

지르코니아 첨가된 보로실리케이트 유리의 결정화

Crystallization of Borosilicate Glass with the Addition of ZrO₂

심 규 인* 김 영 환* 임 재 민* 최 세 영*
 Gyu-In Shim Young-Hwan Kim Jae-Min Lim Se-Young Choi

Abstract

Borosilicate glass was prepared in the composition of 81% SiO₂, 4% Na₂O, 2% Al₂O₃, 13% B₂O₃. The albite phase(NaAlSi₃O₈) increased with the ZrO₂(0~10wt.%) addition. For measurement of glass transition temperature(T_g), crystallization temperature(T_{c,max}) measured by differential thermal analysis. The T_g and T_{c,max} were 510~530°C, 650~670°C, respectively. The crystallized glass was heated at various conditions(temperature, time). After nucleation at 550°C for 2hours prior to crystal growth at 650°C for 4hours, the resulting Vickers hardness, fracture toughness and bending strength were about 736H_v, 1.0779MPa·m^{1/2}, and 493MPa, which were 17%, 45% and 149% higher than parent borosilicate glass, respectively. Crystal size and transmittance of crystallized borosilicate glass were analyzed by FE-SEM, EDX and UV-VIS-NIR spectrophotometer. Transmittance of crystallized borosilicate glass was decreased with increasing ZrO₂(wt%) at visible-range. The results prove that light-weight bulletproof can be fabricated by the crystallization of borosilicate glass.

Keywords : Borosilicate Glass, Crystallization, Nucleation, Crystal Growth

1. 서론

방탄유리(Bullet-proof Glass)는 광 투과성이 있으면서, 탄이나 파편의 충돌로부터 방호되도록 설계된 재료 또는 재료 체계이다. 그러므로 가시광 영역(Visible Range)에서 광 투과 특성을 가져야 할 뿐만 아니라, 높은 운동에너지로 비상하는 탄자나 파편에 대하여 요구하는 특정수준 이상의 방호력을 가져야 한다. 방탄유리는 폭동 진압 혹은 폭발물 처리 작업 시 착용하

는 면갑(Visor) 등의 비전투 용도로부터, 테러나 적대적 충돌로부터 차량이나 수송장비, 경비정과 전투함 및 헬기 등에 탑승한 승무원과 장비를 방호하고, 중요 건물의 창호용으로도 사용된다.

일반적으로 유리의 기계적 성질을 향상시키기 위해서는 우수한 기계적 물성을 갖는 유리조성을 선택하여 고강도 조성의 유리를 제조하고, 제조된 모유리에 대하여 결정화(Crystallization)나 이온교환(Ion Exchange), 산화물의 일부를 질소로 치환하는 oxynitride 유리의 제조 및 표면처리 등과 같은 공정을 시도한다^[1].

투명 방탄소재에 사용되는 방탄유리의 강도를 향상시키기 위해 borosilicate 유리를 결정화 시켰다. Borosilicate 유리는 망목형성 산화물(Glass Network

† 2010년 8월 6일 접수~2010년 11월 19일 게재승인

* 연세대학교(Yonsei University)

책임저자 : 최세영(sychoi@yonsei.ac.kr)

Former)중에서 silica(SiO₂)와 boron oxide(B₂O₃)를 주 성분으로 하는 열팽창 계수가 낮은 고강도 유리 조성이다. 망목형성 산화물은 단독으로 유리를 형성할 수 있는 산화물을 말하며, 유리 제조 시 이러한 망목형성 산화물의 조성이 증가하면 열팽창 계수가 감소하고 기계적 성질이 증가하는 특성이 있다^[1]. 따라서 일반창유리 조성의 SLS(Soda Lime Silicate) 유리보다 기계적 성질이 우수한 borosilicate 유리를 제조하여 결정화를 통한 투명 방탄소재용 유리의 기계적, 광학적 특성을 연구하였다. 일반적인 borosilicate 유리의 조성은 81% SiO₂, 4% Na₂O, 2% Al₂O₃, 13% B₂O₃이다. Borosilicate 유리의 열적 특성은 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, 1.474이다. 기계적 성질은 경도(Hardness)가 630H_v이고, 파괴인성(Fracture Toughness)은 0.7429MPa√m, 굽힘 강도(Bending Strength)는 198MPa이다.

