

새로운 이온교환 프로세스에 의한 Soda-Lime-Silicate 유리의 이온교환 거동

이희관* · 황성건* · 이용수* · 강원호*

Ion Exchange Behavior of Soda-Lime-Silicate Glass by Advanced Ion Exchange Process

Hoi-Kwan Lee*, Sheng-Jian Hwang*, Yong-Su Lee* and Won-Ho Kang*

요 약 단일이온교환 프로세스를 도입하여 soda-lime-silicate 유리에 있어서의 이온교환 거동 및 물성변화를 관찰하였다. 온도 및 시간 변화에 따라 K^+ 이온의 침투깊이, 이온교환량은 증가하였으며, 이에 비례하여 밀도, 굴절률도 증가하는 경향을 보였다. 이온교환 과정에서 생성된 비가교 산소로 인하여 400 nm에서 흡수 현상이 관찰되었으며, 열팽창계수는 구조의 치밀화와 이력현상에 영향을 받았다.

Abstract Ion exchange behavior and property change of soda-lime-silicate glass by advanced ion exchange process were investigated. Refractive index, specific gravity and optical transmittance were changed similarly to K^+ ion penetration depth, and amount of ion exchange increased with the increase of the time and temperature. Especially, thermal expansion decreased greatly because of the structural compaction and residual stress by ion exchange process.

Key Words : single ion exchange, soda-lime-silicate glass

1. 서 론

유리는 표면 경도가 높으며, 내열성이 우수하고, 경량화에도 유리한 장점을 가지고 있으나, 취급 시 발생하는 충격과 표면에 존재하는 미세한 크랙으로 인하여 쉽게 파괴되는 단점이 있다. 따라서, 유리 표면에 존재하는 균열을 제거하여 고강도의 유리를 제조하는 것이 가장 이상적이거나, 현실적으로는 불가능하다[1]. 이러한 유리의 단점을 보완하기 위한 방법으로 강화 방법이 이용되고 있으며, 현재는 두께 1 mm 내외의 박판 유리의 강화가 가능한 화학강화 방법에 대한 연구가 많이 진행되고 있다.

본 연구에서는 기존의 이중이온을 사용하는 이온교환 프로세스(double ion exchange process)와는 달리 단일이온교환 프로세스(single ion exchange process)를 제안하였으며, 기초실험으로 단일이온교환 프로세스의 온도 및 시간의 변화에 따른 이온교환 거동과 물성 변화를 soda-lime-silicate 유리를 대상으로 조사하였다.

2. 실험방법

새로운 이온교환 방법에 의한 이온교환거동을 soda-lime-silicate(Glass code AS, AGC)를 모유리로 하여 조사하였으며, 화학조성은 SiO_2 , Al_2O_3 , RO 및 R_2O 가 각각 중량%로 72.5, 2, 12 및 13.5였다. 온도범위는 이온교환 효과를 기대하기 어려운 400°C 미만과 이온교환 과정에서 용융염이 휘발하는 600°C 이상은 제외하였다. 또한, 기존의 이중이온을 사용하는 공정과는 달리 KNO_3 단일염을 이용하여 일반적인 이온교환 온도보다 높은 온도에서 0.5~4시간 짧게 처리(step 1)하고, 동일 용융염에서 온도를 내려 24시간 유지(step 2)시켜 샘플을 제조하였다. 이온교환 설비는 자체 구성하였으며, 이온교환 중염의 온도구배와 농도구배를 줄이고, 이온교환 반응을 촉진하기 위해 교반기를 설치하였다. 이온교환된 시편은 EDS(JSM-6400, Jeol, Japan)를 이용하여 K^+ 이온의 침투깊이를 측정하였고, 각 처리조건에서 이온교환 전·후의 중량변화를 측정하여 유리 내부로 확산되어진 단위면적당 K^+ 이온의 교환량을 Ohta의 식 [2]을 이용하여 계산하였으며, pycnometer 방법을 사용

*단국대학교 신소재 공학과

하여 이온교환에 따른 비중 변화를 관찰하였다. 광학적 특성으로 굴절률과 투과율을 측정하였으며, 굴절률 변화는 Abbe's refractometer(Sodium D-line λ 589.3 nm)를 사용하여 측정하였고, 투과율은 UV-VIS-NIR Spectrophotometer(UV-310IPC, Shimadzu, Japan)를 사용하여 190~1000 nm 영역에서 air를 reference로 하여 측정하였다. 이온교환된 샘플의 열적 특성은 TMA-100(Rigaku, Japan)을 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

단일이온교환 공정인 step 1(S1) 온도 470°C~560°C에서 0.5~4시간 이온교환 후, step 2(S2)인 450°C로 온도를 떨구어 동일 용융염에서 24시간 재처리한 유리를 EDS를 사용하여 관찰한 결과를 Fig. 1, Fig. 2에 나타내었다. 470°C에서부터 Na⁺ 이온의 함량이 급격히 감소하는 것을 알 수 있으며, 530°C에서는 표면의 모든 Na⁺ 이온이 K⁺ 이온으로 대체되는 것을 Fig. 1에서 알 수 있다.

