

Na⁺↔Ag⁺ 이온교환에 따른 Na₂O-Al₂O₃-SiO₂계 유리의 특성 및 살균효과

이광희 · 최세영

연세대학교 세라믹공학과
(1995년 12월 20일 접수)

Characterization and Bactericidal Effect of Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ Glass System by Na⁺↔Ag⁺ Ion Exchange

Kwang-Hee Lee and Se-Young Choi

Dept. of Ceram. Eng., Yonsei Univ.

(Received December 20, 1995)

요 약

Na₂O-Al₂O₃-SiO₂계 유리를 제조하여 Na⁺↔Ag⁺ 이온교환에 의한 이온교환특성, 물성변화, 살균효과에 대하여 연구하였다. Na₂O의 양을 20~30 wt%로 변화시킨 세 가지 조성의 모유리에 대하여 이온교환온도 320~360°C, 이온교환시간 15~60분의 조건에서 2 mol% AgNO₃+98 mol% NaNO₃의 혼합용융염내에서 이온교환한 결과, 이온교환량과 Ag⁺ 이온의 침투깊이는 모유리내의 알카리함량이 많고, 이온교환온도와 시간이 커짐에 따라 증가하였다. 이온교환 후 유리의 밀도와 경도는 다소 증가하는 경향을 보였고, 일부의 Ag⁺→Ag⁰로의 환원, 응집에 의한 가시광영역의 흡수를 나타내어 황갈색을 띄며, 이온교환량이 많아질수록 흡수는 증가하였다. 이온교환 후 유리의 내수성은 크게 향상되어 50°C의 증류수에서 240시간 용출시켰을 때도 무게감량이나 표면에서 변화를 거의 관찰할 수 없었다. 이온교환한 유리의 살균능을 측정하기 위해, 그람양성세균인 *Staphylococcus aureus*, 그람음성세균인 *E. coli*에 대하여 살균시험한 결과, 이온교환량과 배양시간의 증가에 따라 살균능이 증가함을 확인할 수 있었다.

ABSTRACT

Glasses of Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ system were prepared, and ion-exchange characteristics, change of properties, and bactericidal effects by Na⁺↔Ag⁺ ion exchange were studied. Parent glasses with three compositions of varying Na₂O in the 20~30 wt% were ion-exchanged in the molten salt of 2 mol% AgNO₃+98 mol% NaNO₃ at 320~360°C for 15~60 min. Amount of ion exchange and penetration depth of Ag⁺ ion increased with Na₂O content in the parent glass, ion exchange temperature and time. After ion exchange, densities and Vickers hardness of the glasses increased and the glasses showed yellow-brown color, and as amount of ion exchange increased, the color turned deep, because partial reduction and agglomeration of Ag⁺ into Ag⁰ resulted in absorption of visible light. After ion exchange, chemical durability of the glass to water was enhanced comparably, that weight loss and change of surface of the glass were not found for the leaching test in 50°C D.I. water for 240 hrs. Bactericidal effect of ion exchanged glass on *Staphylococcus aureus* and *E. coli* was determined by microorganism test, and bactericidal effect increased with amount of ion exchange and incubation time.

Key words: Na⁺↔Ag⁺ ion-exchange, Ag⁺ ion, Chemical durability, Bactericidal effect

1. 서 론

은 이온의 살균 및 항균작용은 고대로부터 알려져, 1893년 Nageli가 은 이온의 oligodynamic effect에 의해 미량의 은 이온이 수중에서 박테리아의 번식을 억제할 수 있다는 보고¹⁾를 한 이후로 많은 연구가 진행되어

왔으며, 은 이온은 염소나 기타 유독성 살미생물제의 대체재료로서의 응용 가능성에 많은 관심을 모아왔다.

AgNO₃와 같은 수용액은 수중에서 Ag⁺→Ag⁰로 쉽게 환원되어 버리기 때문에 살균능의 지속성에 문제가 있고, 현재 개발되었거나 사용중인 살균·항균용의 관련제품으로는 제오라이트에 은을 담지시킨 것이 최초이며, 그

외에 아파타이트, TiO₂, 인산지르코늄, 실리카겔, 유리 등에 은을 담지시킨 무기계 항균제²⁾ 등이 있다.

그 중 금속을 이온상태로 안정하게 담지할 수 있고, 지속적인 살균효과를 가질 수 있는 유리에 대한 연구가 활발히 진행되고 있는데, 최근 연구되고 있는 인산염계, 붕산염계 수용성유리는 유리의 용출특성을 이용한 것으로 유리가 수중에서 용해됨에 따라 은 이온이 지속적으로 용출되어 살균효과를 갖게 되지만³⁾, 은 및 유리 성분 이온의 용출에 따른 독성의 우려로 인하여 음용수에 사용하기에는 적합하지 않다.

규산염계 유리는 내수성이 뛰어나 반영구적으로 사용할 수 있는 장점을 갖지만, 붕산염계, 인산염계유리와는 달리 은 이온이 유리중에 거의 용해되지 않으므로 일반적인 용융법으로는 은 이온을 담지하는 규산염계유리를 제조하기가 매우 어렵다. 따라서, 유리를 전이온도 이하의 온도에서 용융염내에 침적하여 유리내의 알칼리 이온을 용융염내의 다른 이온으로 치환하는 이온교환법에 의해 은 이온을 유리중의 알칼리 이온과 치환하여 담지하는 방법이 효과적이다.

