

이온교환에 따른 유리의 특성화(III) : 광학적 특성 거동

이동인

연세대학교 요업공학과

(1989년 11월 16일 접수)

Characterization of Glasses by Ion-Exchange (III) : Behavior of Optical Properties

Dong In Lee

Dept. of Ceramic Eng. Yonsei University

(Received November 16, 1989)

요 약

Float 공법에 의한 국산 soda-lime-silica 판유리를 대상으로 하여 이온교환에 의한 광학적 특성변화에 대하여 연구하였다.

KNO_3 및 $NaNO_3$ 에 $AgNO_3$ 가 함유된 혼합용융염 속에 유리를 침적하여 이온교환시켰으며, 유리내로 침투된 Ag^+ 이온이 Ag^0 로 환원됨에 따른 광투과도, 색도, 주파장 및 순도의 변화 등을 조사하였고, TEM에 의한 Ag 콜로이드의 미세구조 관찰을 실시하였다.

본 연구 범위내에서 Ag^+ 이온의 유리내 침투 및 환원으로 인하여 Ag 콜로이드에 의한 황색범위의 착색 효과를 나타내었으며 투과도가 감소되었다. 이온교환된 유리를 공기분위기에서 재가열함에 따라 황색에서 적색계통으로 색조가 이동하였으며 순도가 증가하였다.

Ag 콜로이드의 입자크기는 이온교환 조건에 따라 $0.02\sim 0.1\mu m$ 범위의 구형 입자를 나타내었다.

ABSTRACT

The behavior of optical properties of ion exchanged glasses was investigated in this study. The used glasses were soda-lime-silica glasses that were produced by float process.

The coloring effect by Ag colloids is measured by spectral transmittance, color coordinates, dominant wavelength and excitation purity resulting from silver ions exchange of glasses immersed into the mixed molten salt with $AgNO_3$.

Ion exchange coloring of glasses made it possible to obtain glasses with a range from yellow to brown, and transmittance was decreased with increasing the amount of Ag colloids which reduced from Ag^+ ions. Also, obtain from yellow to reddish brown with increasing purity by reheating treatment in air for ion exchanged glasses.

The size of Ag colloids are $0.02\sim 0.1\mu m$ with ion exchange conditions.

1. 서 론

유리의 착색은 가시광선의 영역에서 투사광의 선택적 흡수에 의하여 그 요인은 방사선 조사에 의한 착색, 유리 중의 이온에 의한 착색 및 유리중의 콜로이드에 의한 착색 등으로 구분할 수 있다¹⁾. 이 중에서 콜로이드에 의한 착색에 사용되는 물질로는 Pt, Au, Ag, Cu 등의 금속 및 CdS, FeS 등의 황화물 등이 있으며 이들이 포함되는 batch 용융에 의한 색유리 제조의 경우 용융시에는 이온상태로 용해되며 용융완료후 적당한 온도범위에서 산화·환원반응이 일어나 콜로이드가 형성되어 발색을 일으키게 된다²⁾. 이에 대하여 이온교환에 의한 콜로이드 착색은 알칼리 성분이 함유된 기존의 무색유리를 콜로이드 발색의 원소가 함유된 용융염에 침적하여 이온교환시킴으로서 발색원소의 이온이 유리내부로 침투된 후 환원되어 콜로이드 상태로 존재함으로써 착색효과를 나타내게 된다^{3,4)}. 특히 콜로이드 입자의 크기에 의해서 색이 결정되고, 입자의 양으로서 색의 강약을 결정하게 되므로 이온교환 조건의 선택에 따라 착색 범위를 조절할 수 있다^{5,6)}.

본 연구에서는 AgNO₃가 함유된 혼합용융염에 float 공법에 의해 제조된 soda-lime-silica 계 맑은 유리를 침적하여 유리내의 Na⁺이온과 용융염 내의 Ag⁺이온을 이온교환시킴으로서 초래되는 광학적 특성파, 이온교환유리의 공기중 재가열에 따른 특성 변화를 측정하여 비교, 고찰

하였다.

2. 실험방법

2.1. 출발물질

모유리는 제1보⁷⁾와 동일한 것을 사용하였으며, 측정시편은 35×35×2mm의 크기로 절단하여 모서리를 연마한 후 아세톤 및 증류수로 세척하였다.

