

고강도 방탄소재를 위한 Borosilicate 유리의 결정화

Crystallization of Borosilicate Glasses for High-Strength Bulletproof Materials

이 현 숙* 심 규 인* 최 세 영*
Hyun-Suk Lee Gyu-In Shim Se-Young Choi

ABSTRACT

Borosilicate glass(GVB-Solutions in glass, 2mm, Germany) was prepared in the composition of 80.4SiO₂-4.2Na₂O-2.4Al₂O₃-13.0B₂O₃. The 2-step crystallization was performed around 584°C of glass transition temperature (T_g), and 774°C of crystallization temperature(T_c). The maximum nucleation rate was 8.8×10⁹/mm³·hr at 600°C and the maximum crystal growth rate was 3.5nm/min at 750°C. The maximum mechanical properties were observed at 22.8% of volume fraction, the strength, hardness and fracture toughness was 555MPa, 752kg/mm², 1.082MPa·mm^{1/2}. The crystal size of 177nm which has volume fraction of 22.8% showed maximum strength of 562MPa, it is about 157% higher than parent borosilicate glass. From these results, the crystallized borosilicate glass can be applied weight lighting of bullet proof materials.

Keywords : Borosilicate Glass(보로실리케이트 유리), Crystallization (결정화), Bulletproof Materials(방탄소재)

1. 서론

방어체계의 중요한 요소 중 하나인 방탄유리는 탄자와 파편에 대한 방호능력을 바탕으로 인명피해를 줄이고, 높은 투과율로 인한 시야 확보로 임무를 효과적으로 수행할 수 있도록 제작되어야 한다. 사전 실험을 통해 SLS(Soda-Lime Silicate) 유리로, polycarbonate 또는 200MD film과 접합하여, 여러 가지 적층 순서에 따라 제작된 방탄소재를 851m/s의 속력으로 발사되는 AK-74 탄환에 대해 50m 거리에서 방탄성능 평가를 실시한

결과 최대 28mm 까지 완전방호에 성공하여 28% 박형화 시켰다^{1,2)}.

선진국에서는 SLS 유리를 대체하기 위해 높은 기계적 성질과 화학적 안정성을 갖는 borosilicate 유리를 사용하여 경량화, 박형화 함으로써 방호성능을 높이고 있다.

또한 방탄유리의 기계적 성질을 향상시키기 위한 많은 연구들이 이루어지고 있다^{3~6)}. 유리의 기계적 성질을 향상 시키는 방법은 크게 화학적인 강화방법인 이온교환과 물리적인 강화방법인 결정화로 나눌 수 있다. 그 중에서 결정화 강화는 미세구조로 균일하게 결정을 형성시켜, 강도, 경도, 파괴인성 등 기계적 성질을 향상시킬 수 있다⁷⁾. 또한 열처리 과정에서 온도와 시간을 변화시킴으로써 원하는 수와 크기의 결정을 형

† 2013년 1월 15일 접수~2013년 4월 26일 게재승인

* 연세대학교(Yonsei University)

책임저자 : 최세영(sychoi@yonsei.ac.kr)

성시켜 원하는 투과율을 확보함과 동시에 기계적 성질을 개선할 수 있다.

유리의 결정화는 크게 핵 생성과 결정성장 두 가지 과정^[8]으로 나누어 설명할 수 있는데, 유리전이온도(T_g) 부근에서 핵 생성을 시키고 결정화 온도(T_c)에서 결정 성장을 시킬 수 있다^[9-11].

최대 핵 생성 속도를 구하기 위해서는 열처리 온도와 시간에 따라 생성된 핵의 개수를 구해야 하고, 이때의 결정성장 속도와 시간은 일정하게 유지시켜 주어야 한다. 또한 최대 결정성장 속도를 구하기 위해서는 핵 생성 온도와 시간을 고정시키고, 결정성장 온도와 시간에 따른 결정의 크기 변화를 관찰함으로써 얻을 수 있다.

사전 실험에서 SLS 유리를 결정화 강화하여 일정 광투과율을 유지함과 동시에 기계적 성질을 향상시키고, 두께를 10% 정도 감소시키는데 성공하였다^[1,2,12].

이번 연구에서는 borosilicate 유리를 결정화시키고, 핵 생성 수와 결정의 크기에 따른 기계적, 광학적 성질을 평가함으로써 방탄소재용 결정화 borosilicate 유리의 적용 가능성을 확인하였다.

