

Ag⁺ 이온교환에 따른 유리의 착색 효과

이용근·이동인·윤종석·이희수

연세대학교 요업공학과

(1989년 7월 3일 접수)

The Coloring Effect of Glasses by Ag⁺ Ion Exchange

Yong-Keun Lee, Dong-In Lee, Jong-Suk Yoon and Hee-Soo Lee

Dept. of Ceramic Eng. Yonsei Univ.

(Received July 3, 1989)

요 약

KNO₃와 AgNO₃의 혼합용융염에 유리를 침적하여 이온교환을 행한 후 초래되는 착색 성능, 기계적 특성을 이온교환 거동과 관련하여 탐구하였다.

유리 내에 확산 침투되어 들어간 Ag⁺이온이 Ag⁺ 콜로이드로 되어 황색에서 황갈색 범위의 착색이 되었으며, 착색 정도가 증가함에 따라 광투과도가 감소하였다.

이온교환 열처리 온도 및 시간의 증가에 따라 이온교환량 및 침투깊이가 증가하였고, 혼합용융염 중의 K⁺이온에 비해 Ag⁺이온의 침투가 훨씬 용이하였으며, AgNO₃의 함량이 증가함에 따라 이온교환 반응의 활성화에너지는 감소하였다.

이온교환 결과 모유리에 비해 꺾임강도가 3~4 배 증가되었으며, Ag⁺콜로이드는 표면미세경도의 증진에 방해가 됨을 알 수 있었다.

ABSTRACT

Coloring effect, mechanical properties resulting from silver ions exchange of glasses immersed into the mixed molten salt of KNO₃ and AgNO₃ were investigated in this study.

Ion exchange coloring of glasses made it possible to obtain glasses with a range from yellow to yellowish-brown, and spectral transmittance was investigated.

The amount of ion exchange and penetration depth increased with treatment temperature and time. The activation energy decreased with mole fraction of AgNO₃.

It can be seen that the bending strength of ion exchanged glasses were 3~4 times higher than the parent glass and Ag⁺ colloids prevented from increasing surface microhardness.

1. 서 론

무색의 모유리로 부터 유리를 착색시키는 방법은 여러

가지로 시도되어 왔다. 최근에는 cobalt-60을 방사시키는 황색제통의 색을 착색시키는 방법이 보고되었다¹⁾. 그러나, 이 방법은 장치가 고가이어서 실제 응용에 제약이 따

르며, 더구나 사용 중 약 100°C 이상에서 퇴색하는 단점을 지니고 있다.

이에 비해 이온교환에 의한 유리의 착색화는 장치가 저렴하고 간편하며, 뿐만 아니라 착색과 동시에 기계적 강도, 열충격 저항성, 표면 미세경도, 화학적 내구성 등을 향상시킬 수 있어서 매우 효율적이다.

본 연구에서는 KNO₃와 AgNO₃의 혼합용융염에 무색의 판유리를 침적한 후 이온교환을 행하여 초래되는 착색 성능 및 기계적 특성, 이온교환 거동에 대해 연구하였다.

2. 실험

2. 1. 출발 물질

2. 1. 1. 모유리

모유리는 두께 2 mm의 국산 Soda-lime-silica 계 맑은 판유리를 사용하였다. 각 측정항목에 따른 소정의 크기로 모유리를 절단한 후, 절단면에서 발생한 미세 균열을 최대한 제거하기 위해 SiC 연마포(#800, 1000, 1200) 및 alumina powder로 연마하였으며, 아세톤 및 증류수로 세척한 후 건조하여 사용하였다.

2. 1. 2. 용융염

KNO₃(Yakuyi pure chem. Co., Japan)와 AgNO₃(Inuicho precious metals Co., Japan)의 혼합용융염을 사용하였으며, 용융염의 조성 변화에 따른 영향을 살펴보기 위해 98 m/o KNO₃+2 m/o AgNO₃와 95 m/o KNO₃+5 m/o AgNO₃의 두 가지 조성으로 하였다.

