

## 이온 교환에 따른 유리의 특성화(I) : 이온 교환 거동

이동인 · 이용근 · 이희수  
연세대학교 요업공학과  
(1988년 3월 14일 접수)

### Characterization of Glasses by Ion-Exchange(I): Ion Exchange Behavior

Dong-In Lee, Yong-Keun Lee and Hee-Soo Lee  
Dept. of Ceramic Eng. Yonsei University  
(Received March 14, 1988)

#### 요 약

Float 공법에 의한 국산 Soda-lime-silica 편유리를 대상으로하여 그의 이온교환 거동에 대하여 연구하였다. 효과 분석으로는  $K^+$  이온의 침투깊이, 표면층에 형성된 압축응력의 크기, 압축응력층의 두께,  $K^+$  이온 교환량 및 밀도변화 등을 조사하였다.

본 연구에서 표면층의 최대 압축응력값은  $430^\circ\text{C}-8\text{h}$  및  $450^\circ\text{C}-6\text{h}$  의 열처리 조건 하에서  $59.8\text{kg}/\text{cm}^2$  이며, 확산을 위한 활성화 에너지는  $17.0\text{Kcal}/\text{mole}$  이었다.

한편, 과도한 이온교환 열처리 조건 하에서는 응력이완 현상을 나타냄을 알 수 있었다.

#### ABSTRACT

Ion exchange behavior of glasses was investigated in this study. The used glasses were Soda-lime-silica glasses that was produced by float process.

In order to analyse effects of ion exchange, some properties were measured;  $K^+$  ion penetration depth, compressive stress, compression layer thickness, amount of  $K^+$  ion exchange and density.

The present work shows that the maximum value of surface compressive stress is  $59.8\text{kg}/\text{cm}^2$  in case of  $430^\circ\text{C}-8\text{h}$  and  $450^\circ\text{C}-6\text{h}$ , and activation energy is  $17.0\text{kcal}/\text{mole}$ .

Further it can be seen that excessive heat treatment brings about stress relaxation.

#### 1. 서 론

이온 교환에 의한 유리표면층 처리는 주로 화학적강화<sup>1,2)</sup>, 안정화<sup>3)</sup> 및 착색화<sup>4)</sup> 분야이며 이 이외에 렌즈에 대한 구배굴절화(Gradient Index Lens)<sup>5,6)</sup> 도 새로운 분야로서 대두되고 있다.

원래, 유리는 강도 증진책이 많이 강구되고 있으며 이에 대해서는 유리 표면층에 생성되어지는 micro-flaw 의 제거 또는 그의 경감책, 유리 표면층에 대한 압축응력형성 방책 등이 주이다. 이 중에서도 널리 시도되고 있는 것은 후자이며 이를 위한 실용화는 주로 풍냉강화법(또는, 물리적 강화법)에 의존하고 있다.

그러나 이 방법에 의한 강화유리는 내부에 형성된 스트레스가 미시적이거나 불균일하여 광학적 및 기계적으로 손상을 초래하는 수가 많다. 이에 비해 이온교환에 의한 소위 화학적 강화법으로 강화된 유리제품은 광학적 효과, 강도, 경도 등이 보다 향상될 뿐 아니라<sup>7\*)</sup> 강화처리 후 절단, 연마 등의 가공도 가능하다는 등 여러 새로운 특수성을 가지고 있다.

본 연구는 국내시판 Soda-lime-silica float 판유리를 대상으로 하여 이를 KNO<sub>3</sub> 용융염 속에 침적하여 열처리에 따라 이루어지는 이온교환 거동을 탐구함으로써, 국산유리의 물리적 특성 향상등 제반 특성변화를 위한 이온교환 조건 설정의 기초적인 연구가 되도록 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 출발물질

모유리는 Float 공법에 의한 국산 Soda-lime-silica 계(두께 2mm) 맑은 판유리를 사용하였으며, 이를 소정(20×20×2 m/m)의 크기로 절단하고, 모서리에서 발생된 미세 crack을 최대한 제거하기 위해서 절단 모서리를 SiC 연마포(#400, 600, 800) 및 diamond paste로 연마하고, 다음 아세톤 및 증류수로 세척한 후 건조하였다.

