

이온교환에 따른 비정질 고체재료의 특성화(II) :
기계적 물성 거동

이동인 · 이용근 · 이희수

연세대학교 요업공학과

(1988년 10월 5일 접수)

Characterization of Glasses by Ion-Exchange(II) :
Behavior of Mechanical Properties

Dong-In Lee, Yong-Keun Lee and Hee-Soo Lee

Dept. of Ceramic Eng. Yonsei University

(Received October 5, 1988)

요 약

Float 공법의 국산 Soda-lime-silica 판유리를 대상으로 하여 이온교환에 의한 화학강화유리의 기계적 물성 거동에 대하여 연구하였다.

본 연구 범위내에서 꺾임강도와 만곡깊이의 최대값을 나타내는 열처리 조건은 450°C-6h였으며 이 경우 각각 45 Kg/mm²과 8.6mm깊이로서 모유리에 비해 각각 4.4배, 3.3배 증대되었으며 이때의 열충격 저항성은 모유리에 비해 약 205°C 증가된 약 335°C의 최대값을 나타내었다. 표면미세경도는 430°C-4h인 경우에 490 Kg/mm²로 최대값을 나타내었으며, 연화점은 처리 온도에 관계없이 이온교환량이 증가함에 따라 직선적으로 상승하였다. 동일 유리소지판에 대하여 풍냉 강화유리와 비교에서 꺾임강도는 1.8배, 만곡깊이는 2배로서 보다 효율적이었다.

ABSTRACT

The behavior of mechanical 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 maximum values of the bending strength and the curvature depth are 45 Kg/mm² and 8.6 mm respectively treated at 450°C for 6h, which are 4.4 times and 3.3 times higher than parent glass. In this case, the thermal-shock resistance ΔT is 335°C that is 205°C higher than parent glass, which is the maximum values in this study.

The maximum values of the surface microhardness is 490 Kg/mm² in case of 430°C for 4h.

It is also found out that annealing points are increased linearly with increasing the amount of K⁺ ion exchange independent of treatment temperature.

Furthermore, the present work shows that the ion exchange strengthened glasses are more effective than the physical tempering glasses, the bending strength and the curvature depth are 1.8 times and twice higher respectively.

1. 서 론

일반적으로 유리의 이론강도는 500 Kg/mm^2 이상의 값으로 알려져 있으나 실용강도는 그의 약 1/10 정도라고 보고¹⁾ 하고 있다. 이것은 유리표면에 흔히 존재하는 Griffith flaw에 주로 기인하며 따라서 유리의 강화를 위해서는 이 flaw 제거가 가장 주된 과제이며 이에 대한 방법으로는 제조과정에서의 flaw 억제책과 완제품에 대하여 표면에 압축응력을 형성시켜 주는 소위 유리강화법²⁾을 생각할 수 있다.

이를 위하여 본 연구에서는 후자의 방법중 이온교환에 의한 화학적 강화법을 대상으로 하여 현재 상용되고 있는 풍냉에 의한 물리적 강화법으로는 미치지 못하는 특이성의 효능을 규명코자 함이 목적이며 이에 따라 국내 시판의 Soda-lime-silica float 판유리를 대상으로 이온교환에 의해 강화된 시편의 꺾임강도, 만곡깊이, 표면미세경도, 열충격 저항성, 연화점등의 물성거동을 조사하였다.

2. 실험방법

2. 1 출발물질

모유리(국산 soda-lime-silica 유리) 및 용융염(KNO_3)은 제 1보³⁾와 같은 것을 사용하였다.

2. 2 이온교환 열처리 조건 및 장치

열처리 조건($430 \sim 480^\circ\text{C}$, 2~24 시간 범위) 및 열처리 장치는 제 1보³⁾(Fig.1)에서와 같다.

2. 3 측 정

2. 3. 1 꺾임강도

ASTM C 158-84(Flexural testing of glass (Determination of modulus of rupture))에 준하여, 우선 모유리를 $150 \times 40 \times 2 \text{ mm}$ 의 크기로 절단하여 소정의 열처리조건에서 이온교환한 다음 만능시험기(DCS-10 T, shimadzu Co. Japan)를 사용하여 load cell 100 Kg, cross head speed 0.5 mm/min, span 거리 130 mm의 조건으로 3점 하중 꺾임 강도를 $S=3La/bd^2$ 의 식에 의해 측정하였다.