2. 2. 열처리 조건

열처리 온도는 370, 400 및 430°C로 하였으며, 열처리 유지시간을 0.5, 1, 2, 4 및 6 시간으로 하였다.

2. 3. 측정

2. 3. 1. 이온교환량

유리 내부로 확산 침투된 단위 표면적 당의 K⁻ 및 Ag⁺ 이온으로 인한 무게 변화량 M은 다음 식에 의해 계산하였다.

$$M = \frac{W_2 - W_1}{S}$$

여기서 W₂ : 이온교환 후의 시편의 무게(mg)

W₁ : 이온교환 전의 시편의 무게(mg)

S : 시편의 표면적(cm²)

2. 3. 2. K⁺ 및 Ag⁺ 이온의 침투깊이

EPMA(JXA-733, Jeol, Japan)에 의하여, 이온교

환 처리면의 수직절단단면을 line profile 하여, 각각의 이온교환 조건에 따른 K⁺ 및 Ag⁺ 이온의 침투깊이를 측정하였다.

2. 3. 3. 쥐임강도

모유리를 50×8×2 mm의 크기로 절단하여 소정의 열처리 조건에서 이온교환 열처리한 후 Instron(Model 4204, Instron Ind.)을 사용하여, load cell 5000 kg, cross head speed 0.5 mm/min, span 거리 40 mm의 조건으로 3점 쥐임을 실시하여 쥐임강도를 구하였다.

2. 3. 4. 표면 미세경도

유리 표면의 내급힘성, 내마모성 조사를 위하여 Surface microhardness tester(Tukon, Page-Wilson Co., U.S.A)를 사용하여 100 g 하중의 Knoop 경도를 측정하였다.

2. 3. 5. 광 투과도

모유리를 3.5×3.5×2 mm의 크기로 절단하여 이온교환을 행한 후 UV-VIS-Spectrophotometer(LAMDA-9, Perkin Elmer, U.S.A)를 사용하여 광투과도를 측정하였다.

2. 3. 6. 색도

ASTM E 308-85(Computing the colors of objects by using the CIE system)에 준하여, Ag 금속 콜로이드에 의한 착색 정도를 나타내는 여러색 변수를 Colorimeter(D 25 P, Hunter Lab., U.S.A)에 의해 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 이온교환량

이온교환 열처리 조건에 따른 이온교환량의 변화는 Fig.1과 같다. 이온교환 열처리 온도가 증가함에 따라 이온교환량이 증가하고 있어서, 430°C의 경우에 가장 큰 이온교환량을 나타내고 있으며 370°C의 경우에 가장 작은 이온교환량을 나타내고 있다.

이온교환 열처리 시간이 증가함에 따라 이온교환량이 증가하고 있으나, 시간의 증가에 따라 증가 비율은 감소하여 모두 불특정의 변화 경향을 나타내고 있다. 또한 5 m/o AgNO₃염인 경우가 2 m/o AgNO₃염인 경우에 비해 더 큰 이온교환량을 나타내고 있다.

3. 2. Ag⁺ 이온의 침투깊이

Ag⁺이온의 침투깊이를 시간의 제곱근에 대해 도식화하면 Fig.2와 같다. 본 실험범위 내에서 가장 높은 온도인

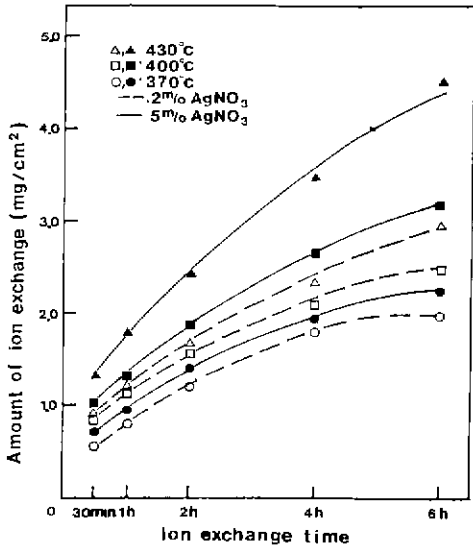


Fig. 1. Amount of ion exchange vs. ion exchanged time.