용융염은 KNO<sub>3</sub>(비중: 2.11, m.p. 334°C, Yakuri pure chem. Co., Japan) 특급 시약을 사용하였다.

### 2.2 이온교환 열처리 조건 및 장치

열처리 온도는, 예비실험을 통해 이온교환 효과를 크게 기대하기 어려운 430°C 미만과 응력이완 현상을 크게 나타내는 490°C 이상을 제외한 430, 450 및 480°C로 설정하였고, 온도허용편차는 ±5°C로 하였다. 열처리 유지시간은 2~24시간 범위 내에서 선택적으로 취하였다.

열처리 장치는 자체제작으로 Fig.1과 같다. stirrer 작동은 60 rpm으로 일정하게 하였다.

### 2.3 측 정

#### 2.3.1 이온교환성 및 K<sup>+</sup> 이온 침투깊이

EPMA(JXA-733, Jeol, Japan)에 의하여, 열처리 전후의 유리시편 표면의 EDS 분석 결과로서 이온교환성을 조사하고 다음, 처리면의 수직절단 단면에 대한 알칼리 성분의 line profile 조사로서 이온교환 조건에 따른 K<sup>+</sup> 이온의 침투깊이를 측정하였다.

#### 2.3.2 압축응력 및 압축응력층의 두께

Optical wave guide effect 원리<sup>9,10)</sup>를 이용한 Surface stress meter(FSM-60, Toshiba glass Co., Ja-

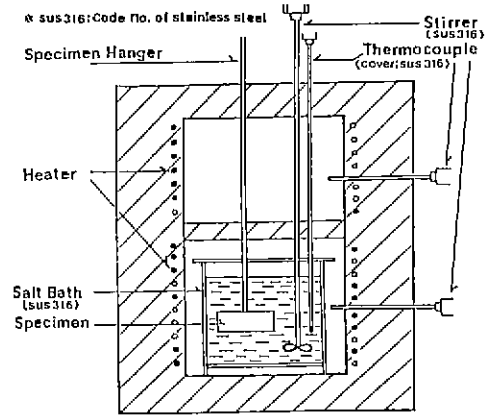


Fig. 1. Schematic diagram of ion exchange apparatus.

pan)를 사용하여 측정하였다.

#### 2.3.3 이온교환량

유리 내부로 확산되어진 단위표면적당 K<sup>+</sup>이온의 교환량 M은 다음과 같은 Ohta의 실험식<sup>11)</sup>에 의하여 산출하였다.

$$M = \frac{39}{16} \cdot \frac{\Delta W}{S}$$

여기서, S = 시편의 표면적 (cm<sup>2</sup>)

ΔW = 이온교환 후 무게증가량 (mg)

#### 2.3.4 밀도

Density determination kit를 부착한 저울(Sartorius 2434, Gemony)을 사용하여, 아르키메데스원리에 따라서 밀도를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 이온교환성 및 K<sup>+</sup> 이온 침투깊이

열처리 조건에 따른 EDS 성분분석 스펙트럼과 원소 분석 결과를 Fig.2에 나타내었다.

열처리 온도가 상승됨에 따라 이온교환 결과는 Na 함량감소에 반하여 K 함량이 점차 증가하며, 모유리에 비하여 교환 K 함량은 430, 450 및 480°C 순으로 각각 28, 31 및 36배로 되어 처리온도 상승에 따라 교환율이 커진다는 것을 알 수 있다.

열처리 조건 변화에 따른 유리표면으로부터의 알칼리이온의 상대농도 변화경향과 K<sup>+</sup> 이온의 침투깊이에 대한 결과를 Fig.3에 나타내었다.

