

## Float 관유리에 있어서 바닥면의 Tin 성분이 이온교환에 미치는 영향

이 동 인 · 이 용 근 · 이 희 수  
연세대학교 요업공학과  
(1990년 7월 23일)

### The Effects of Tin in Bottom Surface to Ion Exchange of Float Glasses

Dong - In Lee, Yong - Keun Lee and Hee - Soo Lee  
Dept. of Ceramic Eng. Yonsei University  
(Received July 23, 1990)

#### 요 약

Float 공법에 의해 제조된 관유리의 tin side에 침투된 tin 성분의 구배 및 깊이를 측정하였으며,  $KNO_3$ 에  $AgNO_3$ 가 함유된 혼합염내에서 관유리를 이온교환하였을 때 tin 성분이 미치는 영향을  $Ag^+$ 이온의 침투깊이 및 확산계수 변화, 광투과도 및 색도의 변화등을 비교하여 나타내었다.

본 연구 범위에서  $Ag^+$ 이온의 확산계수는 tin side가 다소 컸으며, 활성화 에너지는 tin side가 air side에 비해 0.2-0.6 Kcal/mole 정도 낮은 값을 나타내었다. 이에 따라  $Ag^+$ 이온의 침투깊이는 tin side가 이온교환 조건에 따라 2-10 $\mu m$  정도 깊게 나타남으로  $Ag^+$ 이온의 침투를 촉진시키고 있음을 알 수 있었다.

동일 조건의 이온 교환에서 콜로이드 착색화는 tin이 존재하는 경우 장파장의 적갈색 색상을, tin이 존재하지 않는 경우는 보다 파장이 짧은 주황색을 나타내었다.

#### ABSTRACT

The gradient and depth of tin at the side of glasses by float process were measured. The effects of tin to ion exchange of glasses in the molten salt of  $KNO_3$  and  $AgNO_3$  were presented by means of  $Ag^+$  ion penetration depth, diffusion coefficient variation, spectral transmittance and color coordinates.

The diffusion coefficient of  $Ag^+$  ion of tin side was higher than air side, and the activation energy of tin side was 0.2-0.6 Kcal/mole lower than air side. Therefore  $Ag^+$  ion penetration depth of tin side is 2-10  $\mu m$  deeper, hence it can be seen that tin promote  $Ag^+$  ion diffusion.

The same treatment of ion exchange, reddish-brown of long wavelength in case of tin present, yellowish-amber of short wavelength in case of tin absence were revealed.

#### 1. 서 론

현재 생산되고 있는 대부분의 관유리 제품은 용융유리

가 molten tin bath를 통과하며 성형되는 Float 공법<sup>1)</sup>에 의해 생산되고 있다. 이 공법은 예전의 관유리생산 공법에 비하여 평활도, 생산두께 및 폭 등에 있어서 현격히 우

수한 제품을 얻을 수 있는 가장 발전된 제조공법이다. 그러나 Float 공법에 의해 제조되는 판유리(Float 유리)는 tin bath를 통과하게 됨에 따라, 유리판의 바닥쪽(tin side)과 윗쪽(air side)의 표면부위는 본체 유리의 조성에 대하여 화학적으로 차이가 있는데 이는 주로 tin과 접촉되는 tin side의 화학적인 변화<sup>2-4)</sup>에 의해서 생기는 것이다.

본 연구에서는, Float 유리표면에 대해 화학적 etching을 단계적으로 실시함에 따라 나타난 면들에 대하여 성분 분석을 실시함으로써 tin side 내부로 침투된 tin의 농도구배를 측정하였다. 또한, Float 유리를 KNO<sub>3</sub>에 AgNO<sub>3</sub>가 함유된 혼합염내에 침적하여 열처리된 함으로서 이온교환 반응이 이루어지게 하였으며, 이온교환된 유리의 tin side 및 air side에 대한 이온교환 거동 및 특성변화를 측정하여 비교, 검토함으로써 유리내로 침투된 tin 성분이 Float 유리의 이온교환에 미치는 영향을 연구하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 출발물질

모유리는, 국산 Float 유리(F 유리)와 광학적 특성 비교를 위해 tin의 영향을 받지않은 일반 유리(A 유리)를 사용하였으며, 화학조성은 Table 1과 같다. 두께 2mm의 맑은 판유리를 사용하였으며, 이를 소정의 크기로 절단하고, 절단 모서리를 SiC 연마포 및 Diamond paste로 연마한 후 아세톤 및 증류수로 세척하였다.