일반적으로 유리의 이온교환법은 유리의 강화를 위해서 개발된 방법으로 판유리 표면의 Li⁻, Na⁻ 등의 알칼리 이온을 이온반경이 더 크고, 같은 하전을 갖는 Na⁺, K⁺ 등의 알칼리 이온으로 치환함에 따라 유리 표면의 부피 증가에 따른 압축응력을 형성시켜 강도를 증진시키는 화학적 강화 방법^{4,5)}이다. 최근에는 Ag, Cu 등의 금속 콜로이드에 의한 유리의 착색, graded index optical fiber, optical wave guide⁶⁻⁸⁾ 등의 제조에도 이용되고 있다.

따라서, 본 연구에서는 sodium aluminosilicate계 (Na₂O-Al₂O₃-SiO₂)의 모유리를 용융법으로 제조한 후, AgNO₃-NaNO₃의 혼합 용융염에서 Na⁺ ↔ Ag⁺ 이온교환을 통하여 은 이온을 유리표면에 담지한 유리를 제조하고, 모유리의 조성변화 및 이온교환조건 변화에 따른 이온교환특성, 유리의 물성변화, 그람양성세균 및 그람 음성세균에 대한 살균효과에 대하여 연구하였다.

2. 실험방법

2.1. 모유리 및 시편의 제조

본 연구의 공정도는 Fig. 1과 같다. 모유리 제조에 사용된 출발물질로는 Na₂CO₃, Al₂O₃, SiO₂(1급, Junsei Chemical Co., Ltd., Japan), ZrO₂(99%, Fluka, Switzerland) 등을 사용하였고, 이온교환에 사용되는 용융염의 출발물질로는 AgNO₃(99.9%, Kojima Chemica Co., Ltd., Ja-

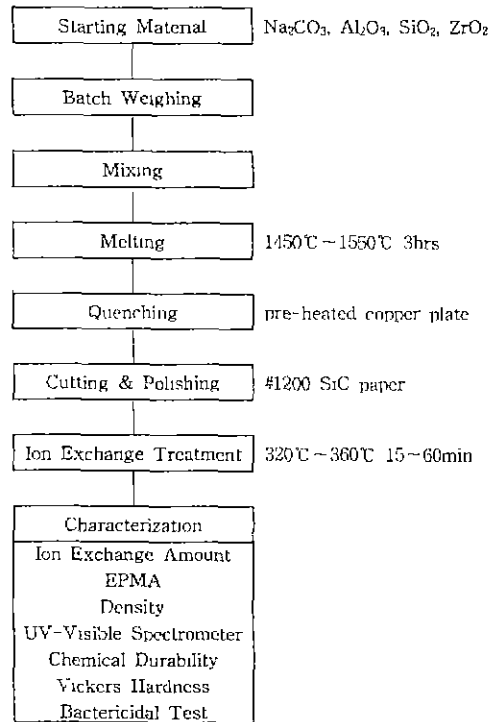


Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedure.

Table 1. Compositions of Parent Glasses. (wt%)

	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	ZrO ₂
N20	20	15	65	1
N25	25	10	65	1
N30	30	5	65	1

pan), NaNO₃(1급, Duksan Pharmaceutical Co., Ltd., Korea)를 사용하였다. 본 실험에서 제조한 모유리의 조성은 Table 1과 같다. 일반적인 판유리의 경우는 alkali 산화물의 중량비가 15%를 넘지 않으나 좀 더 많은 alkali를 도입함으로써 이온교환에 의해 Ag⁻ 이온이 표면에 많이 분포하도록 하기 위해 Na₂O의 양을 30 wt%까지 증가시켰으며, 이온교환에 많이 사용되는 조성인 Na₂O-Al₂O₃-SiO₂계를 기본으로 하여 Na와 Al의 비를 변화시킨 세 가지 조성으로 하였고, 내수성의 향상을 위하여 ZrO₂를 1 wt% 첨가하였다. 원료를 칭량하고 알루미늄이 유발에서 에탈올로 1시간 동안 습식 혼합한 후 건조하고, Pt-Rh10 crucible에 장입하여 super kanthal furnace에서 1450~1550°C로 3시간 용융한 후, 예열된 구리 plate에 부어 냉각하여 제조하였다. 제조된 bulk 시편을 diamond wheel을 이용하여 10×10×3 mm³ 크기로 절단하고, SiC

연마지(#1200)로 연마하여 이온교환용 시편을 준비하였다.

2.2. 이온교환

이온교환로를 이용하여 stainless steel bath에서 2 mol% AgNO₃+98 mol% NaNO₃의 혼합용융염에 제조된 모유리 시편을 침적하여 이온교환온도 320, 340, 360°C, 이온교환시간 15, 30, 45, 60분의 조건에서 이온교환을 행하였고, 용융염 bath에서 꺼낸 후 증류수와 acetone으로 초음파 세척하였다.

2.3. 분석 및 측정

용융염으로부터 유리내부로 확산침투된 Ag⁺ 이온으로 인한 무게변화량은 $M=(W_2-W_1)/S$ 식에 의하여 계산하였다. 이 때, M은 이온교환량(mg/cm²), W₂는 이온교환 후의 시편의 무게(mg), W₁은 이온교환 전의 시편의 무게(mg), S는 시편의 표면적(cm²)이다.