2. 실험방법

80.4SiO₂-4.2Na₂O-2.4Al₂O₃-13.0B₂O₃(mol%)의 조성을 갖는 borosilicate 유리를 10×10×2mm³, 4×36×2mm³의 크기로 자른 후 SiC paper를 이용하여 #1,000 부터 #2,000 까지 옆면 및 모서리를 polishing 하였다.

가. 열처리 조건 측정

유리의 결정화 조건을 확인하기 위해 T_g 와 T_c 를 TG/DTA(TG/DTA-92, Setaram, France)를 이용하여 10 K/min의 승온속도로 52~1,000℃ 온도 범위에서 측정하였다.

나. 핵 생성 속도 및 결정성장 속도 측정

핵 생성 속도를 측정하기 위해 유리전이온도 부근인 550~650℃까지 10K/min으로 승온시켰고, 25℃ 간격으로 1~5시간까지 유지한 후, 결정성장을 위해 750℃에서 30분 동안 유지시킨 후 상온까지 서서히 냉각시켰다.

결정성장 속도를 확인하기 위해 최대 핵 생성온도인 600℃에서 3시간 동안 유지시킨 후 700~800℃ 까지

20K/min간격으로 승온시킨 다음 10~50분 동안 10분 간격으로 유지시킴으로써 결정성장 속도를 구하였다.

결정화된 borosilicate 유리는 field emission scanning electron microscopy(FESEM, S-4200, Hitachi, Japan)을 통하여 표면을 관찰하였다.

다. 기계적 성질 및 광학적 성질 측정

강도(Strength)를 측정하기 위해 4×36×2mm³ 크기를 갖는 결정화된 유리의 3점 굽힘강도(H10K-C, Hounsfield, U.K.) 측정을 실시하였다. 3점 굽힘강도는 다음과 같은 식으로 도출할 수 있다. 이때 P는 시편에 가해지는 하중, L은 시편의 길이, w는 시편의 폭, t는 시편의 두께를 의미한다.

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

비커스 경도(Vickers Hardness)는 Vickers Micro hardness Tester(MXD-CX3E, Matsuzawa, Japan)를 사용하였다. 하중은 500gf로 30초 동안 가해주었고, 10번의 측정으로 평균값을 도출하였다. 이때 P는 압입시의 하중, a는 압흔 반경이다.

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

파괴인성(Fraction toughness)은 아래 식을 따르며 여기서 c는 압흔 후 균열의 크기이다.

$$K_{IC} \cdot \Phi / H_V \cdot a^{\frac{1}{2}} = 0.15 \cdot K \cdot (c/a)^{-\frac{3}{2}}$$

결정화된 borosilicate 유리의 광 투과율을 관찰하기 위해서 UV/VIS spectrophotometer(Jasco, V-570, Japan)가 사용되었다. 파장은 200nm~800nm, scan speed는 400nm/min로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

가. 열적성질

Fig. 1은 TG/DTA 측정을 통해 나타난 유리전이온도(T_g)와 결정화 온도(T_c)를 보여준다. 이때의 유리전이온도와 결정화온도는 각각 584℃, 774℃였고, 이를 바탕

으로 최대 핵 생성 및 결정성장 속도를 위한 온도를 설정하였다.

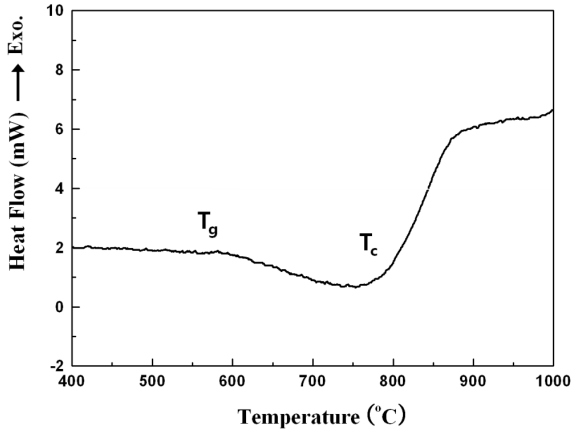


Fig. 1. DTA curve of borosilicate glass

나. 최대 핵 생성 및 결정성장 속도

준비된 borosilicate 유리는 10K/min의 승온 속도로 유리전이온도 근처인 550°C~650°C까지 25°C 단위로 1~5시간까지 핵을 생성시켰다. 핵 생성 후에는 승온 속도를 20K/min으로 하여 750°C까지 올려주어 30분 동안 유지하였다.

