

방탄소재 활용을 위한 SLS 유리 결정화의 효과

The Effect of Crystallization of SLS Glass for Bulletproof Materials

심 규 인* 김 태 윤* 최 세 영*
Gyu-In Shim Taeyoon Kim Se-Young Choi

Abstract

For application of transparent bulletproof materials, the SLS(soda-lime-silicate) glass was heated by 2-step crystallization. The DTA curve for SLS glass revealed the nucleation and crystal growth temperature at about 575 °C and 675 °C, respectively. The crystallized glass was heated at various conditions(temperature, time). As a result, the maximum nucleation and crystal growth rates were $3.8 \times 10^5 / \text{mm}^3 \cdot \text{hr}$ at 575 °C and 20.58nm/min at 680 °C, respectively. The bending strength, fracture toughness and vickers hardness were 451.7MPa, 0.9388MPa · m^{1/2}, and 693.9H_v, which were 201%, 31%, and 22% higher than parent glass, respectively. Surface image and transmittance of crystallized SLS glass were analyzed by optical microscopy and UV/VIS/NIR spectrophotometer. Transmittance of crystallized SLS glass at visible-range(200~800nm) was not changed.

Keywords : SLS Glass Crystallization Bulletproof Nucleation, Crystal Growth

1. 서론

국방산업의 중요한 소재중의 하나인 투명 방탄재는 특정 수준의 방호능력을 갖춘 특수 Visual windows이며, 큰 운동에너지로 비상하는 탄자나 파편의 관통을 방호하여 전투입무를 성공적으로 수행할 수 있도록 인명을 보호할 수 있는 재료를 말한다.

투명 방탄재료에 사용되는 방탄유리의 기계적, 광학적 성질의 향상을 위해 SLS(Soda-Lime-Silicate) 유리를 결정화 시켰다. 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 화합물로 이루어져 있다. SLS 유리의 열적 성질로는 유리전이온도(T_g)와 결정화온도(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 경도(Hardness)는 568.7H_v이고, 파괴인성(Fracture Toughness)은 0.719MPa√m, 굽힘 강도(Bending Strength)는 150MPa이다.

유리는 열역학적으로 준안정 상태이므로 유리전이온도(T_g)이상의 온도에서 일정시간 유지하면 결정화하여 보다 안정한 상태로 전이하려는 성질이 있다.

결정화(Crystallization) 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 성장시

† 2009년 9월 10일 접수~2009년 11월 20일 게재승인

* 연세대학교(Yonsei University)

책임저자 : 최세영(sychoi@yonsei.ac.kr)

키는 2단계 열처리 과정이다^{4,5,7}.

결정화 유리는 기공이 없고 미세하며, 균일한 결정을 가진 다결정질체로 기계적 성질 및 전기절연성이 우수하고, 열처리 조건의 제어를 통하여 미세한 결정을 균일하게 분포시켜 투명하면서도 강도를 높게 하여 광학 재료의 응용에도 널리 사용되고 있다⁴.

SLS 유리의 결정화를 통해서 경도, 파괴인성, 강도 등의 기계적 성질과 광 투과율을 측정하여 모유리와 비교, 분석함으로써 결정화의 효과를 확인하였다.

2. 실험방법

가. 열처리 조건 측정

SLS 유리의 결정화 조건(T_g , T_c)을 확인하기 위해서 DTA(TG/DTA-92, Setram, France)를 측정하였다. DTA(시차열분석)는 5°C/min의 승온 속도로 1,000°C 까지 측정하여 유리전이 온도(T_g)와 결정화 온도(T_c)를 확인하여 핵 생성 및 결정성장 온도를 확인하였다.

결정상 확인을 위해서 XRD(D/max III, Rigaku, Japan) 분석을 실시하였다. 측정 조건은 Ni filtered Cu-K α radiation, Scan range는 10°~90°, Scan speed는 2°/min 이다.

나. 핵 생성 및 결정성장 속도 측정

핵 생성 및 결정성장 속도를 측정하기 위해서 DTA로 확인된 핵 생성 및 결정성장 온도에서 SLS 유리를 결정화 시켰다.

핵 생성 속도확인을 위해 5°C의 승온 속도로 핵 생성 온도 부근인 525~625°C(25°C 간격)에서 1~4시간(1시간 간격)까지 유지한 후 700°C에서 1시간 동안 결정을 성장시켰다. 결정화된 유리를 광학현미경(Olympus BX2M, Japan)으로 단위 면적당 핵의 수(N_A)를 측정하고, $N_v=2/\pi \cdot N_A \cdot Y$ 을 이용해서 단위부피당 핵의 수(N_v)를 계산하였다³. 여기서 N_A 는 단위면적당 핵의 수, Y는 핵의 평균 반경의 역수이다.