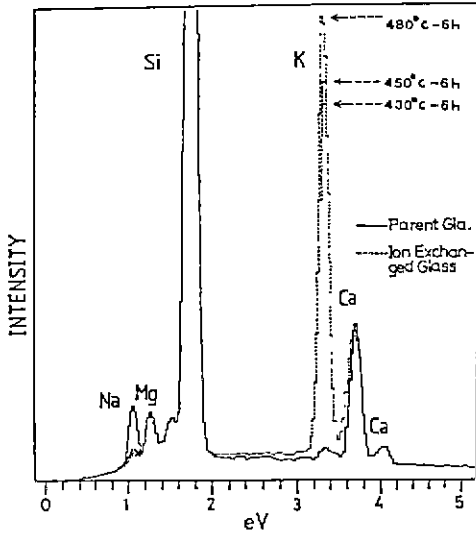


Fig. 2. EDS analysis of ion exchanged samples with parent glass.

열처리 시간 및 온도가 증가함에 따라  $K^+$  이온의 침투 깊이가 깊어지고 있으며, EDS 결과 (Fig. 3) 에 의한  $K^+$  이온 침투 깊이를 시간변수로서 plot 한 Fig. 4 에서 보면, 일반적으로 유리의 이온교환 현상은 확산을 속인 것으로 알려져 있는바<sup>(\*)</sup>, 본 실험에서도  $K^+$  이온의 침투 깊이가 교환시간의 제곱근에 대하여 원점을 지나는 직선형을 이루는 것을 보아 확산을속단제라는 것이 확인되었다

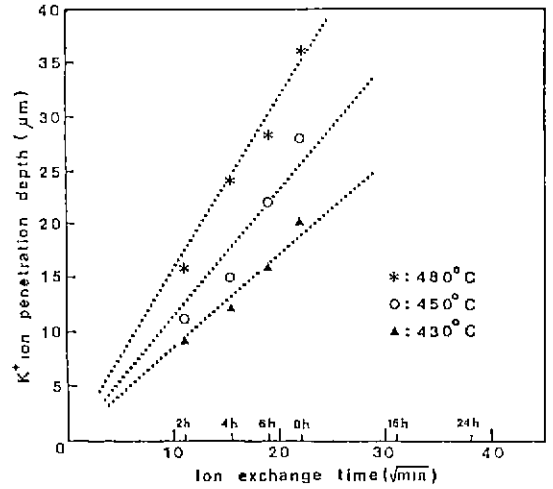


Fig. 4.  $K^+$  ion penetration depth vs. ion exchange time.

### 3.2 압축응력 및 압축응력층 두께

$K^+$  이온 침투 깊이와 압축응력층의 두께 관계를 비교한 것을 Fig. 5 에 도시하였다. 그림에서 압축응력층의 두께변화는  $K^+$  이온의 침투 깊이까지 그 영향을 받는 것으로 나타났으며, 따라서 압축응력층의 두께는  $K^+$  이온의 침투 깊이에 비례함을 알았다. 측정상 최대 차이는 약  $4 \mu m$  정도이었다.

