

보로실리케이트 유리의 이온교환에 의한 고강도 투명방탄소재의 제조

Fabrication of High Strength Transparent Bulletproof Materials by Ion Exchanged Borosilicate Glass

김영환* 심규인* 임재민* 최세영*
Young-Hwan Kim Gyu-In Shim Jae-Min Lim Se-Young Choi

Abstract

Borosilicate glass (81% SiO₂-2% Al₂O₃-13% B₂O₃-4% Na₂O₃) was prepared, and the glass was ion exchanged in KNO₃ powder containing different temperature and time. The K⁺-Na⁺ ion exchange takes place at the glass surface and creates compressed stress, which raise the mechanical strength of the glass. The depth profile of Na⁺ and K⁺ was observed by electron probe micro analyzer. With the increasing heat-treatment time from 0min to 20min, the depth profile was increased from 17.1um to 29.4um, but mechanical properties were decreased. It was also found out that excessive heat treatment brings stress relaxation. The Vickers hardness, Fracture Toughness and bending strength of ion exchanged samples at 570°C for 10min were 821.8H_v, 1.3404MPa·m^{1/2}, and 953MPa, which is about 120%, 180%, and 450% higher than parent borosilicate glass, respectively. Transmittance was analyzed by UV-VIS-NIR spectrophotometer. Transmittance of ion exchanged borosilicate glass was decreased slightly at visible-range. It can be expected that transparent bulletproof materials in more light-weight and thinner by ion exchanged borosilicate glass.

Keywords : Borosilicate Glass, Ion Exchange, Electron Probe Micro Analyzer, Transmittance

1. 서론

방탄유리(Bullet-proof Glass)는 2장 이상의 유리를 특수한 접합제로 밀착시켜 총탄등의 위협에 대비하기 위해서 제작된 강화 유리이다. 이런 방탄유리에 사용되

는 일반 창유리 조성의 Soda Lime Silicate(SLS) 유리를 고강도 조성의 borosilicate 유리로 대체하고, 화학적 강화법인 이온교환(Ion Exchange)으로 강화하여 방호성능을 갖추면서 경량화를 위한 연구가 많이 이루어지고 있다.

투명 방탄소재에 사용되는 방탄유리의 강도를 향상시키기 위해 borosilicate 유리를 이온교환 시켰다. 일반적인 Borosilicate 유리는 silica(SiO₂)와 boron oxide(B₂O₃)를 주 성분으로 하는 열팽창 계수가 낮은 고강

† 2010년 8월 20일 접수~2010년 11월 19일 게재승인

* 연세대학교(Yonsei University)

책임저자 : 최세영(sychoi@yonsei.ac.kr)

도 유리 조성이며 기본적으로 81% SiO₂, 4% Na₂O, 2% Al₂O₃, 13% B₂O₃의 성분으로 이루어진다. Borosilicate 유리의 열적 특성으로 유리전이온도(Glass Transition Temperature, T_g)와 결정화온도(Crystallization Temperature, T_c)가 각각 550℃, 650℃이며, 열팽창 계수(Thermal Expansion Coefficient, α)는 32.5×10⁻⁷/℃ 이다. 20℃에서 밀도와 굴절률은 각각 2.53g/cm³, 1.474 이다. 기계적 성질은 경도(Hardness)가 630H_v이고, 파괴인성(Fracture Toughness)은 0.7429MPa√m, 굽힘 강도(Bending Strength)는 198MPa 이다.

화학적 강화(Chemical Strengthening)법인 이온교환은 열처리 온도 및 시간을 변화시키면서 유리 표면에 압축응력을 형성하여 강화하는 방법이다^[1]. 이온교환 방법으로 양면 도포법을 사용한 이유는 압축응력층의 형성에 따른 기계적 성질의 향상이 크고, 이온교환 강화면에 분말(Powder)을 선택적으로 도포할 수 있기 때문에 투명 방탄소재에 사용되는 방탄유리의 선택적 강화 및 대량 생산에 적합할 것으로 판단되었다. 따라서 borosilicate 유리의 이온교환 온도와 시간에 따른 이온 침투량과 기계적 성질을 확인하고, 광 투과율을 측정하여 투명 방탄소재로 사용할 수 있는 최적의 이온교환 강화 조건을 확인하였다.

