

Degradation of Ion-exchange Soda-lime Glasses Due to a Thermal Treatment

Jonghee Hwang[†], Tae-Young Lim, Mi Jai Lee, and Jin-Ho Kim
Optic & Display Materials Team, Electronic Materials Convergence Division,
Korea Institute of Ceramic Engineering & Technology, Seoul 153-801, Korea
(Received September 30, 2014; Accepted November 21, 2014)

이온강화 소다라임 유리의 열처리에 따른 강화 풀림현상

황종희[†] · 임태영 · 이미재 · 김진호
한국세라믹기술원 전자소재융합본부 광디스플레이소재팀
(2014년 9월 30일 접수 ; 2014년 11월 21일 채택)

ABSTRACT

Recently, the use of ion-exchange strengthened glass has increased sharply, as it is now used as the cover glass for smart phone devices. Therefore, many researchers are focusing on methods that can be used to strengthen ion-exchange glass. However, research on how the improved strength can be maintained under thermal environment of device manufacturing is still insufficient. We tested the degradation of the characteristics of ion-exchange soda-lime glass samples, including their surface compressive stress characteristics, the depth of the ion-exchange layer (DOL), flexural strength, hardness, and modulus of rupture (MOR) values. Degradation of the characteristics of the ion-exchange glass samples occurred when they were heat-treated at a temperature that exceeded 350°C.

Key words : Ion-exchange, Soda-lime glass, Thermal treatment, Degradation, Glass composition

1. 서 론

유리는 이론적으로 매우 강하고 이론적인 강도값은 대략 7000 MPa에 이른다고 알려져 있다. 그러나 취급 과정에서 표면에 결함들이 발생하면 강도가 급격히 저하되며 실질적인 강도는 이론강도의 1% 수준인 35~70 MPa 수준으로 떨어진다.^{1,2)} 이러한 유리의 단점을 보완해주기 위해 여러 가지 방법으로 강화를 해준다. 여기에는 열강화,^{2,3)} 이온강화,^{4)코팅⁵⁾} 등 여러 가지 방법이 존재한다. 처음으로 유리의 강화는 Otto Schott가 고열팽창 유리 표면에 저열팽창 유리를 overlay하여 구현되었다. 냉각 후 코어 유리의 수축이 표면 유리보다 크게 되어 표면에 강한 압축응력이 코어 유리에는 인장응력이 생성되었다. 이러한 기술은 실용적인 유리의 강화기술로 되었으며 외곽 층의 압축응력 층의 두께가 충분하면 마모에 충분히 견딜 수 있게 되었다. 현재 가장 널리 보급된 강화기술은 열 강화로 1930년대부터 기술이 적용 되었다.³⁾ 일반적인 열강화와 이온강화를 비교하면 압축 층 깊이가 작음에도 높은 수

준의 강화특성을 얻을 수 있고 광학적 특성이 우수하며 두께 2 mm 이하의 얇은 유리도 강화가 가능하고 다양한 형태의 유리 강화가 가능하나 이온강화의 최대 단점은 가격이 비싸다는 것이다.⁶⁾ 이온교환 또는 화학적 강화에 의한 유리의 강화는 유리를 전이점 이하의 온도에서 알칼리 염 용액에 담그는 공정을 의미한다. 염용액에 함침하는 시간동안 유리내의 알칼리 이온과 염용액내의 알칼리 이온이 열적으로 상호 확산을 통해 교환되는데 용액으로부터 유리내로 침투되는 이온의 이온반경이 크므로 유리의 강도증진을 이루게 된다.³⁾ 이온강화의 주요용도는 항공기 조종석용 윈도우, 고속열차의 윈도우, 고급안경용, 복사기용, 하드디스크 기판용, 약물 전달용 등⁶⁾ 한정적이었으나 최근 스마트폰이나 현금인출기, 공공 정보게시판의 터치 패널 용으로 수요가 급격히 증가하고 있다. 강화 유리의 사용 증대에 따라 강화현상에 대한 연구는 많이 진행되어왔지만 강화된 유리의 강화풀림 현상에 대한 연구는 그 동안 많이 이루어지지 않았다. 본 연구에서는 이온강화된 소다라임 유리를 열처리하여 열처리 온도와 시간에 따라 강화특성이 어떻게 변화되는지에 대해 관찰하여 강화유리의 강화풀림 현상에 대해 연구하였다