$Na^+$  이온에 대한  $K^+$  이온의 교환은 유리 표면의 용

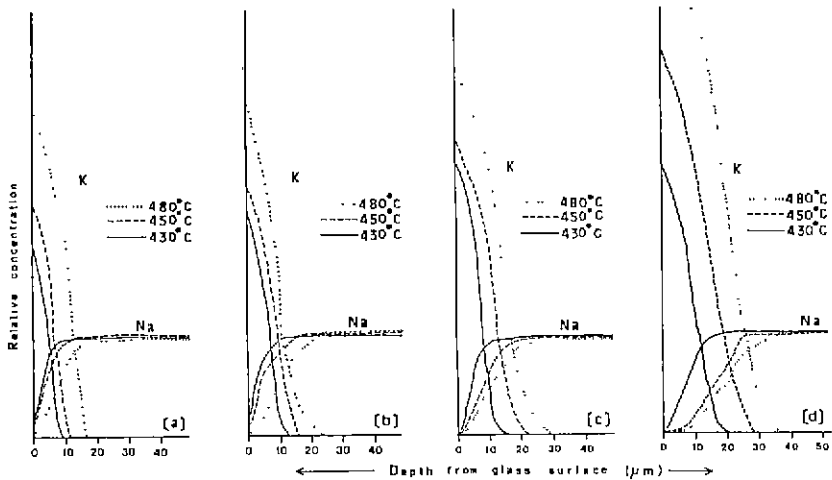


Fig. 3. Concentration profiles of alkalis of ion exchanged samples. Soaking time: [a] 2 hrs, [b] 4 hrs, [c] 6 hrs, [d] 8 hrs.

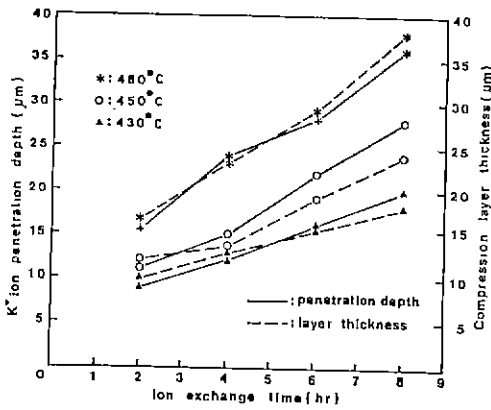


Fig. 5.  $K^+$  ion penetration depth and compression layer thickness vs. ion exchange condition.

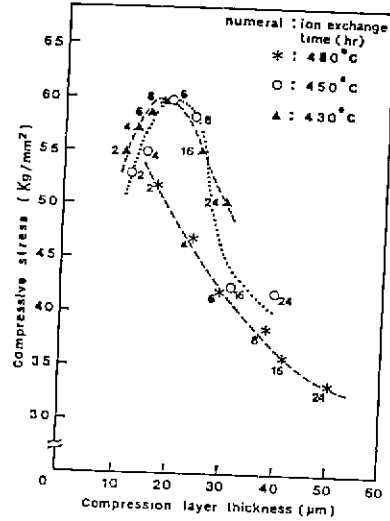


Fig. 7. Compressive stress vs. compression layer thickness on ion exchange condition.

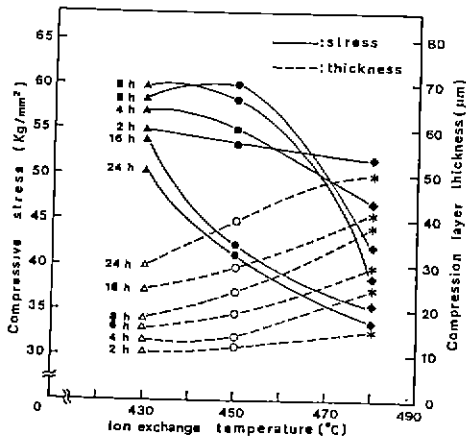


Fig. 6. Compressive stress and compression layer thickness vs. ion exchange condition.

적 증가를 가져오고 압축응력을 발생케 한다. 이와 같은 효과는 이온교환 강화유리에 있어서 표면층의 압축응력이 크면 강도의 증가를 얻게 되고, 압축응력층이 두꺼우면 굽힘, 풍화 및 피로 현상에 대한 강도의 저하가 보상됨으로서<sup>9)</sup> 강화 공정 관리에 중요하다.

열처리 온도 및 시간의 증가에 따른 압축응력층의 두께변화결과는 Fig. 6 과 같으며 이때 두께는 점차적으로 증가하고 있으나 압축응력의 값은 감소하고 있음을 볼 수 있다. 특히 16, 24 시간으로 장시간일 경우에는 온도상승에 따라 급격한 응력 감소현상을 나타내고 있다.