Fig. 2는 FESEM을 통해 600°C에서 1~5시간 까지 1시간 간격으로 생성된 핵의 수의 변화를 보여준다. 핵 생성 시간이 증가함에 따라 핵의 수가 증가하는 것을 관찰하였고, 이때의 결정크기는 135nm임을 확인할 수 있었다.

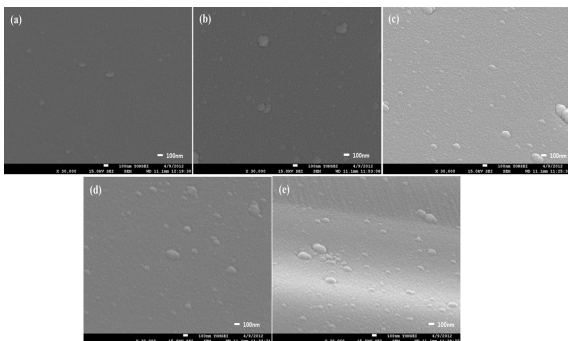


Fig. 2. SEM images of crystallized glass with various nucleation times (a) 1hr, (b) 2hrs, (c) 3hrs, (d) 4hrs, and (e) 5hrs(Nucleation temp. : 600°C, crystal growth : 750°C, 30min)

Fig. 3은 핵 생성 온도와 시간에 따른 핵의 수를 보여준다. 각각 다른 지점에서의 핵의 수를 5회 측정하여 나타난 결과값을 scale bar로 표기하였고, 평균값을 기준으로 least squares 법을 이용하여 핵 생성 온도에 따른 핵의 수를 그래프로 나타내었다.

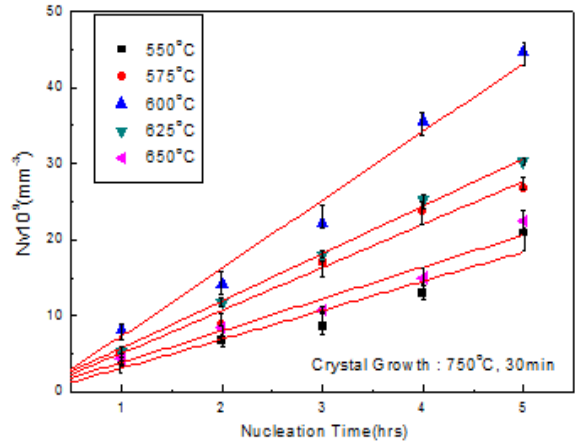


Fig. 3. Number of nuclei as a function of nucleation temperature and time(Crystal growth : 750°C, 30min)

핵 생성 온도에 따른 핵 생성 속도를 계산하여 Fig. 4에 나타냈다. 이때의 최대 핵 생성 온도는 600°C이고, 최대 핵생성 속도는 $8.8 \times 10^9 / \text{mm}^3 \cdot \text{hr}$ 임을 확인할 수 있었다.

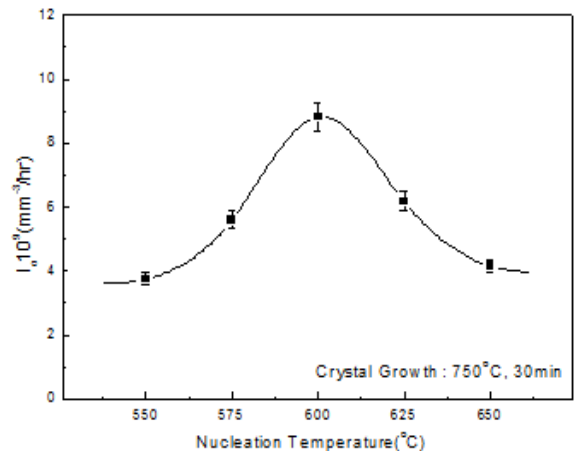


Fig. 4. Nucleation rates as a function of nucleation temperature

Borosilicate 유리의 결정성장 속도를 확인하기 위해, 결정화 온도를 기준으로 결정성장 온도구간을 선정하여 700°C에서 800°C 까지 온도변화에 따른 결정의 크기를 관찰하였고 이때의 핵 생성은 600°C에서 3시간 동안 유지시켰다.

