

염 용액에서의 화학적 이온교환 강화유리에 관한 연구

이종근 · 김인섭
한양대학교 무기재료공학과
(1987년 5월 14일 접수)

A Study on the Glass Strengthened in Salt Solution by Chemical Ion Exchange

Chong-Keun Lee and Inne-Suhp Kim
Dept. of Inorganic Materials Eng. HanYang University
(Received May 14, 1987)

요 약

물리적 방법에 비하여 많은 잇점이 있는 화학적 Ion Stuffing 방법은 대부분이 유리 전이온도 이하에서 용융염 Bath로 이온교환시켰다. 본 연구는 이들의 방법과 달리 Autoclave 내에서 용액수화법을 이용하여 염용액으로 화학적 이온교환 강화유리를 제조코저 했다. 염 용액의 농도를 결정하여 처리온도는 비교적 낮은 온도인 180°C, 200°C, 220°C 범위에서 4, 9, 16 시간 동안 각각 처리하였다.

그 결과 15% 염 농도 이상에서는 수분의 영향없이 확산기구에 의하여 Soda-Lime-Silica 유리의 강화가 가능하였다. 처리시간, 처리온도가 증가할수록 이온교환 깊이와 이온교환량이 증가하여 강도값이 증가되며 Brittleness 값은 감소된다. 유리표면에 Ag⁺ 이온의 침투로 황색이 나타나며 그로인하여 광투과도는 감소하였다.

ABSTRACT

There were several numbers of studies on chemically strengthening glass. Most of them were strengthened in molten salt bath below transformation range of glass. Apart from them, this study used solution hydration technique by Autoclave. After determining proper concentration of AgNO₃ salt solution, experimental condition varied from 4hrs to 16hrs at relatively low temperature (180, 200, 220°C).

The results showed that the Soda-Lime-Silica glass could be strengthened by diffusion mechanism without influence of water above 15% salt solution. Because of Ag⁺ ion penetration in glass surface, yellow color appeared and decreased transmittance at visible range. Modulus of rupture was increased with the amount of exchange and brittleness was decreased.

1. 서 론

일반적으로 유리는 압축응력에는 강하지만 인장응력

에 약하다는 사실은 잘 알려져 있다. 그래서 유리를 강화시키기 위해서는 인장응력에 대응할 만한 압축응력을 유리표면에 형성시키게 된다. 그 방법으로는

물리적 강화법과 화학적 강화법이 있으며 표면결함을 개선시키기 위한 방법으로는 Fire Polishing, Etching, Protective Coating 등이 있다. 또한 바람직한 파괴거동, 열적 안정성, 내구성, 표면결함을 무마시킬 수 있는 깊은 압축응력층등을 부여시키기 위해서 여러방법들의 장점을 복합시킨 다단계강화법¹⁾이 최근 많이 보고되었다.

물리적 강화법은 거대한 시설이 요구됨과 동시에 균일한 냉각조작과 고도의 정밀성을 필요로하게 됨으로 수율 좋은 균일한 제품을 얻기가 매우 까다롭다. 뿐만 아니라 민중스러운 응력분포를 얻기 위해서는 최소 두께가 약 3 mm 이상 되어야 한다는 것이다. 이에 비하여 화학적 강화법은 복잡한 형태나 얇은 유리를 뒤틀림 없이 더 큰 강도를 얻을 수 있으며 두께가 균일하지 않고 크기가 작은 유리에 대해서도 저렴한 가격으로 강화가 가능하다.²⁾ 이러한 화학적 강화법은 크게 나누어 유리전이온도 이상에서 열팽창계수가 큰 물질을 유리표면에 형성시켜 강화시키는 방법과 유리전이온도 이하에서 용융염 Bath 내에서 유리 구성성분 중 알칼리 원소보다도 약간 이온반경이 큰 원소를 치환시켜 압축응력층을 형성시키는 Ion Stuffing 방법이 있다. 이들 방법은 온도가 비교적 높기 때문에 냉각시 응력완화 현상이 일어날 수 있다.