Fig. 7 에서도 430 °C - 8h 및 450 °C - 6h 까지는 표면응력이 증가하고 있으나, 그 외의 경우에는 이온

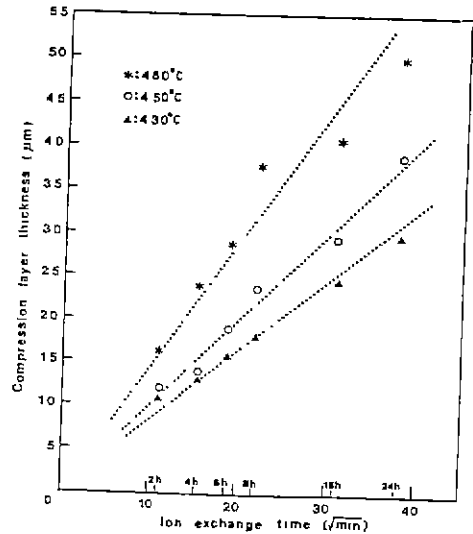


Fig. 8. Compression layer thickness vs. ion exchange time.

교환 반응이 진행됨에도 불구하고 서서히 감소되고 있다. 이는 과도한 처리시간과 높은 온도에 의해 표면층에 점성변형의 원인이 초래되어, 이에 따라 유리 표면에 응력이완 현상이 나타나게 되어<sup>5, 12)</sup> 구조이완과 응력이완에 의해 표면에서 최대 응력치를 얻을 수 없는 것이라고 추정된다.

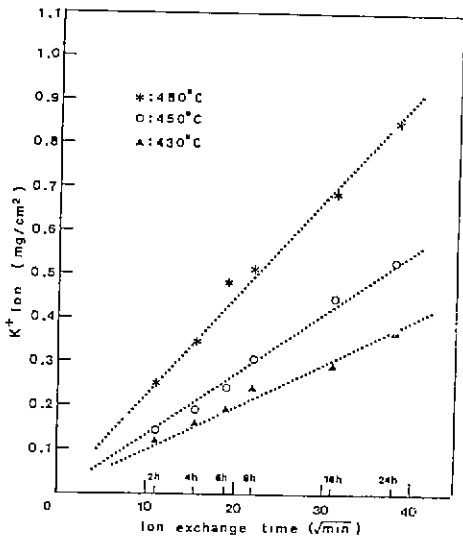


Fig. 9. Rate of  $K^+$  ion exchange vs. ion exchange time.

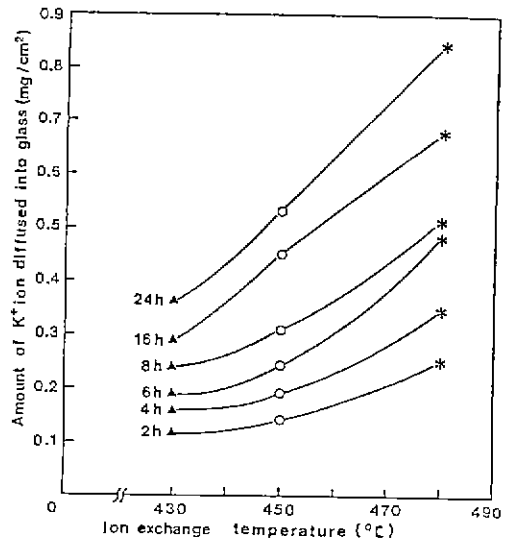


Fig. 11. Amount of  $K^+$  ion diffused into glass vs. ion exchange condition.