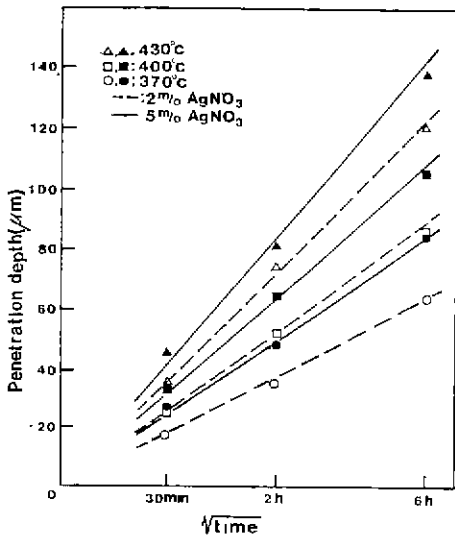


Fig. 2. Rate of Ag⁺ ion diffused into glass vs. ion exchange time.

430°C의 경우에 침투깊이가 가장 크고, 가장 낮은 온도인 370°C의 경우에 침투깊이가 가장 작게 나타나고 있다. 동일 온도인 경우에 5m/o AgNO₃염인 경우가 2m/o AgNO₃ 염인 경우가 2m/o AgNO₃염인 경우에 비해 더 큰 침투깊이를 나타내고 있다. 이것으로 보아 온도와 시

간의 증가에 따라 Ag⁺이온의 침투깊이가 증가함을 알 수 있으며, 또한 AgNO₃의 함량이 증가함에 따라 침투깊이가 증가함을 알 수 있다.

이온교환 열처리 시간의 변화에 따라서는, 열처리 온도와 용융염의 조성 여부를 막론하고 모두 원점을 지나는 직선관계를 나타내고 있다. 따라서 시간의 제곱근에 비례하는 확산 반응임을 Fick의 제 2법칙에 의해 알 수 있으며, 이것은 Ohta²⁾, Doremus³⁾ 등의 연구 결과와도 일치한다.

3. 3. 활성화 에너지

이온교환의 활성화 에너지는 Arrhenius plot로 부터 구할 수 있다⁴⁾. 침투깊이를 사용하여 D값을 구하여 온도의 역수에 대해 도식화하면 Fig. 3과 같다. 본 실험 범위 내에서 2m/o AgNO₃염인 경우에 19.5 kcal/mole, 5m/o AgNO₃염인 경우에 15.6 kcal/mole을 나타내었다. 이것으로 보아 용융염 중의 AgNO₃의 함량이 증가할수록 전체적인 이온교환 반응의 활성화 에너지가 감소함을 알 수 있다. 즉, 용융염 중에 K⁺ 이온보다 활성도가 큰 Ag⁺이온의 함량이 증가함에 따라 이온교환 반응의 활성도가 증가하여 전체적인 활성화 에너지는 감소하게 되고, 따라서 이온교환량, 침투깊이가 증가하게 되며 이것은 Fig. 1과 Fig. 2의 결과와 일치한다.

한편 KNO₃ 단독용융염에서 별도의 이온교환을 행하여 활성화 에너지를 구한 결과 22.7 kcal/mole을 나타내었

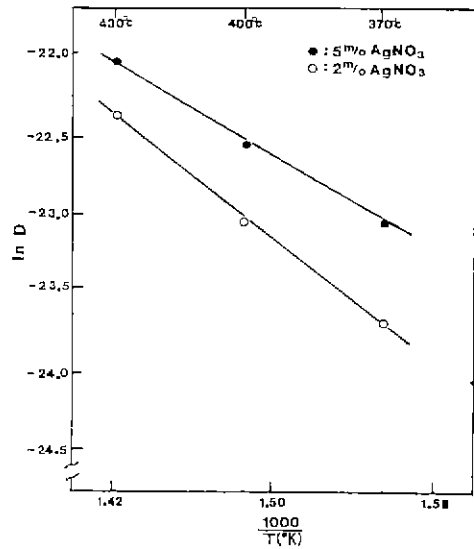


Fig. 3. Arrhenius plot showing the dependence of ln D of Ag⁺ ion on ion exchange temperature.

