

銀을 이용한着色유리 製造에 관한 研究

李 鍾 根

漢陽大學校 窯業工學科
 (1974年 4月 19日 接受)

Study on Colour Development in Silver Containing Glass

Chong-Keun Lee

Department of Ceramic Engineering, Han-Yang University

ABSTRACT

For the manufacture of the silver-yellow glass, silver nitrate was used as a colorant in the base glass of $K_2O-CaO-SiO_2$ system. The latter in which the optimum condition was revealed showing beautiful yellow color had been selected among others after the preparatory studies to choose base glass. Other base glass systems considered were $Na_2O-CaO-SiO_2$, $R_2O-PbO-SiO_2$ and $R_2O-PbO-BaO-SiO_2$.

The color developed on the specimen in various conditions was examined, using spectrophotometer, in term of the changes in absorbance with wavelength in the visible range. Experimental variables were the amount of the colorant and the additives, reheating temperature and time. The additives such as ZnO , BaO , B_2O_3 and As_2O_3 were added to increase the coloring action.

It was observed that as the amount of silver increased in the base glass the absorbance around $410m\mu$ showed the increasing tendency, but the width of absorption curve was wider. Hence, the optimum amount of silver appeared to be 0.11~0.12%.

It was found that ZnO was effective additive when present about 0.1%, while As_2O_3 ineffective rather retarding the coloration. Borax and $BaCO_3$ were proved effective when contained separately, but appeared ineffective when coexisted.

Proper reheating temperature and time was ranged $550\sim 580^\circ C$ and 50~60 minutes. The higher the reheating temperature and the longer the reheating time, the absorbance was increased, while the width of absorption curve was wider.

The colored glass prepared in the present experimental condition was found to have good water-resistance for the decorative purpose.

1. 緒 言

工藝用유리는 우리나라에서 近年에 이르러 注目を 끌게 되었고 其展望도 밝아지고 있다. 其中 銀에 의한 黃色유리는 유리中에 分散되어 있는 銀콜로이드의 微細結晶이 入射光線中의 波長 $410m\mu$ 附近의 빛을 選擇

적으로 吸收 또는 散亂함에 基因한다는 것은 잘 알려진 事實이다¹⁾²⁾³⁾. 그리고 最近 유리中에 分散된 金屬의 微結晶이 단지 유리의 着色要素만으로서가 아니라 超顯微鏡的 微結晶으로 된 devitroceraics⁴⁾⁵⁾의 製造過程中 유리自體를 均等하게 結晶化시키기 爲한 結晶

核으로서 利用되게 되어 유리中에서의 金屬의 析出現象은 더욱 興味를 주게 되었다.

유리中에서의 金屬의 析出過程은 母유리의 組成과 含有金屬의 量에 따라 많은 영향을 받을 것이지만⁶⁾ 着色補助劑⁷⁾, 再加熱處理⁸⁾나 再加熱處理前의 光處理條件⁹⁾에 따라서 크게 영향을 받는다. 그러므로 本實驗에서는 現在까지 發表되고 있는 銀黃色유리中 네가지 系列에 屬하는 유리組成을 基礎로 하고 豫備試驗을 거쳐 基本유리組成을 擇하고 銀의 含量, 유리中에서 銀의 溶解, 分散을 돕고 또한 유리中의 銀이온의 還元을 도울수 있다고 生覺되는 補助劑의 영향과 再加熱條件에 따른 發色을 spectrophotometer를 通하여 檢討하므로써 銀黃色유리의 適宜製造條件을 追求한 結果를 報

告한다.

2. 實 驗

2.1 原料

possible한 限 國產原料를 使用하기 爲하여 金泉産 珪石, 安養産 長石과 丹陽産의 石灰石 및 白雲石을 擇하였으며 이들 原料들은 粉碎하여 200mesh를 全通시켜 乾燥하여 使用하였다. 이들의 化學組成은 Table 1에 表示하였으며 X線回折分析과 D. T. A 및 T. G. A分析結果 거의 純粹한 該常礦物임을 알았다. 其外의 原料는 모두 1級試藥을 使用하였는데 特히 銀의 供給源으로서는 豫備實驗結果 AgCl이 均一混合에 支障이 많았으므로 AgNO₃를 水溶液化하여 使用하였다.

Table 1. Compositions of raw materials.