혼합용융염은 K2A(98m/oKNO₃·2m/oAgNO₃), K5A(95m/oKNO₃·5m/oAgNO₃) 및 N2A(98m/oNaNO₃·2m/oAgNO₃)의 3종으로 하였으며 AgNO₃는 특급시약(Inuicho precious metal Co. Japan)을 사용하였다.

2.2. 이온교환 열처리 조건 및 장치

이온교환 온도는 AgNO₃의 decomposition 온도(444℃) 이하인 370°, 400° 및 430°로 하였으며, 이온교환 시간은 0.5~24시간 범위에서 선택적으로 취하였다.

이온교환 장치는 제1보⁷⁾ (Fig.1)와 같다.

2.3. 재가열 처리

일차 이온교환된 유리에 대하여 재가열에 의한 변화를 보기위하여 공기분위기에서 480℃-3시간의 조건으로 동일하게 열처리하였다.

2.4. 측 정

2.4.1. 이온침투깊이

이온교환 조건에 의해서 용융염중의 알칼리 및 Ag⁺이온

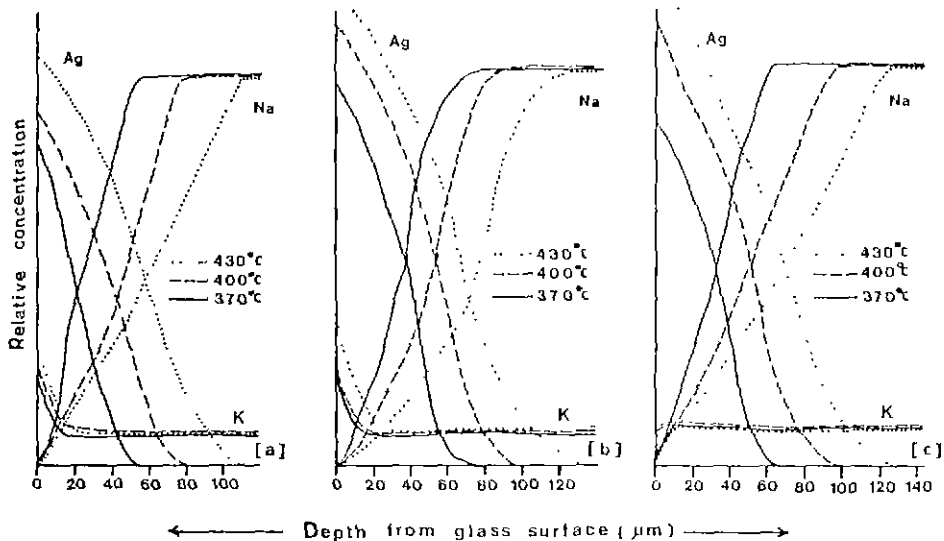


Fig.1. Concentration profiles of alkalis and silver of ion exchanged glasses.
Treatment : (a) K2A-6H (b) K5A-6H (c) N2A-6H

이 유리내부로 침투된 정도를 측정하기 위하여 EPMA (JCSA-733, Jeol, Japan)에 의한 line profile 분석을 실시하였다.

2.4.2. 광투과도

이온교환으로 유리내에 형성된 Ag 금속 콜로이드에 의한 투과도 변화는 UV-VIS Spectrophotometer (Lambda-9, Perkin Elmer, W. German)를 사용하여 C 광원에 의한 가시광선 범위(300~800nm 파장)에서의 spectrum을 얻었다.

2.4.3. 색 도

ASTM E308-85에 준하여, Ag 금속 콜로이드에 의한 착색 정도를 UV-VIS Spectrophotometer에서의 광투과도 data로부터 계산된 색좌표(x, y)를 색도표(Chromaticity chart)에 나타내어 비교하였으며, CIE L*a*b* 색좌표에서 색깔을 비교하였다.

2.4.4. 주파장(λd) 및 순도(P)

주파장은 색도표에서 광원의 색좌표(x_w, y_w)와 이온교환유리의 색좌표(x, y)를 연결한 직선이 색파장선과 만나는 점으로 결정하였다(Fig.8 참조).

순도는 백색에 대한 혼합광이 나타내는 상대적 농도비율로서 다음식에 의해 계산되었다¹⁵⁾.

$$P = \frac{x - x_w}{x_d - x_w} \quad \text{또는} \quad P = \frac{y - y_w}{y_d - y_w}$$

여기서, x_d, y_d는 주파장의 색좌표이다.