다. 이것으로 용융염 중에 Ag^+ 이온이 첨가됨에 따라 활성화 에너지가 감소함을 확인할 수 있었다.

3. 4. 꺾임 강도

5 m/o $AgNO_3$ 염에서 이온교환 열처리하였을 때의 꺾임 강도는 Fig.4와 같다. 이온교환 열처리 온도와 시간 여하를 막론하고 모두 모유리에 비해 매우 큰 값을 나타내고 있어서, 이온교환 결과 꺾임강도가 증대된다는 것을 알 수 있다. 30분 열처리한 경우에는 온도 여하를 막론하고 거의 동일한 값을 나타내고 있으나, 열처리 온도가 $430^\circ C$ 로 높은 경우 처리 시간이 길어짐에 따라 낮은 꺾임 강도를 나타내고 있다. 이것은 열처리 시간이 길어짐에 따라 유리내에 침투되어 들어간 Ag^+ 이온이 Ag^+ 콜로이드로 환원되는 비율이 증가되어, 높은 열처리 온도일수록 더 많은 Ag^+ 콜로이드가 성장하고 응집하여¹⁾ 유리의 망목구조를 파괴하기 때문이라 생각되어 진다.

2 m/o $AgNO_3$ 염에서 열처리한 경우도 5 m/o $AgNO_3$ 염인 경우와 유사한 경향을 나타내었다. 이와 같이 혼합용융염에서 이온교환하였을 때의 꺾임강도는 28-35 kg/mm^2 로 모유리에 비해 3-4 배 증대된 값이다. 이에 비해 Table 1에 나타낸 바와 같이 KNO_3 단독용융염에서 이온교환 열처리하였을 때의 꺾임강도는 17-43 kg/mm^2 로 모유리에 비해 2-5 배 증대된 값이다. 본 실험범위 내에서 전반적으로 혼합 용융염에서 열처리한 경우가 KNO_3 단독용융염의 경우보다 큰 꺾임강도를 나타내고 있으나, $430^\circ C$ 2, 6시간의 경우에는 오히려 더 작은 값을 나타내고 있어서, 이

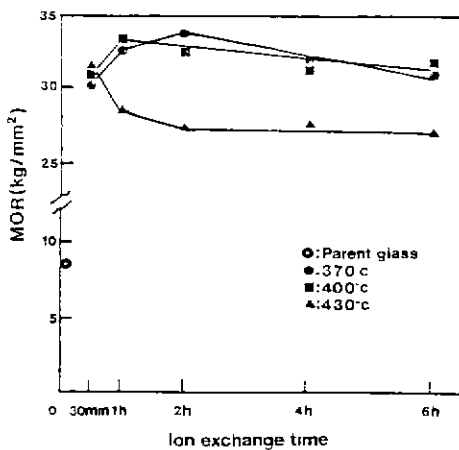


Fig. 4. Modulus of rupture vs. ion exchange time. Treatment ; 95 m/o KNO_3 + 5 m/o $AgNO_3$.

Table 1. The Bending Strength of Ion Exchanged Glasses in Pure KNO_3 Salt (kg/mm^2)

| Temp. / Time | 370°C | 400°C | 430°C |
|--------------|-------|-------|-------|
| 30 min. | 16.82 | 18.08 | 24.36 |
| 2 hrs. | 26.27 | 29.82 | 36.68 |
| 6 hrs. | 33.32 | 37.75 | 43.09 |

온교환 열처리 온도와 시간이 작은 경우에는 Ag^+ 콜로이드가 꺾임강도 증대에 효과적이거나 열처리 온도와 시간이 증가함에 따라 효율이 떨어짐을 알 수 있다.