유리전이온도(Glass Transition Temperature, T_g)는 비정질 상태의 냉각곡선에서 용점 이하의 어느 온도에서 부피 수축율이 변하게 되는 온도를 말하며, 유리의 결정화 과정에서 핵 생성을 위한 열처리 온도를 선택할 때 사용된다^[2]. 결정화 과정은 핵 생성(Nucleation)과 결정성장(Crystal Growth)으로 진행되며 모유리를 유리전이온도(T_g) 근처에서 핵 생성을 위한 열처리를 한 후, 결정화 온도(T_c)까지 빠르게 승온하여 결정을 성장시키는 2단계 열처리 과정이다^[3].

Borosilicate 유리의 결정화를 통해서 경도, 파괴인성, 강도 등의 기계적 성질과 광 투과율을 측정하여 결정화의 효과를 확인하였다. 또한 zirconia(ZrO₂) 첨가에 따른 borosilicate 유리의 물성을 확인하여, ZrO₂ 첨가된 결정화 borosilicate 유리에 대한 효과를 분석하였다.

2. 실험방법

가. 모유리의 제조

출발물질로서는 SiO₂(Junsei, CP, Japan), B₂O₃(Junsei, CP, Japan), Al₂O₃(Junsei, EP, Japan), Na₂CO₃(Junsei, EP, Japan), ZrO₂(Fluka, 99%, Switzerland)를 사용하였다. 그리고 Table 1과 같이 고강도 조성의 borosilicate 모유리

를 제조하기 위해서 SiO₂-Al₂O₃-B₂O₃기본 조성에 Na₂CO₃를 4~8mol %로 조절하였다.

Table 1. Borosilicate 유리의 조성(mol %)

Specimen	N4	N6	N8	
Composition	SiO ₂	81	79	77
	Al ₂ O ₃	2	2	2
	B ₂ O ₃	13	13	13
	Na ₂ O ₃	4	6	8

ZrO₂ 함량에 따른 borosilicate 유리의 기계적, 광학적 특성을 확인하기 위해서 Table 2와 같이 N4 조성에 ZrO₂를 0~10wt %씩 첨가하여 조성 변화에 따른 결정화 borosilicate 유리의 물성을 확인하였다.

Table 2. ZrO₂ 첨가된 Borosilicate 유리의 조성(mol %)

Specimen	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Na ₂ O ₃	ZrO ₂ (wt %)
N	81	2	13	4	0.0
NZ1	81	2	13	4	2.5
NZ2	81	2	13	4	5.0
NZ3	81	2	13	4	7.5
NZ4	81	2	13	4	10.0

각 조성별 분말 100g을 칭량 후, 배치(Batch)를 Pt-Rh 도가니(Crucible)에 넣은 후, MoSi₂ 전기로(Super Kanthal Furnace, Lindberg Blue M, USA)에서 1,650℃에서 6시간 동안 용융하였다. 용융 후, 예열된 구리 몰드(20×20×3cm³)에 용융액을 부어, 두께 2~3mm의 성형체를 제조한 후, 상온까지 서냉하였다. 서냉 후 잔류응력 측정기(Mitsubishi Strain Viewer, 4XFL6, Japan)로 제조된 모유리에 존재하는 응력구배를 확인하였고, 이를 제거하기 위해서 DTA를 통해 유리전이온도를 확인하여 T_g 부근에서 15분 유지 후 상온까지 천천히 냉각시키는 Annealing을 실시하였다^[3]. Annealing 후 모유리를 일정한 크기(3×4×36mm³)로 절단하고 SiC 연마포(Silicon Carbide) 1,000~2,000grit으로 연마한 후, 증류수 및 에탄올로 세척하여 건조하였다.

나. 결정화

Borosilicate 유리의 열적 특성을 분석하기 위해 시차열분석기(TG/DTA-92, Setram, France)를 이용하여 Ar gas 분위기 하에서 10K/min의 승온 속도로 1,500℃까지 측정하였다. DTA 측정결과를 바탕으로 유리전이 온도(T_g)와 결정화 온도(T_c)를 분석하여 핵 생성 및 결정성장 온도를 확인하였다. 결정화는 520~560℃에서 10℃ 간격으로 1~4시간 동안 핵 생성 시킨 후, 650℃에서 1~4시간 동안 결정성장 시켰다.