2.4.5. 미세구조 관찰

유리내로 침투된 Ag⁺ 이온이 환원된 Ag 콜로이드 결정의 생성 및 입자 morphology는 TEM(H-600, Hitachi, Japan)을 사용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 이온침투깊이

AgNO₃가 함유된 각 용융염에서 온도변화에 따라 6시간 동안 이온교환된 유리의 알칼리 및 Ag⁺이온의 상대농도와 침투깊이 변화를 Fig.1에 나타내었다.

K2A와 K5A에 있어서는 Na 성분이 감소하는 반면 Ag 및 K 성분이 조건에 따라 증가되고 있으며 특히 2.5m/o 정도의 AgNO₃함량이지만 Ag⁺이온의 침투깊이가 K⁺이온에 비해 더욱 깊다. 이는 Ag⁺이온의 확산율이 K⁺이온에 비해 약 100배¹⁶⁾ 정도로 크기 때문이다.

한편, N2A의 경우는, Ag 성분의 증가와 Na 성분의 감소경향은 유사하나 Na 성분의 소량이 표면에 유지되고 있는데 이는 유리내에 존재하던 K⁺이온이 용융염내의 Ag⁺ 이온은 물론 Na⁺이온과도 교환됨으로서 표면에 Na 성분이 완전히 침출되지 않으며 반면에 K 성분은 유리내부의 함량보다도 낮은 농도분포를 나타내고 있는 것으로 생각할 수 있다.

3.2. 광투과도

모유리를 비롯하여 각 용융염에서 이온교환된 유리를 일부 자외선에서 근적외선이 포함되는 파장범위(300~1550nm)까지 측정된 spectrum을 Fig.2에 나타내었다.

모유리의 경우 380, 420 및 435nm 부근에 ferric ion (Fe³⁺)에 의한 흡수 peak가 있으며 1050nm 부근에 ferrous ion(Fe²⁺)에 의한 흡수 peak가 넓은 폭으로 나타나 있다. 모유리의 가시광선(380~770nm 범위)투과도는 약 91%이며 ferric ion의 영향으로 아주 연한 황녹색의 색조를 띠고 있다. KNO₃염에서 이온교환된 유리의 경우, 투과도 및 색도의 변화가 거의 없었다.

N2A의 경우, 가시광선 범위에서 370°C-4H에 비해 가장 Ag⁺이온교환량이 많은 430°C-24H가 매우 낮은 투과도를 보였으나 근적외선 영역으로 갈수록 거의 동일한 투과도를 나타냈다. 이에 따라서 투과도 측정범위는 300~800nm 파장 범위로 한정하였다.

K2A에서 각 조건에 따라 이온교환된 유리의 투과도 spectrum을 Fig.3에 나타냈다.

이온교환 온도 및 시간이 증가함에 따라 투과도의 감소 현상을 나타냈으며 감소폭이 좁아짐을 볼 수 있다. 특히 이온교환 온도가 430°C인 (c)의 경우 400~470nm 파장에

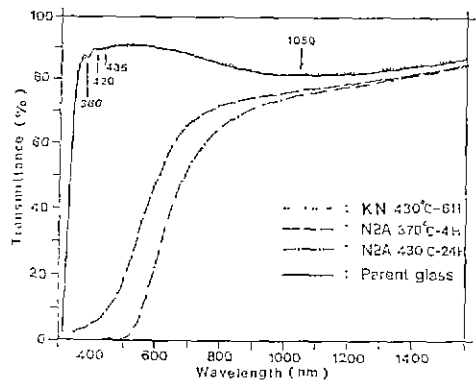


Fig.2. Spectral transmittance for wide range wavelength of 300-1550nm.

