을 Lakatos 모델에 입력하여 각 시료의 점도를 계산하였다. 점도 계산은 아래의 Vogel-Fulcher-Tammann식을 사용하였다[3-5].

$$\begin{aligned} \log \eta &= A + B/(T - T_0) \\ A &= -2.4550 + \sum a_i \cdot P_i \\ B &= 5736.4 + \sum b_i \cdot P_i \\ T_0 &= 198.1 + \sum t_i \cdot P_i \end{aligned}$$

여기서 a_i , b_i , t_i 는 Lakatos additive parameters이고, P_i 는 각 첨가 산화물의 SiO_2 에 대한 중량 비이다.

점도와 조성의 상관관계를 분석하기 위해서 점도에 \log 를 취한 값이 3, 6.6, 10, 12.3(Pa·s)일 때의 isokom 온도를 구하였다. 한편, 망목형성체의 영향을 알아보기 위해서 $\sum \text{Si}/\sum \text{O}$ (이하, Si/O)와 $(\sum \text{Si} + \sum \text{Al})/\sum \text{O}$ (이하, (Si+Al)/O)를 구하였다. 또한 망목수식제의 영향을 알아보기 위해서 Na_2O 함량의 역수(이하, 1/Na), Na_2O 와 K_2O 함량의 역수(이하, 1/(Na+K)), Na_2O 와 K_2O 와 CaO 함량의 역

수(이하, 1/(Na+K+Ca))를 구하였다. 이렇게 구한 isokom 온도와 조성의 상관관계를 KESS의 엑셀 프로그램으로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

소다석회유리병 제조 공장에서 1월부터 10월까지 생산한 유리병 성분, SiO_2 , Al_2O_3 , Na_2O , K_2O , CaO , MgO 를 분석한 결과와 Si/O, (Si+Al)/O, 1/Na 값을 Table 1에 정리하였다. 또한 점도 $\log \eta$ 가 3, 6.6, 10, 12.3일 때의 isokom 온도를 정리하였다. 소다석회유리의 주 성분인 SiO_2 , Na_2O , CaO , Al_2O_3 의 함량은 각각 71.12~71.87 wt.%, 13.32~13.67 wt.%, 9.32~10.02 wt.%, 1.66~2.06 wt.%로 SiO_2 와 Na_2O 의 함량은 차이가 적었으나 CaO 와 Al_2O_3 의 함량 차이는 양에 비하여 상대적으로 컸다.

Si/O나 (Si+Al)/O 값은 커짐에 따라서 가교 산소 수가 증가하기 때문에 isokom 온도가 높아지게 된다. Si/O 값이 0.5이면 SiO_4 사면체에 비가교 산소 없이 완벽하게 3차원으로 연속된 결정이고, 이 값이 0.4이면 SiO_4 사면체에서 3개의 가교 산소와 1개의 비가교 산소가 있는 2차원적 연속체가 된다. Table 1에서 Si/O 값은 0.408~0.411 범위로 그 차이가 0.003이었고, (Si+Al)/O 값은 0.428~0.433으로 그 차이가 0.005로, (Si+Al)/O 값이 비가교 산소수의 차이를 더 명확하게 구별하고 있었다. Na_2O , K_2O , CaO 는 망목수식제로, 이들의 함량이 많아지면 비가교 산소 수가 증가하여 isokom 온도가 낮아진다. 그러므로 이들의 역수 값을 취하여 Si/O와 같이, 값이 커짐에 따라서 isokom 온도가 높아지게 하여 비교를 용이하게 할 수 있도록 하였다.

Table 1에 정리한 점도 $\log \eta$ 가 3일 때는 소다석회유리의 용융온도 부근이고, 6.6일 때는 유리가 자중에 의

Table 1

A series of composition of glass bottles obtained once a month for 10 months at a glass bottle fabrication line and isokom temperatures calculated at the viscosity of $\log \eta$ is 3, 6.6, 10, and 12.3. (Compositions: wt.%, $\log \eta$: Pa·s, Isokom temperature: °C)

