

방탄소재 활용을 위한 SLS 유리의 이온교환 효과

Effect of SLS Glass for Bulletproof Materials by Ion Exchange Technique

김태윤* 심규인* 최세영*
Taeyoon Kim Gyu-In Shim Se-Young Choi

Abstract

There are a number of studies on chemically strengthened glass. Most of them are strengthened in molten salt bath below transformation range of glass. This research is distinguished from the aforementioned studies in that single KNO₃ powder was used by employing screen printing technique. In this study soda-lime-silicate(SLS) glasses for bulletproof glass application with various thicknesses were used. The maximum value of the bending strength is 791MPa heat treated at 480°C, which is about 4.3 times higher than the parent glass, which is the highest strength of all soda-lime glasses. In this study, it is also observed that Vickers hardness increased to 657H_v, which is about 15% higher than the parent glass(568.7H_v) and fracture toughness was not changed. Depth profiles measured by electron probe micro analyzer(EPMA) showed a correlation between the migrations of K⁺ ions with bending strength of ion exchanged glasses.

Keywords : Ion Exchange, SLS Glass, Bulletproof

1. 서론

투명 방탄재료는 양호한 광 투과 특성을 가지면서 특정 수준의 방호능력을 갖춘 특수 visual windows이며 외부의 물리적 충격에 대한 관통을 방지하여 승무원들의 운행 및 임무를 수행가능 하도록 생명을 보호하고, 탑재되어 있는 고가의 장비를 보호 할 수 있는 재료로 연구 개발이 계속되었다.

따라서 높은 방호 능력을 가지면서 광 투과성 및 기계적 성질을 향상시키기 위해 이온교환으로 Soda-

Lime-Silicate(SLS) 유리를 강화시켰다.

SLS 유리는 생산되는 유리 중에 가장 일반적인 형태의 유리로서 73% SiO₂, 14% Na₂O, 9% CaO, 0.15% Al₂O₃, 0.03% K₂O, 4% MgO, 0.02% TiO₂, 0.1% Fe₂O₃의 화학물로 구성되어 있다. 열적 성질로는 유리전이 온도(T_g)와 결정화 온도(T_c)가 각각 564°C, 670°C이며, 열팽창계수(α)는 9.5ppm/K이다. 20°C에서 밀도와 굴절률은 각각 2.53g/cm³, 1.52이다. 또한 굽힘 강도(Bending Strength)는 150MPa, 파괴인성(Fracture Toughness)은 0.719MPa√m, 경도(Hardness)는 568.7H_v이다.

본 연구에서는 방탄소재로의 활용을 위해 유리의 강화법 중 하나인 이온교환에 의한 화학적 강화법을 사용하여 시판중인 SLS 판유리에 KNO₃ 분말을 도포하여 열처리를 통한 유리 내의 Na⁺ 이온과 질산칼륨

† 2009년 9월 10일 접수~2009년 11월 20일 게재승인

* 연세대학교(Yonsei University)

책임저자 : 최세영(sychoi@yonsei.ac.kr)

의 K^+ 이온을 교환시켜, 이온 강화된 시편의 bending strength, surface hardness, 침투 이온의 depth profile 등의 기계적 성질 및 광 투과율 등의 광학적 성질에 대해서 조사하였다.

이온반경이 큰 K^+ 이온이 유리내의 Na^+ 이온과 치환되어 유리 표면에 압축 응력층의 형성으로 기계적 성질의 향상이 기대되고, 이온 교환으로 강화할 유리면에 파우더 도포 시 선택이 가능하여 대량 생산이 용이하여, 투명 방탄재 생산 시 유용할 것으로 판단되었기 때문이다.