	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	R ₂ O (%)
Kimchun quartz	99.50	—	—	—	—	—
Anyang feldspar	69.96	17.64	0.51	0.90	0.16	12.22
Tanyang lime stone	0.10	0.02	0.13	55.58	0.30	—
Tanyang dolomite	1.76	0.15	0.05	30.32	20.46	0.52

2.2. Batch의 調製

銀의 混合을 均一하게 하기 爲하여 먼저 所定量의 AgNO₃를 200ml의 蒸溜水에 溶解하고 所定量의 珪石粉에 부어 充分히 攪 混合시킨 다음에 電氣乾燥器에서 水分을 蒸發시키고 다시 마노바리로 粉碎 混合하여 銀이 珪石粉에 均一하게 分布되도록 한 다음에 所定量의 其他原料와 함께 V-mixer에 投入 充分히 混合하여

Table 2. The compositions of base glasses containing Ag.

	A (%)	B (%)	C (%)	D (%)
Sand (Kimchun)	51.9	63.8	58.5	54.7
Na ₂ CO ₃	—	4.0	20.6	20.0
K ₂ CO ₃	21.7	17.5	—	—
CaCO ₃	10.3	10.0	—	—
Borax	1.2	—	—	0.6
ZnO	0.1	0.3	—	—
PbO	13.0	—	8.5	11.2
KNO ₃	1.7	—	—	—
Dolomite	—	—	13.1	7.0
As ₂ O ₃	—	4.0	—	0.6
BaCO ₃	—	—	8.5	—
AgCl (AgNO ₃)	0.14 (0.17)	0.38	0.29	0.27
NaNO ₃	—	—	3.6	2.2
Feldspar (Anyang)	—	—	—	3.4

Table 3. Batch compositions.

Batch No.	Batch Composition (%)		
A ₀	Sand	51.9	K ₂ CO ₃ 21.7 CaCO ₃ 10.3
	Borax	1.2	ZnO 0.1 PbO 13.0
	KNO ₃	1.7	
A-1	A ₀ +Ag	0.01	
A-5	"	0.03	
A-11	"	0.09	
A-12	"	0.10	
A-13	"	0.11	
A-14	"	0.12	
A-15	"	0.13	
Z-10	A ₁₃ -ZnO	0.1	
Z-11	"	0.07	
Z-12	"	0.03	
Z-13	A ₁₃ +ZnO	0.0	
Z-14	"	0.03	
Z-15	"	0.07	
As-1	A ₁₃ +As ₂ O ₃	0.5	
As-2	"	1.0	
B-1	A ₁₃ -Borax 0.6+BaCO ₃ 0.6		
B-2	A ₁₃ -Borax 1.2+BaCO ₃ 1.2		
Ba-1	A ₁₃ +BaCO ₃	1	
Ba-2	"	2	

batch를 調製하였다. Batch의 量은 約 600g로 하였다.

2.3. Batch의 組成

既發表된 代表的인 銀黃色유리의 組成中에서 Table 2에 表示한 4系列의 組成을 擇하여 豫備實驗을 한 結果 A가 가장 우수한 黃色發色을 나타내었으므로 A를 基準으로하여 他系列의 유리組成과 比較檢討하여 Table 3과 같이 成分 및 含量을 變化시켜 實驗하였다.

2.4. 유리의 熔融 및 試片製作

熔融은 3號耐火粘土製유리도가니를 써서 propane gas furnace에서 行하였다. 우선 도가니를 1,400°C로 豫熱한 다음에 batch를 3회로 分割하여 投入하고 1,450°C에서 1時間 維持시키면서 完全 熔融시킨후 50×50×2mm의 金型에 注入하여 板狀으로 成形하였다.

板狀試料를 diamond cutter로 切斷하고 200 mesh의 SiC 粒子로 研磨하여 7×12×1.5mm의 試片을 만들었다.

2.5 再加熱實驗

製作된 유리試片을 電氣爐內 等溫帶에 넣고 2.5°C/min의 加熱速度로 所定溫度까지 昇溫하고 그 溫度에서 所定時間維持시킨 다음에 自然冷却하여 再加熱處理를 하였다.

再加熱溫度는 유리의 軟化溫度를 美國標準局의 試驗方法으로 測定하고 其以下の 溫度인 600°C以下 卽 450~600°C의 範圍에서 定하였으며 維持時間은 15~180分의 範圍에서 定하였다.

再加熱處理를 한 試片은 200mesh와 1,500mesh의 SiC 粒子를 써서 兩面을 平滑하게 研磨한 다음에 分光分析用 試片으로 하였다.