[†]Corresponding author : Jonghee Hwang
E-mail : jhhwang@kicet.re.kr

Tel : +82-2-3282-2428 Fax : +82-2-3282-7814

2. 실험 방법

이온강화 유리의 강화폴립 현상 연구를 위한 열처리 온도는 200°C, 300°C, 350°C, 400°C로 설정하였고 열처리 시간은 최소 1시간에서 최대 16시간까지 실험을 진행하였다. 온도간격은 저온영역에서는 200°C와 300°C로 100°C 간격으로 실험을 진행하였으나 300°C 이상의 온도에서는 강화폴립 현상이 예상되어 50°C 간격으로 350°C와 400°C에서 열처리 실험을 진행하였다. 열처리 온도와 시간에 따른 이온강화유리의 강화특성인 표면압축응력(compressive stress), 강화깊이(DOL)의 변화는 표면압축응력(FSM-6000, Luceo Co., Ltd, Japan)를 이용하여 시료당 9부위를 측정하여 평균값을 구하였다. 기계적 특성인 곡강도(fracture strength)의 변화는 만능 시험기(5543, Instron, U.S.A)를 이용하여 3점 강도 값을 구했으며 나노 인덴터(NHT, CSM Instruments, Switzerland)를 이용하여 열처리 전후 경도(hardness)와 영률(young's modulus) 변화를 시료당 3회 측정하여 평균값을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

Table 1에는 열처리 전 이온강화 소다라임 유리의 부위별 표면응력 측정 결과를 나타내었다. 소다라임 유리는 플로팅 공법에 의해 생산되며 공법의 특성상 용융상태의 유리가 금속 주석 bath 위에 놓이게 되어 한쪽 면은 금속 주석이 오염된다.⁷⁾ 편의 상 생산 시 유리가 tin과 접촉하는 아래 면을 tin면(tin side)이라고 하고 공기와 접촉하는 유리의 윗면을 air면(air side)으로 구별하였다. 이온교환 소다라임 유리의 부위별 표면응력 평균값은 air면이 522.0 MPa, tin면이 537.9 MPa로 tin면의 표면응력이 다소 높은 값을 나타내었으나 air면이 높게 측정되는 경우도 많아 유의차가 크지는 않은 것으로 보인다. 그러나 tin면의 경우 표면에 존재하는 tin 이온이 이온 교환 시 Na⁺와 K⁺ 이온의 상호 침투거동에 영향을 줄 수 있을 것이며 이로 인해 air면과 tin면의 압축응력 차이가 발생한 것으로 판단된다. Air면과 tin면의 표면응력의 표준편차는 각각 12.1 MPa, 39.9 MPa로 표면에 오염된 tin의 영향으로 tin면이 다소 큰 편차를 나타내었다.

Fig. 1에는 이온강화 소다라임 유리를 200°C에서 1~14

Table 1. Distributions of Compressive Stress in Ion-exchanged Soda-lime Glass (Unit: MPa)

Position 1	Position 2	Air Side	Tin Side	Difference
Top	1	534.7	503.2	-31.5
	2	523.1	484.8	-38.3
	3	529.1	561.0	31.9
Center	4	542.5	542.6	0.1
	5	518.3	567.0	48.64
	6	510.7	476.0	-34.7
Bottom	7	503.6	562.6	59.0
	8	513.9	555.4	41.5
	9	521.9	588.5	66.6
Average		522.0	537.9	15.9
Standard Deviation		12.1	39.9	27.7

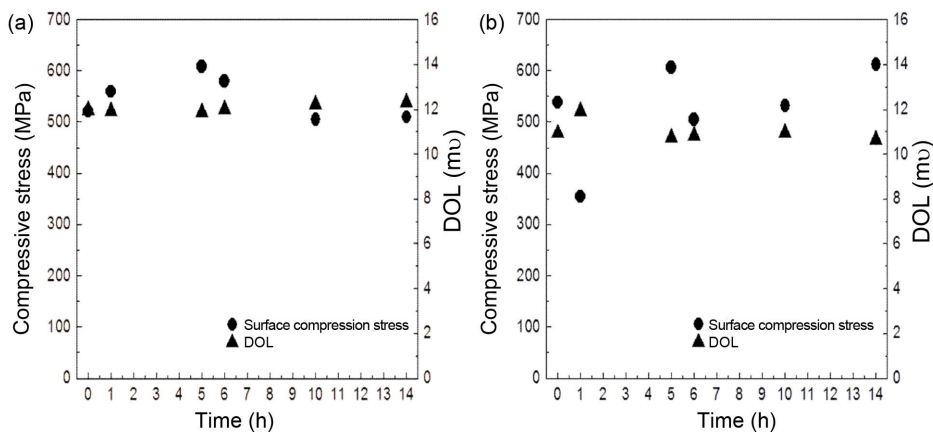


Fig. 1. Properties of ion-exchanged soda-lime glasses heat treated at 200°C as a function of holding time (a) Air side and (b) Tin side.