No.	SiO_2	Al_2O_3	Na-O	K-O	CaO	MgO	Si/O	(Si+Al)/O	1/Na	$\log \eta$ 3	$\log \eta$ 6.6	$\log \eta$ 10	$\log \eta$ 12.3
2201	71.12	1.73	13.61	0.61	9.98	2.26	0.409	0.429	0.0735	1033	729	603	550
2202	71.20	1.78	13.51	0.63	10.02	2.22	0.409	0.429	0.0740	1035	731	604	551
2203	71.22	1.66	13.63	0.58	10.01	2.26	0.410	0.429	0.0734	1032	729	602	550
2204	71.19	1.64	13.67	0.58	10.02	2.27	0.410	0.428	0.0732	1031	728	602	549
2205	71.33	1.73	13.53	0.64	9.96	2.14	0.410	0.430	0.0739	1034	730	603	550
2206	71.27	2.05	13.35	0.84	9.70	2.08	0.408	0.432	0.0749	1040	733	605	551
2207	71.42	2.06	13.34	0.84	9.55	2.08	0.409	0.432	0.0750	1042	733	604	551
2208	71.53	1.96	13.39	0.78	9.39	2.24	0.409	0.432	0.0747	1041	732	603	550
2209	71.80	1.90	13.38	0.74	9.32	2.15	0.411	0.432	0.0747	1042	732	603	550
2210	71.87	1.94	13.32	0.76	9.33	2.07	0.411	0.433	0.0751	1044	733	604	550

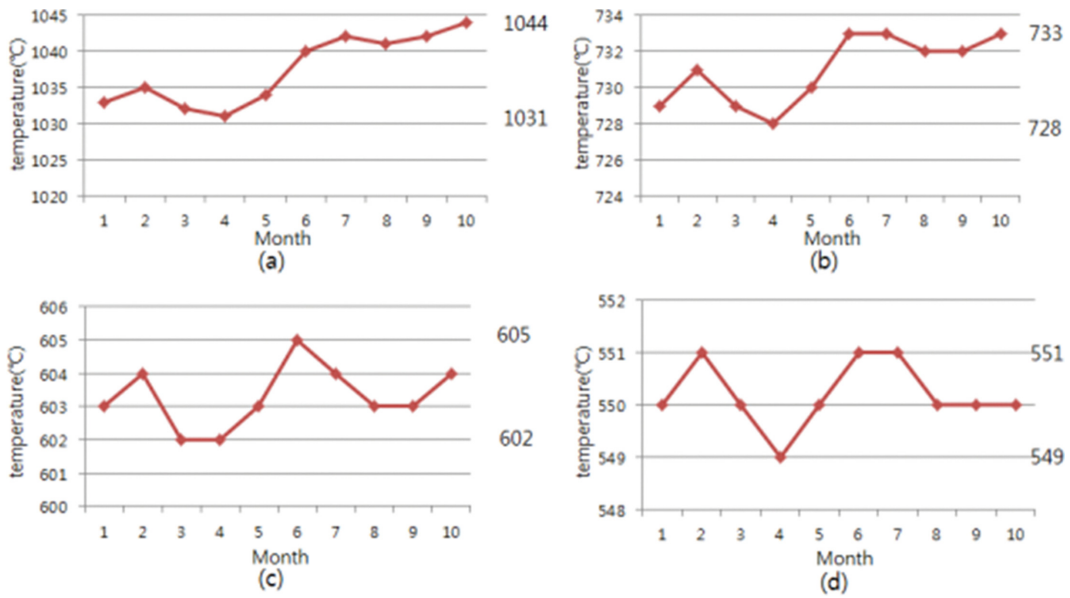


Fig. 1. Changes in isokom temperatures from January to October at (a) $\log \eta = 3$, (b) $\log \eta = 6.6$, (c) $\log \eta = 10$, and (d) $\log \eta = 12.3$ (Pa·s).