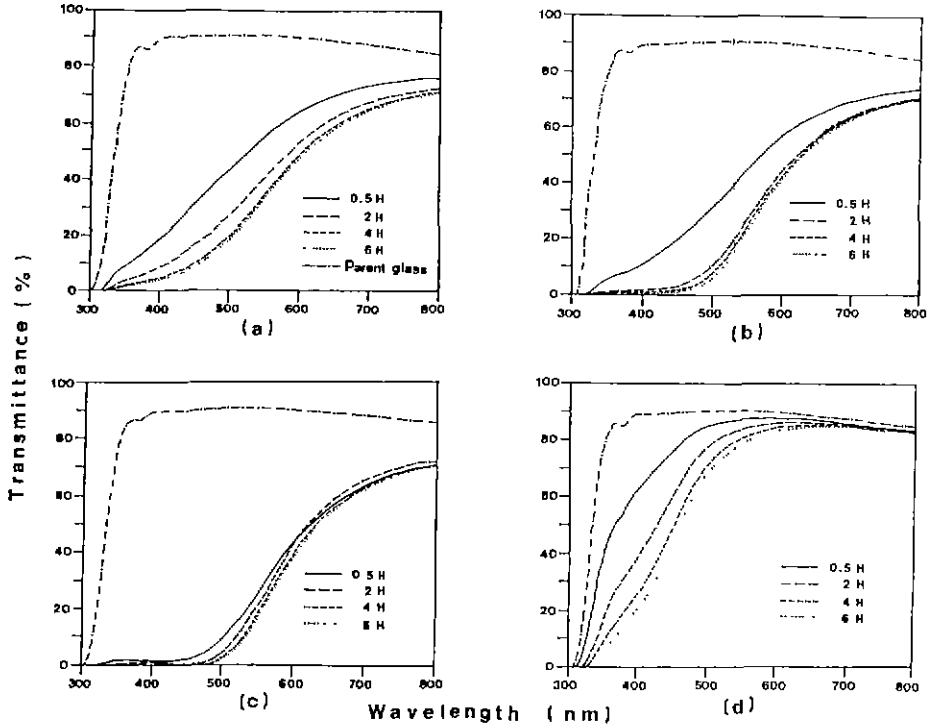


Fig.3. Spectral transmittance.
Treatment : K2A, (a) 370°C (b) 400°C (c) 430°C (d) 370°C from Lee³⁾.

서 강한 흡수 peak 를 나타냄으로서 Ag 콜로이드에 의한 광흡수(406nm) 효과를 확인할 수 있었다.

(d)의 spectrum 은 표면에 Tin 의 영향이 없는 일반 soda-lime-silica 계 판유리¹⁰⁾를 동일 용융열에서 370°C 의 온도로 이온교환한 것으로, 용융 Tin bath 에서 제조된 float 유리의 경우 (a)와 비교하였다. (a)에 비해 (d)의 투과도가 큰것을 볼 수 있는데 이는 (d)의 경우 유리내부에 확산 침투된 Ag⁺이온이 유리중에 포함된 Fe²⁺, As³⁺이온 등과 산화·환원반응으로 Ag 콜로이드를 형성하기는 하나 본 연구에서 사용한 float 유리 와 같이 표면에 Sn²⁺이온이 존재하지 않음으로 콜로이드의 형성이 적게 되고 이에 따라 모유리에 대해 투과도의 변화가 적게 나타난 것이다. 이의 비교로서 float 유리의 투과도 및 착색효과는 Tin oxide¹⁰⁾의 영향이 크다는 것을 알 수 있으며 그 반응은 $2Ag^- + Sn^{2+} \rightarrow 2Ag^+ + Sn^{4+}$ 이다¹¹⁾.

370°C-2H 및 430°C-2H 의 조건으로 각 용융열에서 이온교환된 유리의 광투과도 spectrum 을 Fig 4에 나타냈다. 각각의 동일 이온교환 조건에서 침투된 Ag⁺이온의 농도가 높음에 따라 즉, K2A, K5A, N2A 순으로 투과율이

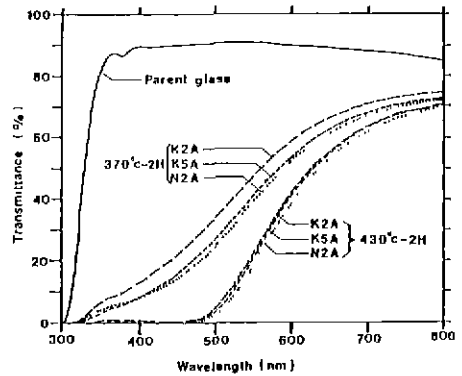


Fig.4. Spectral transmittance
Treatment : K2A, K5A, N2A.

감소함을 알 수 있었다. 특기할 것은 광투과도의 변화에 영향을 주는 factor 로서 AgNO₃의 농도 변화(2m/o → 5 m/o)보다는 이온교환 온도(370°→430°C)의 변화가 더 큰 것을 알 수 있었다.