시간까지 열처리한 후 시간에 따른 강화특성 변화를 보였다. 200°C에서 열처리 시 시간에 따른 표면응력의 변화는 air면보다 tin면이 다소 큰 편차를 보이지만, 14시간까지 열처리 했을 때 최종적인 압축응력의 큰 변화는 air면, tin면 모두 없는 것으로 판단된다. 이온강화 소다라임 유리의 평균 강화깊이는 air면과 tin면이 각각 12.0 μm, 10.9 μm로 air면이 높은 값을 보였다. 그러나 열처리 시간에 따른 강화깊이의 변화는 air면과 tin면에서 모두 크지 않은 것으로 나타났다. 따라서 이온강화 소다라임 유리의 경우 200°C에서 장시간 열처리 하여도 강화풀립 현상은 없는 것으로 판단된다.

Fig. 2에는 이온강화 소다라임 유리를 300°C에서 14시간까지 열처리한 후 시간에 따른 강화특성 변화를 보였다. 300°C에서는 열처리 시 air면, tin면 모두 1시간 열처리 시 증가했다가 열처리 시간이 증가함에 따라 다시 감소되는 현상을 보이지만 14시간까지 열처리 시에도 표면응력의 변화는 air면은 2% 감소, tin면은 1% 증가현상을 보이며 열처리 전후의 영향이 별로 없는 것으로 나타났다. 강화깊이의 경우도 300°C에서 열처리 시 air면, tin면

모두 1시간 열처리 시 증가했다가 열처리 시간이 증가함에 따라 다시 감소되는 현상을 보이지만 전체적인 경향은 열처리 전후 별다른 차이가 없는 것으로 나타났다. 300°C에서 열처리 한 경우 비록 표면응력과 강화깊이의 큰 차이는 보이지 않았지만 곡강도 값의 변화 가능성이 있을 것으로 판단되어 열처리 전후 곡강도 변화를 관찰하였다. 열처리 전 곡강도는 air면을 아래로 놓고 측정한 경우 472.1 MPa, tin면을 아래로 놓고 측정한 경우 441.5 MPa로 air면을 아래로 측정한 경우가 다소 높은 값을 보였다. 300°C에서 4시간 열처리 한 경우 air면을 아래로 놓고 측정한 경우와 tin면을 아래로 측정한 결과 모두 미량 증가한 것으로 나타났다. 그러나 10시간 열처리 시 air면을 아래로 놓고 측정한 경우 다시 감소하였으나 tin면을 아래로 놓고 측정한 경우는 곡강도 저하현상을 보이지 않았다. 열처리 시간에 따른 곡강도 값의 증가, 감소현상은 보이지만 예상과 달리 곡강도 값도 300°C에서는 열처리 시 열처리 시간에 따른 곡강도 감소현상을 뚜렷이 확인할 수 없었다. 300°C에서의 열처리 결과를 종합적으로 볼 때 이온강화 소다라임 유리는 300°C에서 장시간 열처리하여

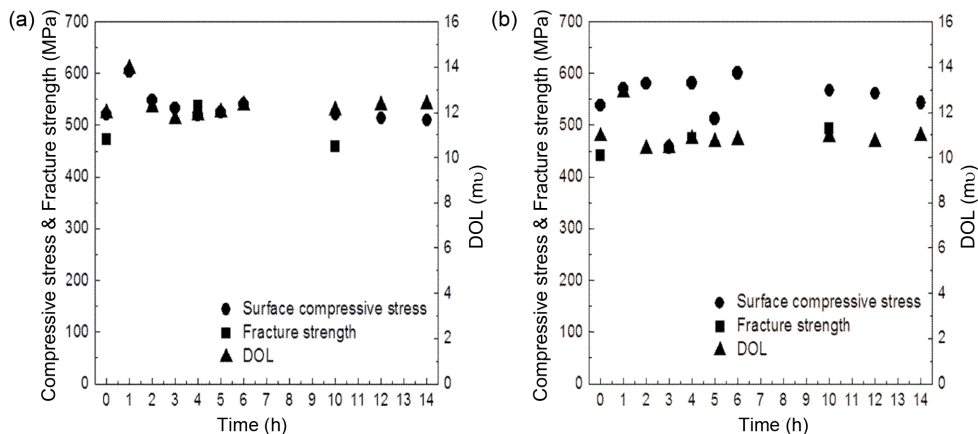


Fig. 2. Properties of ion-exchanged soda-lime glasses heat treated at 300°C as a function of holding time (a) Air side and (b) Tin side.