그리하여 본 연구는 유리의 수화처리시 많이 사용하고 있는 Autoclave 장치를 이용하여 용액수화법³⁾으로 용융염 대신에 염용액을 사용하여 비교적 낮은 온도에서 Ion Stuffing 방법으로 이온교환 강화유리를 제조코저 하였다. 이때의 이온교환 조건에 따른 물성과 수반되는 현상을 검토하여 새로운 화학적 이온교환 강화법의 제시와 이의 응용을 통한 새로운 재료개발에 기여코저 하였다.

2. 실험방법

2.1 시편제작

본 실험에 사용한 시료는 시판 Soda-Lime-Silica 계로 두께 2 mm Float Clear Glass 를 사용하였다. Ward 등이 보고한 바에 의하면 Soda-Lime-Silica 계 조성은 이온교환 속도가 다소 늦기⁴⁾ 때문에 상업적 견지에서는 시간이 너무 오래 걸려 불리한 것은 사실이지만 본 실험에서는 조성에 중점을 두지 않고 Na⁺ 이온보다 이온반경이 약간 큰 Ag⁺ 이온으로 용액수화법을 사용하여 이온교환 강화가 가능하느냐에 관심을 두었기에 시료로 사용하였다.

본 실험의 시편제작 공정과 실험에 사용한 Autoclave 장치의 모식도를 Fig. 1 에 나타내었다.

시료를 강도 측정용 시편으로 사용할 수 있도록 절단하여 SiC와 Alumina paste로 1 μm 까지 순서대로 연마하였다. 그리고나서 이온교환량 측정을 위해서 무게를 달고 시편 holder에 넣었다. 증류수로 적정농도의 염용액을 만들어 처리하고자 하는 온도·시간으로 Autoclaving 하여 냉각시켜 다시 무게를 달았다. 본 실험에 사용한 Autoclave 장치는 최고압력 50 kg/cm², 내용적 3 ℓ, Ni-Cr ㄹ 항발열체이다. Autoclave 내의 염용액의 농도를 일정히 유지시키기 위하여 Van der Waals 의 실제기체 상태 방정식으로 계산한 포화증기량을 고려하여 농도를 맞춘다.

2.2 시편 특성 조사

2.2.1 3-point 곡강도 측정

같은 실험조건에서 시편의 갯수를 5개로 하여 Autoclaving 한 것을 초음파 세척기로 세척을 하여 강도 측정용 시편으로 사용하였다. 각 시편은 Instron 을 사용하여 100 kg Load Cell 로 Cross Head Speed 4 mm

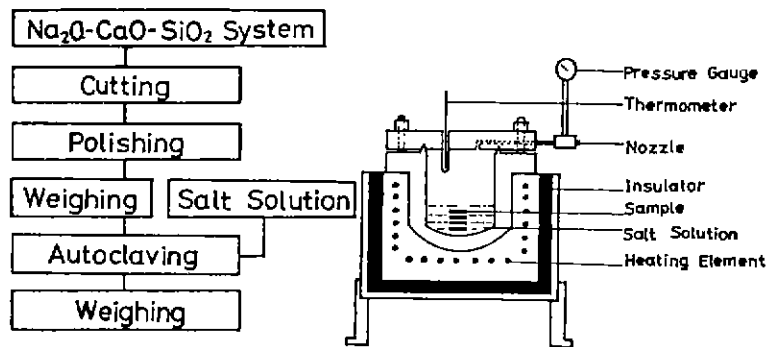


Fig. 1. Flow chart of experimental procedures and scheme of Autoclave.

/min Span 30 mm 조건으로 하중을 구한 뒤 계산하였다.

2.2.2 이온 침투깊이 측정

각 실험조건에 따른 이온교환의 직접적인 증거를 확인하고 이온침투깊이를 측정하기 위하여 강도측정이 끝난 시편을 Epoxy로 mounting 하여 이온침투 방향과 직각되게 표면을 Alumina paste로 1 μm까지 연마하고 Carbon coating을 하여 Jeol and Link사의 주사전자현미경의 WDX(wave length disperse X-ray analysis) 기능으로 line profile과 mapping을 통하여 이온교환 깊이와 그 정도를 측정하였다.