Fig. 5의 FESEM 사진을 통해 750°C에서 10~50분까지 결정이 성장하는 과정을 관찰하였다. 결정의 크기는 750도에서 결정성장 시간을 조절함으로써, 10분 유지시킬 경우 54nm에서 50분으로 유지시간을 늘려주었을 때 176nm로 증가하는 것을 확인 할 수 있었다.

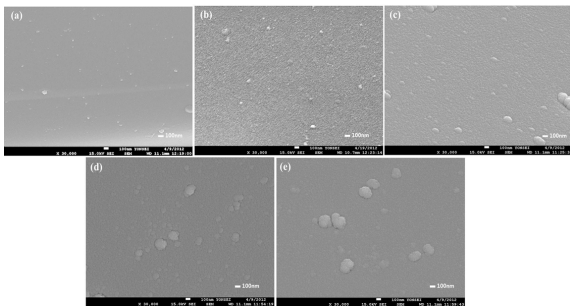


Fig. 5. SEM images of crystallized glass with various crystal growth times (a) 10min, (b) 20min, (c) 30min, (d) 40min, and (e) 50min(Nucleation : 600°C for 3hrs, Crystal growth : 750°C)

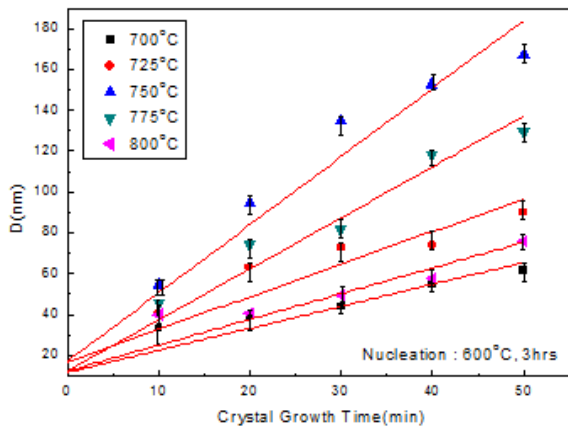


Fig. 6. Crystal size as a function of crystal growth temperature and time(Nucleation : 600°C, 3hrs)

Fig. 6은 결정성장 온도와 시간에 따른 결정크기의 변화를 그래프로 보여준다. 결정성장 유지시간이 길어짐에 따라 결정이 성장하는 것을 관찰 할 수 있었고,

750°C일 경우 결정의 크기가 가장 큰 것을 확인할 수 있었다. 결정성장 온도에 따른 결정성장 속도에 대한 그래프를 Fig. 7에 나타냈다. 이를 통해 최대 결정 성장 속도는 750°C에서 3.5nm/min 임을 확인할 수 있었다.

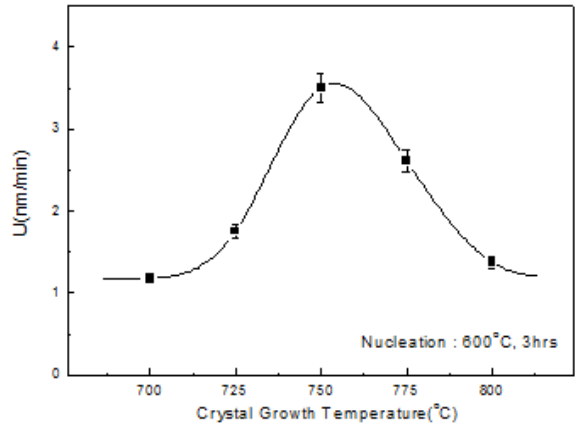


Fig. 7. Crystal growth speed as a function of crystal growth temperature

다. 기계적, 광학적 성질

Borosilicate 유리의 기계적 성질을 관찰하기 위해 다른 3점 굽힘 강도(3-point Bending Strength), 비커스 경도(Vickers Hardness), 파괴인성(Fraction Toughness)값을 관찰하였다. Borosilicate 모유리의 기계적 성질을 살펴 보면 강도, 경도, 파괴인성 값이 각각 219MPa, 610 kg/mm², 0.7776MPa·m^{1/2} 임을 확인할 수 있었고, 또한 이때의 투과율은 91.6% 이었다.