결정화 borosilicate 유리의 결정상을 확인하기 위하여 X-Ray Diffractometer(Rigaku, D/max III, Japan)을 이용하여 Ni-filtered Cu-K α 로 X선 회절분석을 실시하였다. Scan range는 10°~90°, Scan speed는 2°/min 이다. 석출된 결정상은 Data of joint Committee on Powder Diffraction Standards로 확인하였다. 그리고 Scanning Electron Microscope(SEM, Hitachi S-3000M, Japan)와 Energy Dispersive X-ray spectrometer(EDX, Horiba EMAX, Japan)를 이용하여 결정상의 미세구조와 성분 분석하였다.

다. 기계적 성질

유리의 경도(Hardness)는 Vickers Microhardness Tester (MXD-CX3E, Matsuzawa, Japan)를 이용하여 500gf의 하중으로 압입 후 10초간 유지하였다. 경도는 아래의 식을 이용하여 총 10회 측정하였다^[4].

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

P는 압입시의 하중, a는 압흔의 반경이다.

파괴인성(Fracture Toughness)은 Vickers Microhardness Tester(MXD-CX3E, Matsuzawa, Japan)를 이용하여 하중 500gf를 가하여 (2)번 식을 이용하여 계산하였다^[4].

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

여기서 K_{IC} 는 파괴인성, P는 압입시의 하중, c는 압입 후 균열의 길이, H_v 는 경도, Φ 는 억제상수(= 3), a는 압흔의 반경, K는 상수(= 3.2) 이다.

3점 굽힘 강도(3-Point Bending Strength)는 borosilicate 유리를 3×4×36mm³ 크기로 절단하여, 시편을 Bending Strength Tester(H-10K, Hounsfield, U.K)를 이용하여 10

회 측정 후, 아래의 식으로 계산하였다^[4,5].

$$\sigma = \frac{3 \cdot P \cdot L}{2 \cdot w \cdot t^2} \tag{3}$$

P는 시험편의 최대 하중(N), L은 외부 간격(40mm), w는 시험편의 폭(3mm), t는 시험편의 두께이다.

라. 광학적 성질

UV/VIS/NIR Spectrometer(Jasco, V-570, Japan)를 이용하여 200~800nm 파장(Wavelength) 범위에서 Scan speed 400nm/min으로 결정화 borosilicate 유리의 광 투과율을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

가. Borosilicate 유리의 열적 성질

승온속도 10K/min으로 1,500℃까지 DTA를 이용하여 유리전이온도(T_g)와 결정화 온도(T_c)를 확인하였다.

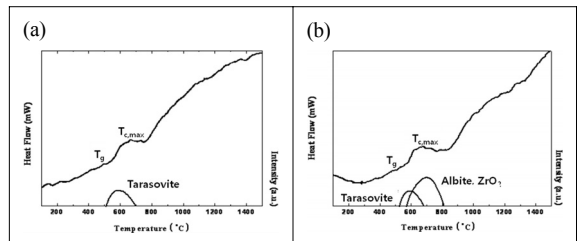


Fig. 1. Borosilicate유리의 DTA와 상변화 그래프 (a) N, (b) NZ3

Fig. 1과 같이 유리전이온도와 결정화 온도는 각각 510~530℃, 650~670℃로 나타났으며, 분석 결과를 바탕으로 520~560℃에서 10℃간격으로 핵 생성을 1~4 시간 동안 실시한 후, 650℃에서 1~4시간 동안 결정 성장을 통하여 borosilicate 유리를 결정화 시켰다.

Fig. 2의 XRD 분석에서 기본적인 borosilicate 조성에서는 모두 Tarasobite(NaKAl₈[Si,Al]₁₆[OH]₈H₂O)상이 나타났고, Fig. 2(b)와 같이 ZrO₂가 첨가되면 albite (NaAlSi₃O₈)상이 추가적으로 생성되는 것을 확인하였다. Albite 상은 조장석으로 불리며, 950℃ 이상에서 안정된 삼사정계 구조로 모스경도(Mohs hardness)가 6이며, 일반 창유리 조성으로 많이 사용되는 Soda Lime

Silicate(SLS) 유리의 모스경도 5.5 보다 높은 기계적 특성을 나타낸다^[6].