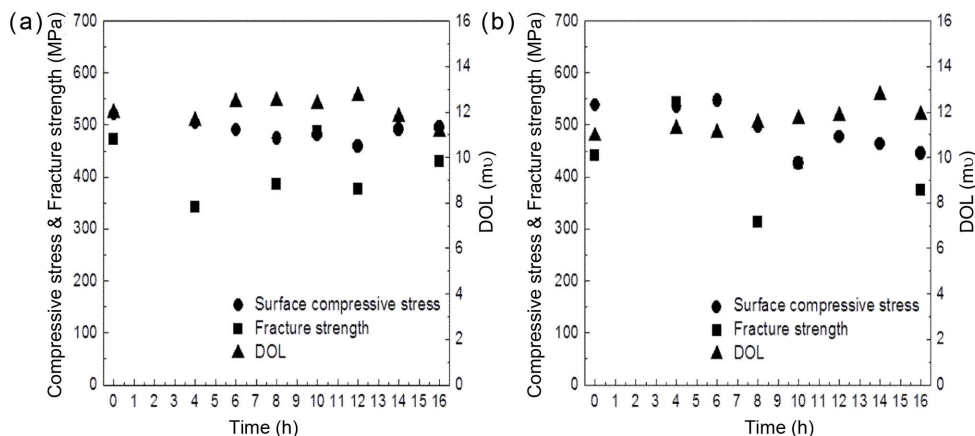


Fig. 3. Properties of ion-exchanged soda-lime glasses heat treated at 350°C as a function of holding time (a) Air side and (b) Tin side.

도 표면응력, 강화깊이 뿐 아니라 곡강도를 포함한 물성의 큰 변화, 즉 강화폴립 현상은 나타나지 않는 것으로 판단된다.

Fig. 3에는 이온강화 소다라임 유리를 350°C에서 16시간까지 열처리한 후 시간에 따른 강화특성 변화를 보였다. 350°C에서 열처리 시 시간에 따른 표면응력의 변화는 시간에 따른 증가 또는 감소현상을 보이지만 16시간 열처리 시 air면의 경우 522.0 MPa에서 495.2 MPa로 5% 감소되며, tin면의 경우 537.9 MPa에서 445.1 MPa로 17% 감소되었다. 강화깊이의 경우도 시간에 따른 증가 또는 감소현상을 보이지만 16시간 열처리 시 air면의 경우 12.0 μm에서 11.1 μm까지 오히려 7% 감소되었으며 tin면의 경우 10.9 μm에서 11.9 μm로 9% 증가하였다. 곡강도의 경우 열처리 시간에 따른 변화폭은 표면응력이나 강화깊이보다 더 크게 나타나지만 16시간 열처리 시 air면을 아래로 측정할 경우 15% 감소하였고 tin면을 아래로 측정할 경우 9% 감소되었다. 350°C에서의 열처리 결과를 종합해볼 때 열처리 시간에 따른 압축응력의 감소, 강화깊이의 증가현

상이 관찰되고 곡강도값이 감소되는 경향을 보여 300°C에서 열처리한 경우와 달리 강화폴립 현상이 나타나는 것으로 판단된다.

Fig. 4에는 이온강화 소다라임 유리를 400°C에서 12시간까지 열처리한 후 시간에 따른 강화특성 변화를 보였다. 400°C에서 열처리 시간이 증가함에 따라 air면의 표면응력은 522.0 MPa에서 324.6 MPa까지 38% 감소하였으며, tin면의 표면응력은 537.9 MPa에서 301.9 MPa까지 44% 정도로 크게 감소되었다. 열처리 시간에 따른 강화깊이는 air면은 11.98 μm에서 15.2 μm까지, tin면은 10.93 μm에서 14.4 μm까지 꾸준히 증가하는 경향을 보였다. 곡강도의 경우는 표면응력이나 강화깊이처럼 열처리 시간에 따라 지속적으로 감소 또는 증가현상을 보이지 않고 4시간 열처리 시 큰 변화를 보이지 않다가 10시간 열처리 시에는 air면의 경우 472.1 MPa에서 384.0 MPa로 19% 감소하였으며, tin면의 경우 441.5 MPa에서 338.6 MPa로 23% 감소하는 현상을 보였다. 400°C에서의 열처리 결과를 종합해볼 때 비록 tin면의 경우 열처리 시간에 따라 표면응력,