결정성장 속도 측정을 위해 최대 핵 생성온도인 575°C에서 1시간 동안 핵 생성 시킨 뒤, 결정성장 온도를 660~700°C(10°C 간격)까지 15~60분(15분 간격)으로 열처리하여 결정의 크기를 광학현미경으로 측정하였다.

다. 기계적 성질 측정

결정화 유리의 경도(Hardness)는 Vickers Microhardness

Tester(MXD-CX3E, Matsuzawa, Japan)를 이용하여 500g의 하중으로 압입 후 15초간 유지하였다.

경도는 $H_v=0.4636(P/a^2)$ 을 이용하여² 총 10회 측정하였다. P는 압입시의 하중, a는 압흔의 반경이다.

파괴인성(Fracture Toughness)은 $K_{Ic}=Y \cdot P \cdot c^{1/2}$ 식²을 이용하여 계산하였다. 여기서 Y는 경도, P는 압입시의 하중(500 g), c는 압흔 후의 균열의 길이이다.

강도(Strength)를 측정하기 위해서 결정화 SLS 유리를 3mm × 4mm × 36mm 크기로 절단하여, 시편을 Bending Strength Tester(H-10K, Hounsfield, U.K.)를 이용하여 3점 굽힘 강도를 측정하였다.

라. 광학적 성질 측정

UV/VIS/NIR Spectrometer(Jasco, V-570, Japan)을 이용해서 200~800nm 파장 범위에서 scan speed 400 nm/min으로 결정화 SLS 유리의 광 투과율을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

가. 열적 성질

Fig. 1의 DTA 분석을 통해서 유리전이온도(T_g)와 결정화 온도(T_c)를 확인하였다. 유리전이온도와 결정화 온도는 각각 575°C, 675°C로 나타났다.

DTA 분석 결과를 바탕으로 핵 생성 및 결정성장 온도를 결정하여 최대 핵 생성 및 결정성장 속도를 확인하기 위한 실험을 실시하였다.

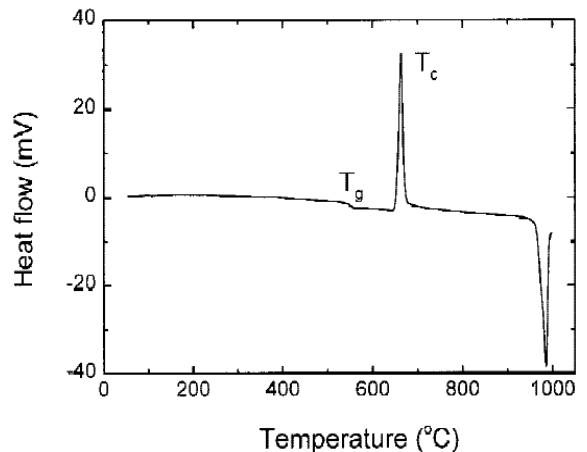


Fig. 1. SLS 유리의 DTA 분석

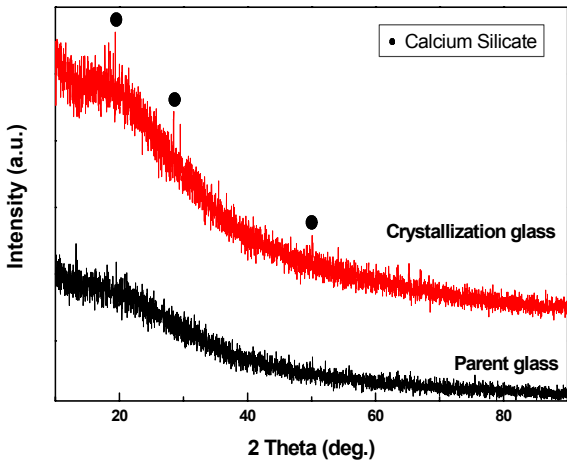


Fig. 2. 결정화 SLS 유리의 XRD 분석

Fig. 2는 결정화에 따른 SLS 유리의 XRD 분석 결과로 모유리와 비교하였을 생성된 결정상은 Calcium silicate(Ca_2SiO_4)였다.