2. 3. 2 만곡깊이

2.3.1의 측정에서 하향 하중에 의한 시편의 최대 만곡깊이에 대한 것으로서, 측정은 꺾임강도 측정과 동시에 실시하였으며 하중에 따른 시편의 최대 수직깊이(mm깊이)변화를 측정하였다.

2. 3 3 표면미세경도

유리 표면의 내마모성, 내압힘성조사를 위하여 Surface microhardness tester(Tukon, Page-wilson Co. U.S. A.)를 사용하여 100 g 하중의 Knoop 경도를 측정하였다.

2. 3. 4 열충격 저항성

소정의 열처리조건 범위에서 이온교환시킨 시편($25 \times 4 \times 2 \text{ mm}$)을 로내의 바닥면이 개폐되는 원통형 전기로에 넣고 소정의 온도까지 가열시킨 후 수조에 낙하시켰으며 이때의 온도차를 기록하였고, 이때 낙하되어 급냉된 시편의 꺾임강도 측정값과 온도차로서 열충격 저항성을 비교하였다.

사용된 수조는 2 l 용량으로, 물의 깊이가 10 cm 이상되고 로하단으로부터 수면까지의 거리를 20 cm로, 물의 온도는 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 로 균일하게 하였다. 시편의 가열온도는 $120 \sim 400^\circ\text{C}$ 범위내에서 선택적으로 취하였고 유지시간은 10 분으로 균일하게 하였다.

2. 3. 5 열팽창계수 및 연화점

Dilatometer(Motoyama PCR type, Shinko electric Co. Japan)를 사용하여 열팽창계수를 측정하고 이때 시험온도를 시편이 연화되는 점보다 약 10°C 정도 더 올려 팽창곡선상에 나타난 연화점을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1 꺾임강도

꺾임강도의 변화 경향은 Fig.1과 같으며 평균편차는 약 $\pm 5 \text{ Kg/mm}^2$ 이었다. 450°C 의 경우에 전시간 범위에 걸쳐 보다 높은 강도값을 보이고 있다. 그리고 450°C 및 480°C 에서 처리시간이 길어짐에 따라 6 시간까지는 강도

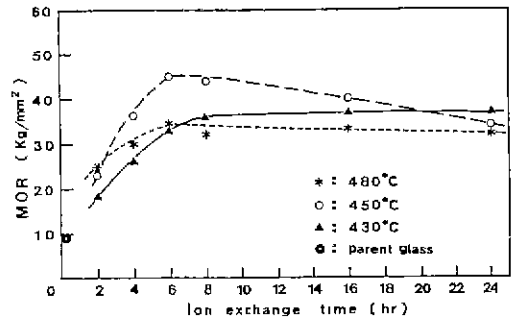


Fig.1. Modulus of rupture vs. ion exchange time.

값이 증가하다가 그 이후에는 점차 감소하였는데 이는 시간이 길어짐으로서 응력이완현상^{3,4)}이 나타나기 때문이라고 생각된다. 그러나 430°C의 경우에는 온도가 다소 낮기 때문에 응력이완현상이 현저하게 나타나지 않으므로 장시간(24시간)처리의 경우 타온도에 비해 높은 강도값을 나타내고 있다. 이러한 결과는 Ernsberger⁵⁾의 보고에서와 같이 이온교환에 의해 실제 발생하는 압축응력량은 발생된 응력량과 이완응력량의 차이로 나타낼 수 있다는 것에서 알 수 있다. 즉,

$$\frac{d\sigma}{dt} = \frac{K}{\sqrt{t}} - \frac{\sigma}{\tau} \dots\dots\dots(1)$$

여기서, σ : 압축응력, K : 강화상수,
 t : 이온교환시간, τ : 응력이완시간

응력이완시간은 온도가 낮을수록 길어지게 되며, (1)식에서 응력이완시간이 길어질수록 응력이완량이 감소하여 실제 압력응력량이 커진다는 것을 알 수 있다.