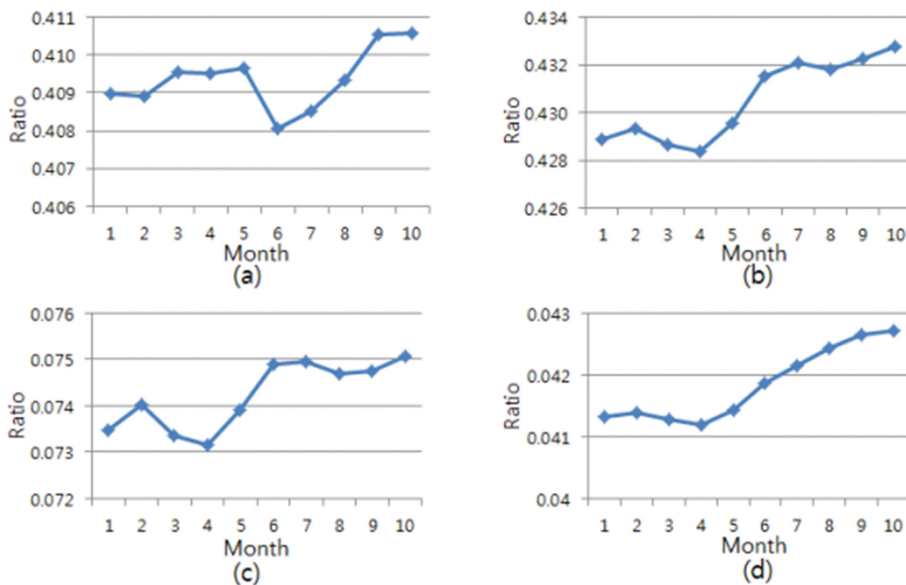


Fig. 2. Changes in (a) Si/O, (b) (Si+Al)/O, (c) 1/Na, and (d) 1/(Na+K+Ca) ratio from January to October.

해서 변형을 일으키는 Littleton 온도 부근이다. 또한 10은 딜레토미터 연화점 부근이고, 12.3은 어닐링 온도 부근으로 유리 제조에 있어서 관리해야 하는 중요한 온도이다. 점도 η 가 3일 때 isokom 온도의 최소값은 1031°C이고 최대값은 1044°C로 그 차이가 13°C이었고, 6.6일 때의 최소값은 728°C이고 최대값은 733°C로 그 차이가 5°C이었다. 한편 온도가 낮아져 점도가 높아지면서 isokom 온도 차이는 줄어들어 $\log \eta$ 값이 10일 때는 최소값과 최대값 차이가 3°C이었고, 12.3일 때는 그 차이가 2°C로 작아졌다.

Figure 1은 월별로 isokom 온도를 나타낸 그래프이다. 용융온도 부근($\log \eta = 3$)과 Littleton 온도 부근($\log \eta = 6.6$)의 점도 변화는 유사한 경향을 보이고 있었다. 그러나 2월과 6월의 Littleton 온도는 용융온도의 변화 경향보다 높은 측에 있었고, 9월과 10월의 Littleton 온도는 반대로 낮은 측에 있었다. 한편 딜레토미터 연화점($\log \eta = 10$)과 어닐링 온도($\log \eta = 12.3$)에서의 온도 차이는 작아서 제조 공정에 영향을 줄 정도가 아니라고 판단되어 조성과의 상관관계 분석에서 제외하였다.

Figure 2는 1월부터 10월까지의 Si/O, (Si+Al)/O, 1/

Na, $1/(Na+K+Ca)$ 값의 변화이다. Si/O 값의 변화는 1월에서 5월까지의 변화가 용융온도나 Littleton 온도 변화와 일치하지 않음을 알 수 있다. 또한 $1/(Na+K+Ca)$ 값은 6월에서 10월까지 계속 증가하고 있어 역시 용융온도나 Littleton 온도 변화와 일치하지 않음을 알 수 있

다. 한편 $(Si+Al)/O$ 와 $1/Na$ 값은 변화하는 양상이 용융온도와 Littleton 온도 변화와 매우 흡사함을 알 수 있다. 용융온도와 Littleton 온도가 $(Si+Al)/O$ 와 $1/Na$ 값과 어느 정도 밀접한 상관관계가 있는지를 알아보기 위해서 각각의 상관계수를 계산하였다.