나. 최대 핵 생성 및 결정성장 속도

Fig. 3은 핵 생성 온도($525^\circ\text{C} \sim 625^\circ\text{C}$)에서 유지시간 (1~4h)에 따른 단위 부피당 핵의 수(N_v)를 나타내었다.

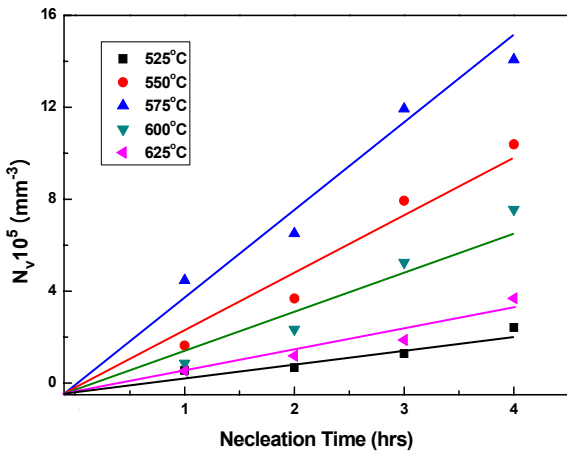


Fig. 3. 핵 생성 시간에 따른 단위 부피당 핵의 수(결정 성장 온도 및 시간 : 700°C , 1h)

핵 생성 온도인 575°C (1h)에서 단위 부피당 핵의 수(N_v)는 $4.474 \times 10^5/\text{mm}^3$ 이며, 575°C (4h)으로 핵 생성 온도에서 열처리 시간이 길어지면 단위 부피당 핵의 수(N_v)가 Fig. 4와 같이 $14.082 \times 10^5/\text{mm}^3$ 로 증가하였다.

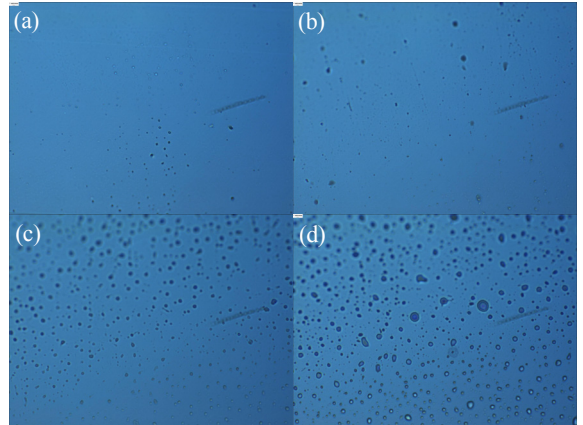


Fig. 4. 결정화 SLS 유리의 광학현미경 사진(575°C , 유지시간 : (a) 1h, (b) 2h, (c) 3h, and (d) 4h)

따라서 단위 부피당 핵의 수(N_v)는 핵 생성 온도에서 유지시간에 비례하여 직선적으로 증가하는 것을 알 수 있다^[7].

Fig. 3으로부터 계산한 핵 생성 속도를 온도에 따라 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에 나타난 핵 생성 속도 그래프를 확인 결과 최대 핵 생성 속도는 575°C 에서 $3.8078 \times 10^5/\text{mm}^3 \cdot \text{hr}$ 으로 나타났다.

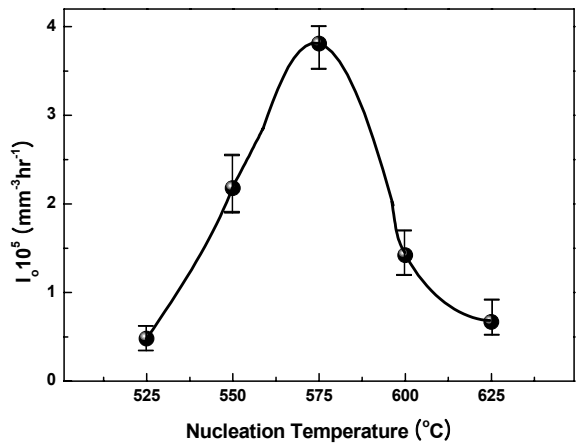


Fig. 5. SLS 유리의 온도에 따른 핵 생성 속도

핵 생성 속도(I)는 $I = n^* \times N_s \times v \times \exp(-\Delta E/kt)$ 으로 나타내며^[1], 여기서 n^* 는 단위 면적당 임계핵의 수, N_s 는 임계핵에 접하는 원자의 수, v 는 원자의 진동수이다. 따라서 핵생성 속도(I)는 핵의 수가 증가할수록 증가한다는 것을 알 수 있고, Fig. 4에서 575°C 에서 4시간

결정화 했을 경우 핵의 수가 가장 많았다. 동일 온도에서 핵 생성시 유지시간이 길어질수록 일정시간 까지는 핵의 수가 증가하고, 그 결과 핵생성 속도(I)가 증가한다는 것을 확인하였다.

