

파괴분석을 이용한 단일이온교환된 유리의 응력 형성 관찰

이희관 · 강원호

단국대학교 신소재공학과

Determination of Stress Profiles by Fractography in Single Ion-exchanged Glass

Hoi Kwan Lee and Won Ho Kang

Department of New Materials Science and Engineering, Dankook University,
Cheonan-Si 330-714, Korea

초 록: 단일이온교환된 유리의 응력 특성을 관찰하기 위하여 파괴분석을 하였다. 프로세스변화로 인하여 이온교환된 유리의 응력층이 유리표면에서 안쪽으로 이동하였다. 깃털모양자국(hackle marker)과 거울면(mirror region)의 크기가 이온교환프로세스의 온도, 시간에 따라 변화하였으며, 파괴강도에 비례하였다. 또한 Indenter를 사용하여 응력층을 파괴하는 경우 일반유리와 같은 파괴특성을 나타냈다.

Abstract: The fractography was used to observe the stress profile on a single ion-exchanged glass. In the processing, the temperature was varied during the ion exchange, and then the stress profile on the single ion-exchanged glass was shifted from glass surface to slightly below the glass surface. The hackle mark and mirror surface were varied according to process conditions, and the glass strength was increased with increasing the number of hackle markers. In case of breaking the stress profile by using indenter, the breaking property was similar to the annealed glass.

Keywords: ion exchange, chemical strengthening, fractography

1. 서 론

유리는 경도, 내구성, 투명성 등이 우수하여 그 응용범위가 포괄적이나, 실질적으로는 취성 특성과 날카로운 물건에 접촉 시 쉽게 파괴되는 단점 때문에 사용에 한계가 있다. 이러한 단점을 보완하기 위한 방법의 하나로 화학적 강화방법인 이온교환법이 연구되어 왔다.

1999년에 2단계의 연속적인 과정으로 구성된 새로운 강화법인 이중이온교환법(double ion exchange process)이 제시되었으며, 이 방법으로 제조된 유리(ESP : Engineering' of the Stress Profile)는 최대 압축응력층을 유리표면에 생성시키는 전통적인 이온교환 법과는 달리, 최대 압축응력층을 표면

내부로 이동시킴으로서 외부접촉에 의한 크랙 성장을 방해함으로써, 강도의 변화계수를 2%까지 감소 시켜 신뢰성을 확보하게 되었다. Green과 Tandon은 이중이온교환 법을 기본으로 한 강도증진을 이론적으로 계산함으로써 유리의 공학적 설계 및 파괴거동을 규명하게 되었다^{1,2)}. 그러나, 이러한 방법은 혼합 용융염(KNO_3+NaNO_3)을 사용하기 때문에 공정이 복잡한 단점을 보이고 있다.

따라서, 본 연구에서는 공정을 용이하게 하기 위한 방법으로 단일이온교환법을 도입하였으며, 준비된 시편은 파괴분석을 이용하여 단일이온교환법(single ion exchange process)의 온도, 시간의 변화에 따른 응력층의 변화 및 강도와의 관계를 조사하고자 하였다.

2. 실험방법

새로운 이온교환 방법인 단일이온교환법에 의한 유리의 강화현상은 LCD용 기판유리와 창유리를 대상으로 조사하였다. 온도범위는 이온교환 효과를 기대하기 어려운 400°C 미만과 이온교환 과정에서 생성된 응력이 완화현상을 나타내고, 용융염이 휘발하는 600°C 이상은 제외하였다. 또한, 기존의 이중이온을 사용하는 공정과 다르게, KNO₃ 단일염을 이용하여 일반적인 이온교환 온도보다 높은 온도에서 0.5~4시간 짧게 처리(step 1)함으로써 응력을 형성시키고, 동일 용융염에서 온도를 내려 24시간 유지(step 2)시킴으로써 표면응력 완화와 함께 최대 압축응력층을 유리 내부로 이동시키는 단일이온교환법을 도입하였다. 이온교환 설비는 자체 구성하였으며, 이온교환 중염의 온도구배와 농도구배를 줄이고, 이온교환 반응을 촉진하기 위해 교반기를 설치하였다. 기판 유리는 이온교환 조건에 따른 강도변화를 관찰하기 위하여 70×8×1.1 mm의 크기로 절단 후, 절단면에 존재하는 균열에 의한 오차를 줄이기 위하여 SiC 연마지(#200→#800→#1200→#2000)와 CeO₂ 분말을 사용하여 곡면 처리 및 미세 연마를 하였다. 또한, 시편 제조 과정에서 발생하는 기계적응력을 제거하기 위하여 분당 10°C의 승온속도로 560°C까지 상승시켜 8시간 열처리한 후, 분당 3°C로 실온까지 냉각하였다. 3점 곡강도 측정 후 얻어진 유리파편을 광학현미경을 이용하여 파단면에 존재하는 경