3. 5. 표면 미세경도

$430^\circ C$ 에서 이온교환 열처리하였을 때의 표면미세경도는 Fig.5와 같다. 2 m/o $AgNO_3$ 염인 경우에 약 450-460 kg/mm^2 로 모두 모유리에 비해 높은 값을 나타내고 있으나, 5 m/o $AgNO_3$ 염인 경우에는 약 420-430 kg/mm^2 로 모유리에 비해 낮은 값을 나타내고 있다. Ag 는 원래 낮은 경도(27 kg/mm^2)를 갖고 있어서 표면미세경도를 감소시키는데, 상대적으로 Ag^+ 콜로이드의 침투량이 적은 2 m/o $AgNO_3$ 염의 경우에는 K^+ 이온에 의해 표면미세경도가 증진된 것이라 생각되어 진다.

3. 6. 광 투과도

5 m/o $AgNO_3$ 염에 모유리를 침적하여 $370^\circ C$ 에서 이온교환 열처리한 시편의 광투과도를 Fig.6에 나타내었다. 이온교환 열처리 시간의 증가에 따라 광투과도가 감소하고 있고, 모두 모유리에 비해 낮은 광투과도를 나타내고 있다.

5 m/o $AgNO_3$ 염에 모유리를 침적하여 4 시간동안 이온교환 열처리한 시편의 광투과도를 Fig.7에 나타내었다.

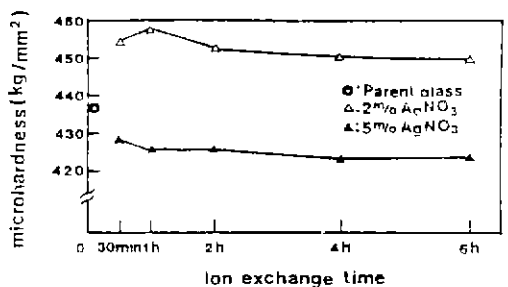


Fig. 5. Surface microhardness vs. ion exchange time. Treatment ; $430^\circ C$

Ag⁺ 이온교환에 따른 유리의 착색 효과

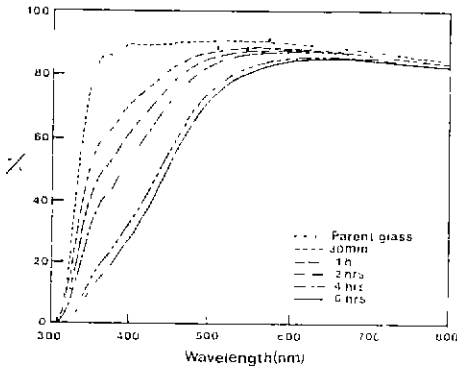


Fig. 6. Spectral transmittance.
Treatment ; 370°C, 98 m/o KNO₃ + 2 m/o AgNO₃.

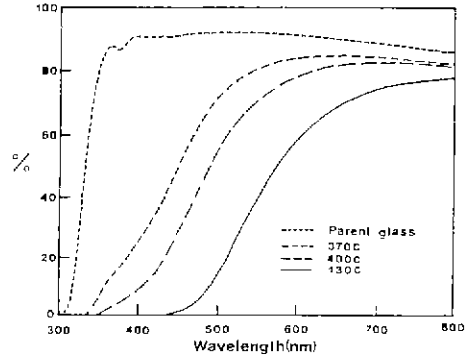


Fig. 7. Spectral transmittance.
Treatment ; 4 hrs., 95 m/o KNO₃ + 5 m/o AgNO₃.

이온교환 열처리 온도의 증가에 따라 광투과도가 감소함을 알 수 있다.

이상의 결과로 부터 열처리 온도와 시간의 증가에 따라 광투과도가 감소함을 알 수 있는데, 이것은 유리 내에 Ag⁺ 콜로이드가 형성되게 되면 광흡수가 일어나기 때문이다⁶⁾.