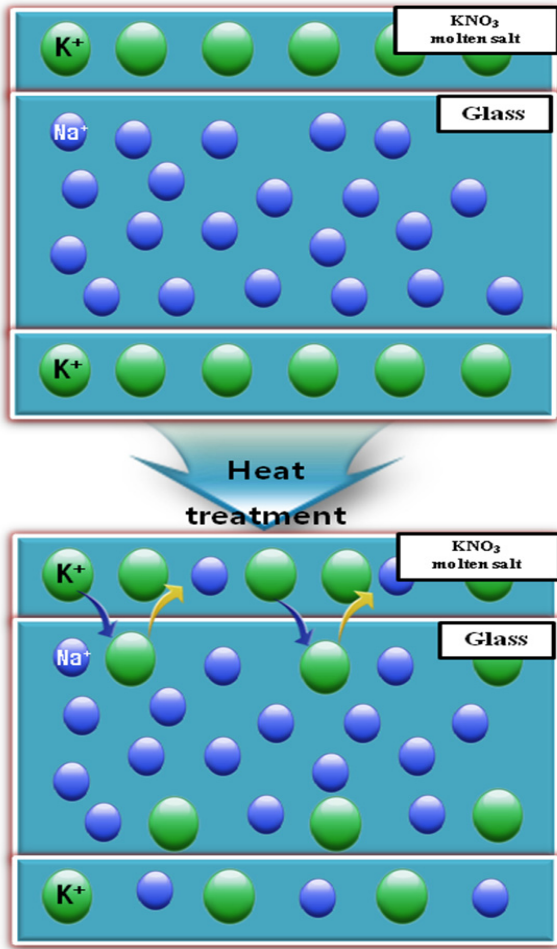


Fig. 1. 이온교환 mechanism

일반적으로 이온교환법은 유리의 강화를 위해 개발된 방법으로 판유리 표면의 알카리 이온(Na^+)을 이온반경이 더 크고 같은 하전을 갖는 알카리 이온(K^+)으로 치환함으로써 유리 표면에 부피를 증가시켜 압축 응력을 형성해 강도를 증진시키는 화학적 강화 방법이다. Ag, Cu 등의 금속 콜로이드에 의한 유리의 착색, graded index optical fiber, optical wave guide 등의 제조에도 이용되고 있다.

이온교환 방법으로 도포법을 사용한 것은 열처리시

2. 실험방법

가. 출발물질

모유리(KCC, 3.5mm, Korea) 및 KNO_3 분말(Ducsan, Extra Pure, Korea)을 사용하여 도포법으로 양면을 5mm씩 적층하여 이온교환을 실시하였다.

나. 열처리 조건 및 시간

이온교환 온도와 시간은 $480\sim 490^\circ C$ 에서, 0~30분까지 10분 간격으로 열처리 하였다.

다. 물성측정

1) Depth Profile

열처리 시간에 따른 이온의 침투 깊이를 알아 보기 위해 EPMA(JXA-8900R, JEOL, Japan)를 이용하여 표면에서부터 이온의 침투 깊이를 측정하였다.

2) Surface Hardness/Fracture Toughness

유리 표면의 내마모성, 내굽힘성을 조사하기 위해 Microhardness Tester(MXD-CX3E, Matsuzawa, Japan)를 이용하여 500g의 하중으로 압입 후 10초간 유지하였다.

파괴인성(Fracture Toughness)은 $K_{Ic} = Y \cdot P \cdot c^{1/2}$ 식^[2]을 이용하여 계산하였다. 여기서 Y는 경도, P는 압입 시의 하중, c는 압흔의 균열 길이이다.

3) 3-Point Bending Strength

이온교환 후 SLS 유리를 $3mm \times 4mm \times 36mm$ 으로 절단하여 Bending Strength Tester(H-10K, Hounsfield, U.K)를 사용해 3점 굽힘 강도를 측정하였다.

4) 광 투과율

이온 교환에 따른 SLS 유리의 광 투과율 변화를 확인하기 위해 UV/VIS/NIR spectrometer(Jasco, V-570, Japan)를 사용하여 $200\sim 800nm$ 파장 범위에서 scan speed $400nm/min$ 으로 광 투과율을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

가. Depth Profile

KNO₃ 분말을 도포법으로 이온교환 시킨 SLS 유리의 시간 변화에 따른 K⁺ 이온의 상대농도와 침투 깊이를 Fig. 2에 나타내었다.

열처리 시간의 변화에 따른 K⁺ 이온의 침투 깊이는 Fig. 2, 4와 같이 같은 온도에서 10분 열처리 했을 경우 K⁺ 이온의 침투 깊이는 11 μ m이고, 30분 열처리 한 경우 K⁺ 이온의 침투 깊이는 27 μ m였다.

그래프에서 intensity는 상대적인 값으로 baseline값의 차이에 의해 변화했다. 480 $^{\circ}$ C에서 30분간 처리한 경우, 그래프를 통해 0~11 μ m, 11~27 μ m, 27 μ m 이후 영역으로 나뉘어 응력이 발생하였음을 알 수 있었고, 이를 strain viewer를 통해 확인하였다.