2. 실험방법

가. 모유리의 제조

Borosilicate 유리는 SiO₂(Junsei, CP, Japan), Al₂O₃(Junsei, EP, Japan), B₂O₃(Junsei, CP, Japan), Na₂CO₃(Junsei, EP, Japan), ZrO₂(Fluka, 99%, Switzerland)를 사용하였으며, Table 1과 같이 고강도 조성의 borosilicate 유리를 찾기 위해 SiO₂-Al₂O₃-B₂O₃ 기본 조성에 Na₂CO₃를 4~8mol %로 변화하였고, ZrO₂ 첨가량에 따른 모유리 물성을 비교하기 위하여 4wt %씩 추가한 시편도 준비하였다.

Table 1의 조성별로 100g씩 칭량하여, Pt-Rh 도가니를 사용하여 MoSi₂ 전기로(Super Kanthal Furnace, Lindberg Blue M, USA)에서 1,650℃에서 6시간 동안 용융하였다. 용융 후, 예열된 몰드에 용융액을 부어서 두께가 약 3mm 정도의 성형체를 제조한 후, 상온까지 서냉하였다. 서냉 후 잔류응력 측정기(Mitsubishi Strain Viewer, 4XFL6, Japan)로 제조된 모유리에 존재하는 응력구배를 확인하였다. Annealing으로 유리내에 존재하는 응

력구배를 제거하기 위해서 유리전이온도 부근에서 15분 유지 후 상온까지 1℃/min의 속도로 천천히 냉각시켰다. 열처리 후 모유리를 일정한 크기(3×4×36mm³)로 절단하고 SiC 연마포를 사용하여 # 2,000까지 사용하여 연마한 후, 증류수 및 에탄올로 세척하여 80℃에서 건조하였다.

Table 1. Borosilicate 유리의 조성(mol %)

Specimen	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Na ₂ O	ZrO ₂ (wt %)
N4	81	2	13	4	0
N6	79	2	13	6	0
N8	77	2	13	8	0
N4Z4	81	2	13	4	4
N6Z4	79	2	13	6	4
N8Z4	77	2	13	8	4

나. 이온교환

이온교환은 KNO₃(Ducsan, EP, Korea) 분말을 이용하여 양면 도포법으로 실시하였으며, 양면에 20g씩 분말을 도포 후 560~580℃까지 0~20min의 열처리 조건으로 이온교환 시켰다.

이온교환 시간 및 온도에 따른 이온 교환량 및 이온의 침투 깊이를 확인하기 위해서 EPMA(JAX-8900R, JEOL, Japan)를 이용하여 표면에서부터 이온의 침투 깊이를 line profile로 측정하였다.

다. 기계적 성질

Borosilicate 유리의 경도(Hardness)는 Vickers Microhardness Tester(MXD-CX3E, Matsuzawa, Japan)를 이용하여 500gf의 하중으로 압입하여, 10초 동안 유지하였다. 경도는 식 (1)을 이용하여 총 10회 측정하였다^[2].

$$H_V = 0.4636 \cdot \left(\frac{P}{a^2} \right) \quad (1)$$

P는 압입시의 하중, a는 압흔의 반경, 파괴인성(Fracture Toughness)은 Vickers Microhardness Tester(MXD-CX3E, Matsuzawa, Japan)를 이용 하중 500gf를 가하여 식 (2)를 이용하여 계산하였다^[2].

$$\frac{K_{IC} \cdot \Phi}{Hv \cdot a^2} = 0.15 \cdot K \cdot \left(\frac{c}{a}\right)^{-\frac{3}{2}} \quad (2)$$

H_v는 경도, K_{IC}는 파괴인성, Φ는 억제상수(≒ 3), P는 압입 하중, K는 상수(≒ 3.2), c는 압입 후 균열 길이, a는 압흔의 반경이다. 시편은 borosilicate 유리를 3mm×4mm×36mm로 절단하여 절단면을 polishing 한 후, 3점 굽힘 강도(3-Point Bending Strength)를 Bending Strength Tester(H-10K, Hounsfield, U.K)를 이용하여 10회 측정하고, 아래의 식 (3)으로 계산하였다³⁾.

$$\sigma = \frac{3 \cdot P \cdot L}{2 \cdot w \cdot t^2} \quad (3)$$

여기서 시험편의 최대 하중 P(N), 외부 간격 L, 시험편의 폭 w, 시험편의 두께 t이다.