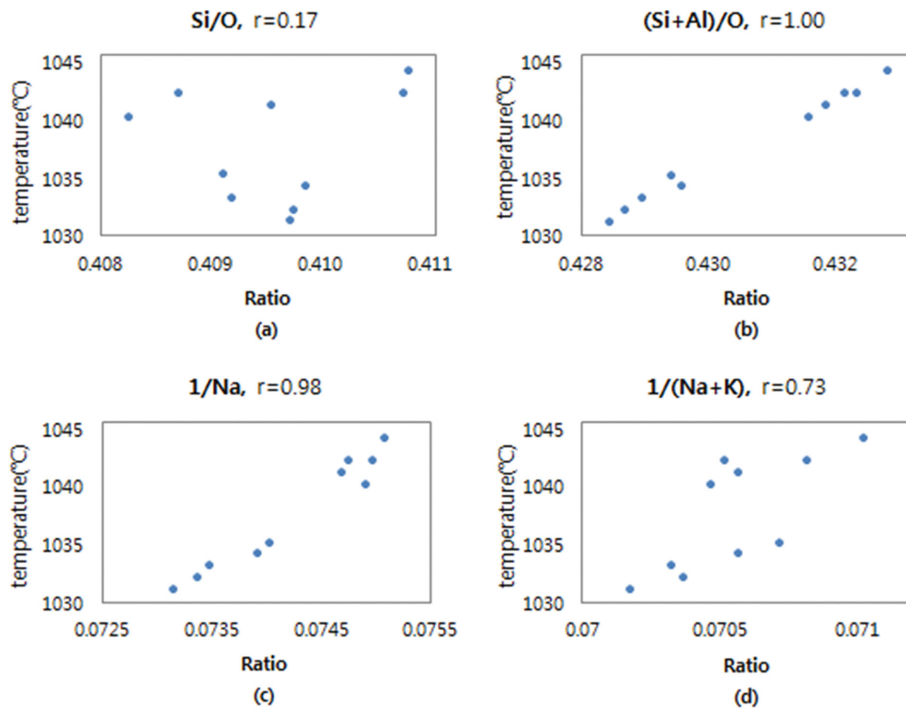


Fig. 3. Scatter plots between viscosity at $\log \eta = 3$ and (a) Si/O, (b) (Si+Al)/O, (c) 1/Na and (d) 1/(Na+K) ratio.

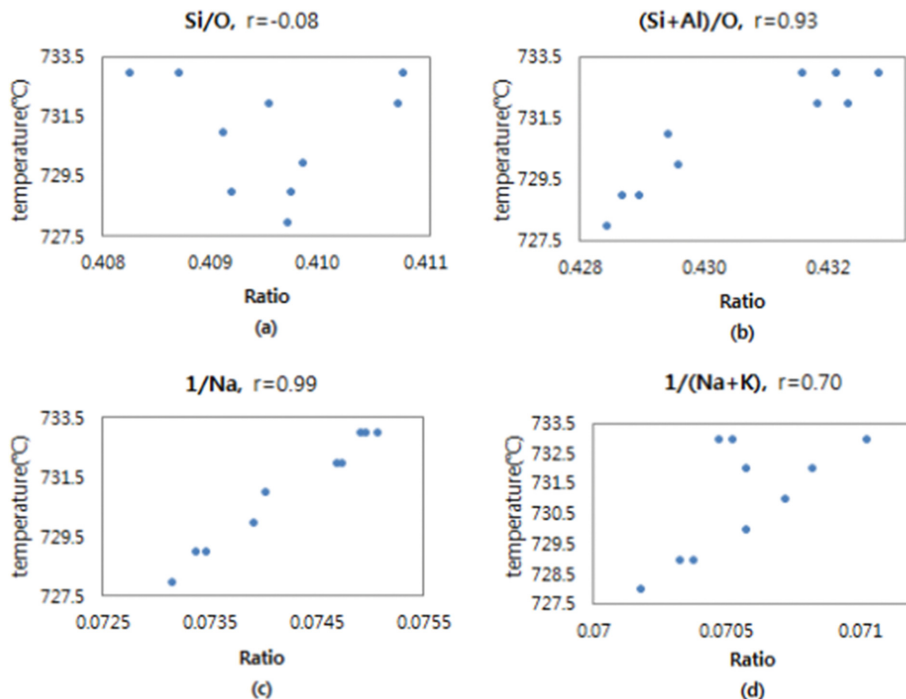


Fig. 4. Scatter plots between viscosity at $\log \eta = 6.6$ and (a) Si/O, (b) (Si+Al)/O, (c) 1/Na and (d) 1/(Na+K) ratio.