Fig. 2는 이온교환 온도와 시간이 증가함에 따라 침투깊이가 증가하는 것을 보여 주고 있으며, 이온교환 시간보다는 온도에 의한 영향이 더욱 크게 작용함을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 Fig. 3의 이온교환량 측정 결과와도 일치하는 것이며, 유리표면으로부터 감소하는 Na⁺ 양만큼의 K⁺ 이온이 대체되는 것을 알 수 있다.

Fig. 3, Fig. 4, Fig. 5는 단일이온교환 공정인 step1(S1)온도 470°C, 500°C, 560°C에서 1~6 시간 이온교환 후, step2(S2)인 450°C로 온도를 떨구어 동일 용융염에서 24시간 재처리한 시편의 물성 변화를 관찰한 것이다. Fig. 3은 이온교환량의 변화를 관찰한 것으로, 시간 및

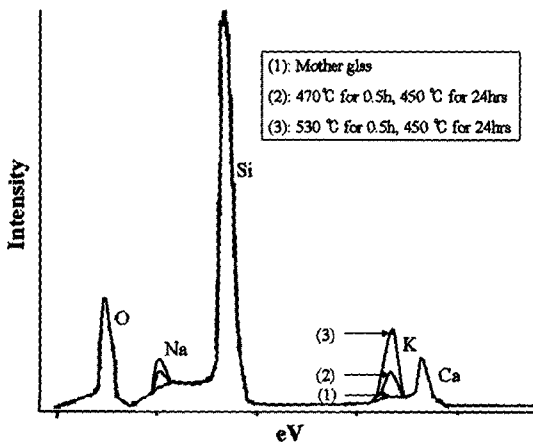


Fig. 1. EDS analysis of ion-exchanged specimen and parent glass

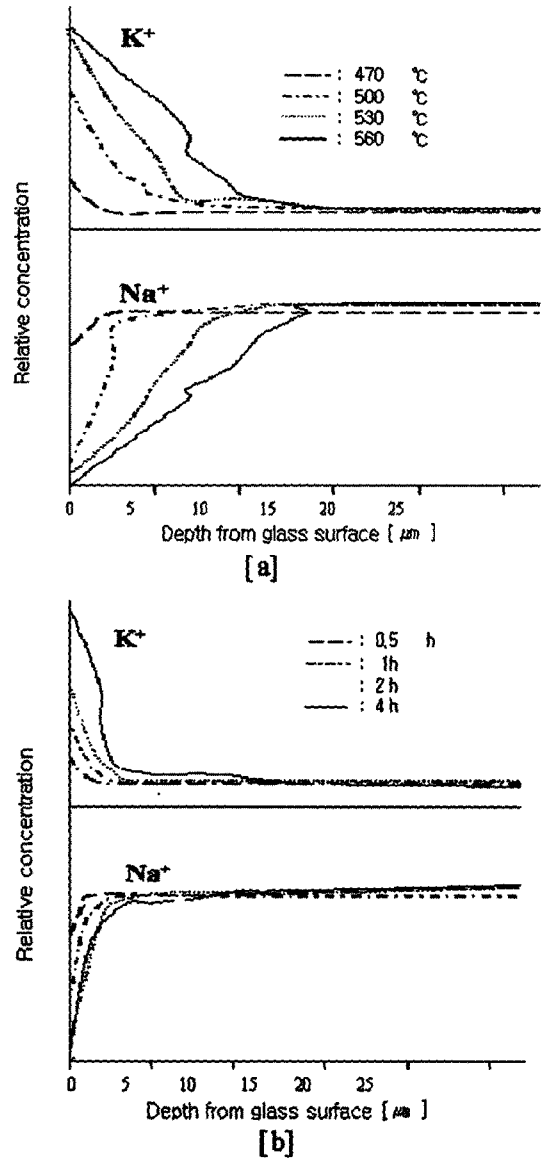


Fig. 2. Alkali concentration profiles of ion exchanged samples

[a] single ion exchange time ; S1 0.5h, S2 24hrs at 450°C

[b] single ion exchange temp. ; S1 500°C, S2 24hrs at 450°C

온도의 변화에 따라 이온교환량이 증가하는 것을 알 수 있으며, 그 증가 비율이 온도가 낮을수록 감소하여 불특형의 변화 경향을 나타내고 있다. 또한, 이온교환온도가 상대적으로 높은 560°C의 경우, 가장 큰 증가현상을 보이고 있어 온도에 의한 영향이 크게 작용함을 알 수 있다. Fig. 4는 조건변화에 따른 비중 변화를 나타낸 것