라. 광학적 성질

이온교환 borosilicate 유리의 광 투과율을 측정하기 위해 UV/VIS/NIR Spectrometer(Jasco, V-570, Japan)를 이용하여 Scan speed는 400nm/min으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

가. Borosilicate 유리의 열적 성질

유리전이온도(T_g)는 10K/min의 승온속도로 1,500℃까지 DTA 분석을 통해서 확인하였다. 유리전이온도는 510℃로 나타났고, 이를 바탕으로 annealing 온도 및 이온교환 온도 범위를 선택을 하였다. KNO₃ 분말의 용점 334℃ 보다 높은 온도 범위인 560~580℃에서 이온교환을 실시하였다. 선행실험을 통해서 600℃ 이상의 온도에서는 이온교환 효과가 줄어든다는 점을 확인하고 온도범위에서 제외하였다.

Table 2와 같이 제조한 모유리 중에서 가장 높은 기계적 성질을 나타내는 N4Z4 조성을 선택하여 KNO₃ 분말을 이용하여 도포법으로 이온교환을 실시하였다. 이온교환시킨 borosilicate 유리(N4Z4 조성)의 온도 변화에 따른 K⁺ 이온의 침투 깊이를 Fig. 1~3에 나타내었다.

열처리 온도 변화(560~580℃)에 따른 K⁺ 이온의 침투깊이는 19.4um에서 23.0um으로 증가했지만 기계적 성질은 감소하였다.

Table 2. 조성별 borosilicate모유리의 기계적 성질

Composition		Hardness (H _v)	Fracture Toughness (MPa · m ^{1/2})	Strength (MPa)
Borosilicate glass	N4	630.0	0.7429	198
	N6	625.4	0.7306	191
	N8	618.6	0.7236	180
	N4Z4	685.7	0.7545	210
	N6Z4	671.5	0.7536	205
	N8Z4	637.1	0.7293	194