2.2.3 이온교환량 측정

각 처리조건에서 이온교환 전후의 중량변화를 측정하여 다음 식에 의하여 단위면적당 총 mole 수로 계산하였다.¹⁾

$$Q_A = \frac{\Delta W}{S(M_A - M_B)} \dots \dots \dots (1)$$

여기서 Q_A = 이온교환량(mole/cm²)
M = 이온교환상의 원자량

ΔW = 이온교환 전후의 중량 변화

S = 시편의 표면적

2.2.4 적외선 흡수스펙트럼 측정

본 실험에서 Ion Source로서 염용액을 사용하였기 때문에 수분의 영향을 조사하기 위하여 Nicolet 5DX FT-IR로 4000 cm⁻¹에서 1400 cm⁻¹ 범위에 걸쳐 적외선 흡수스펙트럼을 측정하였다. 측정시편은 강도측정이 끝난 시편을 테시케이트에서 24시간 방치후 분쇄하여 KBr과 1 : 25 정도의 무게비로 혼합후 가압하여 Pellet로 성형하여 측정하였다.

2.2.5 가시광선 영역에서의 광투과도와 색도측정

Na⁺ - Ag⁺ 이온교환시 Ag⁻ 이온이 유리표면으로부터 침투되어 들어가면 육안으로 보아 유리의 색이 황색 계통으로 변화했다. 그래서 강도측정이 끝난 시편을 Varian사의 UV-visible-NIR Spectrophotometer를 이용하여 광투과도와 색도를 정량하였다.

2.2.6 Indentation에 의한 Brittleness 측정

Ag⁺ 이온이 유리표면에 침투되어 들어가면 표면미세경도와 인성 값이 변화한다. 강도측정이 끝난 시편을 Page Wilson사의 Microhardness tester로 Indenta-

Table 1. The Amount of Ion Exchanged, Penetration Depth, and MOR on Experimental Conditions.

Specimen No.	Experimental conditions	Amount of ion exchanged (mole/cm ²)	Penetration depth (μm)	MOR (kg/mm ²)
1	AgNO ₃ 1% 6hrs 200 °C			16.51
2	AgNO ₃ 4% 6hrs 200 °C			21.61
3	AgNO ₃ 7% 6hrs 200 °C			22.51
4	AgNO ₃ 10% 6hrs 200 °C			24.51
5	AgNO ₃ 20% 6hrs 200 °C			23.18
6	AgNO ₃ 40% 6hrs 200 °C			23.5
7	AgNO ₃ 20% 4hrs 180 °C	-	-	15.4
8	AgNO ₃ 20% 9hrs 180 °C	0.081	3.5	20.11
9	AgNO ₃ 20% 16hrs 180 °C	0.126	5.3	25.98
10	AgNO ₃ 20% 4hrs 200 °C	0.053	2.1	18.81
11	AgNO ₃ 20% 9hrs 200 °C	0.115	± 0	24.84
12	AgNO ₃ 20% 16hrs 200 °C	0.163	10	29.09
13	AgNO ₃ 20% 4hrs 220 °C	0.079	4.1	25.11
14	AgNO ₃ 20% 9hrs 220 °C	0.126	8.6	28.35
15	AgNO ₃ 20% 16hrs 220 °C	0.185	15.5	30.05
16	AKNO ₃ 20% 4hrs 250 °C	-	3	23.4
17	Untreated Sample	-	-	9.3

tion 하였다. 인성은 Evans 와 Chales⁹⁾가 보고한 식에 의하여 계산하였다.

$$K_{IC} \Phi / H \sqrt{a} = 0.15 K (c/a)^{3/2} \dots\dots\dots(2)$$

- 여기서 K_{IC} = 압계응력 확대계수
- Φ = 억제 상수 (= 3)
- a = Indenter 흔적의 대각선의 반
- c = 균열길이
- K = 3.2

또한 표면미세경도에 따른 폭강도는 Lawn, Evans, Marshall¹⁰⁾에 따라 투명면적에 의한 다음 식을 사용하였다.

$$H = P / 2 a^2 \dots\dots\dots(3)$$

- 여기서 H = 경도
- P = 압자 하중
- a = 압자 흔적의 대각선의 반

3. 결과 및 고찰

3.1 염의 농도에 따른 폭강도

실험조건에 따른 시편번호, 이온교환량, 이온침투깊이, 폭강도 값들을 종합적으로 Table 1에 나타내었다. (1)식에 의하여 원하는 온도에서의 염 용액을 만들어 예비실험을 수행한 결과 처리온도 200 °C, 처리시간 6 hrs 정도이면 농도에 따른 영향을 알 수 있었기 때문에 시편번호 1 번부터 6 번까지 조건으로 처리하였다. 이렇게 처리한 결과 강도의 변화를 Fig. 2에 도시하였다.