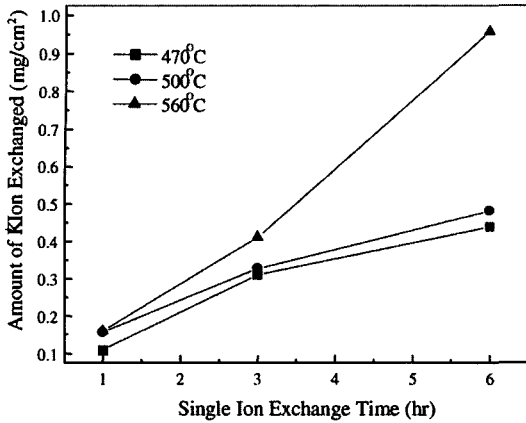


Fig. 3. Amount of exchanged K⁺ ion with various single ion exchange condition
 step1 : 470°C, 500°C, 560°C for 1, 3, 6 h
 step2 : 450°C for 24 h

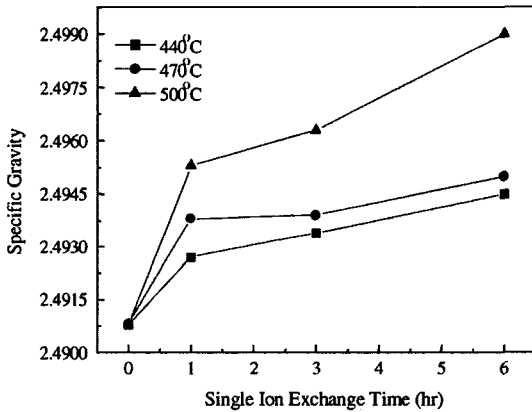


Fig. 4. Specific gravity variation with the exchange condition
 step1 : 470°C, 500°C, 560°C for 1, 3, 6 h
 step2 : 450°C for 24h

으로, 시간 및 온도가 증가할수록 비중이 미소하게 증가하는 것을 알 수 있으며, 이것은 이온교환량 및 침투 깊이가 증가함에 따라 Na⁺(1.9Å)보다 무게 및 이온반경이 큰 K⁺(2.66Å)이온이 유리내부로 확산 침투하게 되어 유리 내의 free space가 감소에 기인한 것으로, 이러한 이온교환된 층의 구조는 같은 모유리의 구조와 다르게 되고, 처리시간과 온도가 증가함에 따라 이온교환된 층이 증가하게된다[3]. 따라서, 이온교환량과 비슷한 증가형태를 나타냄을 알 수 있다.

이온교환량 증가와 잔류응력 형성에 따른 유리의 열적 특성을 관찰하여 Fig. 5에 나타내었다. 일반적으로 알칼리·규산염 유리에서 열팽창계수는 알칼리 함량의

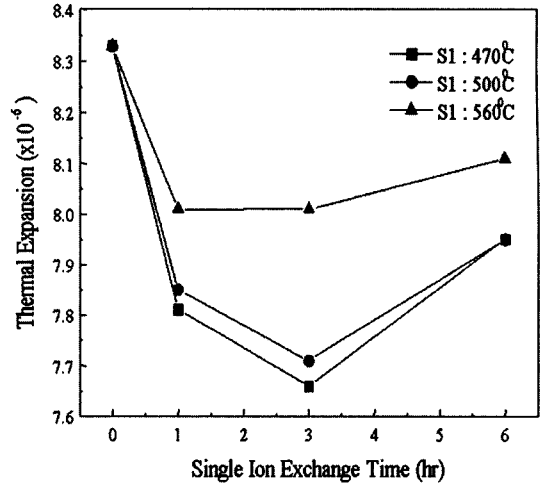


Fig. 5. Exchange of thermal expansion coefficient according to ion exchange condition
 step1 : 470°C, 500°C, 560°C for 1, 3, 6 h
 step2 : 450°C for 24h