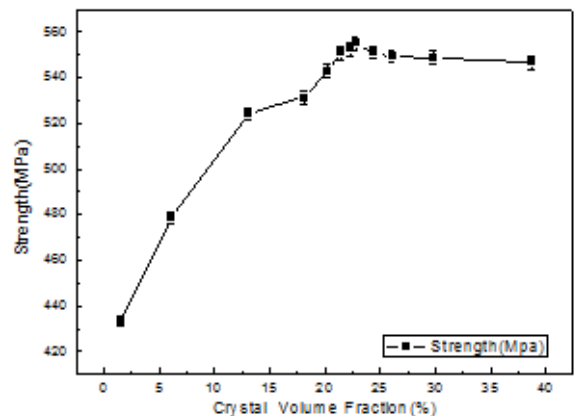


Fig. 8. 3-point bending strength as a function of crystal volume fraction

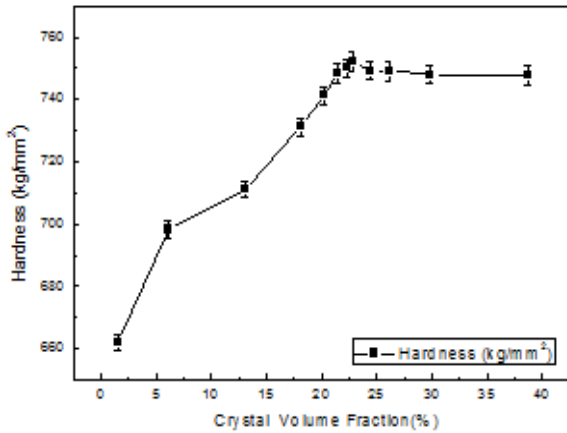


Fig. 9. Vickers hardness as a function of crystal volume fraction

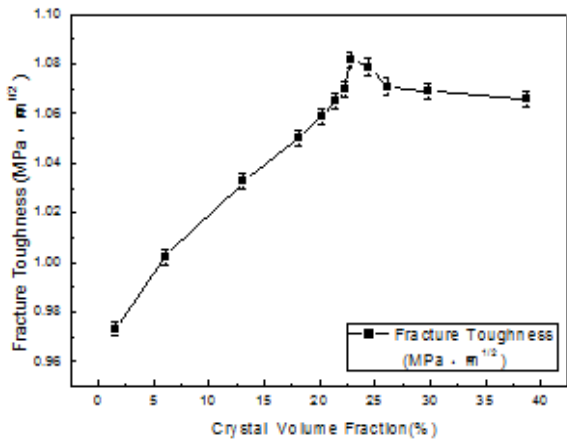


Fig. 10. Fracture toughness as a function of crystal volume fraction

이러한 borosilicate 유리를 결정화 과정을 거쳐, 결정 부피분율에 따른 강도, 경도, 파괴인성 및 가시광선 영역에서의 광투과율에 대한 그래프를 Fig. 8~11에 나타냈고, 이에 대한 수치를 정리하여 Table 1에 표기하였다. 결정 부피 분율이 증가할수록 기계적 성질이 개선되는 경향을 보였지만, 반면에 광투과율은 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 결정 부피 분율이 22.8%일 경우 최대 강도와 경도인 555.0MPa, 752.0kg/mm² 였고, 이때의 파괴인성은 1.08MPa·m^{1/2}, 광투과율은 85.9% 였다. 결정 부피 분율이 22.8% 이상일 경우에는 기계적 성질이 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 온도가 증가함에 따라 과성장된 결정들의 경계면 사이에서

응력이 존재하게 되어 새로운 결합의 상태로 존재하게 되고, 힘이 가해지는 경우 결합 쪽으로 집중되어 파괴가 시작되면서 기계적 강도의 저하로 나타나게 된다^[13~15].

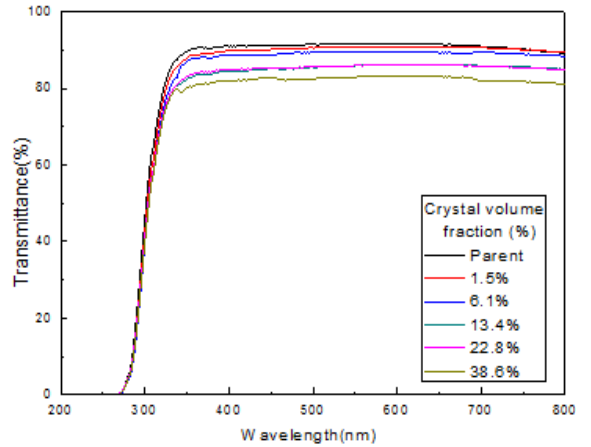


Fig. 11. Transmittance as a function of crystal volume fraction

Table 1. 3-point bending strength, Vickers hardness, Fracture toughness, Transmittance as a function of crystal volume fraction