이러한 현상은 유리 중에 함유되어 있는 Na⁺ 이온(1.9 \AA)이 용융염에 있는 이온반경이 큰 K⁺ 이온(2.99 \AA)과 치환됨에 따라, [K_{0k}] 다면체를 형성하게 되고, 이때 [K_{0k}]를 둘러싸고 있는 유리의 망목구조를 형성하는 [SiO_m] 다면체는 열팽창률 차이에 의해 생성된 응력을 받게 되어 유리의 강도가 증가하게 된다.

Fig. 5에서 480 $^{\circ}$ C에서 10분간 이온교환 열처리한 경우, 11 μ m까지의 구간까지 K⁺ 이온이 침투 하였고, 이온교환에 따른 응력이 발생했음을 볼 수 있다⁹⁾.

Fig. 2~5를 관찰한 결과, 이온교환에 의해 침투된 K⁺ 이온은 이온교환 열처리 시간이 길어질수록 표면에서부터 K⁺ 이온이 더 깊게 침투됨을 알 수 있다.

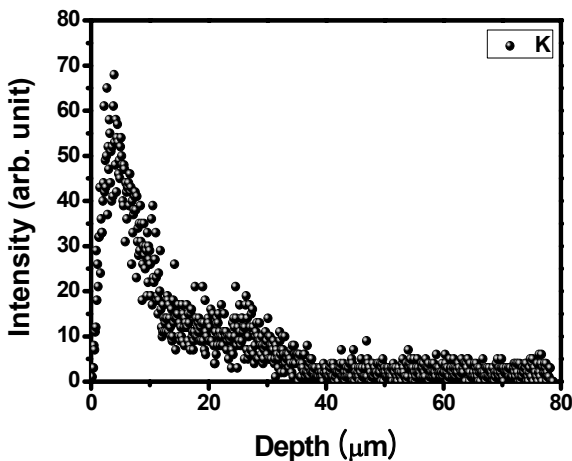


Fig. 2. 이온교환(480 $^{\circ}$ C, 30min)된 SLS 유리의 EPMA line profile

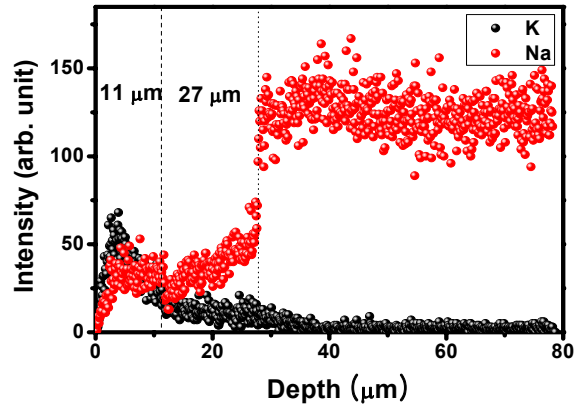


Fig. 3. 이온교환(480 $^{\circ}$ C, 30min)된 SLS 유리의 EPMA line profile

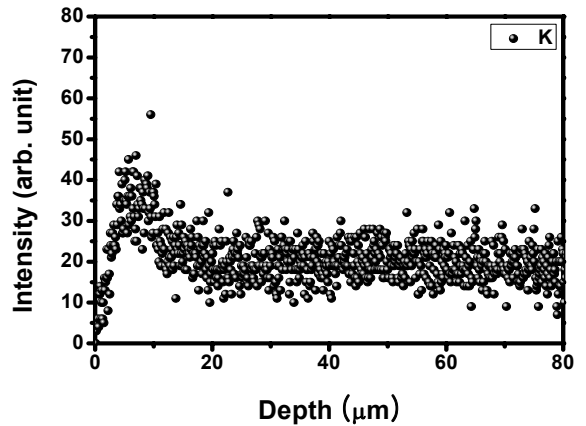


Fig. 4. 이온교환(480 $^{\circ}$ C, 10min)된 SLS 유리의 EPMA line profile

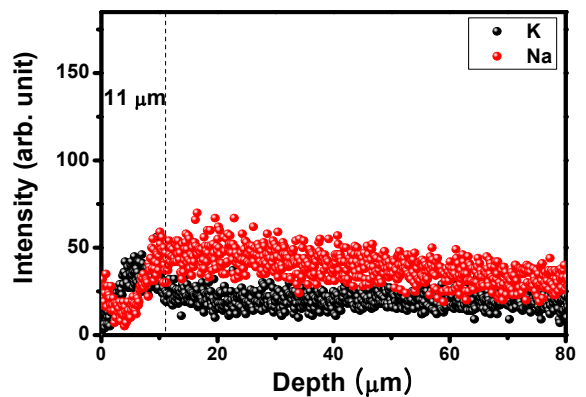


Fig. 5. 이온교환(480 $^{\circ}$ C, 10min)된 SLS 유리의 EPMA line profile

따라서 표면의 이온 교환량은 많아 졌으나 기울기가 완만해짐을 나타내었고 이는 기계적 성질에 영향을 주었다.