3. 7. 색도

KNO₃와 AgNO₃의 혼합용융염에 침적하여 430°C에서 이온교환 열처리한 시편과 모유리의 여러 색 변수를 Table 2에 나타내었다.

삼자극치와 색좌표를 색을 직독하는데 편리하도록 변환

한 것이 L*a*b* system이다. L*는 모두 모유리에 비해 감소하였으며, 열처리 시간의 증가에 따라 감소하고 있다. a*는 열처리 시간의 증가에 따라 -에서 +로 변해 녹색에서 적색으로 변해감을 알 수 있다. b*는 이온교환 결과 모유리에 비해 매우 증대되어 황색을 나타냄을 알 수 있으며, 열처리 시간과 AgNO₃함량의 증가에 따라 황색이 진해짐을 알 수 있다.

λ_d는 주파장으로^{7,8)}, 이온교환 열처리 시간의 증가에 따라 증가하고 있다. P는 여기순도로 혼합광이 나타내는 색의 농도를 나타내는데^{7,8)}, 이온교환 결과 모유리에 비해

Table 2. Color Parameters of Ion Exchanged Glasses.

| Parameters Specimens | Tristimulus | | | Color Coordinates | | | CIE L*a*b* | | | P(%) | λ _d (nm) |
|-------------------------|-------------|-------|--------|-------------------|--------|-------|------------|-------|-------|-------|---------------------|
| | X | Y | Z | x | y | Y | L* | a* | b* | | |
| Parent Glass | 89.35 | 91.62 | 107.40 | 0.3098 | 0.3177 | 91.62 | 96.66 | -0.85 | 0.48 | 0.24 | 534.5 |
| 430°C, 2 m/o, 30 min | 75.08 | 79.50 | 63.16 | 0.3448 | 0.3651 | 79.50 | 91.46 | -5.74 | 22.93 | 22.40 | 573.0 |
| 1 hr. | 66.57 | 70.09 | 41.93 | 0.3728 | 0.3924 | 70.09 | 87.04 | -4.66 | 36.04 | 35.85 | 577.1 |
| 2 hrs. | 57.26 | 58.90 | 22.83 | 0.4120 | 0.4238 | 58.90 | 81.23 | -1.17 | 52.01 | 55.11 | 578.2 |
| 4 hrs. | 51.17 | 51.14 | 16.34 | 0.4313 | 0.4310 | 51.14 | 76.76 | 2.72 | 56.50 | 60.63 | 579.2 |
| 6 hrs. | 45.01 | 43.34 | 8.12 | 0.4665 | 0.4493 | 43.34 | 71.79 | 7.31 | 69.43 | 72.78 | 582.5 |
| 430°C, 5 m/o, 30 min | 75.11 | 79.73 | 61.99 | 0.3464 | 0.3677 | 79.73 | 91.57 | -6.12 | 24.13 | 23.90 | 573.3 |
| 1 hr. | 67.77 | 71.86 | 42.63 | 0.3718 | 0.3943 | 71.86 | 87.90 | -5.75 | 36.73 | 36.75 | 575.3 |
| 2 hrs. | 57.21 | 59.04 | 21.03 | 0.4167 | 0.4301 | 59.04 | 81.31 | -1.63 | 55.26 | 56.43 | 577.8 |
| 4 hrs. | 42.76 | 40.26 | 4.09 | 0.4909 | 0.4622 | 40.26 | 69.65 | 9.99 | 82.47 | 82.59 | 583.0 |
| 6 hrs. | 42.72 | 40.26 | 4.08 | 0.4892 | 0.4609 | 40.26 | 69.65 | 9.88 | 81.10 | 82.57 | 583.3 |

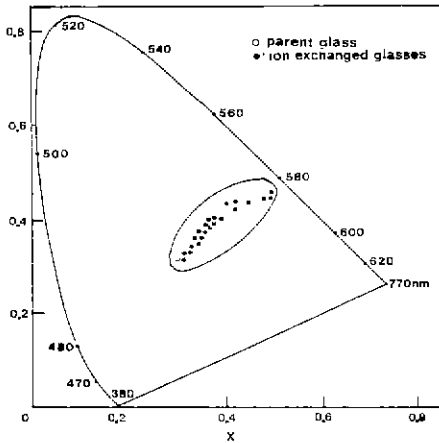


Fig. 8. CIE chromaticity diagram.