구분	결정부피 분율 (%)	강도 (MPa)	경도 (Hv)	파괴인성 (MPa·m ^{1/2})	투과율 (%)
모유리	-	219	610	0.78	91.6
결정화 유리	1.5	433.1	662.2	0.97	90.8
	6.1	478.8	698.3	1.00	89.7
	13.4	524.3	711.5	1.03	86.1
	22.8	555.0	752.0	1.08	85.9
	38.6	546.7	747.7	1.07	83.0

같은 결정 부피 분율 일지라도, 열처리 조건에 따라 결정 크기와 결정의 수가 달라질 수 있고 이는 기계적, 광학적 성질에 영향을 미치게 된다. 고강도 유리조성을 갖는 borosilicate 유리의 기계적, 광학적 성질을 갖는 최적 조건을 알아보기 위해, 22.8%의 결정 부피 분율을 갖는 결정의 크기와 수를 조절하여 열처리를 진행하였다. Fig. 12, Table 2는 22.8%의 결정 부피 분

율을 갖는 다양한 결정 크기와 수에 따른 기계적, 광학적 특성의 결과를 보여준다. 결정 크기가 177.45nm 인 경우, 최대 강도값은 561.75MPa 였고, 최대 경도값과 파괴인성은 757kg/mm², 1.083MPa·m^{1/2}로 이때의 결정 크기는 241.2nm 였다. 광투과율은 결정 크기가 커짐에 따라 85.7%까지 감소함을 관찰할 수 있었다.

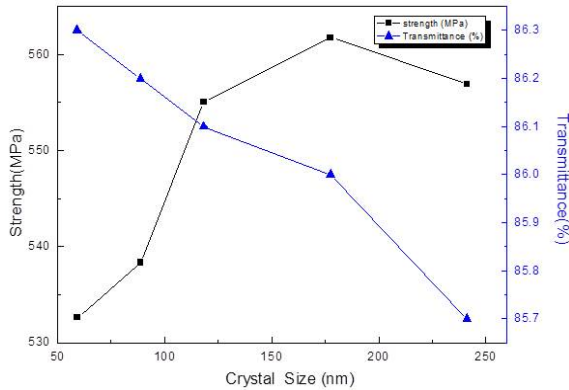


Fig. 12. 3-point bending strength and transmittance of crystallized borosilicate glass($V_{CR} : 22.8\%$)

Table 2. 3-point bending strength, Vickers hardness, Fracture toughness, Transmittance as a function of crystal size($V_{CR} : 22.8\%$)

구분	결정크기 (nm)	강도 (MPa)	경도 (H _v)	파괴인성 (MPa·m ^{1/2})	투과율 (%)
모유리	-	219	610	0.777	91.6
결정화 유리	59.15	532.6	735	1.080	86.3
	88.73	538.3	741	1.081	86.2
	118.3	555.0	752	1.082	85.9
	177.5	561.8	755	1.083	85.8
	241.2	556.9	757	1.083	85.7

4. 결론

고강도 방탄유리를 위해 현재 사용되는 SLS 유리를 대체할 목적으로 기계적 특성이 우수한 borosilicate 유리를 결정화를 이용한 유리강화를 실시하였고, 기계적, 광학적 성질을 측정하였다. Borosilicate 유리의 최

대 핵 생성 속도는 600℃에서 8.8×10⁹/mm³·hr, 최대 결정성장 속도는 750℃에서 3.5nm/min 임을 관찰하였다. 600℃(3hr), 750℃(30min)에서 결정화된 borosilicate 유리는 강도, 경도, 파괴인성이 555MPa, 752H_v, 1.082 MPa·m^{1/2}으로 모유리(219MPa, 610H_v, 0.777MPa·m^{1/2})에 비해 강도, 경도, 파괴인성이 각각 153%, 23%, 39% 향상되었고, 사전실험을 통해 얻은 575℃(144hrs), 630℃(30min) 결정화된 SLS 유리(452MPa, 694H_v, 0.939 MPa·m^{1/2})에 비해 23%, 8%, 15% 향상됨을 확인할 수 있었다. 또한 MIL-G-5485D 규격을 통해 방탄소재 두께별 요구되는 최소 광 투과율을 확인한 결과 두께 20mm 일 때, 광 투과율 75% 이상이였다. 따라서, 결정화된 유리의 광 투과율은 85% 이상으로 방탄유리로 사용되기 위한 방탄소재 규격 조건을 만족하였다.