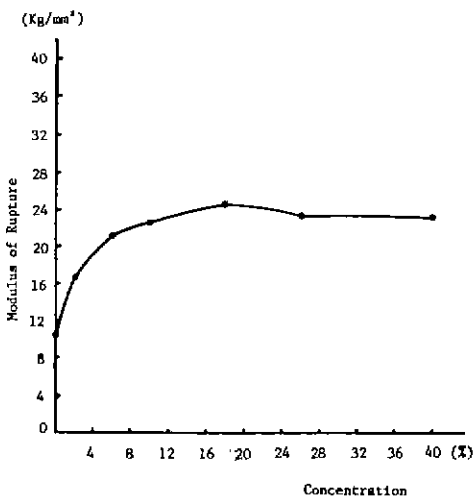


Fig. 2. Effect of AgNO₃ concentration on strength of glass ; treated at 200 °C for 6 hrs.

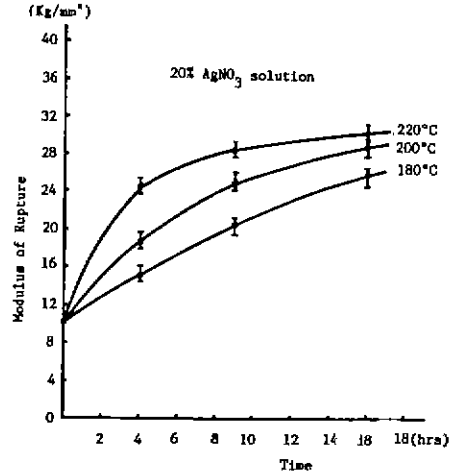


Fig. 3. Effect of temperature and time on strength of treated glass.

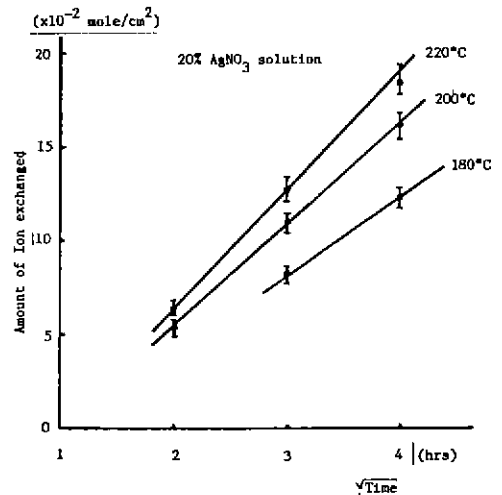


Fig. 4. Amount of ion exchanged after treatment.

Fig. 2에서 AgNO₃ 농도가 1%에서 15%까지 증가함에 따라 그레의 폭강도 값은 급격히 증가하다가 15%농도를 넘으면 거의 일정해 짐을 알 수 있었다. 이러한 이유는 용액수화법으로 처리할 경우 염의 농도가 증가할 때 수분의 침투량이 급격히 떨어진다는 Batholomew¹¹⁾의 보고와 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 즉 수분의 침투량이 급격히 떨어진다는 사실은 강도 증가가 급격하다는 사실을 뒷받침 하고 있다. 그래서 수분의 영향이 없으면서(3.4 참조) 강도값이 큰 20%염농도로 처리하게 되었다.

3.2 처리시간 · 온도에 따른 강도

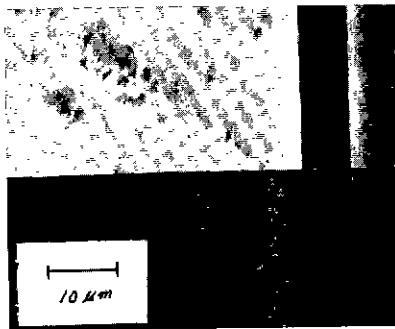
시편번호 7번부터 15번까지의 강도값을 처리시간 처리온도에 따라 도시하면 Fig. 3과 같다.