2.6 分光 吸光度 測定

再加熱로 着色된 유리의 分光吸光度는 Perkin-Elmer 202 Ultraviolet-visible spectrophotometer를 써서 350~750m μ 範圍에서 求하였는데 이때 試片 表面의 粗度가 吸光度에 미치는 影響이 컸으므로 이에 依한 誤差를 排除하기 爲하여 유리와 屈折率이 類似한 실리콘油를 유리의 兩面에 塗라서 測定하였다.

2.7 알칼리 溶出量

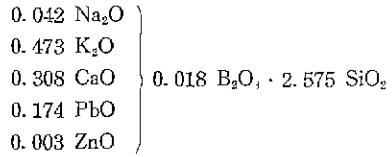
製造된 유리가 工藝用유리로서 耐化學性이 充分한 가를 判斷하기 爲하여 KS L 2301 이화학용 유리기구의 시험방법에 따라서 알칼리溶出量을 測定하였다.

3. 結果

3.1 豫備實驗

Table 2에 表示된 4系列의 유리에 對하여 試片을 製 第11卷 第2號(1974)

作하고 發色狀態와 熔融狀態를 비롯한 諸製造條件을 比較 檢討한 結果 A系列의 유리가 가장 優秀하였으므로 이系列의 유리를 基本유리로 擇하였는데 이 유리의 Seger式은 다음과 같다.



3.2 銀의 含量에 따른 영향

銀의 含量을 基本유리 調合에 對하여 0~0.13%의 範圍에서 0.01%의 間隔으로 增減시켜 試片을 만들고 580°C에서 60分間 再加熱處理하여 吸光度를 求한 結果는 Fig. 1과 같다.

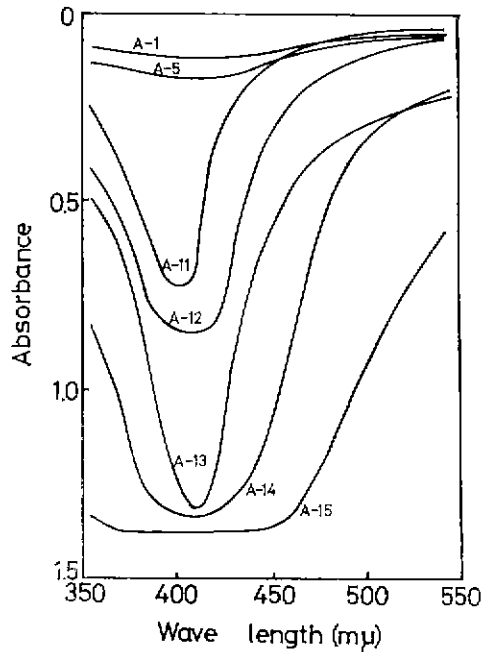


Fig. 1. Absorbance of A-series, reheated at 580°C for 60 min.

銀의 含量이 增加할 수록 410m μ 에서의 吸光度는 커져서 發色濃度가 지터지지만 銀의 含量이 0.12%以上이 되면 吸光波長幅이 넓어져서 褐色化의 傾向을 보이고 있다.

3.3 ZnO의 영향

基本유리調合中 ZnO의 配合量을 0.33%씩 增減시켰을 때의 유리의 吸光度 變化는 Fig. 2와 같다.

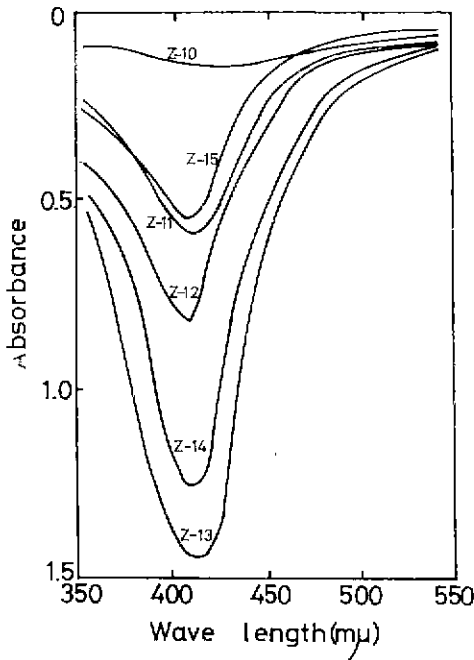


Fig. 2. Absorbance of Z-series, reheated at 600°C for 60 min.

ZnO의 配合量에는 限界點이 있어서 ZnO의 配合量이 0.1%일때 410m μ 附近의 吸光度가 가장 강하고 이를 限界로하여 配合量이 적을 수록 吸光度는 적어지고, 또 많을 수록 吸光度가 적어지고 있다.