현재 방탄유리로 사용되고 있는 일반 SLS유리를 결정화된 borosilicate 유리로 대체하면 방호 성능을 향상 시킴과 동시에 박형화 시킬 수 있다. 선행 개발된 일반 SLS 유리 완전 방호 두께인 28mm에서 air gun firing system으로 취성 파괴해석에 필요한 충격시험(고속 충격, 고속 압축파괴, 고속 샌드위치 시험)을 통해 확인된 박형화 가능 두께인 21mm까지(25% 이상) 감소 시킴으로써 고강도, 경량화된 방탄유리를 제조할 수 있을 것으로 판단한다.

후 기

본 연구는 국방나노응용연구센터(DNTAC : Defence Nano Technology Application Center)의 지원에 의해 수행되었습니다.

References

[1] Shim, G. I., Kim, T. Y. and Choi, S. Y., "The Effect of Crystallization of SLS Glass for Bulletproof Materials", The Korea Institute of Military Science and Technology, Vol. 13, No. 1, pp. 120~125, 2010.
 [2] Choi, S. Y., Kim, H. J. and Lee, M. K., Research & Development Report of 1st Stage, Nano Technology Application Center, Agency for Defense Development, 2010.
 [3] Mathieu Roskosz, Michael J. Toplis, Pascal Richet,

- Kinetic vs. Thermodynamic Control of Crystal Nucleation and Growth in Molten Silicates, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 352, pp. 180~184, 2006, 2.
- [4] W. Holand, "Glass-Ceramics Biocompatible and Bioactive Glass-Ceramics-State of the Art and New Directions", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 219, pp. 192~197, 1997.
- [5] Krauthammer, T., "Blast Mitigation Technologies : Developments and Numerical Considerations for Behavior Assessment and Design", *Proc. of Structures Under Shock and Impact V*, pp. 1~12, 1998.
- [6] Krauthammer, T., Shanaa, H. M. and Assadi-Lamouki, A., "Response of Reinforced Concrete Structural Elements to Severe Impulsive Loads", *Computers and Structures*, Vol. 53, No. 1, pp. 119~130, 1994, 4.
- [7] F. Wooten, "Electric Field Breakdown in Borosilicate Glass and Other Amorphous Insulators", *Physics Letters*, Vol. 55, No. 4, pp. 255~256, 1975, 12.
- [8] S. Y. Choi, G. H. Frischat, "Influence of Crystallization on Some Properties of $ZrF_4 - BaF_2 - YF_3 - AlF_3$ Glasses", *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 129, pp. 133~136, 1991.
- [9] Song S-M, Choi S-Y, Lee Y-K, "Crystallization Property Effects in $Ge_{30}Se_{60}Te_{10}$ Glass", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 217, No. 1, pp. 79~82, 1997, 8.
- [10] Sung-Bum Sohn, Se-Young Choi, "Controlled Crystallization and Characterization of Cordierite Glass-Ceramics for Magnetic Memory Disk Substrate", *Journal of Materials Science*, Vol. 35, No. 19, pp. 4815~4821, 2000.
- [11] Sung-Bum Sohn, Se-Young Choi, "Crystallization Behavior in the Glass System $MgO - Al_2O_3 - SiO_2$: Influence of CeO_2 Addition", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Vol. 282, No. 2~3, pp. 221~227, 2001, 4.
- [12] Choi, S. Y., Kim, H. J. and Lee, M. K., Workshop Report of 2nd stage, Nano Technology Application Center, Agency for Defense Development, 2011.
- [13] P. W. Mcmillan, S. V. Phillips and G. Partridge, *J. Mater. Sci*, No. 1, 269, 1966.
- [14] P. Hing and P. W. Mcmillan, *ibid.* No. 8, p. 1041, 1973.
- [15] S. W. Freiman and L. L. Hench, *J. Am. Ceram. Soc.* 55, 1972.