전체적으로 같은 처리시간에는 온도가 높을수록 강도값이 증가함을 알 수 있다. 이러한 강도증가는 $\text{Na}^+ - \text{Ag}^+$ 이온교환량의 증가로 인한 표면압축응력의 증가가 그 원인이라고 여겨진다. 본 실험조건에서 가장 큰 강도값은 220°C , 16 hrs 일때 30.05 kg/mm^2 이었다.

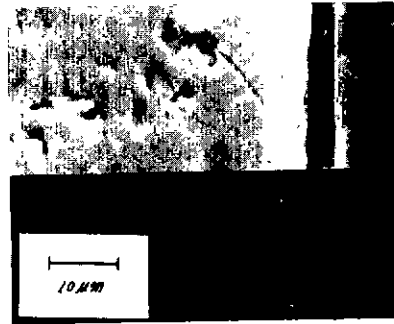
3.3 이온교환량과 침투깊이

AgNO_3 20% 용액에서 처리한 시편번호 7번부터 15번까지의 이온교환량을 도시하면 Fig. 4와 같다.

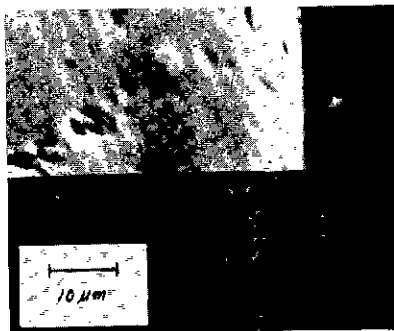
Fig. 4에서 볼 수 있듯이 처리온도 180°C , 200°C , 220°C 에서 공히 이온교환량이 시간의 제곱근에 비례함을 알 수 있다. 이것은 Nordbery와 Mochel⁸⁾ 등이 용융염 Bath에서 처리시 $\text{Na}^+ - \text{K}^+$ 이온교환반응 기구는 Fick의 확산법칙에 따른다는 보고와 일치함을 알 수 있다. 즉 본 실험의 $\text{Na}^+ - \text{K}^+$ 이온교환 반응도 확산인 것을 알 수 있다.



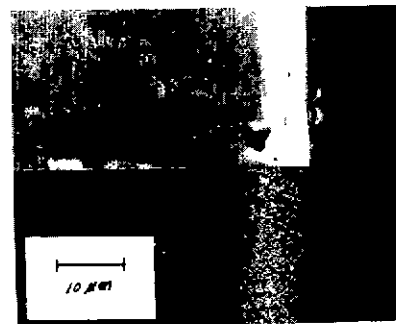
AgNO_3 180°C 16hrs



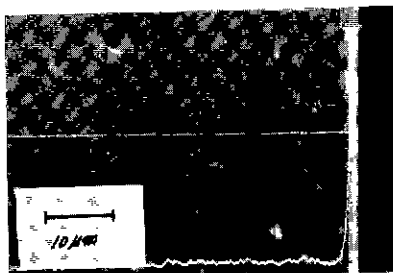
AgNO_3 220°C 4hrs



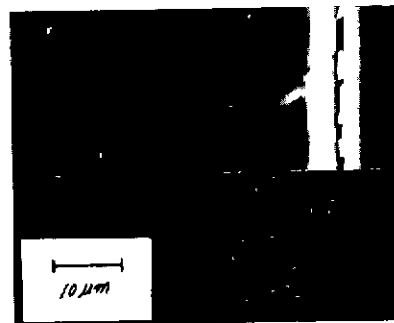
AgNO_3 200°C 16hrs



AgNO_3 220°C 9hrs



KNO_3 250°C 4hrs



AgNO_3 220°C 16hrs

Fig. 5. Ag X-ray mapping and K line profile after exchange of Na^+ for Ag^+ , K^+ .