3.4. As₂O₃의 添加에 따른 영향

基本유리調合에 As₂O₃를 0.5%, 1% 添加한 結果는 Fig. 3과 같다.

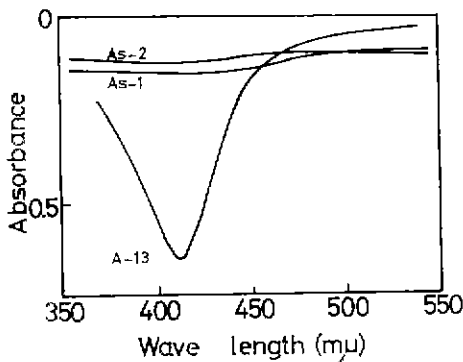


Fig. 3. Absorbance of As-series, reheated at 550°C for 60 min.

As₂O₃의 添加는 發色을 阻止하고 있어 本實驗條件 下에서는 As₂O₃ 添加는 效果가 없다.

3.5 硼砂와 BaCO₃의 영향

基本유리調合中 硼砂를 BaCO₃로 代替하거나 BaCO₃를 添加하여 B₂O₃와 BaO의 영향을 본 結果는 Fig. 4와 같다.

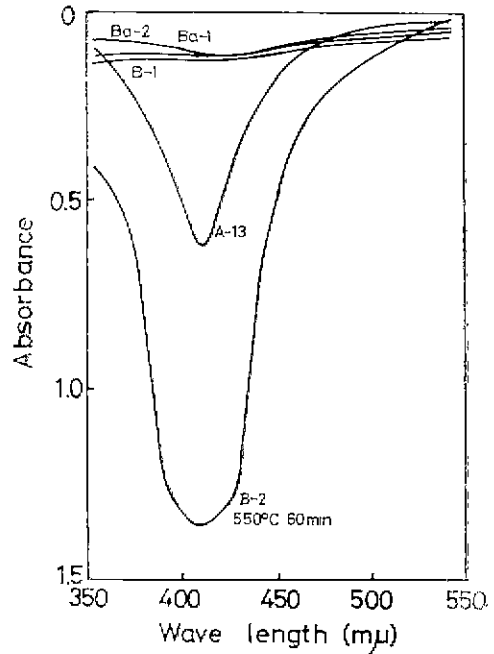


Fig. 4. Absorbance of B and Ba-series, reheated at 550°C for 60 min.

硼砂와 BaCO₃를 混用한 것은 發色狀態가 매우 不良하며 硼砂를 BaCO₃로 完全代替한 것은 410m μ 에서의 吸光度는 커지고 있어서 効果的이다. 그러나 吸光波長幅은 넓어지고 있어서 發色이 褐色化하는 傾向이 있다.

3.6. 再加熱條件의 영향

再加熱溫度 450~600°C, 維持時間 15~180分의 範圍內에서 各試料에 對하여 再加熱實驗을 하였는데 그 傾向은 거의 同一하였으므로 特徵的인 몇개의 試料에 對한 結果만을 다음에 表示한다.

Fig. 5는 試料 A-13에 對하여 500°C, 550°C, 580°C, 600°C에서 60分間 再加熱한 것의 分光分析結果인데 450°C에서 120分間 再加熱한 結果도 함께 실었다.

Fig. 6은 試料 B-2에 對하여 450°C, 500°C, 550°C, 600°C에서 60分間 再加熱한 것의 分光分析結果이다.

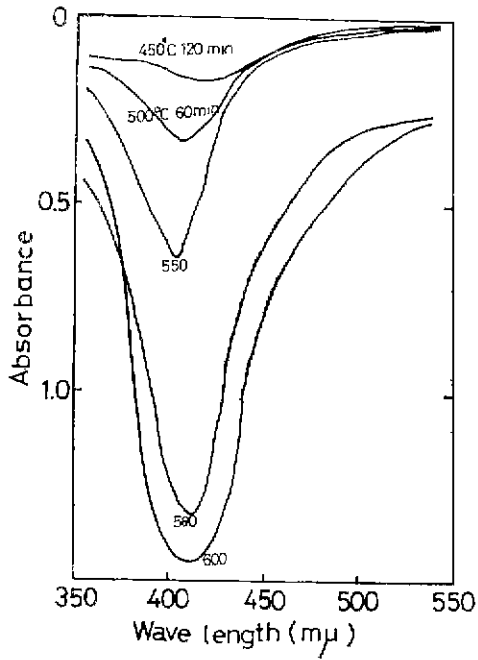


Fig. 5. Absorbance vs. reheating temperature of A-13.