이온교환한 시편을 수직절단, 표면미세연마후 Electron Probe Micro Anlysis(EPMA, SX-51, CAMECA, France)를 이용, 절단면을 이온교환표면으로부터 수직방향으로 line profile 하여 이온교환조건 변화에 따른 Ag⁺ 이온의 침투깊이 및 이온농도 profile을 조사하였고, 이때, EPMA 분석조건은, 15 KV, 20 nA, 1 μm beam diameter, 100 ms counting time/channel, 1024 channel/sample이었다.

이온교환 전후의 시편에 대한 밀도 측정은 Archimedes 원리에 의하여, 건조무게와 수중무게를 3회 측정하여, $\sigma=m/(m-w)$ 식에 의하여 계산하였으며, 이 때, m은 건조 무게, w는 수중 무게이다.

이온교환에 따른 유리의 착색정도를 알아보기 위하여 UV/VIS spectrophotometer(Lambda-9, Perkin Elmer, Germany)를 이용하여 자외 가시광 영역(200~700 nm)에서 이온교환 전후의 시편에 대한 광투과율을 측정하였고, 이온교환 후 유리의 표면 미세강도를 조사하기 위하여, 이온교환 전 후 시편에 대하여 각각 Microhardness tester(MXT-CX, Matsuzawa, Japan)를 이용하여 1 kg 하중의 Vickers Hardness를 측정하였다.

내수성이 가장 약한 N30 조성의 이온교환전후의 시편에 대하여, 100 ml의 증류수로 50°C로 항온유지시킨 water bath 내에서 용출실험을 행한 후, 무게감량을 측정하고 용출액에 대한 ICP-AES(ICP S1000III, Shimadzu, Japan)분석에 의하여 내수성을 측정하였다.

이온교환한 유리 시편의 살균능을 측정하기 위하여, 그람양성세균인 *Staphylococcus aureus* 및 그람음성세균

인 *E. coli*의 균주를 미리 제조한 전배양 배지에 무균적으로 접종하여 12시간 동안 전배양한 후, 이온교환조건이 다른 bulk 시편과 5 ml의 증류수를 넣은 test tube에 전배양한 균주를 5 vol%가 되도록 접종하고 배양시간을 12, 24, 36, 48, 72시간으로 변화시켜가며 배양하였다. 배양시간이 다른 각 tube로부터 0.1 ml씩을 취하여 적정 배수로 희석하고 미리 제조한 고체 배지(nutrient agar)에 무균적으로 0.1 ml를 도달한 후, 30°C incubator에서 24시간 배양하였다. 이 고체 배지에 생성된 colony를 count 하고 희석 배수를 곱하여 C.F.U(Colony Forming Unit, 생균수/ml)를 계산함으로써 살균효과를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 이온교환특성

3.1.1. 이온교환량

Fig. 2에 이온교환온도의 변화에 따른 단위 표면적당 Na⁺ 이온과 교환되어 들어간 Ag⁺ 이온의 양을 나타내었다. 이온교환온도가 증가함에 따라 Ag⁺ 이온의 교환량은 증가하는 경향을 보였으며, 모유리 내의 알칼리 함량이 많을수록 이온교환량은 더 큰 값을 나타내었다. Fig. 3은 이온교환시간에 대한 이온교환량의 변화를 나타낸 것으로, 이온교환시간의 증가에 따라 이온교환량은 증가하는 경향을 보였고, 이온교환시간의 제곱근에 직접적으로 비례하는 것으로 보아 이온교환의 기구는 Ag⁻

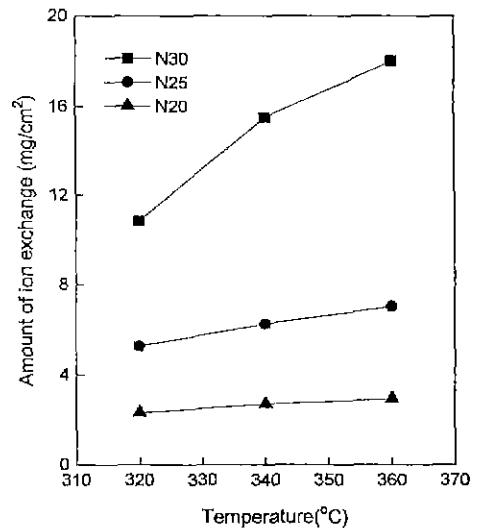


Fig. 2. Relationship between amount of ion exchange and ion exchange temperature. (Ion exchange time: 30 min)

이온과 Na⁺ 이온의 상호확산에 의한 것임을 확인할 수 있었다. 이는 유리 내부로 확산되는 이온교환량이 \sqrt{Dt} 에 비례한다는 보고^{9,11)}와도 일치하는 것이다.