또한 처리시편들의 이온교환의 직접적인 확인과 이온교환 깊이를 측정하기 위하여 K Line profile과 Δg X-ray mapping 을 하여 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 5에서 a 부분은 유리표면을 나타내는 것으로 표면이 어디부터인가를 알기위한 것이며 아래부분의 dot는 Ag의 위치와 그 존재 정도를 나타내고 있다. 이들 사진에서 볼 수 있듯이 Ag^+ 이온이 유리 Matrix에 있는 Na와 이온교환이 일어났다는 것을 직접 확인할 수 있으며 이온교환 깊이도 알 수 있다. K Line profile를 본 실험방법으로 Na^+-K^+ 이온교환 강화가 가능한지 그 여부를 알기위해 예비실험 수행 결과 250 °C 4 hr 정도에서 약 4 μm 정도 뒤편을 나타내었다. 그 이유는 Ag^+ 이온반경이 약 1.13 Å인데 반해 K^+ 이온반경은 1.33 Å 정도로 크기 때문에 그만큼 침투가 어렵다는 것을 나타내고 있다. 그러나 같은 침투 깊어일 경우 Table 1에서 볼 수 있듯이 Na^+-Ag^+ 교환시보다 약간 큰 강도값을 나타내었다. 그 이유는 K^+ 이온이 Na^+ 이온과의 이온반경차이가 더 크므로 더 큰 압축응력을 유리 표면에 발생시킨 결과인 것을 알 수 있다.

3.4 수분의 영향

대표적으로 $AgNO_3$ 4% 농도, 15% 농도에서 처리한 시편과 처리하지 않은 시편을 비교하기 위해서 Fig. 6에 도시하였다. Fig. 6에서 곡선 a와 곡선 c는 수분에 의한 흡수피크가 3600 cm^{-1} 근처에서 약한 흡수피크를 나타내고 있는데 이것은 원래 규산염유리 제조시 함유되는 0.03 wt % 정도의 수분을 나타내고 있는 것을 알 수 있다. 반면에 곡선 b는 3600 cm^{-1} 에서와 1650 cm^{-1} 부근에서 수분에 의한 피크가 나타남을 알 수 있다. 그러므로 15% $AgNO_3$ 농도 이상

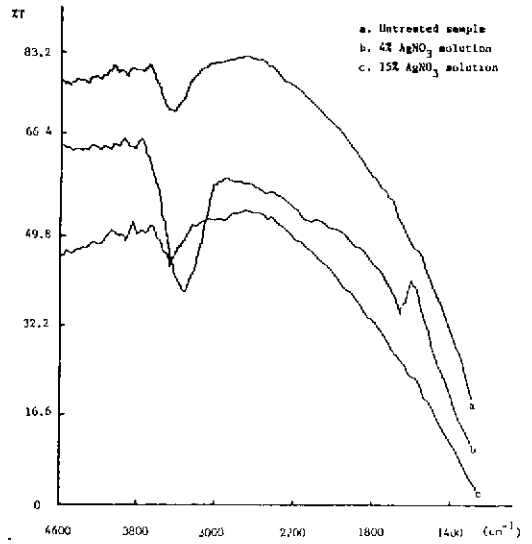


Fig. 6. Infrared spectroscopy spectra of exchanged glass and untreated sample.

에서는 수분의 영향이 없으므로 강도증진이 큰 20% 염 수용액에서 처리함으로써 수분의 영향을 배제시킬 수 있었다.

3.5 광투과도와 색도

Table 2에서의 시편번호 7번부터 15번까지 시편을 가시광선 영역이 380~770 nm에서 측정할 광투과도를 Fig. 7, Fig. 8, Fig. 9에 도시하였다.

이들은 같은 처리온도에서 처리한 시편에 대한 것은 모든 것인데 이들 공히 처리시간이 길어질수록 투과도는 떨어지는 것을 알 수 있다. 또한 같은 처리시간에