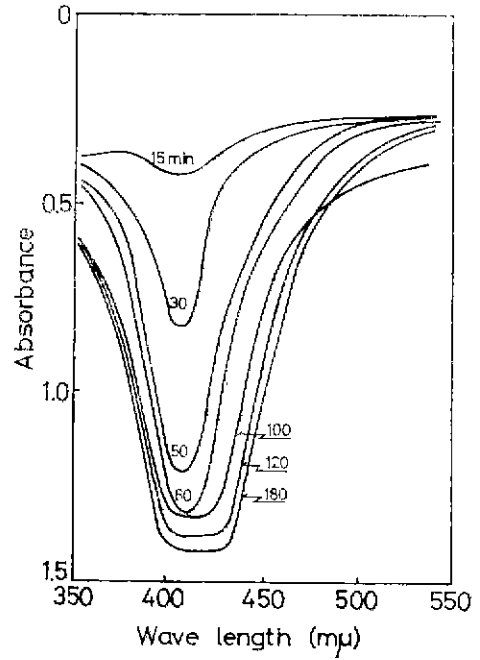


Fig. 7. Absorbance vs. reheating time of A-13.
(at 580°C)

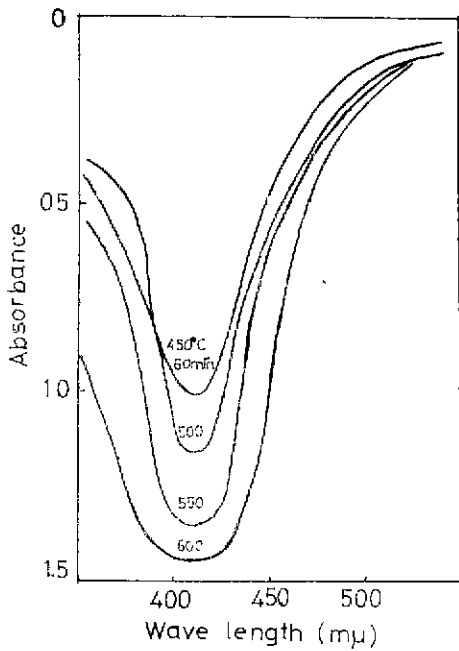


Fig. 6. Absorbance vs. reheating temperature of B-2.

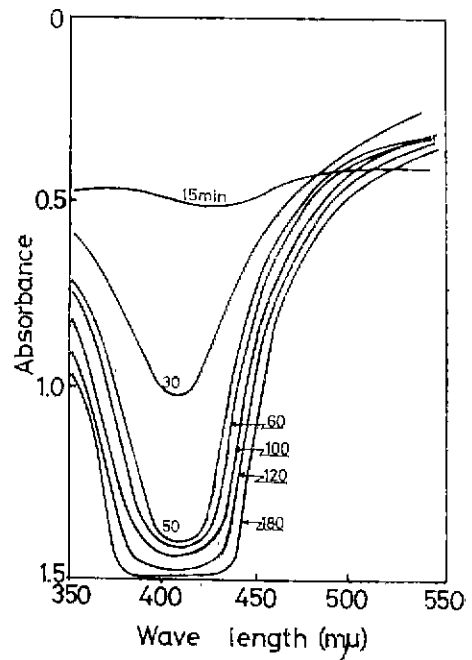


Fig. 8. Absorbance vs. reheating time of B-2
(at 580°C)

Fig. 5와 Fig. 6은 같은 傾向을 나타내고 있다. 卽 再加熱溫度가 높을 수록 吸光度는 커지지만 peak의 頂點은 長波長쪽으로 移動하고 半值幅은 커지고 있다. 이러한 傾向은 餘他 A系列, Z系列의 着色유리에 있어서도 간게 나타났으므로 圖表는 省略하였다. 그리고 As系列이나 Ba系列과 같이 着色이 좋지 못한 系列의 유리는 600°C 以上の 溫度에 再加熱하였을 때 比로 弱하게 發色하였다

Fig. 7 및 Fig. 8은 A-13 및 B-2 유리를 580°C에서 15~180分間의 範圍에서 維持시켜 維持時間의 變動에 따른 影響을 본 結果이다.