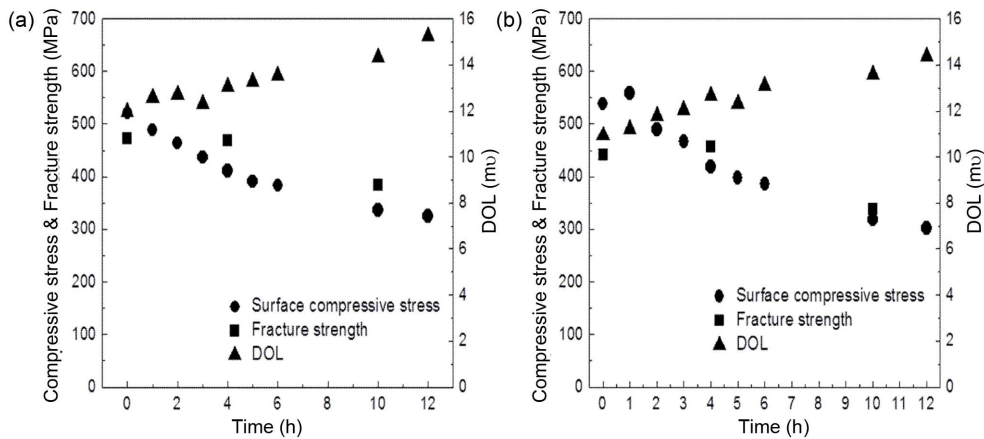


Fig. 4. Properties of ion-exchanged soda-lime glasses heat treated at 400°C as a function of holding time (a) Air side and (b) Tin side.

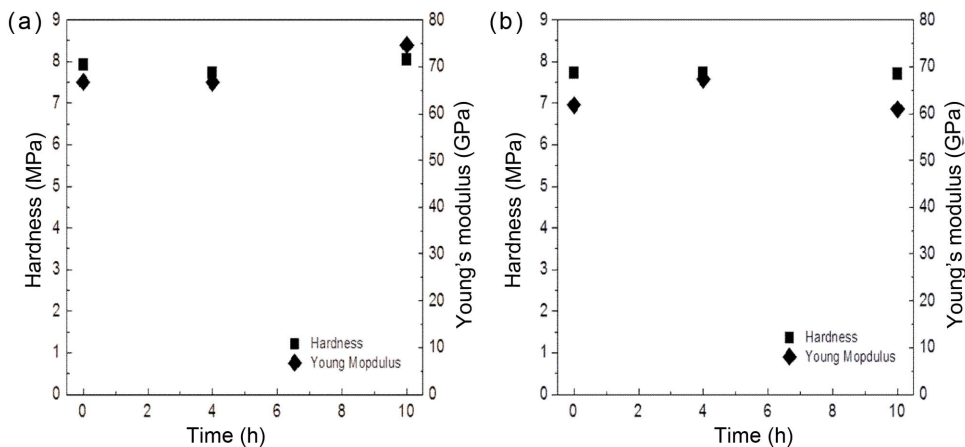


Fig. 5. Hardness and young's modulus of ion-exchanged soda-lime glasses heat treated at 400°C as a function of holding time (a) Air side and (b) Tin side.

곡강도 모두 다소 증가했다가 감소되는 특이한 모습을 보였으나 air면, tin면 공히 350°C에서의 결과와 비교하여 표면응력과 곡강도는 크게 감소하며 강화깊이는 크게 증가하여 강화풀립 현상이 더 확실하게 나타났다.