판유리 성형시 침투된 tin 성분의 두께측정을 위한 etching 용액은 0.5% HF + 1.0% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 사용하였으며, 시험편을 5분-360분 사이에서 단계적으로 etching 하였다.

Table 1. Chemical Compositions of Plate Glasses.

Component	Weight %	
	Float(F) Glass	Non-Float(A)Glass
SiO <sub>2</sub>	72-75	72-74
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.7-1.2	1.5-2.0
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.06-0.2	0.1-0.2
CaO	7.7-8.5	6.8-7.0
MgO	3.5-4.5	3.5-4.3
Na <sub>2</sub> O	11-14	12-14
K <sub>2</sub> O	0.3-0.8	1.2-1.4

모유리의 이온교환 용융염은 K2A(98m/o KNO<sub>3</sub> · 2m/o AgNO<sub>3</sub>) 및 K5A(95m/oKNO<sub>3</sub> · 5m/oAgNO<sub>3</sub>)의 2종으로 하였다.

### 2.2. 이온교환 열처리 조건 및 장치

이온교환 온도는 AgNO<sub>3</sub>의 decomposition 온도 이하인 370°, 400° 및 430°C로 하였으며, 이온교환 시간은 0.5-24시간 범위에서 선별적으로 취하였다.

이온교환 장치는 Fig.1과 같으며, stirrer 작동은 60rpm으로 일정하게 하였다.

### 2.3. 측 정

#### 2.3.1. 모유리에 대한 etching 두께

Etching 전후의 유리무게를 재이 계산된 제거된 유리의 무게, etching 표면적 및 밀도로서 1차적으로 계산하였으며, 동일 시편의 etched 면과 masked 면사이의 step을 surface roughness tester(Talysurf 6, Rank Taylor Hobson, England)로 기기측정을 하여 계산치와 비교, 결정하였다.

#### 2.3.2. 모유리의 tin 성분 침투깊이

모유리의 표면 및 단계적으로 etching된 면에 대하여 EPMA(JXA-733, Jeol, Japan)에 의한 표면 성분분석을 실시하였으며, SnO<sub>2</sub>로서 tin의 존재를 나타내었다.

#### 2.3.3. 이온침투깊이

이온교환 조건에 의해 용융염중의 Ag<sup>+</sup>이온이 유리내부로 침투된 정도를 측정하기 위하여 처리면의 수직절단 단면에 대하여 EPMA에 의한 line profile 분석을 실시하였다.

#### 2.3.4. 광투과도 및 색도

이온교환으로 유리내에 형성된 Ag 금속 콜로이드에 의

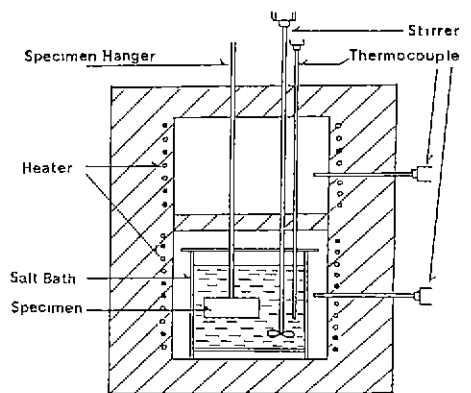


Fig 1. Schematic diagram of ion exchange apparatus.

한 투과도 변화 및 착색 정도를 UV-VIS Spectrophotometer(Lambda-9, Perkin Elmer, W. German)를 사용하여 C 광원에 의한 가시광선 범위에서의 광투과도 spectrum 을 얻을 수 있었으며, 광투과도로 부터 계산한 Chromaticity chart 를 얻었다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 모유리의 tin 성분 침투깊이

Float 공법에 의해 제조되는 유리의 Tin side 는 용융 tin 과의 접촉에 의해 tin 이 유리구조 내부로 침투되는 현상을 나타내어 tin oxide 의 함량이 많게됨에 따라 air side 및 기본유리의 화학조성과 차이가 있게 된다.