Figure 3은 용융온도에 대하여 Si/O, (Si+Al)/O, 1/Na, 1/(Na+K)와의 상관관계를 나타내는 산점도 그래프이고, 각 그림 위에 상관계수 r 을 표시하였다. Figure 1과 2를 비교하였을 때와 같이 용융온도와 상관관계가 큰 것은 (Si+Al)/O와 1/Na이었다. 특히 (Si+Al)/O의 상관계수 r 은 1.0으로 1/Na의 0.98 보다 커서 가장 밀접한 상관관계가 있음을 알았다.

Figure 4는 Littleton 온도에 대하여 Si/O, (Si+Al)/O, 1/Na, 1/(Na+K)와의 상관관계를 나타내는 산점도 그래프이고, 역시 각 그림 위에 상관계수 r 을 표시하였다. 용융온도와 가장 밀접한 상관관계를 가졌던 (Si+Al)/O는 Littleton 온도와의 상관계수가 0.93이었으나, 1/Na의 상관계수는 0.99로 Littleton 온도는 1/Na와 가장 밀접한 상관관계가 있음을 알았다.

소다석회유리병의 주 망목형성제 성분으로 71~72 wt.%를 차지하는 SiO₂는 용융온도나 Littleton 온도와의 상관관계가 매우 적었다. 그러나 SiO₂와 1.64~2.05 wt.%의 Al₂O₃와 합한 양은 용융온도나 Littleton 온도와 매우 밀접한 상관관계가 있었다. Al₂O₃는 Al³⁺ 이온과 O²⁻ 이온 비가 0.38로 폴링의 충전규칙에 의하면 사면체 보다 육면체가 우세하고 산소의 배위수가 4로 단독으로 망목을 형성할 수 없다. 그러나 SiO₂와 같은 망목산화물과 결합하면 망목형성제 처럼 작용하기 때문에[6], (Si+Al)/O 값이 실제 소다석회유리병의 망목 구조를 잘 나타내고 있다고 판단되었다.

4. 결 론

소다석회유리병 제조 공장에서 생산한 병유리의 조성을 10개월간 매월 분석하여 Lakatos 모델로 점도를 계산하였다. 계산한 점도에서 $\log \eta$ 가 3, 6.6, 10, 12.3 (Pa·s) 일 경우의 isokom 온도를 구하여 조성과 isokom 온도와의 상관관계를 분석하였다. 그 결과 $\log \eta$ 가 3에서의 isokom 온도는 (Si+Al)/O 값 변화와 가장 밀접한

상관관계가 있음을 알았다. 한편 $\log \eta$ 가 6.6에서의 isokom 온도는 1/Na 값과 밀접한 상관관계가 있음을 알았다. $\log \eta$ 가 3에서의 isokom 온도가 (Si+Al)/O 값과 가장 밀접한 상관관계를 갖는 것은, Al₂O₃가 망목형성산화물인 SiO₂와 결합하면 비가교 산소를 줄이고 Si와 같이 망목구조를 형성할 수 있는 중간산화물이기 때문이라 생각되었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 소재부품개발소재부품패키지형 기술개발사업(“미세플라스틱 저감을 위한 초경량 고강도 유리제조 기술 개발”, 과제번호; 20010268)의 지원으로 수행되었습니다.

References

- [1] E.T. Kang, “Glass Science”, 1st ed, (Munundang, Seoul, 2020) p. 6.
- [2] S.M. Kang and C.S. Kim, “The effect of SiO₂, Na₂O, and CaO on the isokom temperatures in soda-lime glass”, J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol. 32 (2020) 12.
- [3] T. Lakatos, L.-G. Johansson and B. Simmingskold, “The effect of some glass components on the viscosity of glass”, Glass Technol. 13 (1972) 88.
- [4] K.I. Braginskii, “Calculation of the viscosity of glass as a function of temperature”, Glass Ceram. 30 (1973) 451.
- [5] A. Fluegel, D.A. Earl, A.K. Varshneya and D. Oksoy, “Statistical analysis of viscosity, electrical resistivity, and further glass melt properties. High temperature glass melt property database for process modeling”, T.P. Seward III and T. Vascott Ed. (The Am. Ceram. Soc., Westerville, Ohio, 2005) Ch. 9.
- [6] E.T. Kang, “Glass Science”, 1st ed. (Munundang, Seoul, 2020) p. 141.