나. Surface hardness/Fracture toughness

열처리 온도에 따른 이온교환 후의 경도는 480℃에서 가장 높은 값을 나타내었고, EPMA 결과와 비교해 볼 때, 경도는 이온의 침투 깊이와 무관하였다.

30분간 처리한 시편은, K⁺ 이온이 27μm 정도로 깊이 침투했지만, 경도는 629H_v로 10분간 처리한 시편의 경도 657H_v 보다 작았다. 이는 응력 발생 구간이 2번 생성됐을 경우, 응력 상쇄 효과가 나타나 한번 응력이 생성된 경우의 경도가 더 높아졌다고 생각 할 수 있다.

Table 1. 이온교환(KNO₃, 480℃) 시간에 따른 경도

	0min	10min	20min	30min
Hardness(H _v)	610	657	628	629

따라서 이온 교환 시 열처리 유지 시간을 길게 하는 것 보다 짧은 시간 동안 최적 온도에서 이온교환 하는 것이 더 효과적임을 알 수 있다.

Fig. 6, 7은 480℃에서 시간에 따른 경도와 파괴인성을 나타내었다.

SLS 유리의 파괴인성은 0.719MPa√/m이고, 480℃에서 10분간 이온교환 한 유리의 파괴인성은 0.7337 MPa√/m로 약간 증가했으나 거의 변화 없었다.

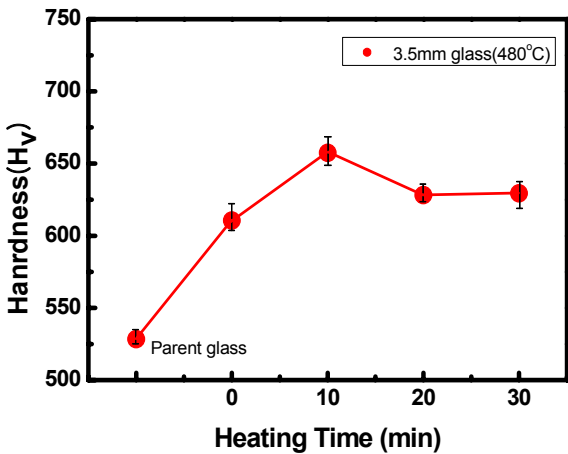


Fig. 6. 이온교환 유지시간에 따른 경도

Table 2. 이온교환(KNO₃, 480℃) 시간에 따른 파괴인성

	SLS glass	0min	10min	20min	30min
Fracture Toughness (MPa√/m)	0.7190	0.7281	0.7337	0.7313	0.7171

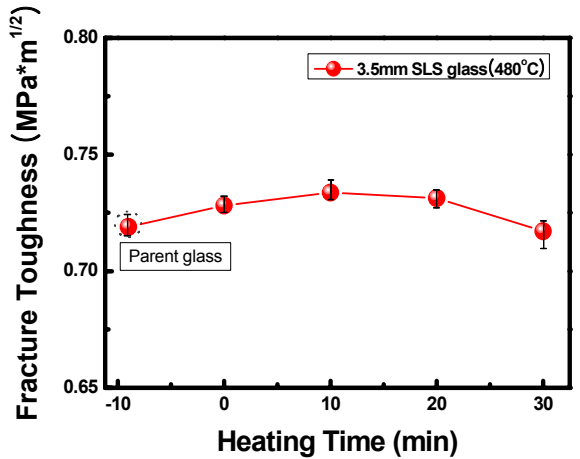


Fig. 7. 이온교환 유지시간에 따른 파괴인성

다. 3-Point Bending Strength

온도 범위는 선형 실험을 통해 KNO₃ powder 도포 범위로 이온교환 효과를 기대하기 어려운 450℃ 미만과 이온교환 과정에서 생성된 응력이 완화현상을 나타내는 500℃ 이상은 제외하였다.