본 실험범위에서 가장 높은 적임강도 값은 45 Kg/mm²였으며 이의 처리 조건은 450°C-6h였다. 이는 모유리에 비해 4.8 배나 큰 값이다. 한편, 풍냉강화유리와와의 비교를 위해 float 3mm 맑은 유리로서 별도 실험을 실시한 결과 Table 1에서 보는 바와같이 풍냉강화유리가 21 Kg/mm²의 강도를 나타내는데 비해 동일유리소지로서 450°C-6h의 이온교환 열처리한 경우 38 Kg/mm²의 강도를 나타내어 약 1.8 배의 증대효과를 보이고 있다.

이온교환 열처리 조건에 따른 압축응력층두께와 적임강도와의 관계는 Fig.2와 같다. 여기서 압축응력층의 두께

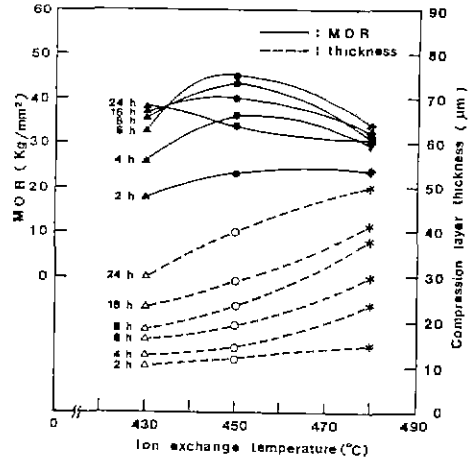


Fig 2. Modulus of rupture and compression layer thickness vs. ion exchange condition.

변하는 제 1 보³⁾에서의 결과로서 이온교환 온도증가에 따라 점차 증가하는 경향을 보이고 있다. 그러나 적임강도는 처리시간이 경과함에 따라 convex 형 변화를 일으키고 있다 이것은 제 1 보³⁾에서 설명한 바와같이 처리온도가 높아짐에 따라 압축응력층의 두께는 증가하나 압축응력값은 응력이완효과로 인하여 일정정도까지는 증대되었다가 그 후는 하강하게 됨으로서 결국 적임강도는 convex 형 변화를 일으키게 된 것이라고 생각할 수 있다.

3. 2 만곡깊이

만곡깊이의 변화 경향은 Fig.3과 같으며 평균 편차는 약 ±1mm였다. 예상한대로 만곡깊이의 변화는 적임강도와 유사한 경향을 나타내고 있음을 Fig.1과의 비교로서 알 수 있다. 그림에서 보면 이온교환처리 시변들은 모유리의 경우(2mm깊이)보다 매우 큰 만곡깊이를 나타내고 있다.

Table 1. The Strengthening Effects of Physical Tempering and Chemical Tempering by Ion Exchange for 3mm Float Glass.

Treated Condition	M. O. R. (kg/mm ²)	Curvature Depth(mm)
Parent Glass	8.74	1.5
Physical Tempering Glass *MSDB Process	21.0	2.5
Chemical Tempering Glass 450°C-6hr	38.0	4.9

* MSDB : Multi Stage Die Bending Process

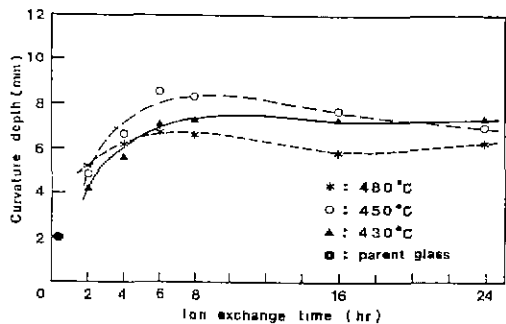


Fig.3. Curvature depth vs. ion exchange time.

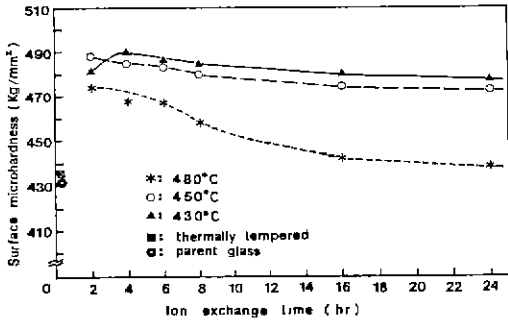


Fig. 4. Surface microhardness vs. ion exchange time.