3.1.2. 이온농도 profile 및 이온침투깊이

Fig. 4에 EPMA에 의해 측정된, 이온교환면에 수직방향으로의 Ag⁺와 Na⁺의 농도 profile을 나타내었다. 확산, 침투해 들어간 Ag⁺의 농도는 표면으로부터 유리 내부로 들어갈 수록 점점 감소하였으며, Na⁺는 내부에서는 일정한 농도를 유지하고, Na⁺ 이온이 유리표면으로부터

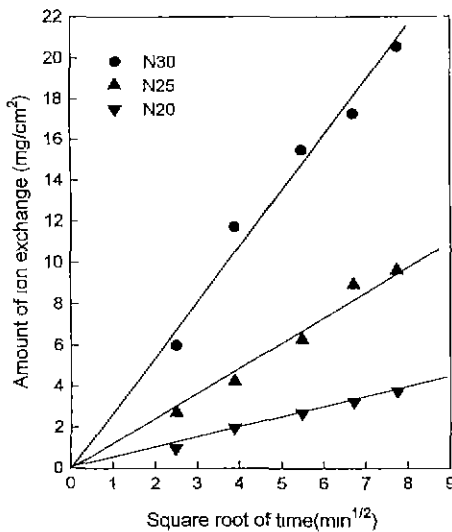


Fig. 3. Relationship between amount of ion exchange and ion exchange time. (Ion exchange temperature: 340°C)

빠져나감에 따라 Ag⁺의 침투깊이 정도부터는 표면층의 Na⁺ 농도가 감소되는 것을 볼 수 있다.

이온농도 profile에서 Ag⁺의 농도가 0이 되는 깊이를 이온교환 온도 및 시간에 대하여 plot 하면 Fig. 5, 6과 같이 나타내어진다. Ag⁺ 이온의 침투깊이는 본 실험의 범위내에서 약 50~300 nm의 값을 보이는 것으로 나타났고, 조성에 따라서는 알카리 함량이 많은 경우, Ag⁺ 이온이 표면으로부터 더 깊이 침투할 수 있는 것을 알 수 있었다. 일정한 이온교환시간에서 이온교환온도가 증가함에 따라 Ag⁺의 침투 깊이는 증가함을 볼 수 있었으며, 시간의 증가에 따라서도 Ag⁺의 침투 깊이는 증가하고, Fick의 제 2법칙에 의해 이온침투깊이는 이온교환시간의 제곱근에 비례하여 증가하는 판례를 확인할 수 있었다.

3.2. 물성 변화

3.2.1. 밀도

Fig. 7에 이온교환온도의 변화에 따른 유리의 밀도변화를 나타내었다. 모유리의 경우, N30, N25, N20 조성의 밀도가 각각 2.49, 2.48, 2.45 g/cm³로 모유리 내의 알카리 함량이 많을수록 더 큰 밀도 값을 보이고 있는데, 이는 유리 구조내에서 상호연결된 [SiO₄] 사면체는 다소 큰 공동을 포함하고 있으며, SiO₂ 유리에 알카리산화물을 첨가하면, 부수적인 O²⁻ 이온들은 산소이온충진에 참여하며 양이온은 공동내에 배열되기 때문에 총 공간 충전도가 커져서, 밀도의 상승을 가져오게 되기 때문이다¹²⁾. 그리고, 이온교환 후 유리의 밀도가 모유리 보다 증가한 것은 원자량이 큰 Ag⁺가 Na⁺ 자리를 치환하여 단위

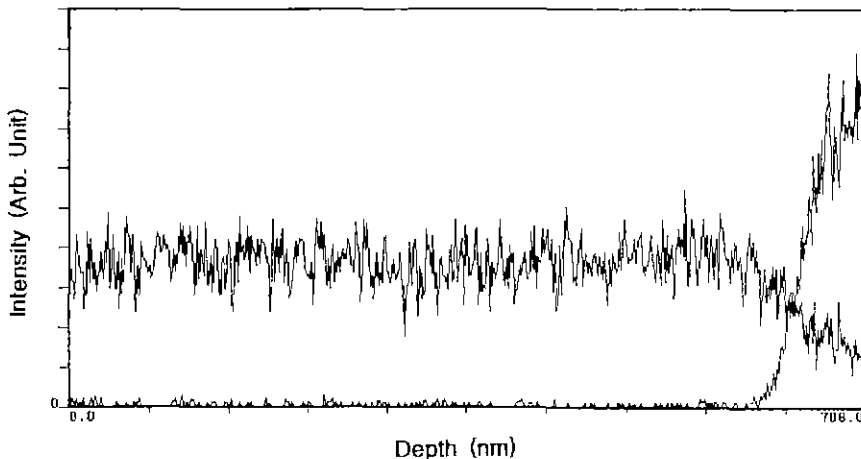


Fig. 4. EPMA profiles of N25 glass ion exchanged at 340°C for 30 min.

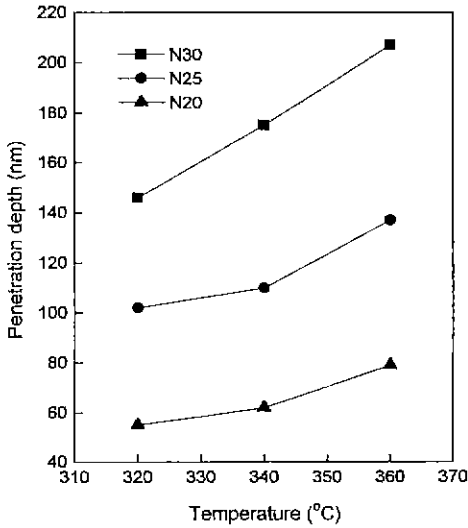


Fig. 5. Change of Ag ion penetration depth with various ion exchange temperature (Ion exchange time: 30 min)