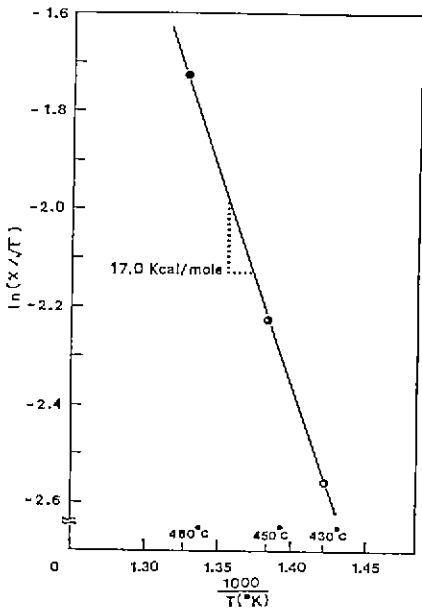


Fig. 10. Arrhenius plot for the dependence of rate of  $K^+$  ion on ion exchange temperature.

즉, 본 실험범위에서의 압축응력 최대치는  $59.8 \text{ kg/cm}^2$ 이며 이는  $430^\circ\text{C}$ -8 h 및  $450^\circ\text{C}$ -6 h의 경우이고, 이 조건 이상에서는 응력이완 현상을 보이고 있다. Fig. 8에서도 압축응력층의 두께 변화율이 교환시

간의 제곱근에 대하여 원점을 지나는 직선을 얻음으로써 확산율속 반응임을 알 수 있다.

### 3.3 이온교환량

$K^+$  이온의 교환량을 시간의 제곱근에 대해 plot한 것이 Fig. 9이며 본 실험범위의 각 온도에서 모두 원점을 지나는 직선의 관계를 나타내고 있다(Fig. 4, Fig. 8, 참조), 따라서 이온교환 확산량이  $\sqrt{Dt}$ 에 비례한다는 Nordberg 등<sup>1, 8, 13)</sup>의 보고와 잘 일치한다.

확산에 따른 활성화 에너지는 다음과 같은 Arrhenius 식으로부터 구할 수 있다.

$$D = D_0 \exp(-Q/RT)$$

$$\therefore \ln D = \ln D_0 - Q/RT$$

즉, Fig. 9를  $\ln D$ 에 온도의 역수로 plot했을 경우 그 직선의 기울기로 부터 구할 수 있으며(Fig. 10), 이에 의하면 본 실험계에서의 이온교환 활성화 에너지는  $17.0 \text{ Kcal/mole}$ 이다.

이온교환 조건에 따른  $K^+$  이온의 유리 내부로의 확산량은 Fig. 11과 같으며, 같은 온도 변화 조건하에서 시간이 길어짐에 따라 확산율이 증가하고 있음을 곡선의 기울기로 부터 알 수 있다.

### 3.4 밀도 변화

용융염 내에서 이온교환된 유리와 같은 조건으로 공기 중에서 열처리만 행한 유리의 밀도 측정 결과를 Fig. 12에 나타내었다.

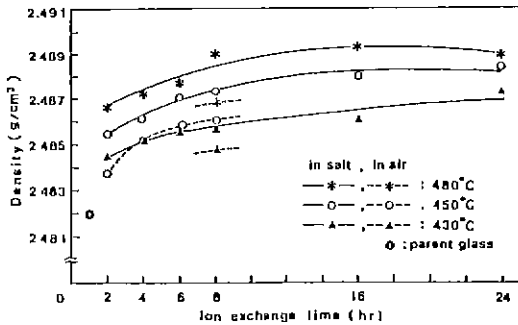


Fig. 12. Density for ion exchange samples and non-exchanged samples.

$\text{Na}^+(\text{Glass}) + \text{K}^+(\text{Salt}) \rightarrow \text{K}^+(\text{Glass}) + \text{Na}^+(\text{Salt})$ 의 이온교환 유리의 경우, 교환량이 증가됨에 따라 밀도가 증가된다.  $\text{Na}^+$  보다 무게 및 이온반경이 큰  $\text{K}^+$  이온이 유리내부로 확산 침투됨에 따라 유리 내의 free space 가 감소하게 되며, 이러한 이온교환된 층의 구조는 같은 모유리의 구조와 다르게 되고<sup>12)</sup>, 교환량이 증가할 수록 밀도가 증가되는 경향을 나타낸다.