K5A-400°C 조건으로 이온교환된 유리의 spectrum 과 동일 유리를 480°C-3시간 조건으로 공기분위기에서 세가

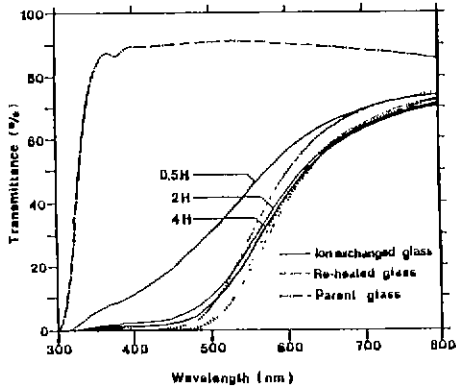


Fig. 5. Spectral transmittance.
Treatment K5A-400°C.

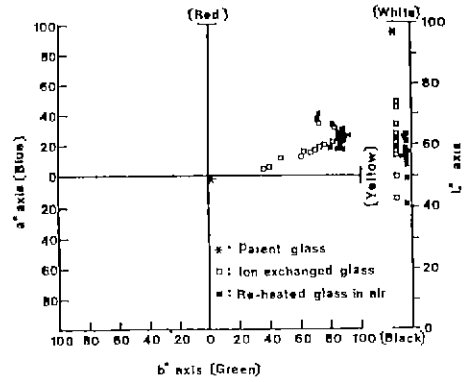


Fig. 7. CIE L*a*b* color coordinates.
Treatment : K2A, K5A, N2A.
re-heated condition : 480°C-3H.

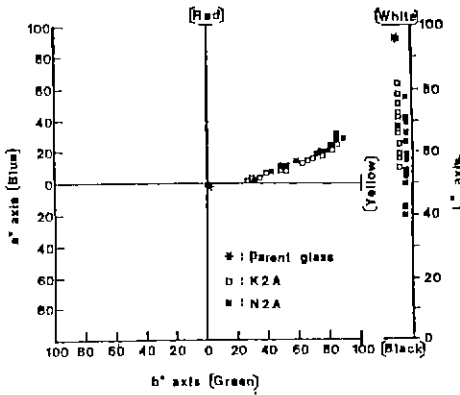


Fig. 6. CIE L* a* b* color coordinates.
Treatment : same condition at 370°-430°C, 2H
~8H.

열한 후 나타낸 spectrum 의 비교를 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 보면 재가열에 의해 약 650nm 이하에서는 투과도가 더욱 감소되었으나 그 이상에서는 도리어 증가하고 있다. 이러한 이유는, 콜로이드 발색에 의한 유리의 색은 착색입자의 크기에 의존하므로 재가열하는 동안에 Ag 콜로이드 입자의 형성 및 성장에 일어나 더욱 투과도를 감소시키게 되며, 한편으로는 입자크기 변화에 따라 색도가 적색쪽으로 이동하게 되고 적색을 떠는 770nm 부근의 투과도가 증가하게 되는 것으로 생각된다.

3.3. 색 도

색도의 표시 방법은 여러가지가 있으나 본 측정에서는 색깔의 구분이 용이한 CIE L*a*b* 색좌표와 색의 특성치인 주파장(λ_d)의 결정이 용이한 색도표(Chromaticity

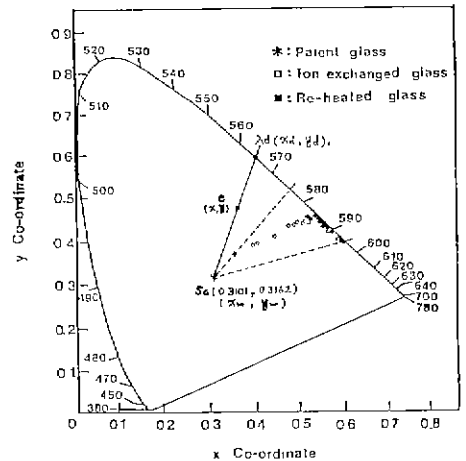


Fig. 8. Chromaticity chart for ion exchanged glasses and re-heated glasses at 480°C-3H

chart)를 이용하였다

K2A 및 N2A 에서 이온교환된 유리의 색좌표를 Fig. 6에 나타냈다. Ag 콜로이드의 양이 더 많은 N2A의 경우 K2A에 비해 다소 적색조(reddish yellow)를 띠었으며, L*축인 명도는 어두워지고 있다.