Table 2. Color Calculations of Glass after Exchange of Na^+ for Ag^+

Specimen No.	Tristimulus			Chromaticity			Hunter L, a, b		
	X	Y	Z	X	Y	Z	L	a	b
7	84.7792	86.9379	97.1137	0.3154	0.3234	0.3612	93.2405	-0.9237	3.5999
8	80.8516	83.0105	88.3894	0.3205	0.3291	0.3504	91.1101	-1.0940	6.3363
9	79.8065	81.7730	85.4882	0.3230	0.3310	0.3460	90.4285	-0.7697	7.3257
0	79.7079	82.0896	83.4069	0.3251	0.3348	0.3402	90.6033	-1.5739	8.9163
11	78.1966	80.1844	81.9137	0.3254	0.3337	0.3409	89.5458	-0.8809	8.5195
12	70.5702	72.3968	60.3503	0.3471	0.3561	0.29681	85.0863	-0.9037	17.5646
13	67.9034	69.3218	56.5883	0.3504	0.3577	0.2920	83.2598	-1.7545	18.0399
14	55.9182	56.2654	34.0615	0.3824	0.3847	0.2329	75.0102	1.7545	25.6209
15	52.5595	52.5531	32.2435	0.3827	0.3826	0.2347	72.4935	2.5095	24.4107

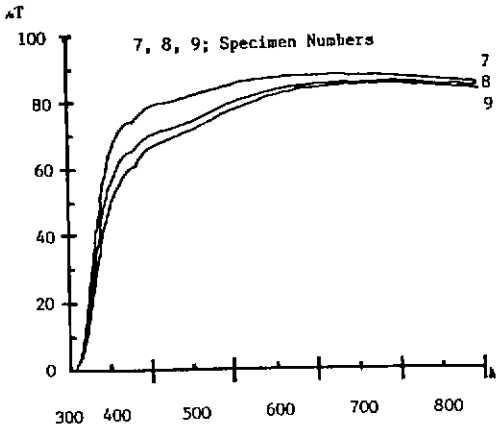


Fig. 7. Transmittance of treated specimen; at 180 °C for 4 hrs, 9 hrs, 16 hrs.

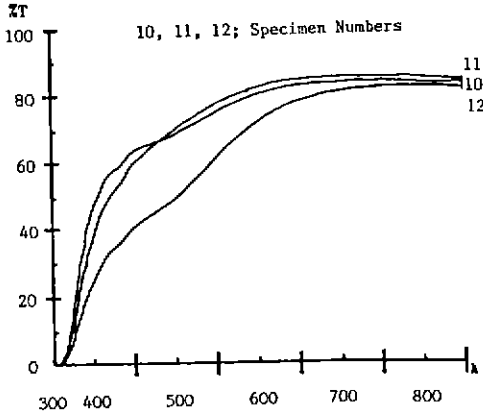


Fig. 8. Transmittance of treated specimen; at 200 °C for 4 hrs, 9 hrs, 16 hrs.

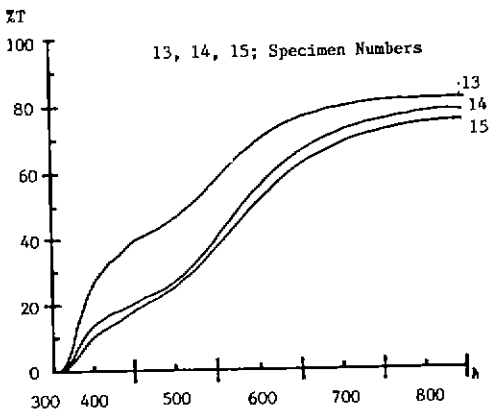


Fig. 9. Transmittance of treated specimen; at 220 °C for 4 hrs, 9 hrs, 16 hrs.

대해서도 처리온도가 높아질수록 투과도는 떨어지는 것을 알 수 있다. 이러한 사실은 앞선 실험결과인 이온교환량과 이온침투 깊이가 같은 처리온도에서 처리시간이 길어질수록 또는 같은 시간에서 처리온도가 높아질수록 증가한 베이타와 잘 일치하고 있다.

모든 처리된 시편이 노란색계의 색을 나타내었으므로 이를 UV-visible spectrophotometer로 정량한 것을 Table 2에 나타내었다.

Hunter¹⁰⁾ b값이 +일 경우 Yellow를, -일 경우 Blue의 정도를 나타내는 지수이다. Table 2에서 보면 모든 처리시편이 +값을 나타내며 처리시간, 처리온도가 높을수록 값이 커지므로 Amber 색깔로 변하고 있음을 알 수 있다.