Fig. 5에는 열처리 전후 소다라임 강화유리의 경도와 영률 변화를 보였다. 열처리 전 air면의 경도는 7.91 GPa, 영률은 66.71 GPa로 나타났으며 tin면의 경도는 7.71 GPa, 영률은 61.79 GPa로 나타나 air면이 tin면보다 경도, 영률 모두 다소 높게 나타났다. 400°C에서 4시간 열처리 시 air면의 경우 경도는 7.71 GPa, 영률은 66.67 GPa로 열처리 전과 경도와 영률 모두 동일한 수준을 보였다. 반면 tin면의 경우 경도는 7.72 GPa, 영률은 67.33 GPa로 경도는 열처리 전과 유사한 값을 보였으나 영률은 오히려 높은 값을 보였다. 400°C에서 10시간 열처리 시 air면의 경도는 8.05 GPa, 영률은 74.60 GPa로 열처리 전과 경도와 영률 모두 다소 상승하는 현상을 보였다. 반면 tin면의 열처리 후 경도는 7.70 GPa, 영률은 60.92 GPa로 경도는 열처리 전과 유사한 값을 보였으나 영률은 조금 감소하는 현상을 보여 특별한 경향을 발견하기 어려웠다. 그러나 동일한 온도에서 열처리 후 표면응력은 air면이 400°C에서 4시간 열처리 시 21% 감소하고 10시간 열처리 시 35% 감소하였으며, tin면은 400°C에서 4시간 열처리 시 22% 감소하고 10시간 열처리 시 41% 감소하여 상대적으로 큰 변화를 보였다. 따라서 이온강화 소다라임 유리의 경우 열처리 시 강화풀립에 의한 경도 및 영률 변화는 특별한 경향을 나타내지 않는 것으로 판단된다. 이러한 현상은 이온강화 유리에 대해 경도측정 시 압흔의 크기가 변하는 것이 아니라 다만 복원력이 증가한다는 설명과도 일치한다.⁸⁾

4. 결 론

열처리 온도 및 시간의 영향을 분석한 결과 이온강화 소다라임 유리의 경우 300°C 이하의 온도에서는 열처리 온도, 시간에 관계없이 강화특성이 유지되는 것으로 판단된다. 350°C에서는 열처리 시간에 따른 압축응력의 감소,

강화깊이의 증가현상이 관찰되고 곡강도값이 감소되는 경향을 보여 300°C에서 열처리한 경우와 달리 강화풀립 현상이 보이기 시작했다. 400°C에서 열처리 시 air면, tin면 공히 350°C에서의 결과와 비교하여 표면응력과 곡강도는 크게 감소하며 강화깊이는 크게 증가하여 강화풀립 현상이 더 확실하게 나타났다. 반면 경도와 영률은 표면응력과 달리 400°C에서 10시간 열처리 시에도 열처리 전과 동등 수준의 값을 보여 열처리에 따른 변화가 없는 것으로 나타났다. 따라서 이온강화 소다라임 유리의 경우 300°C 이하의 온도에서는 열처리를 장시간 해도 강화특성을 유지할 수 있지만 350°C 이상의 온도에서는 열처리 시 강화특성을 유지할 수 없는 것으로 판단된다.

REFERENCES

1. O. Peitl and E. D. Zanotto, "Thermal Shock Properties of Chemically Toughened Borosilicate Glass," *J. Non-Cryst. Solids*, **247** [1] 39-49 (1999).
2. S. Karlsson, B. Jonson, and C. Stålhandske, "The Technology of Chemical Glass Strengthening-A Review," *Glass Technol.: Eur. J. Glass Sci. Technol. A*, **51** [2] 41-54 (2010).
3. M. E. Nordberg, E. L. Mochel, H. M. Garfinkel, and J. S. olcott, "Strengthening by Ion Exchange," *J. Am. Ceram. Soc.*, **47** [5] 215-19 (1964).
4. K. K. Mallick and D. Holland, "Strengthening of Container Glasses by Ion-exchange Dip Coating," *J. Non-Cryst. Solids*, **351** 2524-36 (2005).
5. M. Wen, J. M. Chabagno, G. Silverman, and M. Bourret, "Edge-strengthening of Flat Glass with Acrylate Coatings," *J. Non-Cryst. Solids*, **354** 5060-67 (2008).
6. R. Gy, "Ion Exchange for Glass Strengthening," *Mater. Sci. Eng., B*, **149** [2] 159-65 (2008).
7. J. M. F. Oro, K. M. A. Diaz, C. S. Morros, A. F. C. Hedilla, and M. Lemaille, "Multiphase Modelling of Pouring Glass over the Spout Lip of an Industrial Float in the Flat Glass Forming Process," *Int. J. Numer. Methods Fluids*, **58** 1147-77 (2008).
8. J. F. Kranich and H. Scholze, "Influence of Different Conditions of Measurement on the Knoop Micro-hardness of Glasses," *Glastechn. Ber.*, **49** [6] 135-43 (1976).