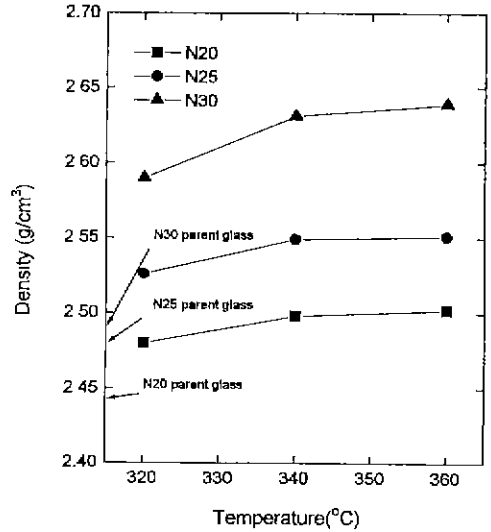


Fig. 7. Change of density with various ion exchange temperature (Ion exchange time: 30 min)

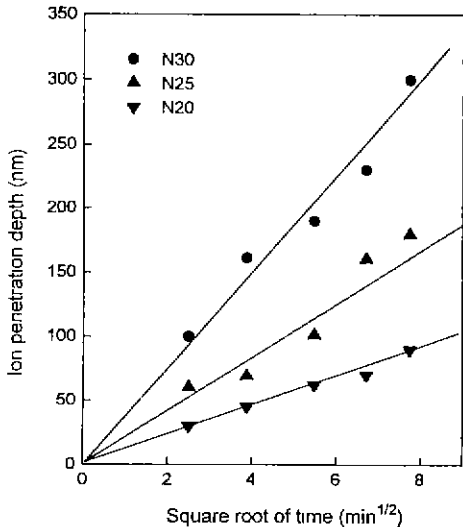


Fig. 6. Relationship between Ag ion penetration depth and ion exchange time. (Ion exchange temperature: 340°C)

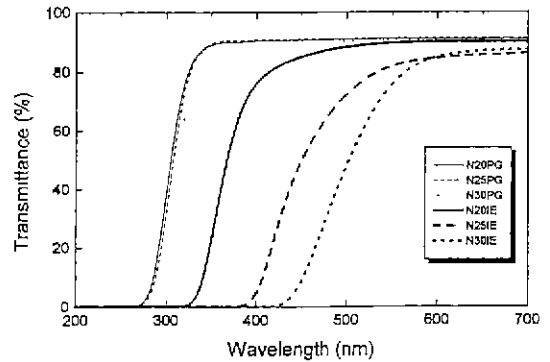


Fig. 8. UV/VIS spectra of parent glass and ion-exchanged glass at 340°C for 30 min.

Table 2. Comparison of Vickers Hardness of Parent Glasses and Ion-exchange Glasses. (Condition of ion exchange: 340°C, 60 min)

Specimen	Vickers Hardness (kg/mm ²)	
	Parent Glass	Ion-exchanged Glass
N20	452 ± 9.6	471 ± 6.6
N25	402 ± 5.6	427 ± 5.9
N30	376 ± 7.1	389 ± 8.7

부피당 중량이 증가하였기 때문이며, 이온교환온도의 증가에 따라 밀도가 증가하는 경향을 볼 수 있는 것은 온도의 증가에 따라 이온교환량이 증가하여 더 많은 Ag⁺가 유리내에 도입됨으로서 야기된 현상인 것으로 생각된다.

3.2.2. 광투과율

은을 함유한 유리내에서 Ag⁺ 이온은 Na⁺ 이온과 유

사하게 존재하지만 Na보다 Ag의 이온화에너지가 작으므로 쉽게 환원된다¹³⁾. 유리내로 확산 침투되어 들어간 Ag⁺는 Ag⁰로 환원되고 콜로이드 크기로 응집, 성장되어

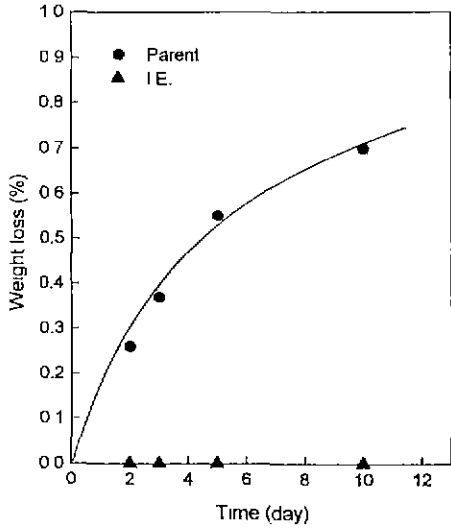


Fig. 9. Weight loss of N30 parent glass and ion exchanged glass at 340°C for 30 min in 50°C water.

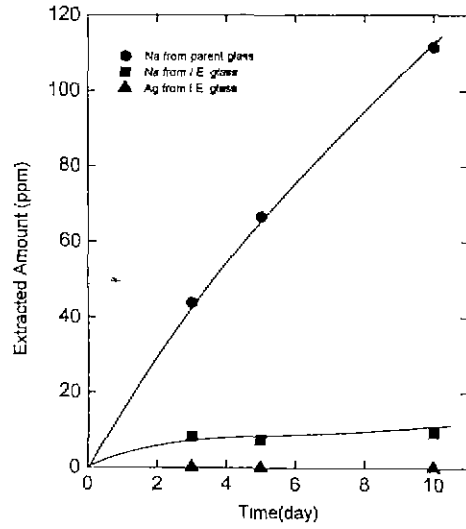


Fig. 10. Change of extracted Ag, Na amount with leaching time in D.I. water at 50°C.