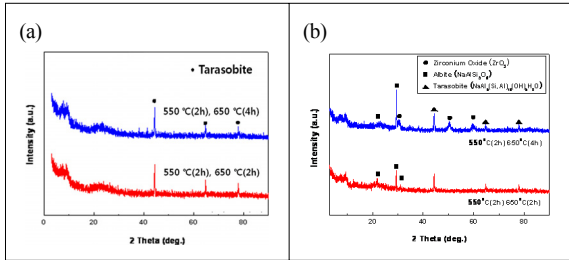


Fig. 2. 결정화 borosilicate 유리의 XRD patterns (a) N, (b) NZ3

나. 기계적 성질

Table 1의 각 조성별 Batch를 용융하여 직접 제작한 Borosilicate모유리의 경도(Hardness), 파괴인성(Fracture Toughness) 강도(Strength)는 Table 3과 같다.

Table 3. Borosilicate 유리의 조성(mol %)에 따른 기계적 성질

Specimen		N4	N6	N8
Mechanical properties	Hardness (H _v)	630.0	625.4	618.6
	Fracture Toughness (MPa m ^{1/2})	0.7429	0.7306	0.7236
	Strength (MPa)	198	191	180

각 조성 중에서 가장 높은 기계적 성질을 나타내는 N4 조성에 ZrO₂ 첨가에 따른 효과를 확인하기 위해 ZrO₂를 0~10wt % 첨가해서 제작한 Borosilicate 유리를 결정화 시켰다.

Fig. 3에서 ZrO₂ 함량이 0wt %(a, b)에서 7.5wt %(e, f)까지 증가 할 경우, 유리면(Crystalline Solid)을 확인한 결과 ZrO₂ 상이 함께 증가하는 것을 확인하였고, Table 4에서도 EDX 성분 분석으로도 확인할 수 있었다. ZrO₂ 성분이 증가함에 따른 결정화 효과를 확인하기 위해서 ZrO₂ 함량을 Table 5와 같이 변화시켜 기계적 성질을 측정하였다. 최고의 물성은 NZ3(ZrO₂ : 7.5wt %)조성의 borosilicate 유리를 결정화시켰을 경우, 경도,

파괴인성, 강도가 각각 736H_v, 1.0779MPa · m^{1/2}, and 493MPa으로 모유리 보다 17%, 45%, 149%씩 증가하였다.

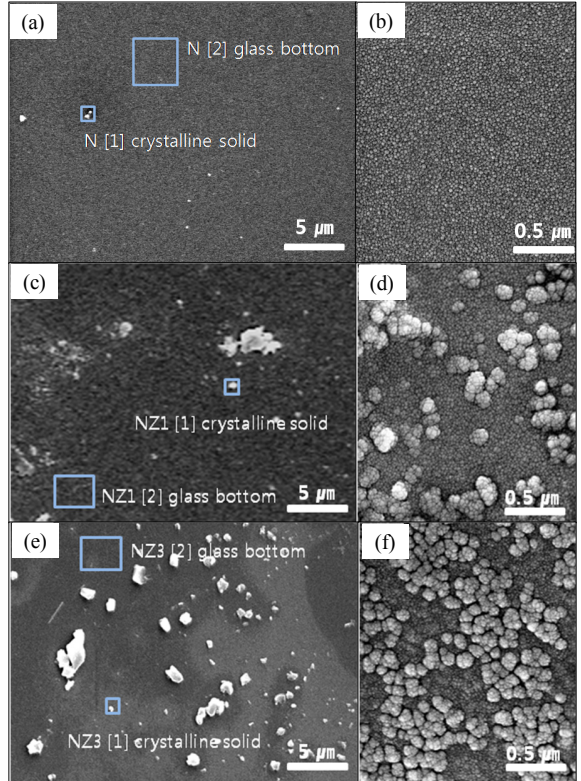


Fig. 3. 결정화 borosilicate유리의 SEM image (a), (b) : N, (c), (d) : NZ1, (e), (f) : NZ3(핵 생성 : 550 °C, 2h, 결정성장 : 650 °C, 4h)

ZrO₂ 조성이 0~7.5wt %까지 증가할수록 기계적 성질이 함께 증가하였지만, 10wt % 첨가된 borosilicate 조성에서는 감소하였다. 따라서 borosilicate 유리의 결정화로 albite 상이 석출되어 구조가 치밀해져서 최적의 물성을 기대할 수 있는 ZrO₂의 최적 함량은 7.5wt %였고, 결정크기는 평균 28nm였다.