실험에 의해 480℃까지는 기계적 성질이 향상되고 있으나, 그 외의 온도에서는 이온교환이 진행될수록 서서히 감소하였다. 이는 과도한 처리시간 및 높은 열처리 온도에 의해서 표면층의 점성변형의 원인이 되어 유리 표면에 응력이완 현상이 발생하여 표면에서 최대 응력값을 얻을 수 없는 것이다.

Ernsberger의 보고^[8]에서와 같이 이온교환에 의해 실제 발생하는 압축응력량은 발생한 응력량과 이완응력량의 차이로 나타낼 수 있다.

$$d\sigma/dt = K/t^{1/2} - \sigma/\tau \tag{1}$$

위 식 (1)에서 σ 는 압축응력, K는 강화상수, t는 이온교환시간, τ 는 응력이완시간이다.

응력교환시간은 온도가 낮을수록 길어지게 되며, 위의 식에서와 같이 응력이완시간이 길어질수록 응력

이완량이 감소하여 실제 압축응력량이 커진다는 것을 알 수 있다. 또한 처리온도가 높아짐에 따라 압축 응력층의 두께는 증가하나 압축 응력값은 응력이완 효과로 인하여 일정 정도까지는 증대되었다가 그 후 하강하게 됨으로써 결국 강도는 감소하게 되는 것이다^[8,9].

Fig. 8에서 480°C까지 승온 하여 유지시간을 갖지 않은 유리의 강도는 791MPa으로, 이온교환 실험 중 최고의 강도 값을 나타냈으며, 이는 모유리 강도의 약 4.3배에 해당한다.

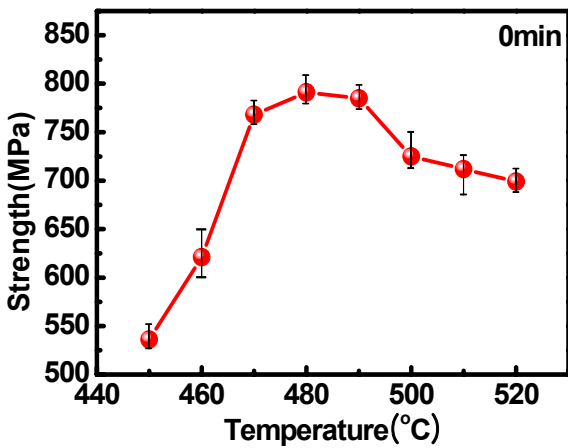


Fig. 8. 열처리 온도에 따른 강도 변화(유지시간 0min)

SLS유리를 결정화 후 이온교환 시켰을 때 기계적특성의 변화량을 확인하기 위해서 575°C(144h), 650°C (0.5h) 동안 결정화 시킨 SLS 유리(3.5mm)를 최대 경도 값을 나타낸 480°C(10min)에서 KNO₃분말을 사용하여 도포법으로 이온교환 시켰다.

결정화(Crystallization) 과정은 핵 생성(Nucleation)과 결정성장(Crystal Growth)으로 진행되며 모유리를 유리 전이온도(T_g) 근처에서 핵 생성을 위한 열처리를 한 후 결정화 온도(T_c)까지 빠르게 승온 하여 결정을 성장시키는 2단계 열처리 과정이며, 유리 강화의 또 다른 방법이다^[6,7].

Table 3. 결정화(575°C, 144h - 650°C, 0.5h) 후 이온교환(KNO₃, 480°C, 10min) 시켰을 때 경도변화

	결정화 유리	결정화+이온교환
Hardness(H _v)	694	704

Table 3에서 결정화 SLS 유리의 경도 보다 결정화 후 이온교환 했을 때 경도가 2% 증가 하였다. 결정화 유리는 균일한 결정을 가진 다결정질체로 이온교환에 의한 강화 효과가 크게 나타나지 않았다.

라. 광 투과율

이온교환에 의한 SLS 유리의 투과율은 모유리와 비교했을 때 거의 차이가 없었다. 모유리와 이온교환유리 모두 투과율은 약 89% 이상으로 거의 변화가 없었다.

이온교환의 유지시간 변화에 따른 광투과율 역시 큰 변화가 없었다. 가시광 영역에서 모유리(SLS glass)와 480°C에서 30분간 이온교환 시킨 SLS 유리의 광 투과율은 약 90% 였다.