면(mirror surface)과 깃털모양 자국(hackle mark)을 관찰함으로써 이온교환된 시편에서의 잔류응력층 존재를 확인하였으며, indenter를 사용하여 어닐링된 유리와 화학적으로 강화된 유리에 압입 하중을 가함으로써 강도변화 및 파괴 형태를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 파괴된 샘플의 파단면을 관찰한 사진으로, 유리 표면부분의 얇은 변 층을 기준으로 양쪽으로 미세한 깃털모양 자국이 존재 것을 알 수 있다. Kerper과 Scuderi³⁾는 템퍼링된 유리를 이용하여 유리내부에 압축응력 층이 존재하는 경우, 파괴 시 안개영역(mist region), 깃털모양자국 등의 형성이 억제되며, 인장응력이 작용하는 경우, 이러한 것들의 생성이 가속화된다는 것을 입증하였으며⁴⁾, 본 실험에서도 이러한 특성이 관찰되었다. Fig. 1(a)는 기존 이온교환 프로세스(double ion exchange process)에 의해 제조된 시편을 3점 곡강도 측정 후 얻어진 유리 파편의 파단면을 관찰한 사진이며, Fig. 1(b)는 본 연구에서 도입한 단일이온교환법(single ion exchange process)에 의해 제조된 시편의 파단면을 관찰한 사진이다.

3점 곡강도 측정 후 얻어진 유리 파편의 파단면의 경우 기존의 프로세스와 비슷한 파단면을 보여주고 있으며, 응력층이 유리표면보다는 내부로 이동한 것을 알 수 있다. 이와 같은 응력층의 표면으로부터 내부로의 이동은 2 단계로 구성된 이온교

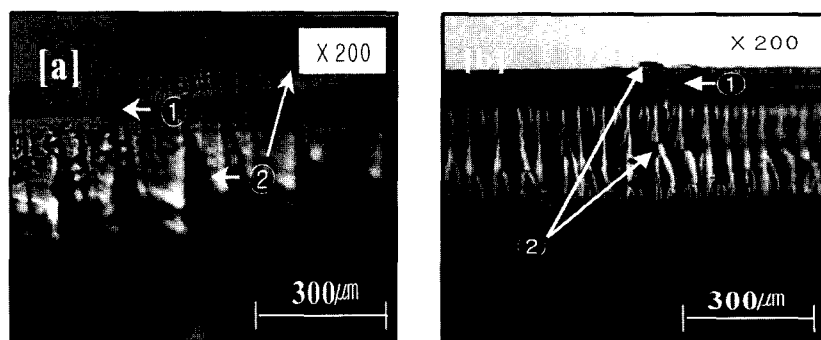


Fig. 1. Optical micrographs of fracture surface of glasses in bending; ① is mirror surface, which is produced by compression stress. ② is hackle region, which is produced by tensile stress. [a] double ion exchange process (step1 500°C for 24h, step2 400°C for 0.5h) [b] single ion exchange process (step1 500°C for 0.5h, step2 450°C for 24h)