Fig. 4는 ZrO₂ 함량에 따른 결정화 borosilicate 유리의 경도 측정 후 crack 길이를 광학현미경(Olympus, BX2M, Japan)으로 관찰하였다. ZrO₂ 첨가량이 증가할수록 crack 길이가 줄어들었다. 유리는 균열이 거의 직선적으로 전파되지만, 결정화에 의해서 결정상이 생성되면 균열의 전파가 결정에 의해서 정지되거나 비켜가게 되어 물성이 향상된다^[7]. 따라서 ZrO₂ 함량

이 증가할수록 albite와 ZrO₂ 상이 증가하여 crack의 전파를 감소시켜 기계적 성질이 향상된 것으로 판단된다.

Table 4. 결정화 borosilicate 유리의 EDX 성분분석(wt %, Fig. 3의 6개 섹터 영역 : N [1]~NZ3 [2])

Composition Element	N[1]	N[2]	NZ1[1]	NZ1[2]	NZ3[1]	NZ3[2]
O	42.25	42.63	55.94	53.59	26.10	24.35
Na	3.47	4.29	3.24	6.95	2.08	7.96
Al	1.94	2.00	1.44	4.17	1.74	7.53
Si	52.34	51.08	30.30	27.75	41.96	36.48
Zr	0.00	0.00	9.08	7.54	28.12	23.68
Totals	100	100	100	100	100	100

Table 5. N4 조성에서 ZrO₂ 함량에 따른 결정화 borosilicate 유리의 기계적 성질(핵 생성 : 550 °C, 2h, 결정성장 : 650 °C, 4h)

Type	ZrO ₂ (wt. %)	Hardness (H _v)	Fracture Toughness (MPa · m ^{1/2})	Strength (MPa)
Parent	-	630	0.7429	198
Crystallization	0	702	0.9808	375
	2.5	708	1.0050	398
	5.0	714	1.0579	443
	7.5	736	1.0779	493
	10.0	724	1.0455	475

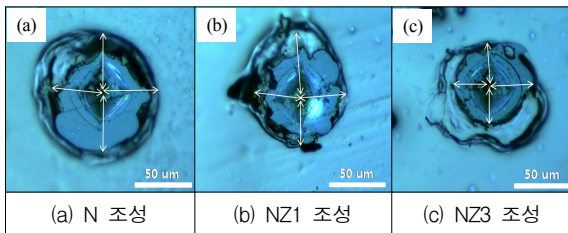


Fig. 4. 결정화 borosilicate 유리의 압흔 광학현미경 사진, crack 길이 : (a) 28.7um , (b) 27.0um, (c) 26.3um

다. 광학적 성질

투명 방탄재로 활용하기 위해서 결정화된 borosilicate 유리의 광 투과율을 측정하였다. 일반적인 borosilicate 유리의 굴절율은 1.474로 가시광 영역(Visible Range : 370~700nm)에서의 투과율은 약 91% 정도이다.

제조한 borosilicate 유리(NZ3 조성)의 광 투과율을 측정된 결과 가시광 영역에서 88.6%를 나타냈고, 결정화시킨 borosilicate 유리의 투과율은 Fig. 5와 같이 ZrO₂ 성분이 0~10wt %로 증가함에 따라 80.5%에서 78.4 %까지 감소하였다. 이는 ZrO₂를 2.5~10wt % 첨가한 borosilicate 유리를 결정화 시킬 경우, albite 상이 생성되어 투과율 측정시 입사된 빛이 결정상에 의해서 산란(scattering)되어 광 투과율이 감소된 것이다. 또한 결정화 borosilicate의 평균 결정크기는 28nm으로 결정성장 시간을 줄여 결정크기를 줄여 광 투과율 향상에 대한 연구를 진행하여야 할 것으로 판단된다.