F 유리에 대한 etching 시간에 따른 etching 두께의 변화를 Fig.2에 나타내었으며, 단계적으로 etching 된 면에 대한 tin 성분분석 결과를 Fig.3에 나타내었다.

Fig.3에서 보민, SnO<sub>2</sub>로 나타낸 tin 의 농도는 tin side 표면은 3.1 w/o였으며, 약 19 $\mu$ m 내부에서는 0 w/o를 나타냄으로서 본 연구에 사용된 F 유리에 침투된 tin 의 깊이는 20 $\mu$ m 이내인 것으로 나타났다. 이와 함께 나타낸 air side 표면의 경우, 기본조성(0 w/o)에 비하여 높은 약 1.0 w/o를 나타내었는데, 이는 tin bath chamber 내에 증발되어 존재하고 있던 tin 성분의 영향<sup>5)</sup>으로 생각되어진다.

#### 3.2. 이온교환에 따른 Ag<sup>+</sup>이온의 침투깊이

F 유리가 KNO<sub>3</sub>와 AgNO<sub>3</sub>의 혼합용융염내에 침적되어 열처리되면 용융염내의 K<sup>+</sup> 및 Ag<sup>+</sup>이온이 유리내의 Na<sup>+</sup>이온과 교환되어 유리내부로 확산 침투하게 된다.

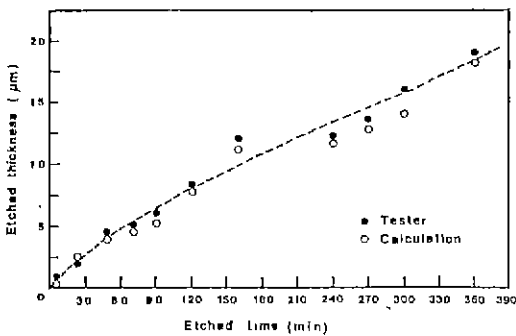


Fig.2. Etched thickness vs. etched time for float glass.

Treatment : 0.5%HF + 1.0%H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution

용융염 K2A 에서 430°C의 온도로 각 시간에 따라 이온 교환 된 시험편의 tin side와 air side에 대한 Ag<sup>+</sup>이온의 침투 및 Na<sub>2</sub>이온의 침출현상에 대한 EPMA line profile 을 Fig 4에 비교하여 나타내었다. 이때 K<sup>-</sup>이온의 관계는

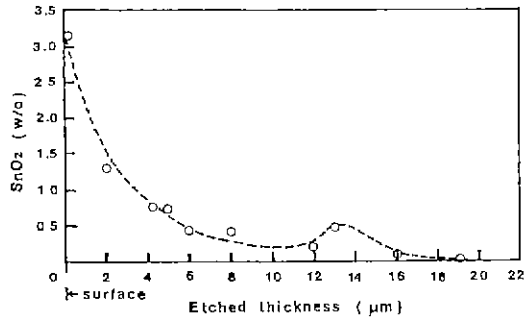


Fig.3. Tin profile at tin side surface region of float glass.

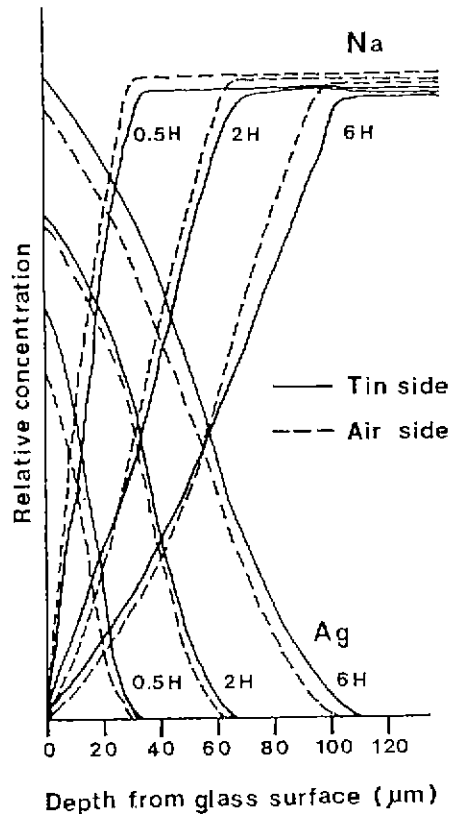


Fig.4. Concentration profiles of sodium and silver compare air side with tin side  
Treatment : K2A-430°C