특히 450°C-6h 인 경우에 8.6mm깊이로 가장 깊었으며 이는 모유리에 비해 4.3배나 큰 값이다. 한편, 풍냉강화시킨 경우 (Table 1)에는 2.5mm깊이인데 비해 동일유리소지로서 450°C-6h의 이온교환 열처리 시편은 4.9mm깊이를 나타내어 약 2배의 만족효과를 보여 주고 있다.

3. 3 표면미세경도

표면미세경도의 변화 경향은 Fig.4와 같다. 어느 경우 에나 모유리에 비해 높은 경도를 나타내고 있으며 본 실험범위내에서 가장 높은 값은 430°C-4h에서 처리한 490 Kg/mm²이며, 450°C 및 480°C의 경우 경도값이 보다 낮은 것은 온도상승에 따른 표면의 연화 효과때문으로 생각된다.

다. 한편, 풍냉강화시킨 유리는 모유리와 비슷한 비교적 적은 435 Kg/mm²의 값을 나타내고 있는 것으로 보아 표면 미세경도 역시 이온교환 강화법이 보다 효율적임을 알 수 있다. 이는 Varshneya⁶⁾의 보고와 같이 이온교환에 의하여 모유리 내의 알칼리이온이 보다 더 큰 알칼리이온으로 교환됨에 따라 유리 표면부위의 부피증가가 초래되어 압축응력의 양적인 크기가 단순히 표면과 내부의 열적온도 차에 의한 풍냉강화법에 의한것 보다 크게 되는 결과를 나타냄으로서 강화효과가 증진되고 기계적인 힘의 침투 작용을 억제하게 되기때문이라고 생각된다.

3. 4 열충격 저항성

열충격 시험을 마친 시편에 대한 광학현미경(배율 ; ×5) 관찰사진은 Fig.5와 같다. 그림에서와 같이 모유리 시편(a)는 미세한 균열이 많은데 비하여 이온교환처리의 시편 (b), (c) 및 (d)는 공통적으로 균열의 수가 적기는 하나 깊이가 컸다. 한편, 동일 처리 시간(6시간)에서의 시편중에서는 450°C경우가 430°C나 480°C경우에 비해 균열의 수가 적었으며 특히 480°C경우는 시편이 절단될 정도로 열충격 저항성이 낮았으며 이것은 적입강도결과(Fig.1) 및 압축응력결과(제 1보³⁾의 Fig.6)가 낮게 나옴으로서 그 원인을 입증해 주고있다.

열충격 저항성을 내열충격 온도차(ΔT) 측정결과로서 Fig.6에 나타냈다. 열처리 시편은 어떤것이나 모유리의 ΔT 130°C보다 높은 값을 나타내고 처리온도에 따른