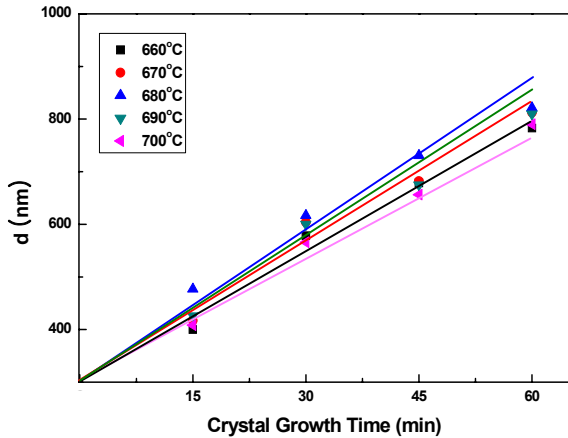


Fig. 6. 결정화 온도(T_c) 유지시간에 따른 결정크기 변화(핵 생성온도 및 시간 : 575°C, 1h)

최대 핵 생성 온도인 575°C에서 1시간 핵 생성시킨 후 최대 결정 성장속도를 찾기 위해서 660~700°C의 결정성장 온도에서 15분~60분(15분 간격)까지 유지하며 결정 크기의 변화를 관찰하였다.

Fig. 6으로부터 계산한 결정성장 속도를 결정성장 온도에 따라 Fig. 7에 나타내었다. 여기서 최대 결정성장 속도는 680°C에서 20.58nm/min으로 나타났다.

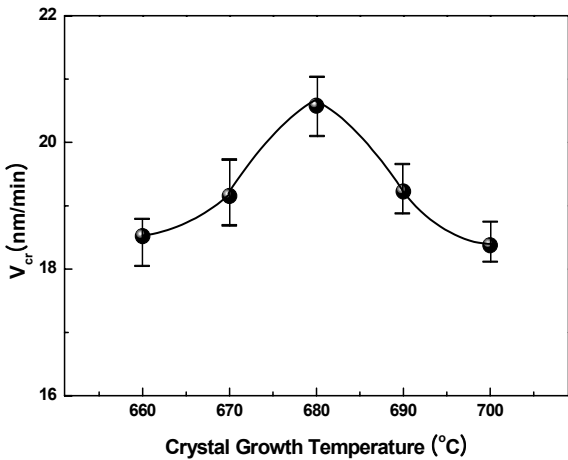


Fig. 7. SLS 유리의 온도에 따른 결정성장 속도

최대 핵 생성 온도인 575°C에서 동일한 시간(1h)으로 핵 생성시킨 후 결정 성장 온도 680°C에서 15분 동안 열처리한 결정의 크기는 477nm였고, 680°C에서 60분간 유지한 결정의 크기는 821nm로 증가하였다. 이것은 일정한 결정성장 온도에서 유지시간 비례하여 결정의 크기가 선형적으로 증가함을 알 수 있다⁷⁾.

확인된 최대 핵 생성 및 결정성장 속도를 바탕으로 결정화 유리의 방탄재 활용을 위한 기계적 특성 및 광학적 성질을 분석하였다.

다. 기계적 성질 측정

SLS 유리(KCC, 3.5mm, Korea)의 경도(Hardness) 및 파괴인성(Fracture Toughness)은 각각 568.7H_v, 0.719 MPa√m이고, 굽힘 강도(Bending Strength)는 150MPa이다. 이를 결정화 SLS 유리와 비교하여 결정화를 통한 기계적 성질의 변화를 관찰하였다.

Table 1. 결정화 SLS 유리의 경도, 파괴인성, 강도(결정성장 온도 및 시간 : 700°C, 1h)

	유지시간 (hrs)	경도 (H _v)	파괴인성 (MPa · m ^{1/2})	강도 (Mpa)
SLS 유리	-	568.7	0.7190	150
결정화 (575°C) SLS 유리	1	584.8	0.7480	174
	2	594.2	0.7715	205
	3	604.9	0.7896	291
	4	609.0	0.7917	308

Table 1은 최대 핵 생성 속도인 575°C에서 유지시간에 따른 경도, 파괴인성, 강도를 모유리와 비교하였다.