생각하였다. 그림에서 보면 air side에 비해 tin side의 경우 Ag<sup>-</sup>이온의 침투가 깊은 것을 볼 수 있는데, 이는 tin side의 표면부위 약 20μm 깊이까지 존재하는 tin 성분의 영향으로 생각된다. 즉, tin side로 침투된 Ag<sup>+</sup>이온은  $2Ag^+ + Sn^{2+} \rightarrow 2Ag^0 + Sn^{4+}$ 의 반응에 의하여 Ag<sup>0</sup>로 환원되며, 반면에 Sn<sup>2+</sup>이온은 Sn<sup>4+</sup>이온으로 산화하게 된다<sup>6)</sup>. 따라서 Sn 성분이 다량 포함되어 있는 tin side에서 산화, 환원반응이 활발히 일어나게 되고 Ag<sup>+</sup>이온의 침투 속도 및 깊이가 air side에 비하여 증가되었다고 생각된다.

K2A 및 K5A의 각 용융염에서 이온교환 한 F유리에 대해 EPMA eine profile로서 측정된 Ag<sup>+</sup>이온의 침투깊이를 시간변수로서 plot하여 Fig.5 및 Fig.6에 나타내었다. 전체적으로 볼 때 Ag<sup>+</sup>이온의 침투깊이는 tin side가 air side에 비해 2-10μm 정도 깊은 것으로 나타남으로서 tin 성분이 영향을 주고 있음을 알 수 있다. 한편, K2A에 비하여 K5A의 경우에 Ag<sup>+</sup>이온의 침투깊이가 깊게 나타남으로서 용융염중의 AgNO<sub>3</sub>의 비율이 증가함에 따라 유리내의 Na<sup>+</sup>이온과의 교환량이 증가하고 이와 동시에 침투깊이가 증가한다는 것을 알 수 있다.

3.3. Ag<sup>+</sup>이온의 확산계수 및 활성화에너지

일반적으로 유리의 이온교환 현상은 확산물속인 것으로 알려져 있는 바<sup>7)</sup>, 본 연구범위의 경우 (Fig.5, Fig.6)에

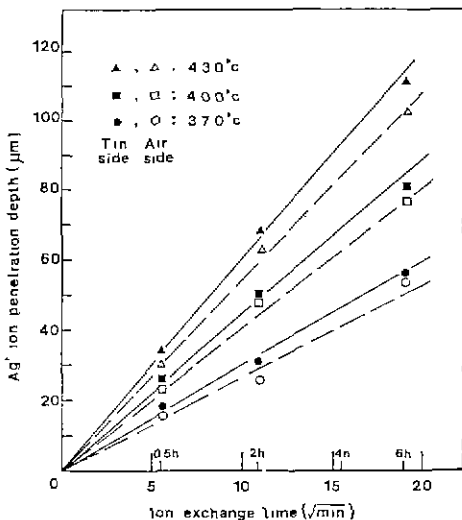


Fig.5. Rate of Ag<sup>+</sup> ion diffused into glass vs. ion exchange time. Treatment : K2A.

있어서 Ag<sup>+</sup>이온의 침투깊이가 이온교환 시간의 제곱근에 대하여 원점을 지나는 직선형을 이루고 있음으로 Fick의 제2법칙에 의한 확산물속 반응임을 알 수 있었다.