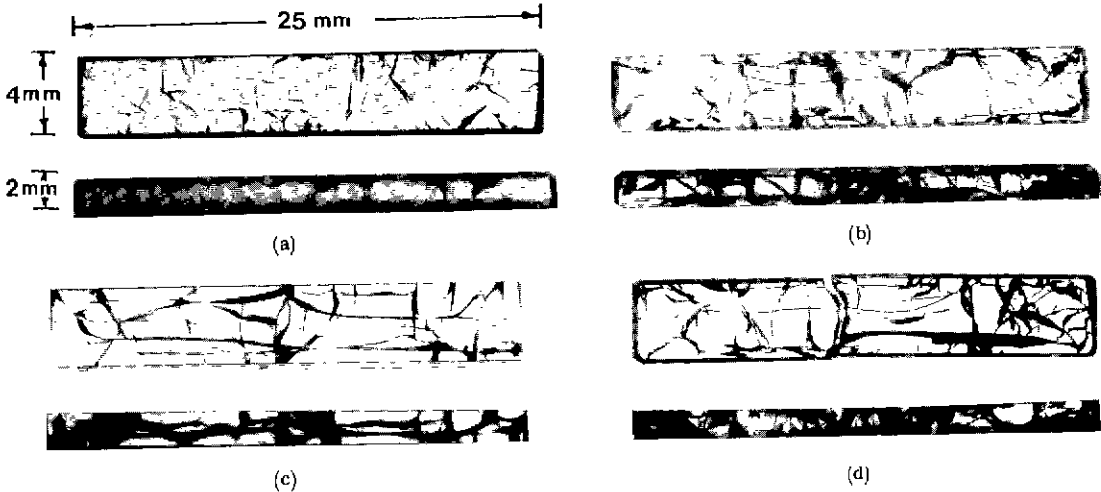


Fig.5. Crack patterns in ion exchange glasses quenched from 345°C into 20°C water (upper view ; upper surface, lower view ; side surface)
 (a) parent glass (b) 430°C-6h treated (c) 450°C-6h treated (d) 480°C-6h treated.

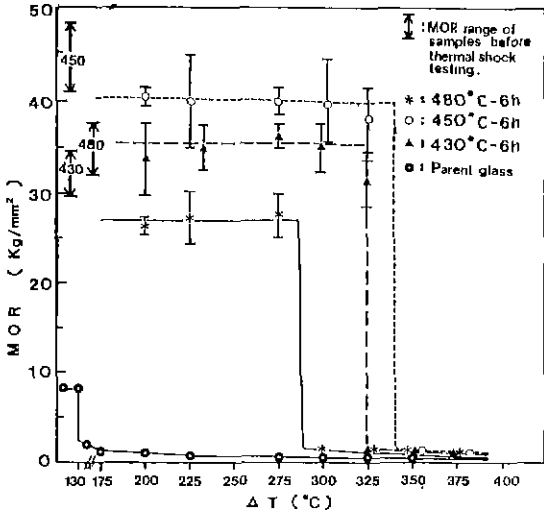


Fig. 6. Thermal shock resistance as modulus of rupture.

MOR 값의 크기는 450, 430, 480°C 순으로 내열충격 온도차(ΔT)의 크기와 같은 순서로서 일치하고 있다. 한편, 유리의 계산에 의한 내열충격 온도차(ΔT')는 Wissman 등⁷⁾이 제시한 (2)식에 의해서 얻을 수 있는데 이는 이온교환후에도 거의 변함이 없다고 보고⁸⁾된 Young 모듈과 Poisson의 비를 각각 (2)식에 적용하면 (3)식과 같이 쓸 수 있다.

$$\Delta T' = \frac{\sigma_b(1-\mu)}{\alpha E} \dots\dots\dots(2)$$

여기서, ΔT' ; 내열충격 온도차, σ_b ; 적임강도
 μ ; Poisson의 비(사용유리, 0.25)
 α ; 열팽창계수
 E ; Young 모듈(사용유리 ; 7500 Kg/mm²)

Table 2. The Thermal Expansion Coefficient(α) and the Thermal-Shock Resistance(ΔT') of Parent Glass and Ion Exchanged Glasses.

	α (×10 ⁻⁷ /°C)	ΔT' (°C)
Parent Glass	85.1	109.3
430 °C - 6hr	77.21	430.0
450 °C - 6hr	80.04	562.2
480 °C - 6hr	82.30	411.8

$$\Delta T' = (1 \times 10^{-4}) \times \frac{\sigma_b}{\alpha} \dots\dots\dots(3)$$

(3)식에 Fig 1의 적임강도(σ_b)와 Table 2의 열팽창계수(α) 측정값을 대입하여 ΔT'를 얻을 수 있었고(Table 2) 이를 Fig. 6의 측정된 ΔT와 비교해 보면 450°C의 경우가 가장 크고, 480°C의 경우가 가장 작은 값을 나타냄으로서 동일한 경향을 보이고 있음을 알 수 있다. 그러나 실제 측정된 ΔT 값이 계산에 의한 ΔT'보다 전체적으로 작은 값을 나타내는 것은 유리표면중에 미세균열이 존재하기 때문이라 생각된다.