환 과정에 의한 것이며, 상대적으로 높은 온도에서 이루어지는 step 1 에서 K⁺를 Na⁺이온으로 치환시키는 과정에서 일정깊이까지 응력층을 형성시키고, 이보다 낮은 온도(step 2)에서 장시간 유지시킴으로서 내부의 응력은 유지시키고 표면의 응력만을 완화시켰기 때문으로 사료된다. 또한, Fig. 1(b) 시편의 3점 곡강도 측정 결과 평균 강도값이 51 kg/mm², 강도변화계수가 3.92%로 측정되었다. 어닐링 처리된 모유리의 강도와 강도변화계수가 각각 9 Kg/mm², 7.8%인 것을 고려할 때 강도에 있어서는 5-6배 증가하며, 변화계수의 경우 1/2로 감소하는 것을 알 수 있다. 변화계수에 있어서의 감소는 유리 내부에 존재하는 압축응력층이 외부 접촉에 의한 크랙성장을 방해하여, 유리의 기계적 특성에 큰 영향을 미치는 표면크랙에 의한 영향을 감소시킴에 따른 것으로 사료된다.

Fig. 2는 이온교환 처리온도 및 강도가 시편 파단면에 존재하는 깃털모양자국 및 거울면과의 관계를 비교한 사진이다. 이온교환 조건은 470, 500, 560°C에서 1시간 처리 후, 450°C에서 24시간 처리한 샘플로, 이온교환 온도가 높을수록 낮은 응력완화현상이 발생하여 곡강도 값이 63 kg/mm²에서 44 kg/mm²으로 감소하는 것을 알 수 있으며, 깃털모양자국 또한 조대해 지는 것을 알 수 있다.

이러한, 원인은 이온교환과정에서 생성된 유리 표면 부분의 잔류 압축응력이 외부로부터 추가되는 탄성변형에너지를 흡수하고, 동시에 안정한 크랙성장 및 저지를 통하여 균일한 강도 값을 갖게 함을 물론 잔류응력에 상당하는 많은 수의 파편이 존재하게 된다. 즉, 파단면 관찰을 통한 깃털모양자국은 파괴시 파편형성을 도모하며, 이러한 깃털

모양자국이 많고 미세할수록 더욱 큰 잔류응력과 높은 강도를 갖게되는 것이다^{4,5)}.

Fig. 3 은 이온교환 처리 및 어닐링한 유리에 3 kg의 압입 하중을 가하기 전과 후에 측정된 3점 곡강도 측정 결과이며, 일반 창유리를 이용하였다. 압입 하중을 가하기 전에 측정된 강도는 넓은 변화폭을 가지고 있음을 알 수 있으며, 하중을 가한 후에는 강도 변화가 큰 폭으로 감소하는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 유리 표면에 압입 균열을 제어함으로써 취성 재료인 유리에 있어서의 강도 제어가 가능함을 제시하는 것이다⁶⁾.

또한, 특이한 사항은 이온교환 된 샘플의 곡강도 값(29-35 kg/mm²)의 변화폭이 어닐링(6~13 kg/mm²)한 유리와 비슷하다 것이다. 이 변화폭을 평균 강도에 비교할 경우 그 효율이 증가함을 의미

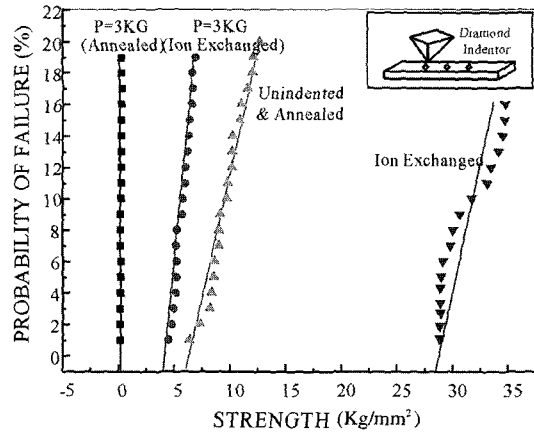


Fig. 3. Probability of failure versus strength for indented, unindented and single ion-exchanged glass specimens.