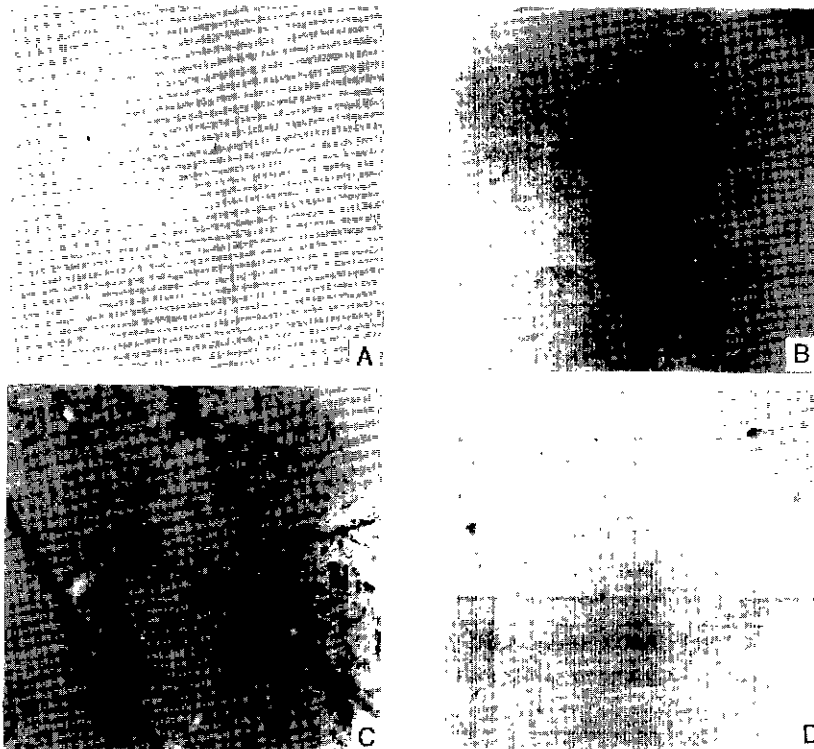


Fig. 11. Optical microscopic photographs of the glass surface after leached in 50°C water ($\times 150$)
 (A) N30 parent glass before leaching
 (B) N30 I.E. glass (340°C, 30 min) before leaching
 (C) N30 parent glass after leaching for 10 days
 (D) N30 I.E. glass (340°C, 30 min) after leaching for 10 days

가시광선의 흡수를 일으켜, 유리를 황갈색으로 착색시키는 효과를 가져온다^{14, 15}. Ag⁰에 의한 가시광선의 흡수는 약 400~470 nm 부근에서 일어나며, Fig. 8에서 보는 바와 같이 이온교환한 유리의 UV/VIS spectra를 모유리와 비교하였을 때 전체적으로 흡수단이 장파장 쪽으로 이동한 것을 볼 수 있는데, 이는 Ag⁰ 콜로이드에 의한 것이라고 생각된다. 조성에 따라서는 N30-N25-N20의 순서로 흡수가 많이 일어나며, 육안으로도 N30 조성이 더 짙은 황갈색임을 알 수 있었다. 이는 모유리의 알카리 함량이 많을수록 이온교환량이 많아지기 때문이라고 생각되며, 이온교환온도와 이온교환시간이 증가하면, Ag⁰ 콜로이드의 광흡수가 많아 지는 것도 같은 이유라고 생각된다.

3.2.3. 미세경도

Table 2에 각 조성에서 이온교환 전의 모유리와 340°C, 30 mm의 조건에서 이온교환한 유리의 미세경도를 비교하였다. 모유리의 경우, 조성에 따라 376에서 452 kg/mm² 까지의 값을 보였으나, 이온교환 후 389에서 471 kg/mm² 정도로 약간 증가하였다. 이는 이온교환에 의하여 모유

리내의 알카리 이온이 보다 더 이온반경이 큰 이온으로 교환됨에 따라 유리 표면 부위의 부피증가가 초래되어 생기는 압축응력의 효과에 의하여 기계적인 힘의 침투 작용을 억제하기 때문이라고 생각된다¹⁶.

3.2.4. 화학적 내구성

제조된 시편중 물에 대한 화학적 내구성이 가장 약한 N30 조성의 모유리와 340°C, 30 min의 조건에서 이온교환한 유리에 대하여 50°C의 증류수에서 행한 용출실험의 결과를 시편의 용출시간에 따른 무게감량과 ICP-AES에 의한 용출량 측정으로 Fig. 9, 10에 나타내었다. 그림에 나타나듯 모유리의 무게감량은 시간의 재공급에 비례하는 경향을 보였으며, 이는 유리와 물 사이의 계면에서 망목수식이온인 알카리이온이 수중의 수소이온과 치환되어 이온교환이 일어나 유리내의 알카리함량이 작아지는 알카리용출현상에 의한 것으로 설명되어진다¹⁷. 또, 이온교환한 시편의 경우에는 10일 동안의 용출에도 무게감량의 변화를 거의 나타내지 않았고, ICP 분석에서는 모유리에 비해 매우 작은 Na⁺의 용출만을 보이고 있는데, 이는 이온반경이 큰 Ag⁺ 이온(1.26 Å)이 보다 작은

Table 3. Bactericidal Effect of Ion-Exchanged Glasses on *Staphylococcus aureus*.