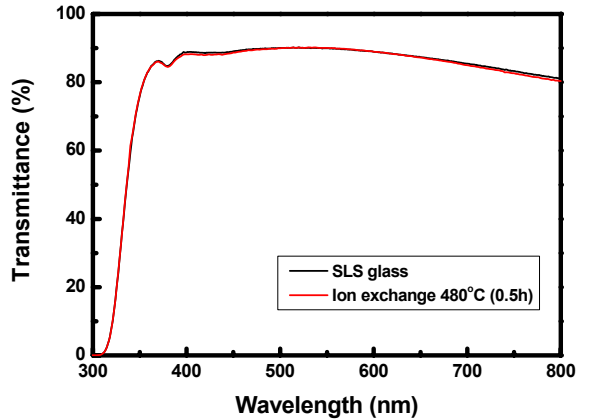


Fig. 9. 이온교환 유리의 광 투과율

4. 결론

강도 및 경도 등 이온교환 된 SLS 유리의 기계적 성질은 침투된 K⁺ 이온의 깊이 보다는 침투 시 발생한 응력구배에 더 영향을 받는다. 따라서 침투 깊이가 깊어져도 이온 교환 시간이 길어지고 온도가 높아지면 표면층의 점성변형이 원인이 되어 기계적 성질이 저하된다. 480°C에서 이온교환 한 유리의 강도, 경도, 파괴인성은 각각 791MPa, 657H_v, 0.7337MPa√m으로, 모유리와 비교 했을 때 430%, 16%, 2% 씩 증강하였다. 또한 이온교환에 의한 광 투과율(89~90%)의 감소는 거의 없어 투명 방탄소재로 사용할 수 있음을 확인하였다.

현재 5.45mm AK-74SC 탄 50m 완전방호용 방탄소재로 사용되는 유리는 40~45mm이지만, 방탄소재 접합배열 변화를 통해 29~30mm까지 경량화 시켰다. 이를 이온교환 유리로 대체 할 경우 두께를 15% 더 경량화 할 수 있을 것으로 판단된다.

후 기

본 연구는 방위사업청과 국방과학연구소의 지원에 의해 수행되었습니다.

Reference

- [1] M. Suszy, L. Krajczyk and Z. Mazurkiewicz, TEM Studies of Silver Nanoparticles in Phase-Separated Soda Lime Silicate Glasses, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 81, pp. 404~406, 2003.
- [2] M. Suszynska, L. Krajczyk, A. Gubanski, R. Capelletti, K. J. Berg, Sodium Motion in Phase-Separated and Silver-Exchanged Soda-Lime Silicate Glasses, *Rad. Effects Defects Solids*, Vol. 150, pp. 397~401, 1999.
- [3] K. H. Lee, S. Y. Choi, Characterization and Bactericidal Effect of $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ Glass System by Na^+-Ag^+ Ion Exchange, *J. Korean Ceramic Soci*, Vol. 33, pp. 242~250, 1996.
- [4] N. A. Vereshchagina, A. M. Butaev, S. P. Borodai, Ion-Exchange Coloring of Thermally Polished Glass, *Glass and Ceramics*, Vol. 42, pp. 58~61, 1986.
- [5] C. K. Lee, I. S. Kim, A Study on the Glass Strengthened in Salt Solution by Chemical Ion Exchange, *J. Korean Ceramic Soci*, Vol. 24, pp. 335~342, 1987.
- [6] S. M. Song, S. Y. Choi, Y. K. Lee, Crystallization Property Effects in $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{60}\text{Te}_{10}$ Glass, *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 217, pp. 79~82, 1997.
- [7] S. B. Sohn, Y. K. Lee, S. Y. Choi, Controlled Crystallization and Characterization of Cordierite Glass-Ceramics for Magnetic Memory Disk Substrate, *Journal of Materials Science*, Vol. 35, pp. 4815~4821, 2000.
- [8] D. I. Lee, Y. K. Lee, H. S. Lee, Characterization of Glasses by Ion-Exchange(I) : Ion Exchange Behavior, *J. of the Korean Ceramics Society*, Vol. 25, pp. 237~242, 1988.
- [9] H. K. Lee, Y. S. Oh, Y. S. Lee, W. H. Kang, Strengthening of Substrate Glass for LCD by Single Ion Exchange Process, *J. of the Korean Ceramics Society*, Vol. 39, pp. 675~679, 2002.
- [10] H. J. Kim, M. K. Lee, S. Y. Choi, A Study on the Transparent Armor Materials with High Efficiency Nano Ceramics(Contract No. : UD080040GD), 2nd-Year Research Report of Agency for Defense Development, 2009.