증가에 따라 커지고, 동일한 알칼리 함량에서는 결합력이 작을수록 즉, 알칼리이온의 이온장세가 작을수록 그 영향력은 더욱 크게되며, α값은 Li-Na-K 순으로 증가된다고 알려져 있다[4]. 본 실험에서도 이온교환 시간 및 온도가 증가하는 경우 K⁺ 이온의 함량이 증가하여, 기존의 보고와 같은 변화형태를 나타냈으나, 이온교환 시간 및 온도가 낮은 경우에는 반대되는 현상을 보였다. 즉, 이온교환 1 시간까지는 급격한 감소를 보이다 3 시간 이후부터 증가하는 현상을 나타냈으며, 변곡점을 기준으로 하여 감소하는 부분 즉, 기울기가 음인 부분은

이온교환 프로세스에 의해 유리 표면부분의 구조가 충밀해지고, 압축응력 층의 형성되는데 따른 이력현상에 의해 열팽창계수가 감소하는 것이며[4], 기울기가 양인 부분은 장시간 이온교환 처리에 따른 응력완화로 인하여 이력에 의한 영향보다는 조성에 의한 영향을 따르는 것으로 사료된다. 따라서, 이러한 잔류응력층은 열팽창계수를 낮추어 유리의 내열충격성을 향상시킬 수 있으리라 여겨진다.

Fig. 6은 이온교환 시간 및 온도가 증가함에 따라 굴절률이 증가하는 것을 나타냈다. 이러한 굴절률 증가의 주된 원인으로는 상대적으로 이온(양이온)굴절률이 작은 Na⁺(0.50 cm³) 이온을 이온굴절률이 큰 K⁺(2.23 cm³)으로 교환함[5]에 따른 굴절률 증가를 들 수 있으며, 이 외에 이온교환 과정에서 생성된 분극률이 큰 비가교 산소 생성[6]과 응력 발생[7]이 굴절률 변화 요인으로 작용하였으리라 사료된다.

모유리를 비롯하여 각 용융염에서 이온교환 된 유리

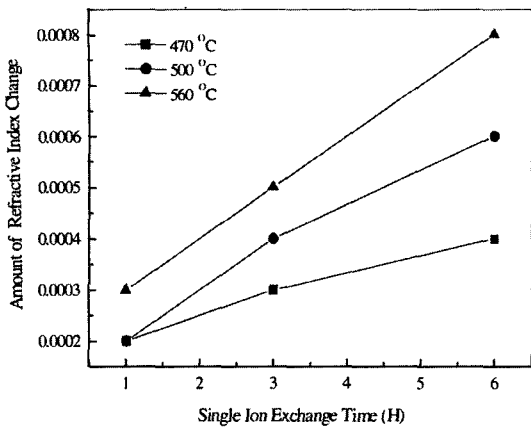


Fig. 6. Refractive index change according to ion exchange condition
two-step process ; step 2 : 450°C for 24h

를 근자외선과 가시광선 영역인 190~1000 nm에서 광투과도를 측정 한 결과를 Fig. 7에 도시하였다. 이들은 같은 처리온도에서 처리시간이 증가함에 따라 420 nm 영역에서 흡수현상을 나타내는 것을 알 수 있으며, 같

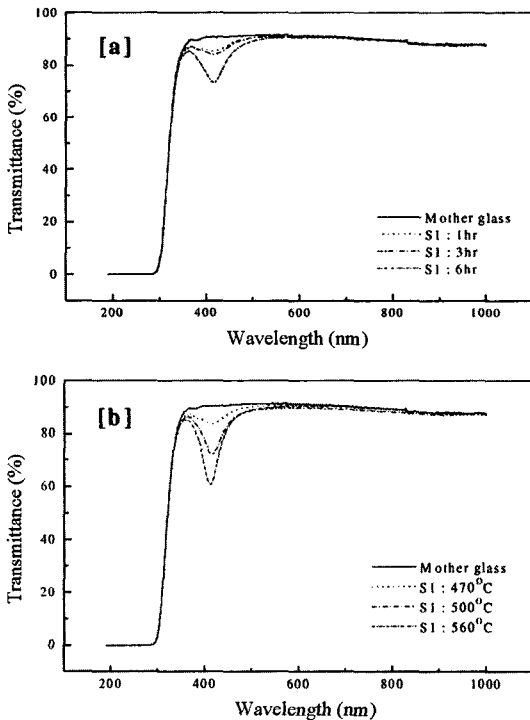


Fig. 7. Spectral transmittance with the ion exchange time and temperature
[a] S1 500°C, S2 450°C for 24h
[b] S1 1h, S2 450°C for 24h

은 처리시간에 대해서도 처리온도가 높아질수록 투과도가 감소하는 것을 알 수 있다. 이러한 사실은 이온교환량과 이온침투깊이가 시간 및 온도의 변화에 따라 나타나는 현상과도 일치하는 것이며, 420 nm 영역에서 광흡수는 이온교환 과정 중 응력 완화 시 생성된 유리 속의 비가교 산소와 광과의 상호작용에 의한 것으로, 결합력이 약하거나 비가교 산소는 광에 의해 수월하게 여기되기 때문에 에너지광을 흡수하게되며, 흡수단이 장파장쪽으로 이동하는 것이다[8].