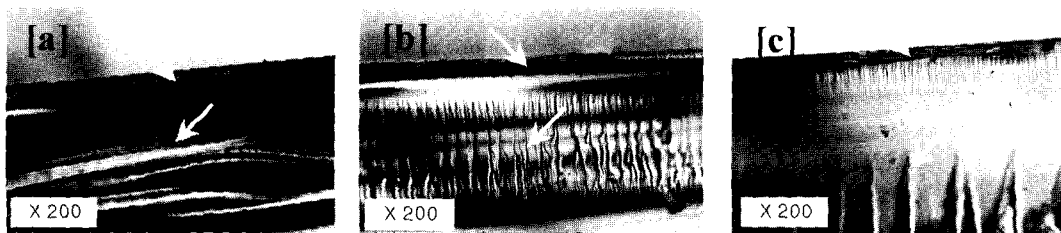


Fig. 2. Hackle size variation versus single ion-exchanged temperature; Arrow is hackle region, which is produced by tensile stress. [a] Step1 470°C for 1h, Step2 450°C for 24h, strength : 63kg/mm² [b] Step1 500°C for 1h, Step2 450°C for 24h, strength : 51 kg/mm² [c] Step1 560°C for 1h, Step2 450°C for 24h, strength : 44kg/mm²



Fig. 4. Fracture patterns of glass sheets by the influenced of residual stress. [a] ion-exchanged and unindented specimen [b] annealed and unindented specimen [c] ion exchanged and indented (3 kg, diamond indenter) specimen

하며, 유리 내부에 존재하는 잔류 응력층에 의한 안정화 효과 때문으로 사료된다⁷⁾.

이온교환된 샘플에 존재하는 잔류응력 층이 파괴 형태에도 영향을 미침을 Fig. 4을 통하여 알 수 있다. 어닐링 처리만 한 샘플 Fig. 4(b)의 경우, 시편이 2~3개의 파편을 만드는 파괴 형태를 나타냈으나, 이온교환된 샘플 Fig. 4(a)의 경우에는 이와는 달리, 샘플은 여러 파편으로 부서졌으며, 부서진 파편에서는 많은 크랙 가지를 확인 할 수 있었다. 그러나 이온교환 처리된 유리에서도 압입 하중을 가한 후에는 어닐링된 샘플 [c]에서와 같은 파괴 특성을 나타냈으며, 이것은 압입 하중으로 생성된 크랙이 이온교환된 샘플의 파괴에서 나타나는 멀티플 파괴를 위한 충분한 탄성변형 흡수에너지 생성을 막는 것으로 사료된다.

4. 결 론

단일이온교환된 유리의 응력 특성을 관찰하기 위하여 곡강도 측정 후 얻어진 파편의 파단면을 관찰하였다. 광학현미경을 이용하여 거울면(mirror region)양쪽에 깃털모양자국(hackle marker)이 존재하는 것을 관찰하였으며, 이것으로써 단일이온교환 프로세스에 의한 압축응력층 형성 및 프로세스조건 변화 시 응력층이 유리 내부에 존재함을 알 수 있었다. 내부에 존재하는 압축응력층은 유

리강도를 ~6배 증가시키고, 강도변화계수를 1/2로 감소시켰으며, 강도값은 유리내부의 깃털모양자국의 크기에 비례했다. indenter을 사용한 압입하중 부가 후에는 잔류응력층의 파괴로 인하여 어닐링한 유리시편과 같은 파괴 특성을 보였다.

참고문헌

1. D.J. Green, R. Tandon, "Designing residual stress profiles to produce flaw tolerated glass", Experimental report, MRL.
2. D. J. Green, R. Tandon, V. M. Sglavo, "Crack Arrest and Multiple Cracking in Glass Through the Use of Designed Residual Stress Profiles", Am. Asso. for Adv. Sci., 283, pp. 1295-7(1999).
3. M.J. Kerper, T.G. Scuderi, "Modulus of rupture of glass in relation to fracture pattern", Bull. Am. Ceram. Soc. 44(12), pp. 953-5(1965).
4. J.R. Vaner, "Descriptive fractography", Engineered Materials Handbook, 4, pp. 635-44(1991).
5. T.A. Michalske, "Quantitative fracture surface analysis", Engineered Materials Handbook, 4, pp. 652-62(1991).
6. M.J. Ready, "Strength-limited weak link feasibility study", A final report of the Sandia National Lab., August 6 (1994).
7. R. Tandon, D. J. Green, "Indentation behavior of ion-exchanged glass", J. Am. Ceram. Soc., 73(4), pp. 970-7(1990).