핵 생성온도에서 유지 시간이 길어질수록 기계적 성질이 향상되는 것을 확인 할 수 있다. 이는 결정화가 진행되면서 단위 부피당 핵의 수(N_v)가 증가하여 구조가 치밀해져서 유리의 기계적 성질이 향상된 것이다.

Fig. 4의 광학 현미경 관찰에서도 유지시간이 길어지면 단위 면적당 핵의 수(N_A)가 증가함을 알 수 있다.

Fig. 8, 9, 10은 핵 생성 온도 575°C에서 유지 시간에 따른 SLS 유리의 기계적 성질을 분석하였다. 575°C에서 144시간 동안 유지 하였을 때, 모 유리와 비교해서 강도, 파괴인성, 경도는 451.7MPa, 0.9388MPa · m^{1/2}, 693.9H_v으로 각각 201%, 31%, 22%씩 증가하였다.

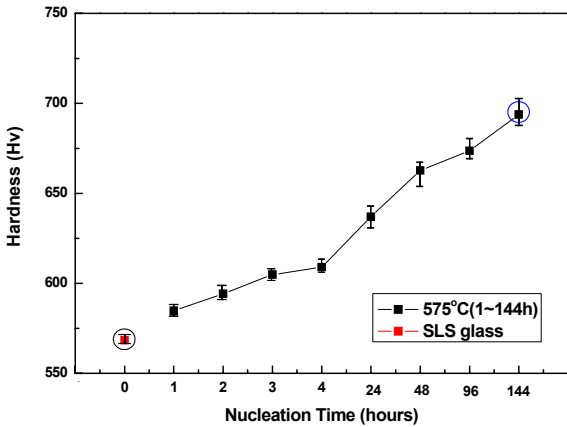


Fig. 8. 핵 생성온도(575°C) 유지시간에 따른 경도

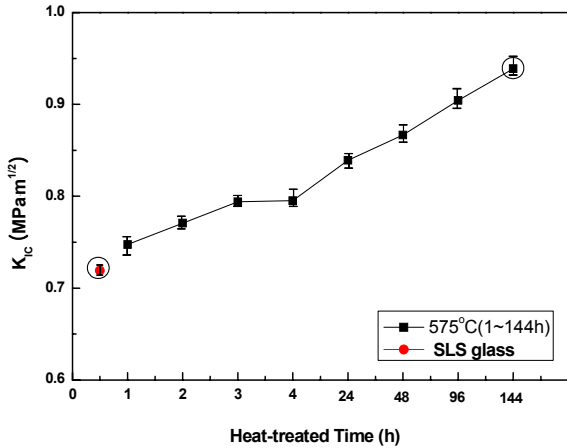


Fig. 9. 핵 생성온도(575°C) 유지시간에 따른 파괴인성

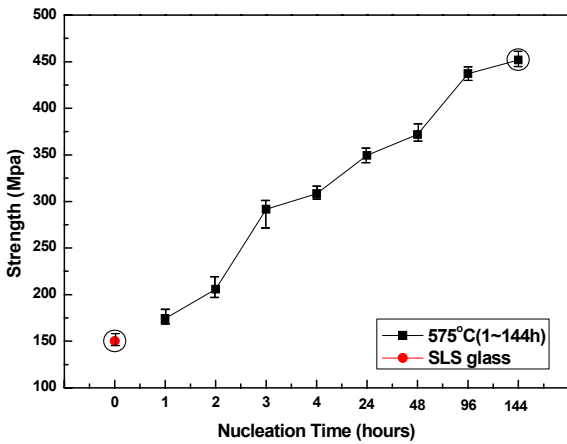


Fig. 10. 핵 생성온도(575°C) 유지시간에 따른 강도

모 유리는 균열이 거의 직선적으로 전파되는 형태이지만, 결정화에 의해서 결정이 생성되면 균열의 전파가 결정에 의해서 정지되거나 비켜가게 된다⁶⁾.

따라서 파괴인성이 증가하게 되고, 또한 결정화시킨 SLS 유리는 결정상이 석출되면서 구조가 치밀해지고 밀도가 증가하여 경도 및 강도가 증가하여 종합적으로 결정화에 의한 SLS 유리의 기계적 성질이 향상됨을 알 수 있다.