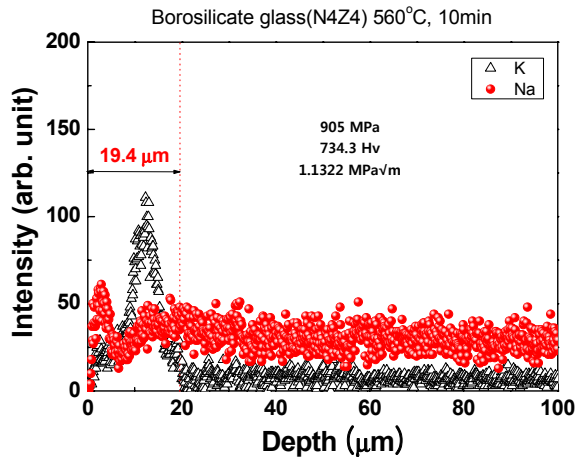


Fig. 1. 이온교환(560℃, 10min) borosilicate 유리의 EPMA

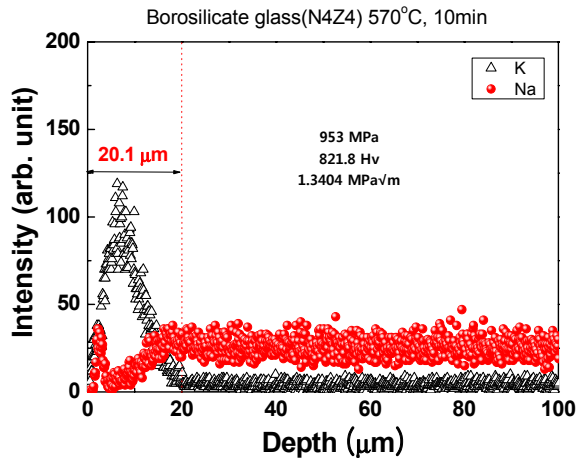


Fig. 2. 이온교환(570℃, 10min) borosilicate 유리의 EPMA

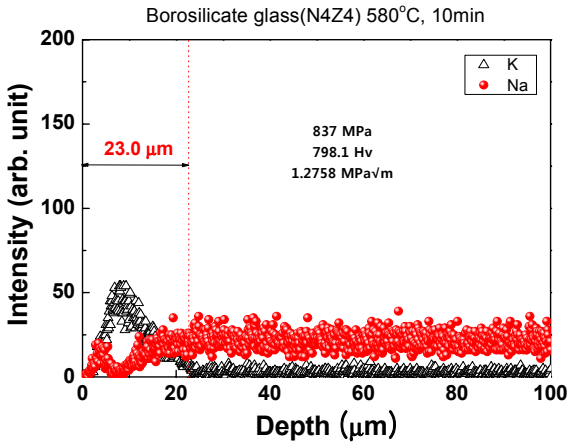


Fig. 3. 이온교환(580°C, 10min) borosilicate 유리의 EPMA

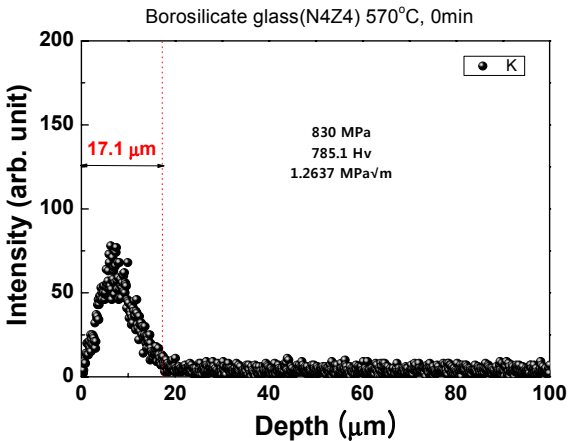


Fig. 4. 이온교환(570°C, 0min) borosilicate 유리의 EPMA

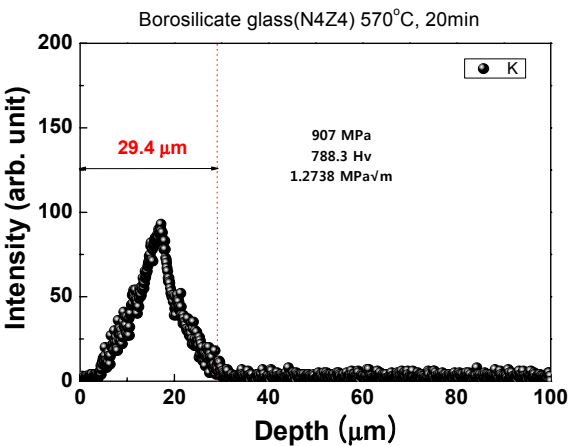


Fig. 5. 이온교환(570°C, 20min) borosilicate 유리의 EPMA

Fig. 4, 5와 Fig. 2를 비교해보면 일정한 온도(570°C)에서 이온교환 시간(0~20min)에 따른 K⁺ 이온의 침투 깊이를 나타낸다. 이온교환 시간이 길어질수록 17.1μm에서 29.4μm까지 K⁺ 이온의 침투 깊이가 증가하지만 기계적 성질과는 무관하였다.

이것은 이온교환 온도 및 시간이 증가하면 K⁺ 이온의 침투량은 증가하지만, 이온교환량이 일정 한도를 넘을 경우, 유리의 망목구조를 형성하는 SiO 다면체를 K⁺ 이온이 S-O 결합을 파괴하여, 응력 완화 현상을 발생시켜 기계적 성질이 감소하는 것으로 판단된다^{4,5}. Table 3을 보면 이온교환 조건에 따른 강도의 변화를 확인할 수 있는데, 이온교환량과 기계적 성질은 비례하지 않는다. 따라서 응력 완화(Stress Relaxation) 현상을 최소화하는 적정 이온교환 열처리 조건(온도, 시간)을 확보하는 것이 필요하다.

Table 3. 이온교환(570°C) 시간변화에 따른 기계적 성질

Type	Time (min)	Hardness (Hv)	Fracture Toughness (MPa · m ^{1/2})	Strength (MPa)
Parent	-	685	0.7545	210
Ion exchange	0	785	1.2637	830
	10	821	1.3040	953
	20	788	1.2738	907

Fig. 6~8은 이온교환 온도 및 시간 변화에 따른 경도, 파괴인성, 강도 그래프이다. 최적의 기계적 성질을 나타내는 이온교환 조건은 KNO₃ 분말을 도포법으로 570°C에서 10min 동안 열처리 하였을 경우, 경도, 강도, 파괴인성이 821.8Hv, 1.3404MPa · m^{1/2}, 953MPa으로 borosilicate 모유리 보다 각각 120%, 180%, 450%씩 증가하였다.