그러나, 이온교환된 시편의 밀도 변화의 요인으로서 열처리 때 따른 서냉단계의 영향을 무시할 수 없으며 이의 영향을 보기 위해 공기 중에서 처리한 시편과 비교하여 불 배 순수 이온교환에 의한 밀도 증가는 실험 범위에서 약  $0.001 \sim 0.0017 \text{ g/cm}^3$  정도이다.

#### 4. 결 론

국내시판의 Soda-lime-silica계 float 판유리의  $\text{KNO}_3$  용융염에 의한 이온교환에 대한 본 연구범위에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1)  $430 \sim 480^\circ\text{C}$  범위에서 처리온도 및 시간의 증가에 따라 이온교환성이 점차로 증가되었으며, 시간의 제곱근에 비례하는 확산반응이었다.

2) 응력의 형성은 교환온도와 시간에 의존하며, 과도한 열처리는 응력이완 현상을 나타내며, 최대 압축응력 값은  $430^\circ\text{C}-8\text{h}$  및  $450^\circ\text{C}-6\text{h}$  에서  $59.8 \text{ kg/cm}^2$  이었다.

3) 이온교환 활성화 에너지는  $17.0 \text{ Kcal/mole}$  이었으며, 이온교환 온도 및 시간의 증가에 따라 밀도가  $0.001 \sim 0.0017 \text{ g/cm}^3$  정도 증가하였다.

#### REFERENCES

1. M.E. Nordberg, E.L. Mochel; "Strengthening

- by Ion Exchange", *J. Am. Ceram. Soc.*, **47**(5), 215-219 (1964).
2. R. Cardon; "Strong Glass", *J. Non. Cryst. Solids*, **73**, 233-246 (1985).
3. T.G. Chernyakova, N.E. Tikhomirova; "Strengthening of Plate Glass by Ion Exchange Method", *Glass and Ceramics*, **39** (4), 177-180 (1982).
4. N.A. Vereshchagina, A.M. Butaev; "Ion-exchange Coloring of Thermally Polished Glass", *Glass and Ceramics*, **43**(2), 58-61 (1986).
5. Y. Asahara; "Gradient Index Lens", *New Glass Technology*, **4**(3), 2-13 (1984).
6. T. Miyazawa, K. Okada; "Aberration improvement of Selfoc Lenses", *Applied Optics*, **19**(7), 1113-1116 (1980).
7. D.L. Orlov, B.V. Tarasov; "Strengthening Glass and its Products by Ion Exchange Method", *Glass and Ceramics*, **36**(12), 663-665 (1979).
8. H. Ohta; "The Strengthening of Mixed Alkali Glass by Ion Exchange", *Glass Technology*, **16**(1), 25-29 (1975).
9. T. Kishii; "Surface Stress Measurement using Optical Waveguide Effect of Chemically Tempered Glass", *Yogyo-Kyokai-Shi*, **87** (3), 9-16 (1979).
10. T. Kishii; "Surface Stress Meters Utilizing the Optical Waveguide Effect of Chemically Tempered Glass", *Optics and Lasers in Engineering*, **4**, 25-38 (1983).
11. 土橋正二; "ガラス表面の物理化学", 261~263 講談社, 東京(1979).
12. A.K. Varshneya; "Influence of Strain Energy on Kinetics of Ion Exchange in Glass", *J. Am. Ceram. Soc.*, **58** (3-4), 106-109 (1975).
13. H. Ohta; "Basic theory on Ion Exchange in Glass and its Practical Applications", *Ceramics Japan*, **12**(4), 297-305 (1977).