확산에 의한 이온의 침투깊이를 식  $C = c_0 \operatorname{erfc} (x/2\sqrt{DT})$ <sup>8)</sup>에 적용하여 계산한 확산계수(D)를 Table 2에 나타내었다. 표에서 보면, 각 조건에서 tin side가 air side에 비해 큰 값을 보여주고 있다. 따라서 유리내에서의 Ag 이온의 확산계수는 tin side 경우와 AgNO<sub>3</sub>의 함량이 증가할수록 활성화에너지가 감소하였는데 이로서 유리표면의 tin

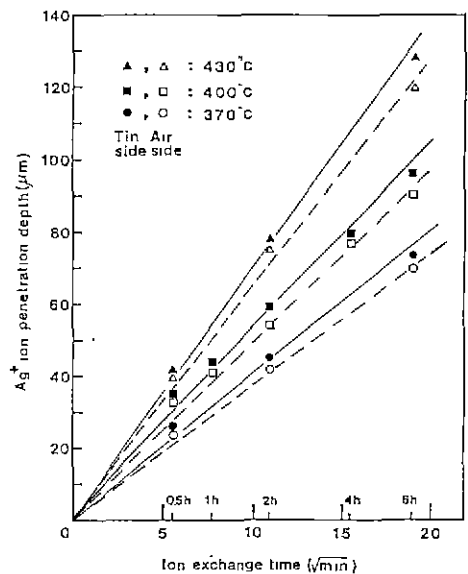


Fig.6. Rate of Ag<sup>+</sup> ion diffused into glass vs. ion exchange time. Treatment : K5A

Table 2. Calculation of Diffusion Coefficients and Activation Energy for each Used Salt.

Ion Exchange Temp (°C)	Salt	Diffusion Coefficient D (×10 <sup>-10</sup> cm <sup>2</sup> /s)			
		K2A		K5A	
		Air side	Tin side	Air side	Tin side
430		3.09	3.70	4.87	5.34
400		1.84	2.09	2.88	3.64
370		0.71	0.87	1.65	1.88
Activation energy (E) (Kcal/mole)		22.03	21.85	16.27	15.68

의 존재와 용융염의 Ag 성분의 증가로서 더욱 활발한 이온교환 반응이 일어남을 알 수 있었다.

3.4. 광투과도 및 색도

동일한 용융염 K5A 내에서 이온교환된 F 유리와 A 유리의 가시광선 범위에서의 투과율 spectrum 을 Fig.7에 나타내었다. 전체적으로 볼 때 이온교환 시간이 증가함에 따라 투과율의 감소현상을 나타냈으며 감소폭이 좁아짐을 볼 수 있다. 그림의 (a)에 비해 (b)의 투과율이 크게 나타남으로서 (a)의 경우 tin에 의한 Ag<sup>+</sup>이온의 환원이 많이 일어나 Ag<sup>0</sup>콜로이드 형성이 많게 됨을 알 수 있다. 이러한 결과는 Fig.8의 chromaticity chart의 색도로써 잘 나타나고 있는데, F 유리의 경우 이온교환이 많아 질수록 Ag<sup>0</sup>콜로이드 발생이 많게 됨으로서 색의 주파장이 점차 장파장쪽으로 이동하여 적갈색 계통의 색을 나타내게 된다. 이에 비하여 tin의 영향을 받지 않은 A 유리는 콜로이드 발생이 많지 않아 주황색 범위에 머무름을 볼 수 있

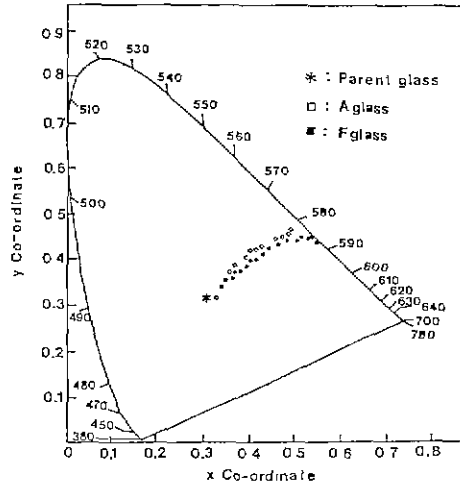


Fig.8. Chromaticity chart for ion exchanged glasses with parent glass.  
Treatment : K5A, 370°-430°C.