Fig. 9는 이온교환 시간(0~20min)에 따른 경도 측정 후 압흔과 크랙(Crack) 길이를 광학현미경으로 확인한 사진으로 기계적 성질이 가장 높은 570°C에서 10min 동안 이온교환 실시한 (b) 시편이 압흔의 반경 과 크랙 길이가 가장 작았다. 앞의 식 (2)를 통해서 경도는 압흔의 길이에 반비례 하는 것을 알 수 있다². 이것은 이온교환으로 표면의 압축응력 형성으로 균열의 전파가 감소되어^{5,6} 물성이 향상된 것으로 판단된다.

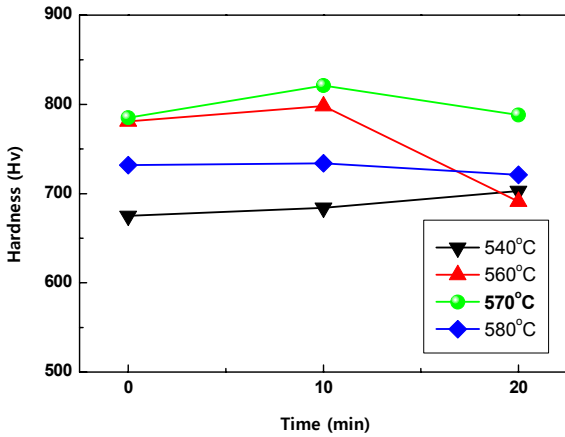


Fig. 6. 이온교환 조건 변화에 따른 borosilicate 유리의 경도

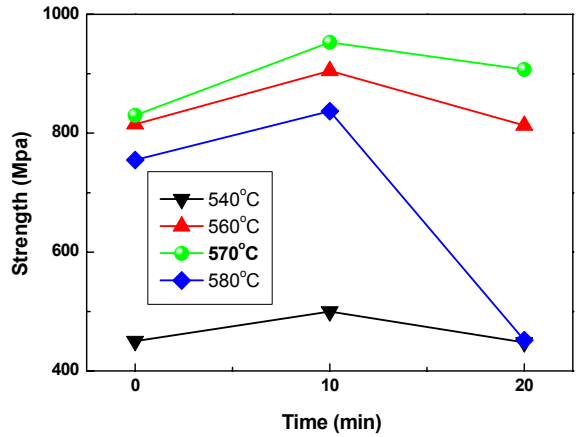


Fig. 8. 이온교환 조건 변화에 따른 borosilicate 유리의 강도

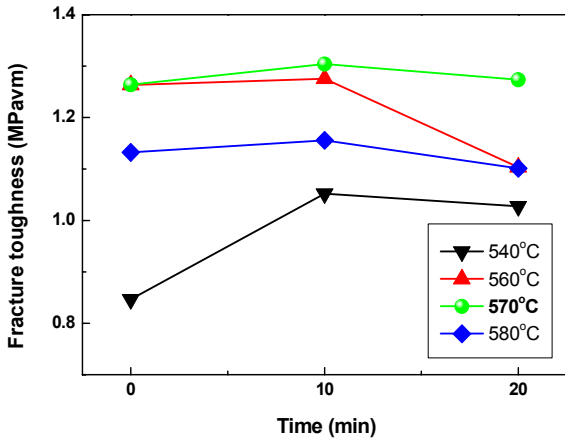


Fig. 7. 이온교환 조건 변화에 따른 borosilicate 유리의 파괴인성

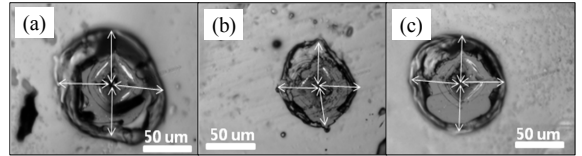


Fig. 9. 이온교환(570°C) 시간에 따른 borosilicate 유리의 압흔 광학현미경 사진 (a) 0min, (b) 10min, (c) 20min