이온교환된 유리의 재가열 처리에 의한 변화를 Fig. 7에 나타냈다. 재가열의 효과로 성장, 응집된 Ag 성분은 점차 적색을 띠는 적갈색조의 색도를 나타내고 있다 이는 투과도 spectrum에서 적색파장 770nm쪽으로 이동함에 따라 투과도가 증가하는 이유와 일치된다.

Fig. 7의 자료를 색도표로 나타낸 것이 Fig. 8이다. 재가

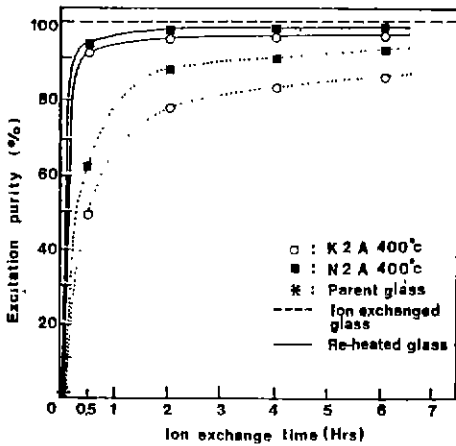


Fig. 9 Excitation purity vs. Ion exchange time. Treatment : K2A, N2A.

열 처리에 따라 순수색에 가까운 즉, 주파장을 나타내는 실선에 가까운 안정된 색도를 나타내고 있음을 알 수 있는데 이는 Ag 콜로이드의 양이 증가함에 따라 정착된 색을 얻을 수 있게된 것으로 생각한다. 본 연구범위에서 Ag 콜로이드에 의한 착색범위는 576.0~594.8nm의 주파장 범위로 나타났다.

K2A 및 N2A에서 동일온도(400°C)조건에서 이온교환된 유리와 이들을 재가열하였을 때 나타나는 순도의 변화를 Fig.9에 나타내었다. Ag 콜로이드의 양에 따라 즉, 이온교환 시간이 증가함에 따라 순도가 높아짐을 알 수 있

다. 또한 재가열에 의해서 대부분의 경우 90%이상을 나타냄으로서 색의 농도가 진해 지고 있음을 알 수 있다. 이로서 적은량의 Ag⁺이온이 교환된 경우(0.5H 등)라도 재가열 온도 처리에 따른 Ag 콜로이드의 성장이 착색에 유용한 효과를 나타내주고 있음을 알 수 있었다.

3.4. 미세구조 관찰

유리내로 이온교환되어 침투된 Ag⁺이온은 유리내의 Fe²⁺ 및 Sn²⁺이온 등에 의하여 금속 Ag⁰로 환원되고 콜로이드크기의 결정으로 응집, 성장된다. 이들 콜로이드의 입자 크기 및 형상은 유리 착색효과에 영향을 미친다. 또한 이온교환 처리 중에서 형성된 불안정한 입자들이 재가열의 높은 온도에서 좀더 크고 완전한 입자들로 성장하게 된다.

N2A에서 이온교환한 유리과 이를 재가열시킨 유리내의 Ag 콜로이드 입자에 대한 TEM 관찰 미세구조가 Fig.10이다. 동일온도에서 이온교환 시간이 증가함에 따라 입자의 크기(0.03~0.08μm)는 비슷하나 콜로이드입자의 수량이 증가한 것을 볼 수 있다. 또한 공기분위기에서 재열 처리한 결과(c), 열처리 전(a)에 비하여 입자의 크기가 0.1μm 정도까지 증가하였고, 이온교환 과정에서 환원되어 불완전한 상태로 존재하던 미소한 핵들이 성장됨으로서 0.02μm 정도크기의 입자들이 다수 생성되었다.

Ag 콜로이드 입자의 형상은 대체로 구형을 나타내고 있으나, 재가열에 의한 결정의 결합 및 성장으로 장방형의 입자를 나타내기도 하였다.