이 結果도 維持時間이 길수록 吸光度는 커지지만 60分以上의 維持는 效果의 이 아니며 A-13이 比較的으로 더욱 發色이 安定되어 있다.

3.7. 알칼리 溶出量

以上の 組成成分을 變化시킨 各試料에 對하여 알칼리 溶出量을 測定한 結果는 Table 4와 같다.

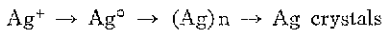
Table 4. Water resistance of glasses.

Batch No.	Soluble alkali (%)	Batch No.	Soluble alkali (%)
Ao	0.47	B-2	0.42
A-13	0.39	Ba-1	0.45
Z-10	0.41	Ba-2	0.42
Z-15	0.40	As-1	0.35
B-1	0.39	As-2	0.39

모든 試料은 알칼리 溶出量에 若干의 差異는 있으나 工藝品유리로서는 滿足할만한 耐水性을 가지고 있음을 알수 있다.

4. 考 察

玆를 利用한 黃色유리는 유리中에 分散되어 있는 銀 colloid의 微細結晶에 依해 選擇的으로 入射光線을 吸收 또는 散亂하여 發色하는 것으로 알려져 있으며¹⁰⁾¹¹⁾ 유리中에서 Ag⁰의 析出過程에 對해서⁶⁾는 다음과 같이 生贖할 수 있다.



銀에 依해 發色된 유리를 spectrophotometer로 分光 分析하여 吸光度를 測定하면 波長 410m μ 부근에서 強한 吸收 peak를 가지며 吸光度가 کم에 따라 色의 濃度가 진하게 되어 黃色의 發色狀態가 良好하게 되며 peak가 銳利할수록 單色光란의 吸收가 많다는 것을 意味하므로 實際에 보이는 色은 더욱 良好한 黃色이 되며 吸收曲線의 頂點이 410m μ 에 接近하고 銳利할수

록 汚濁되지 않은 美麗한 黃色에 가깝게 된다.

銀의 含量을 變化시킨 試料들 (A-0, A-1, A-5, A-11, A-13, A-14, A-15)의 波長 410m μ 에서의 吸光度를 比較하여 보면 Fig. 9에서 나타낸 바와 같이 銀의 含量이 增加함에 따라 吸光度가 커지고 있으므로 黃色 發色이 漸漸 濃厚化하여지고 있다.

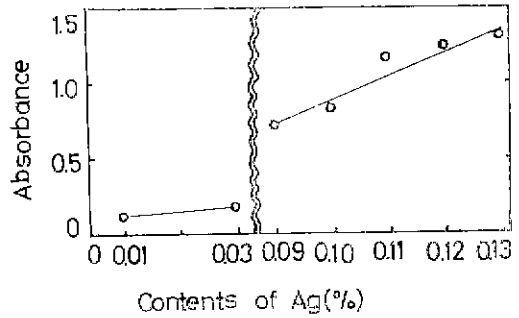


Fig. 9. Absorbance vs. contents of Ag (reheated at 580°C for 60 min).

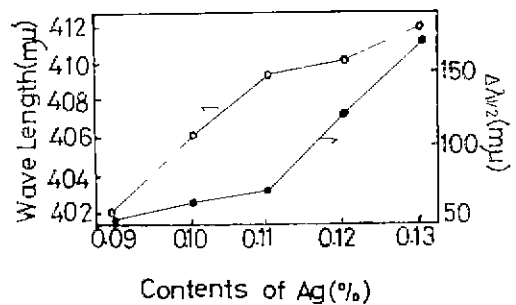


Fig. 10. Wave length of peaks and $\Delta\lambda_{1/2}$ vs. contents of Ag. (reheated at 580°C for 60 min)

그러나 이들 吸收曲線의 頂點의 移動과 半值幅($\Delta\lambda_{1/2}$)의 變動을 觀察하여 보면 Fig. 10에서 보는 바와 같이 銀의 含量이 많은 수록 peak의 頂點은 波長 402m μ 에서 412m μ 으로 移動하여 가고 있고, 半值幅도 銀의 含量이 增加할수록 커지고 있다. 卽 銀의 含量이 많은 範圍에서는 銀에 依한 黃色發色이 汚濁되어 눈으로 보면 褐色으로 變하는 傾向이 있으며 銀의 含量이 적은 範圍에서는 吸光度가 弱하므로 黃色 發色이 弱하다. 따라서 銀의 含量이 0.11%인 경우가 銀에 依한 黃色 發色이 가장 良好하고 鮮明함을 알 수 있다.