Glass	I.E.Temp. (°C)/I.E. Time(min)	Cell Concentration(CFU/ml)		
		24 hrs.	48 hrs.	72 hrs.
N20	Control	2.13×10 ⁷	2.45×10 ⁷	5.12×10 ⁷
	320/30	1.05×10 ⁷	1.03×10 ⁷	1.75×10 ⁷
	340/30	2.27×10 ⁷	2.46×10 ⁷	4.40×10 ⁷
	360/30	6.20×10 ⁶	5.80×10 ⁶	1.21×10 ⁷
	320/60	9.55×10 ⁶	5.00×10 ⁶	1.66×10 ⁷
	340/60	3.62×10 ⁷	2.54×10 ⁷	2.94×10 ⁷
	360/60	2.20×10 ⁷	2.80×10 ⁶	2.39×10 ⁷
N25	320/30	4.70×10 ⁶	3.00×10 ⁶	1.27×10 ⁷
	340/30	8.05×10 ⁶	3.10×10 ⁶	1.79×10 ⁷
	360/30	7.35×10 ⁶	1.00×10 ⁵	<10 ⁴
	320/60	7.65×10 ⁶	6.65×10 ⁵	<10 ⁴
	340/60	4.35×10 ⁶	8.00×10 ⁵	<10 ⁴
	360/60	1.09×10 ⁷	2.00×10 ⁵	<10 ⁴
N30	320/30	6.60×10 ⁶	1.50×10 ⁵	<10 ⁴
	340/30	5.25×10 ⁶	—	<10 ⁴
	360/30	5.50×10 ⁶	<10 ⁴	<10 ⁴
	320/60	4.85×10 ⁶	2.50×10 ⁵	<10 ⁴
	340/60	6.70×10 ⁶	9.45×10 ⁶	<10 ⁴
	360/60	5.60×10 ⁶	—	5.00×10 ⁴

Table 4. Bactericidal Effect of Ion-Exchanged Glasses on *E. coli*.

Glass	I.E.Temp. (°C)/I.E. Time(min)	Cell Concentration(CFU/ml)		
		24 hrs.	48 hrs.	72 hrs.
N20	Control	9.08×10 ⁷	5.59×10 ⁷	4.02×10 ⁸
	320/30	1.63×10 ⁸	1.52×10 ⁷	1.78×10 ⁸
	340/30	1.30×10 ⁸	1.27×10 ⁸	2.61×10 ⁸
	360/30	1.26×10 ⁸	1.34×10 ⁸	1.60×10 ⁸
	320/60	1.72×10 ⁸	1.28×10 ⁸	5.51×10 ⁷
	340/60	8.72×10 ⁷	1.19×10 ⁸	2.98×10 ⁸
	360/60	1.38×10 ⁸	2.24×10 ⁸	1.28×10 ⁸
N25	320/30	3.36×10 ⁷	<10 ¹	2.60×10 ⁶
	340/30	1.56×10 ⁸	6.5 ×10 ⁵	1.55×10 ⁶
	360/30	1.84×10 ⁸	<10 ⁴	5.50×10 ⁵
	320/60	8.84×10 ⁷	<10 ⁴	<10 ⁴
	340/60	1.39×10 ⁸	<10 ⁴	<10 ⁴
	360/60	1.57×10 ⁷	<10 ⁴	<10 ⁴
N30	320/30	1.00×10 ⁴	3.70×10 ⁶	<10 ⁴
	340/30	6.25×10 ⁶	<10 ⁴	<10 ⁴
	360/30	8.85×10 ⁶	<10 ⁴	<10 ⁴
	320/60	3.92×10 ⁷	<10 ⁴	2.50×10 ⁵
	340/60	3.80×10 ⁷	<10 ⁴	<10 ⁴
	360/60	8.50×10 ⁶	<10 ⁴	<10 ⁴

Na⁺ 이온(0.95 Å)을 치환해 들어감에 따라 유리 표면에 생기는 압축응력에 의한 화학적 강화의 효과인 것으로 생각된다¹⁰⁾. 이온교환에 의해 유리 내에 담지된 Ag⁺는 10일 용출 후에도 0.26 ppm의 용출량만을 보여 거의 용출되지 않음을 알 수 있었고, 살균능 측정의 조건이 상온에서 72시간 이내라는 것을 감안할 때, Ag⁺의 용출이 살균능에 미치는 영향은 거의 없었다고 볼 수 있다. Fig. 11은 용출전후의 유리의 표면 상태를 광학현미경으로 관찰한 것이다. 모유리의 경우 10일 용출실험 후 표면에 균열이 관찰되었는데, 이 균열은 Na⁺ 이온이 유리표면으로부터 용출되어 나감에 따라 유리내에 잔존해 있던 응력에 변화를 야기하여 발생된 균열이라고 생각된다. 이온교환한 유리의 경우에는 화학적 내구성이 향상됨에 따라 용출되어 나가는 Na⁺ 이온의 양이 매우 적으므로 균열의 발생은 보이지 않았고, 표면 연마한 흔적을 따라 약간의 표면 변화만을 관찰할 수 있었다.