매우 높은 값을 나타내고 있으며, 열처리 시간과 AgNO_3 함량의 증가에 따라 증가하고 있다.

Table 2에 나타낸 색좌표를 도식화한 C.I.E. 좌표계를 Fig. 8에 나타내었다. 이온교환 열처리 온도와 시간이 증가함에 따라 유리 내부로 확산침투되어 들어간 Ag^+ 이온이 유리 내의 Fe^{2+} , Sb^{3+} , As^{3+} 등의 이온과 산화-환원반응을 일으켜 Ag^+ 콜로이드를 형성^{9,10)}하는 양이 증가하여 황색에서 황갈색으로 이동하고 있음을 볼 수 있다.

4. 결 론

KNO_3 와 AgNO_3 의 혼합용융염에 유리를 침적하여 이온교환을 행한 결과, 본 연구범위 내에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Ag^+ 콜로이드에 의해 황색에서 황갈색 범위의 색으로 착색되었으며, 광투과도는 이온교환 열처리 온도, 시간 및 AgNO_3 함량의 증가에 따라 감소하였다.

2) 370-430°C 범위에서 이온교환 온도 및 시간의 증가에 따라 이온교환량 및 침투깊이가 증가하였으며, 5 m/o AgNO_3 염인 경우가 2 m/o AgNO_3 염인 경우에 비해 더 큰 이온교환량과 침투깊이를 나타내었다.

3) 이온교환 반응의 시간의 제공근에 비례하는 확산반응이었으며, 활성화 에너지는 2 m/o AgNO_3 염인 경우에 12.8 kcal/mole, 5 m/o AgNO_3 염인 경우에 5.5 kcal/

mole 을 나타내었다.

4) 꺾임강도는 28-35 kg/mm²로 모유리에 비해 3-4 배 증대되었으며, 표면미세경도는 2 m/o AgNO_3 염인 경우에 모유리보다 약간 증가하였고, 5 m/o AgNO_3 염인 경우에는 모유리보다 약간 감소하였다.

REFERENCES

1. V. A. Borgman, N. L. Kaminskaya and O. D. Khait, "Radiation Coloring of Crystal", *Glass and Ceramics*, **40** (2), 66-68 (1983).
2. H. Ohta, "Basic Theory on Ion Exchange in Glass and its Practical Applications", *Ceramics Japan*, **12** (4) 298-305 (1977).
3. R. H. Doremus, "Exchange and Diffusion of Ions in Glass", *J. Phys. Chem.*, **68** (8), 2212-2218 (1964).
4. E. Nordberg, E. L. Mochel, "Strengthening by Ion Exchange", *J. Am. Ceram. Soc.*, **47** (5), 215-219 (1964).
5. S. N. Houde-Walter, "Dependence of Refractive Index on Silver Concentration in Gradient Index Glass", *J. Non-Cryst. Solids*, **107**, 316-322 (1989).
6. T. P. Seward, "Coloration and Optical Anisotropy in Silver-Containing Glasses", *J. Non Cryst. Solids*, **40**, 499-513 (1980).
7. C. R. Bamford, "Color Generation and Control in Galss", pp. 1-32, Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York (1977).
8. I. Fanderlik, "Optical Properties of Glass", pp. 38-48, Elsevier, Amsterdam-Oxford-New York-Tokyo (1983).
9. K. Kobayashi, "Optical and EPR Studies on Redox Reaction Layers of Ag^- and Cu^+ Ions Diffusing into Soda-Lime Glass", *Phys. Chem. Glasses*, **20** (2), 21-24 (1979).
10. W. A. Weyl, "Coloured Glasses", pp. 409-419, Society of Glass Technology, Sheffield (1981).