다. 이러한 결과로서, 이온교환에 의한 콜로이드 착색의 효과는 유리내에서 환원제 역할을 하는 성분중 가장 큰 역할을 하는 tin 성분의 존재에 따라 색조변화에 영향을 주고 있음을 알 수 있었다.

4. 결 론

국산 Float 유리의 tin side에 침투된 tin 성분이 이온교환에 미치는 영향에 대해 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 유리내의 Ag<sup>+</sup>이온의 확산계수는 tin의 존재여부에 따라 변하며, 활성화에너지는 tin side가 air side에 비해 0.2-0.6Kcal/mole 정도 낮은 값을 나타냈다.
- 2) Ag<sup>+</sup>이온의 침투깊이는 이온교환 조건에 따라 tin side가 air side에 비해 2-10μm 정도 깊게 나타나 tin 성분이 Ag<sup>+</sup>이온의 침투를 촉진시키는 것을 알 수 있었다.
- 3) 동일 조건으로 이온교환되어 유리내로 침투된 Ag<sup>+</sup>이온은 tin이 존재하는 경우는 다량의 콜로이드 생성으로 장파장의 적갈색을, 존재하지 않는 경우는 보다 짧은 파장의 주황색을 나타내었다.
- 4) Float 유리의 tin side 표면의 SnO<sub>2</sub>농도는 약 3w/o였으며 tin의 침투깊이는 20μm이었다. 이때 air side의 SnO<sub>2</sub>는 0.1w/o이었다.

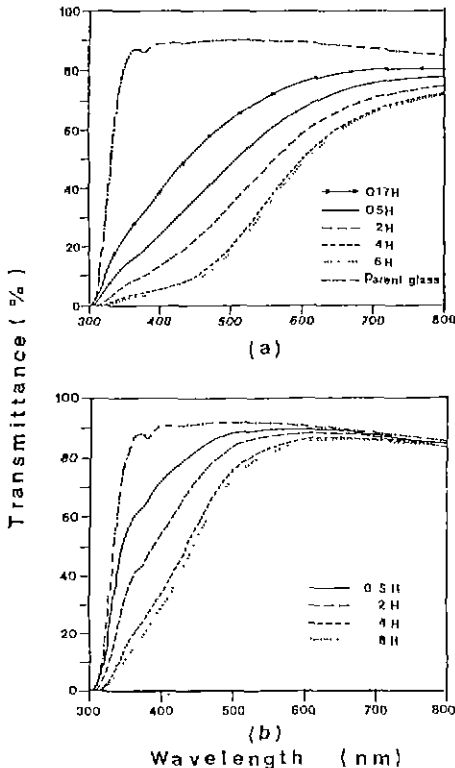


Fig.7. Spectral transmittance.  
Treatment : K5A-370°C (a) Fglass, (b) Aglass

**REFERENCE**

1. C.K. Edge, "The Handbook of Glass Manufacture," 3rd Edition, Edited by F.V. Tooley, Ashlee, N.Y. 711-714 (1984).
2. J.S. Sieger, "Chemical Characteristics of Float Glass Surfaces," *J. Non-Cryst. Solids*, **19**, 213-200 (1975).
3. L. Colombin and A. Jelli, "Penetration Depth of Tin in Float Glass," *J. Non-Cryst. Solids*, **24**, 253-258 (1977).
4. A.A. Sanyal and J. Mukerji, "Diffusion of Tin in Soda-Lime Glass between the Transformation Point and Softening Point," *J. Non-Cryst. Solids* **41**, 99-103 (1980).
5. H.R. Swift, "How Surface Chemistry Affects Float Glass Properties," *Glass Industry*, May, 27-30 (1984).
6. T.P. Seward, "Coloration and Optical an Isotropy in Silver-Containing Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **40**, 499-513 (1980).
7. H. Ohta, "The Strengthening of Mixed Alkali Glass by Ion Exchange," *Glass Technology*, **16** (1), 25-29 (1975).
8. R.H. Doremus, "Exchange and Diffusion of Ions in Glass," *J. Phys. Chem.*, **68** (8), 2212-2218 (1964).
9. C.R. Bamford, "Colour Generation and Control in Glass," Elsevier, N Y, (1977).