3.3. 살균특성

Table 3, 4에 각 조건에서 이온교환한 유리를 증류수와 그람양성세균인 *Staphylococcus aureus*, 그람음성세균인 *E. coli*와 각각 24~72시간 배양하여 측정된 생존수를 나타내었다. Control은 이온교환한 유리를 넣지 않고 배양한 균의 수로 아무런 살균효과를 받지 않았을 때를 나타내며, Control의 경우와 비교했을 때 유리 내의 알카리 함량이 많을수록, 이온교환온도와 시간이 증가할수록, 그리고 배양시간이 길수록, 생존해 있는 균의 수가 줄어들음을 볼 수 있었다. 즉, 이온교환량이 많아질수록 살균능이 증가함을 알 수 있으며, 이는 더 많은 Ag⁺ 이온이 유리 표면에 분포하여 물 및 세균과 접촉하는 양이 더 많아져서 살균효과가 커지는 것으로 생각된다.

4. 결 론

Na₂O-Al₂O₃-SiO₂계 유리의 Na⁺ ↔ Ag⁺ 이온교환특성 및 살균효과에 관한 연구에서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 모유리의 알카리 함량이 많을수록, 이온교환온도와 시간이 증가할수록 이온교환량과 이온침투깊이는 증가하는 경향을 보였고, 이 때 이온교환의 기구는 교환되는 이온 상호간의 확산에 의한 것이었다.
2. 원자량이 큰 Ag⁺가 Na⁺를 치환함에 따라 이온교환 후 유리의 밀도증가를 가져왔으며, 이온교환온도와 시간의 증가에 따라 밀도도 증가하는 경향을 보였다.
3. 이온교환전 모유리를 50°C의 증류수에서 용출실험

한 결과 240시간 후 0.7 wt%의 무게감량을 보였으나, 이온교환 후 화학적 내구성은 크게 향상되어 무게감량이 거의 없었고, 이는 이온교환 후의 화학적 강화효과에 의한 것이었다.

4. 이온교환 후 유리는 색을 띄며, Ag⁰에 의한 가시광흡수를 일으키는데, 모유리의 알카리 함량이 많을수록, 이온교환온도와 시간이 증가할수록 광흡수가 증가하였다.

5. 이온교환시킨 유리를 그람양성세균인 *Staphylococcus aureus*와 그람음성세균인 *E. coli*와 각각 배양한 살균실험결과, Ag⁺ 이온교환량과 배양시간이 커짐에 따라 살균능도 증가함을 관찰할 수 있었다.

REFERENCES

1. エリ・ア・クリスキ, "銀處理水," 第1障 銀の抗菌性と其の作用機構, 日・ソ通信社 (1987).
2. 吉成 彪, 内田眞志, "抗菌性セラミクス," *Ceramics Japan*, **28**(7), 651-657 (1993).
3. 山本 幸一, "抗菌・抗黴セラミクス," *New Glass*, **8**(1), 40-44 (1993).
4. A.J. Burgraaf, and J. Cornelissen, "The Strengthening of Glass by Ion Exchange," *Phys Chem Glasses*, **5**(5), 123-129 (1964).
5. R. Cardon, "Strong Glass," *J. Non-Cryst. Solids*, **73**, 233-246 (1985).
6. Ryosuke Yokota, "Formation of Ag⁰ and Ag⁺ Centers and Tentatively Proposed Mechanism of Silver Colloid Formation in Photosensitive Glass," *Yogyo-Kyokai-Shu*, **78**(8), 39-40 (1970).
7. S.N. Houde-Walter, and B.L. McIntyre, "Dependence of Refractive Index on Silver Concentration in Gradient-index Glass," *J. Non-Cryst. Solids*, **107**, 316-322 (1989).
8. T.G. Giallorenzi, E.J. West, R. Kirk, R. Gunther, and R.A. Andrews, "Optical Waveguides Formed by Thermal Migration of Ions in Glass," *Applied Optics*, **12**(6), 1240-1245 (1973).
9. M.E. Nordberg, and E.L. Mochel, "Strengthening by Ion Exchange," *J. Am. Ceram. Soc.*, **47**(5), 215-219 (1964).
10. H. Ohta, "The Strengthening of Mixed Alkali Glass by Ion Exchange," *Glass Technology*, **16**(1), 25-29 (1975).
11. H. Ohta, "Basic Theory on Ion Exchange in Glass and Its Practical Applications," *Ceramics Japan*, **12**(4), 297-305 (1977).
12. H. Scholze 저, 이정훈 역. 유리공학, 반도출판사 (1989).
13. G.E. Rindone, and W.A. Weyl, "Glasses as Electrolytes in Galvanic Cells; Silver Glasses," *J. Am. Ceram. Soc.*

- 33(3), 91-95 (1950).
14. 境野 照雄, "ガラスの着色に関する 二, 三の考察," *Ceramics Japan*, **1**(7), 441-447 (1966).
 15. G.H. Frischat, "Coloring of Glass Surfaces by Ion Exchange," *J. Non-Cryst. Solids*, **19**, 367-368 (1975).
 16. A.K. Varshneya, "Influence of Strain Energy on Kinetics of Ion Exchange in Glass," *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**(3-4), 106-109 (1975).
 17. D.E. Clark, C.G. Pantano, Jr. and L.L. Hench, Corrosion of Glass, pp. 1-6, Magazines for Industry, Inc., New York, (1979).
 18. D.L. Rothermel, "Effect of Stress on Durability of Ion-Exchanged Surfaces," *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**(12), 574-577 (1967).