3. 5 연화점

연화점의 변화 경향은 Fig. 7과 같다. 본 실험범위에서 연화점은 적임강도와는 달리 이온교환량이 증가함에 따라 처리온도에 관계없이 직선적으로 계속 상승하였다. Na⁺(Glass)과 K⁺(salt) 이온교환에서 교환량의 증가에 따른 연화점 상승은 유리 망목구조의 결합강도와 밀접하게 관계되는 것으로 생각되며 K 성분의 침투로 인한 유리내의 결합강도가 증가되는데 기인한다고 생각한다. 이것은 유리 성분중 Na₂O를 K₂O로 치환함으로써 연화점이 상승한다는 Boguslavskii 등⁹⁾의 보고와 일치한다.

4. 결 론

이온교환 강화법에 의한 본 연구 범위에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 3점적임강도 및 만곡길이의 최대값은 450°C-6h 처리

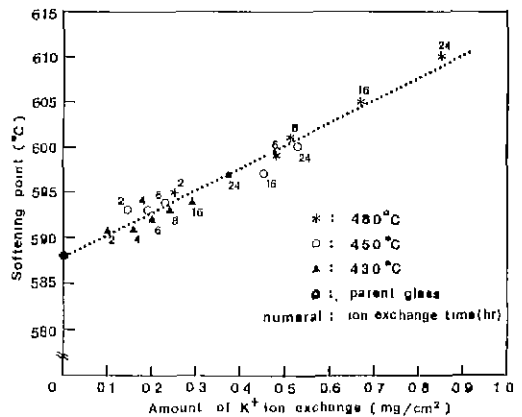


Fig. 7. Softening point vs. amount of K⁺ ion exchange.

리 시편의 45 Kg/mm² 및 8.6 mm 깊이었으며 이는 모유리에 대해 각각 4.8 배, 4.3 배로서 나타났으며, 풍냉강화유리와 비교에서는 각각 1.8 배, 2.0 배를 나타냈다.

2) 표면미세경도는 처리시간이 길어짐에 따라 서서히 감소하였으며 응력이완이 심하지 않은 430°C 및 450°C의 경우가 비슷한 경향으로서 470~490 Kg/mm² 범위를 나타냈다.

3) 열충격 저항성은 450°C-6h 인 경우, 모유리에 비해 약 205°C 증가된 약 335°C의 내열충격 온도차를 얻을 수 있었다.

4) 연화점은 이온교환량이 증가함에 따라 직선적으로 상승하였다.

REFERENCES

1. M.E.Nordberg, E.L.Mochel ; "Strengthening by Ion Exchange", *J. Am. Ceram. Soc.*, 47(5), 215~219(1964).
 2. A.J.Burggraaf, Cornelissen ; "The Strengthening of Glass by Ion Exchange. Part I, Stress Formation by Ion Diffusion in Alkali Aluminosilicate Glass", *Phys. Chem. Glasses*, 5(5), 123~129(1964).

3. 이동인, 이용근, 이희수 ; "이온교환에 따른 유리의 특성화(I) 이온교환 거동", *요업학회지* 25(3), 237~242(1988).
 4. V.Novotny, J.Kavka ; "Stress Relaxation in Toughened Glass", *Glass Technology*, 18(5), 148~151(1977).
 5. F.M.Ernsberger, GLASS : "Science and Technology, Vol.5, Elasticity and Strength in Glasses, 218~270, Academic Press.
 6. A.K.Varshneya ; "Influence of Strain Energy on Kinetics of Ion Exchange in Glass", *J. Am. Ceram. Soc.*, 58(3~4), 106~109(1975).
 7. F.G.Wissman, M.Hahnert ; "Properties of Chemically Strengthened Glasses", *Soviet J. Glass Phys. Chem.*, 6(4), 285~291(1981).
 8. M.J.Kerper, T.G.Scuderi ; "Mechanical Properties of Chemically Strengthened Glasses at High Temperatures", *J. Am. Ceram. Soc.*, 49(11), 613~618(1966).
 9. I.A.Boguslavskii O.I.Pukhlik ; "Calculation Methods in the Study of Ion Exchange Strengthening of Flat Glass", *Soviet J. Glass Phys. Chem.*, 5(5), 520~525(1980).

-정정-

이온교환에 따른 유리의 특성화(I) : 이온교환 거동
 이동인 · 이용근 · 이희수
 한국요업학회지, 25(3), 237~242(1988)
 Figure 를 제외한 본문 내용중 최대 압축응력값의 단위를 kg/cm²에서 kg/mm²으로 정정합니다.