3.6 Brittleness

Lawn과 Marshall¹¹⁾은 변형에 대한 저항값인 경도와 파쇄에 대한 저항값인 인성의 비율 Brittleness의 측도로 제안하였다. 이러한 관계를 Indentation 방법으로 측정된 결과를 Table 3에 나타내었다.

처리시간이 길수록 처리온도가 높을수록 Brittleness 값은 감소함을 알 수 있다. 즉 처리후의 시편이 약간 Flexibility를 더 갖는다고 생각할 수 있다. 그 이유는 이온반경이 작은 Na site에 이온반경이 약간 큰 Ag가 치환되어 들어가서 Ag site 주위에 압축응력을 형성하게 되어 외부하중에 의한 변형과 파괴에 소비되는 에너지를 흡수하게 되어 그 만큼 Brittleness가 감소하게 된다고 생각할 수 있다.

4. 결 론

이상과 같은 실험결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 200 °C 정도의 낮은 온도에서 용액수화법으로 얻

Table 3. Hardness, Toughness, and Brittleness.

Specimen No.	Hardness (kg/mm ²)	Toughness (kg/mm ^{3/2})	Brittleness (1/mm ^{1/2})
7	473	149.5	3.0
8	473	157.3	3.2
9	481	175.4	2.7
10	473	149.5	3.2
11	480	169.5	2.8
12	468	173.9	2.7
13	475	187.2	2.5
14	465	200.5	2.3
15	470	215.8	2.2

용액에 의한 화학적 이온교환 강화가 가능하였다.

2) 본 실험조건에서 가장 높은 강도값은 200 °C, 16시간, 20% AgNO₃ 용액에서 30.05 kg/mm² 이었다.

3) 이온교환 기구는 용융염 Bath에서와 마찬가지로 확산이었다.

4) 15% AgNO₃ 용액농도 이상에서 처리할 경우 수분의 영향은 없었다.

5) Ag⁺ 이온의 침투로 노란색 계통의 색이 나타나며 이로 인하여 광투과도는 떨어졌다.

6) Brittleness는 이온교환량이 많아질수록 낮은 값을 나타내었다.

“후 기”

본 연구에 많은 도움을 주신 한국유리공업주식회사와 한국유리기술연구소 여러분들에게 깊이 감사드립니다.

References

1. R.F. Bartholomew, H.M. Garfinkel; "Chemical Strengthening of Glass", Glass; Science and Technology, Academic Press, Vol. 5, Chapter 6, 1980
2. F.M. Gillery; "New Development in the Glass Industry: Chemically Tempered Glass", Research into Glass, Vol.1, PPG Publ. Inc., 197-198 (1967)
3. R.F. Bartholomew; "Water in Glass", Treatise on Materials Science and Techno-

- logy, Academic Press, Vol. 22, 75-127 (1982).
4. W.F. Spoor, A.J. Burggraaf; "The Strengthening of Glass by Ion Exchange. Part 3. Mathematical Description of the Stress Relaxation after Ion Exchange in Alkali Aluminosilicate Glasses", *Phys. Chem. Glasses*, 7(5), 173-177 (1966)
5. A.G. Evans, E.A. Charles; "Fracture Toughness Determination by Indentation", *J. Am. Ceram. Soc.*, 59(7-8), 371-372 (1976)
6. B.R. Lawn, A.G. Evans, D.B. Marshall; "Elastic/Plastic Indentation Damage in Ceramics: The Median/Radial System", *J. Am. Ceram. Soc.*, 63(9-10), 574-581 (1980)
7. M.E. Nordberg, E.L. Mochel; "Strengthening by Ion Exchange", *J. Am. Ceram. Soc.*, 47(5), 215-219 (1964)
8. H. Scholze; "Der Einbau des Wassers in Glasern", *Glastech. Ber.*, 32, 81-88 (1959).
9. F.M. Ernsberger; "Molecular Water in Glass", *J. Am. Ceram. Soc.*, 60(1-2), 91-92 (1977)
10. R.S. Hunter; "Photoelectric Color Difference Meter", *J. Opt. Soc. Am.*, 38, 1094 (1948)
11. B.R. Lawn, D.B. Marshall; "Hardness, Toughness, and Brittleness: An Indentation Analysis", *J. Am. Ceram. Soc.*, 62 (7-8), 347-350 (1979)