Fig.8은 400 nm에서 흡수현상이 K⁺ 이온에 의한 것이 아니라 이온교환 과정에서 생성된 비가교 산소에 의한 것임을 보이기 위하여 모유리에 포함된 알칼리 이온을 모두 K⁺로 계산하여, 제조된 유리와 모유리, 이온교환 된 유리의 투과율 변화를 비교한 것이다. 모든 알칼리 원소가 K⁺인 경우, 오히려 Rayleigh 산란효과까지 감소되어 투과율이 증가하는 것을 알 수 있으며[9], 이로써 420 nm에서 생성된 흡수현상은 이온교환 과정에서 K⁺이온의 치환 과정에서 생성된 비가교 산소에 의한 것임을 예상할 수 있다.

4. 결 론

새로운 이온교환법인 단일 이온교환 프로세스를 이용한 이온교환 거동 및 물성변화를 관찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 단일 이온교환 공정은 시간보다는 온도에 의한 영향이 더 크게 작용하였으며, 이온교환 온도 및 시간이 증가함에 따라 K⁺ 이온의 침투 깊이 및 이온교환량은 증가하였으며, K⁺ 이온농도 변화에 상응하여 비중, 굴절률도 같은 변화 형태를 나타냈다.
2. 투과율 측정 결과 이온교환 과정에서 생성된 비가교 산소에 의한 것으로 사료되는 흡수 현상이 400 nm 영역에서 나타났으며, 이온교환량 및 침투깊이와 유사한 변화를 보였다.

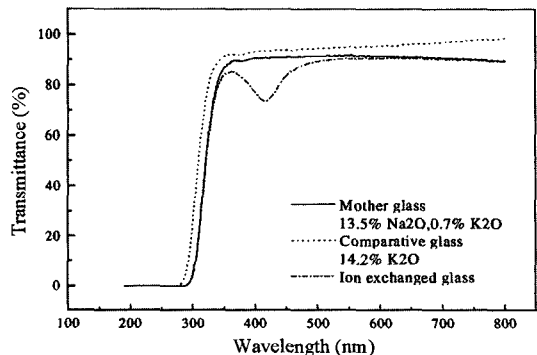


Fig. 8. Spectral transmittances of various glass samples

3. 열팽창계수는 이온교환에 따른 구조의 치밀화와 이력현상에 의해 초기에는 감소하다가 시간 및 온도가 증가함에 따라 다시 증가하였다.

참고문헌

- [1] M. E. Nordberg, E. L. Mochel, H. M. Garfinkel and J. S. Olcott, "strengthening by ion exchange", J. Am. Ceram. Soc., 47 [5] 215-9 (1964).
- [2] D. I. Lee, Y. K. Lee, H. S. Lee, "Characterization of Glasses by Ion-Exchange(I) : Ion Exchange Behavior", J. Kor. Ceram. Soc., 25 (3), pp. 237-42 (1988).
- [3] 장필순, 강원호, "LAS계 결정화 유리의 화학적 강화에 관한 연구", 9회, pp. 63-71(1994).
- [4] 이정동, "유리 공학", 제1판, 청문각, (1996).
- [5] Seitz F., "The modern theory of solids", McGraw-Hill, New York, pp.698, 1940.
- [6] Fajans, K., Kreidl, N. J., J. Am. Ceram. Soc. 31 105-14 (1948).
- [7] Lillie, H. R., Ritland, H. N., "Fine Annealing of Optical Glass", J. Am. Ceram. Soc. 37 466-73 (1954).
- [8] Siegel, J. R., Tool, A. Q., "Effect of heattreatment on the expansivity of a pyrex brand glass", Bur. Stand. J. Res., 11 799-810 (1993).
- [9] Schroeder, J., Mohr, R., Macedo, P. B., Montrose, C. J., "Rayleigh and Brillouin scattering in K₂O-SiO₂ glasses", J. Am. Ceram. Soc., 56 510-14 (1973).