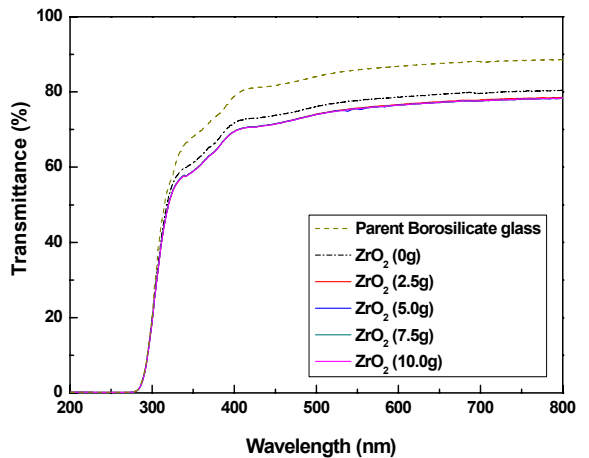


Fig. 5. 결정화 borosilicate 유리의 광 투과율

4. 결론

사전 연구에서 SLS(Soda Lime Silicate) 유리를 결정화(핵 생성 : 575 °C, 144hrs, 결정성장 : 650 °C, 30분) 시켰을 경우, 경도, 파괴인성, 강도는 각각 694 H_v, 0.9388MPa · m^{1/2}, 452MPa으로 SLS 모유리 보다 각각 22%, 31%, 201%씩 증가하였다^[8]. 이번 연구에서 고강도 조성의 borosilicate 유리를 결정화(핵 생성 : 550 °C, 2hrs, 결정성장 : 650 °C, 4hrs) 시켰을 경우, 경도, 파괴인성, 강도는 각각 736H_v, 1.0779MPa · m^{1/2}, 493MPa으

로 모유리 보다 각각 17%, 45%, 149%씩 증가하였다. 따라서 결정화 borosilicate 유리는 SLS 결정화 유리보다 경도, 파괴인성, 강도가 각각 6%, 15%, 9%씩 증가하여 방탄재의 SLS 유리를 결정화 borosilicate 유리로 대체 할 경우 두께를 10% 이상 경량화 할 수 있을 것으로 판단된다.

그리고 borosilicate 유리의 결정화로 최적의 물성을 나타낸 ZrO₂의 적정 함량은 7.5wt% 이었다. 결정화 borosilicate 유리의 광 투과율은 80.5%로 모유리에 비해서 8.1%가 낮았는데, 이는 결정화로 albite 상의 생성과 결정 size가 커서 광 투과율이 감소한 것으로 판단된다. 따라서 결정성장 시간을 조절하여 결정 size를 줄여 광 투과율 향상에 대한 연구가 필요하다.

후 기

본 연구는 방위사업청과 국방과학연구소의 지원에 의해 수행되었습니다.

References

- [1] M. Roskosz, Kinetic vs. Thermodynamic Control of Crystal Nucleation and Growth in Molten Silicates, J. of Non-Cry. Solid, Vol. 352, pp. 180~184, 2006.
- [2] V. P. Pukh, Atomic Structure and Strength of Inorganic Glasses, Physis of the Solid State, Vol. 47(5), pp. 876~881, 2005.
- [3] P. F. James, Kinetics of Crystal Nucleation in Lithium Silicate Glass, Phys. Chem. Glasses, Vol. 15(4), pp. 95~105, 1974.
- [4] A. G. Evans, E. A. Charles, Fracture Toughness Determination by Indentation, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 59(7-8), pp. 371~372, 1976.
- [5] B. R. Lawn, Elastic/Plastic Indentation Damage in Ceramics, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 63(9-10), pp. 574~581, 1980.
- [6] B. Karasu, M. Caki, Y. G. Yesilbas, The Effect of Albite Wastes on Glaze Properties and Microstructure of Soft Porcelain Zinc Crystal Glazes, J. of the European Ceramic Society, Vol. 21, pp. 1131~1138, 2001.
- [7] D. W. Henderson, Thermal Analysis of Non-isothermal Crystallization Kinetics in Glass Forming Liquids, J. Non-Cryst. Solids, Vol. 30, pp. 301~315, 1979.
- [8] G. I. Shim, T. Y. Kim, S. Y. Choi, The Effect of Crystallization of SLS Glass for Bulletproof Materials, J. of the Korea Institute of military Science and Technology, Vol. 13(1), pp. 120~125, 2010.
- [1] M. Roskosz, Kinetic vs. Thermodynamic Control of Crystal Nucleation and Growth in Molten Silicates,