Fig. 2에 依해 ZnO의 含量의 影響을 보면 試料 Z-3, Z-4의 경우가 가장 黃色發色이 濃厚하고 鮮明하며 이보다 ZnO의 含量이 적거나 크거나 發色이 弱하

고 半值幅도 커져 鮮明하지도 못하다. 이것은 ZnO 가 銀의 發色에 効果적이기는 하지만 含量에는 限界가 있고 ZnO 0.1%의 附近이 가장 適合함을 알수 있다.

Borax 와 BaCO₃의 경우를 보면 모두 銀發色에 有效하며 borax 가 peak 는 弱하나 半值幅이 적은 反面 BaCO₃는 peak 의 深度가 큰 代身 半值幅이 크다. 그러나 兩者가 共存할 경우에는 銀發色에 도움을 주지 못하고 있다. 이것은 兩者가 共存할 경우 B₂O₃·2BaO가 生成¹²⁾되기 때문인 것으로 推定된다.

再加熱溫도의 영향을 Fig. 5와 Fig. 6에서 보면 110m μ 에서의 吸光度는 Fig. 11에 나타낸 바와 같이 再加熱溫도가 높을 수록 410m μ 附近에서의 吸光度가 顯著하게 커지지만 Fig. 12에 表示한바와 같이 A-13에 있어서 半值幅도 46m μ 에서 72m μ 으로 커지고 peak 의 頂點도 410m μ 에서 413m μ 으로 移動하고 있으며 이 傾向은 B-2에서도 같다. 이것은 再加熱溫도가 높을 수록 發色은 濃化하나 黃褐色으로 汚濁되어 감을 意味한다.

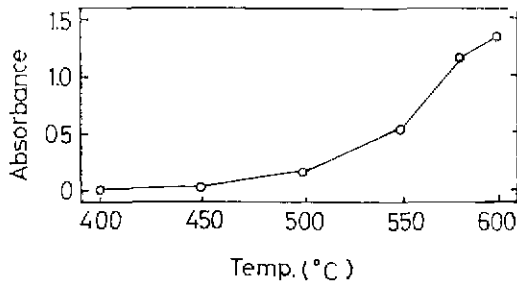


Fig. 11. Absorbance vs. reheating temperature of A-13 (kept for 60 min at each temp).

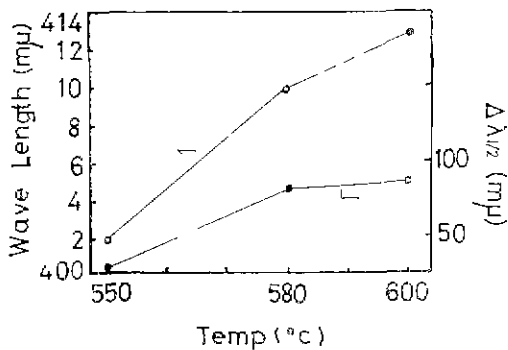


Fig. 12. Wave length of peaks and $\Delta\lambda_{1/2}$ vs. reheating temperature of A-13 (kept for 60 min at each temp.).

Fig. 7과 Fig. 8에서 吸光度, 半值幅과 peak의 頂點의 移動狀況을 보면 Fig. 13과 Fig. 14와 같다. 卽

再加熱 維持時間의 영향은 大體적으로 再加熱溫도의 영향과 其 傾向이 같으나 60分以上的 維持時間은 發色에 큰 効果를 주지 못하고 있다.

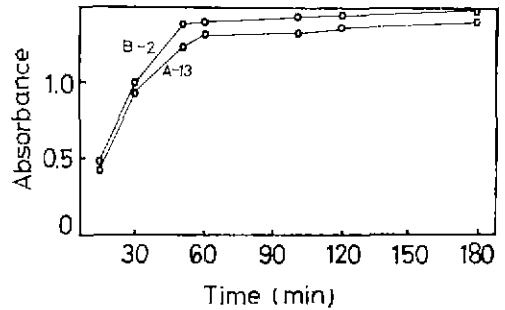


Fig. 13. Absorbance vs. reheating time of A-13, B-2 (kept at 580°C).