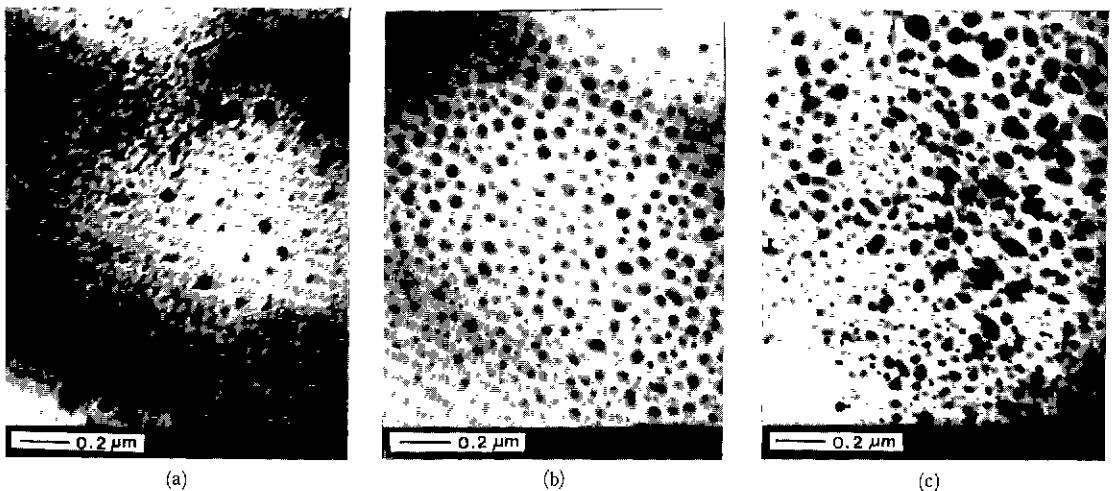


Fig.10. TEM micrographs of Ag colloids in ion exchanged glasses in N2A and re-heated glass Treatment : (a) 400°C-2H (b) 400°C-6H (c) Re-heated on atmosphere (480°C-3H) for (a).

4. 결 론

AgNO₃가 함유된 혼합용융염에서 국내시판의 soda-lime-silica 계 float 판유리의 이온교환 결과 광학적 특성에 대한 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 유리내로 이온교환된 Ag⁺이온은 유리내의 Fe²⁺, Sn²⁺이온 등에 의하여 금속 Ag⁰로 환원됨으로서 콜로이드 발색에 의한 황색계통의 착색효과를 나타내어 광투과도가 감소되었다.

2) 이온교환된 착색유리를 공기분위기에서 재가열함에 따라 Ag 콜로이드의 성장으로 황색에서 적색 계통으로 색조가 이동하였다.

3) Ag 콜로이드의 입자크기는 이온교환 조건 및 공기중 재가열 처리 등에 의존하며, 연구범위내에서 0.02~0.1 μm 범위의 구형 입자를 나타내었다.

REFERENCES

1. T. Sakaino, "Some Considerations on Glass-Coloration", *Ceramics*, **1** (7) 441-447 (1966).
2. T.P. Seward, "Coloration and Optical Anisotropy in Silver Containing Glasses", *J. Non-Cryst. Solids*, **40**, 499-513 (1980).
3. K. Kobayashi, "Optical and EPR Studies on Redox Interaction Layers of Ag⁺ and Cu⁺ Ions Diffusing into Soda-lime Glass", *Phys. Chem. Glasses*, **20** (2), 21-24 (1979).
4. G.H. Frischat, "Coloring of Glass Surfaces by Ion Exchange", *J. Non-Cryst. Solids*, **19**, 367-368 (1975).
5. C.R. Bamford, "Colour Generation and Control in Glass", Elsevier, N.Y. (1977).
6. 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).
7. 이동인, 이용근, 이희수, "이온교환에 따른 유리의 특성화 (I) 이온교환 거동", *요업학회지* **25** (3), 237-242 (1988).
8. N.H. Ray, M.H. Stacey and S.T. Webster, "Increasing the Strength of Glass by Treatment in Molten Salts", *Phys. Chem. Glasses*, **8** (1) 30-34 (1967).
9. 이용근, 이동인, 윤종석, 이희수, "Ag⁺이온교환에 따른 유리의 착색 효과", *요업학회지* **26** (4), 499-504 (1989).
10. A.S. Sanyal and J. Mukerji, "Diffusion of Sn(IV) in Soda-lime Glass", *Chem. of Glasses*, **24** (4), 79-82 (1983).
11. N.A. Vereshchagina and A.M. Butaev, "Ion Exchange Coloring of Thermally Polished Glass", *Glass and Ceramics*, **42** (1-2) 58-61 (1986).