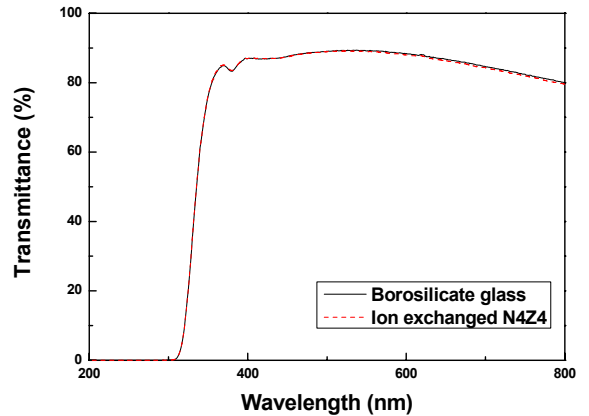


Fig. 10. 이온교환(570°C, 10min) borosilicate 유리의 투과율

나. 광학적 성질

투명 방탄재로 활용하기 위해서 이온교환 borosilicate 유리의 광 투과율을 측정하였다. Borosilicate 모유리의 가시광 영역에서 투과율은 약 89.4% 정도이다.

이온교환 borosilicate 유리의 광 투과율은 가시광 영역(370~700nm)에서 89.1%로 모유리 보다 약간 감소하여 투명 방탄소재로 활용 가능함을 확인하였다.

4. 결론

투명 방탄재료로 활용을 위한 borosilicate 유리를 온

도 및 유지시간을 변화시키면서 이온교환을 실시하여 EPMA, 기계적 특성, 투과율 등을 분석하였다.

현재 방탄재에 사용되는 일반 창유리 조성인 Soda Lime Silicate(SLS) 유리를 480°C에서 10분간 이온교환

하였을 경우, 경도, 파괴인성, 강도가 각각 657Hv, 0.7337MPa · m^{1/2}, 791MPa으로 나타났다^[7]. 고강도 유리 조성인 borosilicate 유리를 570℃, 10min 동안 이온교환 하였을 경우, 경도, 파괴인성, 강도는 각각 821.8Hv, 1.3404MPa · m^{1/2}, 953MPa으로 모유리 보다 각각 120%, 180%, 450% 증가하였고, SLS 이온교환 유리보다 25%, 83%, 21%씩 증가하였다. 따라서 현재 사용되는 방탄재의 SLS 유리를 이온교환 borosilicate 유리로 대체할 경우 경량의 방탄재를 생산할 수 있을 것으로 판단된다.

또한 ZrO₂를 첨가한 borosilicate 유리를 이온교환 하였을 경우 기계적 물성이 증가하였고, 이온교환 시간과 온도가 증가하면 K⁺ 이온의 침투량은 증가하였지만, 응력완화로 강도가 감소하였다. 이온교환 borosilicate 유리의 광 투과율은 89.1%로 약간 감소하였다.

후 기

본 연구는 방위사업청과 국방과학연구소의 지원에 의해 수행되었습니다.

References

- [1] H. E. Yunqiu, Mechanical Strength Improvement of Glass by Ion Exchange in the Solid State, J. of Non-Crystalline Solids, Vol. 80, pp. 283~291, 1986.
- [2] A. G. Evans, E. A. Charles, Fracture Toughness Determination by Indentation, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 59(7-8), pp. 371~372, 1976.
- [3] B. R. Lawn, Elastic/Plastic Indentation Damage in Ceramics, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 63(9-10), pp. 574~581, 1980.
- [4] D. J. Green, Compressive Surface Stress in Glass : An Old Curiosity, Z. Metallkd, Vol. 92, pp. 1059~1063, 1999.
- [5] K. K. Mallick, D. Holland, Strengthening of Container Glasses by Ion-exchange Dip Coating, J. of Non-Crystalline Solids, Vol. 351, pp. 2524~2536, 2005.
- [6] V. P. Pukh, Atomic Structure and Strength of Inorganic Glasses, Physis of the Solid State, Vol. 47(5), pp. 876~881, 2005.
- [7] T. Y. Kim, G. I. Shim, S. Y. Choi, Effect of SLS Glass for Bulletproof Materials by Ion Exchange Technique, J. of the Korea Institute of Military Science and Technology, Vol. 13(1), pp. 114~119, 2010.