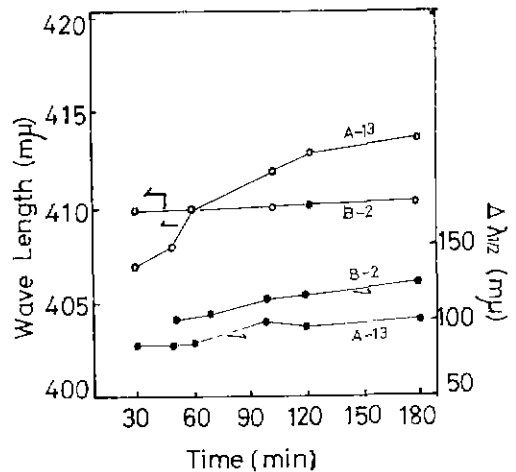


Fig. 14. Wave length of peaks and $\Delta\lambda_{1/2}$ vs. reheating time. (kept at 580°C).

알칼리의 溶出量은 KS L 2501, 2502 유리병의 등급기준에 規定되어 있는 유리병상급 2.0이하, 보통급 4.0이하, 유리컵 5.0이하에 比하여 本實驗에서의 유리는 0.3~0.47의 範圍에 있으므로 工藝유리의 質로는 充分하다고 認定된다.

5. 結 言

本 研究의 結果를 綜合하면 다음과 같다.

1) K₂O-CaO-SiO₂系의 유리가 보다 安定되고 美麗한 黃色發色을 한다.

2) 銀의 含量은 0.13%까지의 範圍內에서 增加할 수록 410m μ 附近에서의 吸光度가 增加하나 半值幅 亦是 커지므로 銀黃色유리로시의 銀의 含量은 0.11~0.12%가 適當하다.

J) ZrO_2 는 發色補助劑로서 有效하며 0.1%程度의 含有가 安定하다. As_2O_3 는 發色補助劑로서 効力이 없으며 오히려 發色을 抑制한다.

4) Borax 와 $BaCO_3$ 는 各各 銀發色에 有效하지만 混用은 避하는 것이 効果的이다. $BaCO_3$ 는 Borax 에 比하여 吸光度를 크게하지만 半値幅을 넓힌다.

5) 再加熱溫度는 軟化點以下에서 높을 수록 吸光度를 增加시키지만 半値幅도 넓힌다.

6) 再加熱時間은 길 수록 吸光度를 增加시키지만 $580^\circ C$ 에서는 60分以上의 維持時間 延長은 效果가 매우 적다. 그리고 再加熱은 $550\sim 580^\circ C$ 에서 50~60分間이 適當하다.

7) 本實驗範圍內的 유리는 모두 耐水性이므로 工業用유리로서 充分하다.

附 記

이 報文은 文敎部의 學術研究 조성비를 제공받아 李鍾根, 李斗謙, 申炳湜, 李應相, 金冕燮, 朴哲元, 申建澈이 共同으로 研究한 것이다.

引用文獻

- 1) 田中博文. “鹽化銀을 含有하는 photochromic glass의 着色에 影響을 미치는 2, 3의 因子”, 窯協(日), 80(6), 219(1972).
- 2) R. H. Kurth, “Colors in Glass” *Color Eng.*, 8

(5), 37(1970).

- 3) W. R. Douglas, “Colored Glass”, *J. Brit. Ceram. Society*, 7(1), 28(1970).
- 4) 安部俊夫, *Devitroceraamics* 窯協(日), 68(8), C 291(1960).
- 5) 森谷太郎, 境野照雄, 才野治, 瀧澤一貴, “ $CaO \cdot TiO_2 \cdot SiO_2 - Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 - Li_2O \cdot 2SiO_2$ 系 devitroceraamics의 研究” 窯協(日), 68(4), 103(1960).
- 6) 境野照雄, “銀含有유리의 發色(第1報)” 窯協(日), 69(3), 81(1961).
- 7) 境野照雄, 森谷太郎. “Ti과 銀을 함께 含有하는 유리의 着色에 對하여” 窯協(日), 70(2), 33(1972)
- 8) 守屋喜郎, 德永忍, 河合輝雄, “알칼리알루미늄, 矽酸유리 中에서의 할로겐화銀結晶融液粒子的 成長速度” 窯協(日), 80(3), 121(1972).
- 9) 境野照雄, “銀含有 유리의 發色(第2報)” 窯協(日) 69(11), 102(1961).
- 10) T. Yamamoto, S. Sakka and M. Tashiro, “Effect of High Pressure on Precipitation of Silver Colloids in Glass”, 窯協(日) 77(11), 378(1969).
- 11) K. Prziibram, *Irradiation Colours and Luminescence*, Pergamon Press, London (1956).
- 12) E. M. Levin and G. Ugrinic, *J. Research Natl. Bur. Standards*, 51(1), 40(1953).