라. 광학적 성질 측정

투명 방탄재로 활용하기 위해서 결정화 SLS 유리의 광 투과율을 측정하였다. 일반적인 SLS 유리의 가시광 영역에서의 투과율은 90~92% 이다.

일반 SLS 유리(KCC, 3.5mm, Korea)의 광 투과율을 측정된 결과 가시광 영역에서 90.46%의 투과율을 나타냈고, 575°C에서 1~144시간까지 결정화시킨 SLS 유리의 투과율은 Fig. 11과 같이 대부분 89~90%의 투과율을 보였다.

따라서 결정화에 따른 광 투과율의 큰 변화는 없어 투명 방탄소재로 활용할 수 있음을 확인하였다.

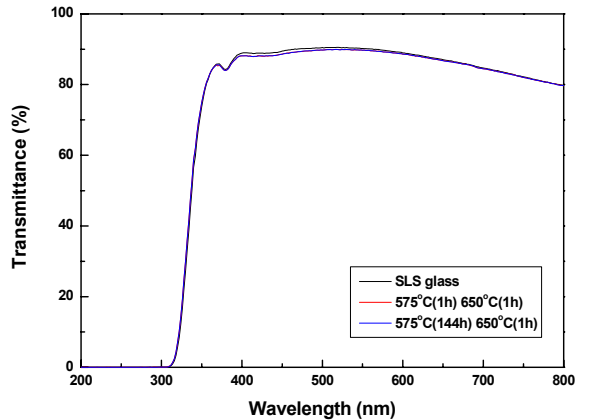


Fig. 11. 모유리 및 결정화 SLS 유리의 광 투과율(%T)

4. 결론

투명 방탄재료로 활용을 위한 Soda-Lime-Silicate (SLS) 유리를 결정화하여 기계적, 광학적 특성을 비교, 평가 하였다. SLS 유리의 최대 핵 생성속도는 575°C에서 $3.8078 \times 10^5 / \text{mm}^3 \cdot \text{hr}$ 이고, 최대 결정성장 속도는 680°C에서 20.58nm/min였다. 575°C에서 144시간 핵

생성 시키고, 650°C에서 30분 동안 결정성장 시킨 유리의 강도, 파괴인성, 경도는 각각 451.7MPa, 0.9388 MPa·m^{1/2}, 693.9H_v이고, 이는 모유리 보다 201%, 31%, 22% 씩 증가하여 기계적 성질이 크게 향상되었다.

또한 결정화 후 모유리와 비교 하였을 때 광 투과율(89~90%)은 큰 변화가 없어, 결정화를 통해 투명 방탄유리로 활용 할 수 있음을 확인하였다.

현재 개발되고 있는 5.45mm AK-74 SC탄 50mm 완전 방호용 방탄재 두께는 유리와 Polycarbonate의 적층 배열 조절을 통하여 29~30mm까지 경량화 시켰다.

현재 사용되는 방탄소재의 SLS 유리를 결정화 유리로 대체 할 경우에 두께를 10% 이상 줄여서 경량화 할 수 있을 것으로 판단된다.

후 기

본 연구는 방위사업청과 국방과학연구소의 지원에 의해 수행되었습니다.

References

- [1] M. Roskosz, M. J. Toplis and P. Richet, Kinetic vs. Thermodynamic Control of Crystal Nucleation and Growth in Molten Silicates, *Journal of Non-Crystalline Solid*, Vol. 352, pp. 180~184, 2006.
- [2] V. P. Pukh, L. G. Baikova, M. F. Kireenko, L. V. Tikhonova, T. P. Kazannikova, and A. B. Sinani, *Atomic Structure and Strength of Inorganic Glasses, Physis of the Solid State*, Vol. 47, No. 5, pp. 876~881, 2005.
- [3] 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.
- [4] S. M. Song, S. Y. Choi, Y. K. Lee, *Crystallization Property Effects in Ge₃₀Se₆₀Te₁₀ Glass*, *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 217, pp. 79~82, 1997
- [5] 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.
- [6] S. B. Sohn and S. Y. Choi, *Crystallization Behavior in the Glass System MgO-Al₂O₃-SiO₂ : Influence of CeO₂ Addition*, *Journal of Non-Crystalline Solid*, Vol. 282, pp. 221~227, 2001.
- [7] S. Y. Choi, G. H. Frischat, *Influence of Crystallization on Some Properties of ZrF₄-BaF₂-YF₃-AlF₃ Glasses*, *J. Non-Cryst. Solids*, Vol. 129, pp. 133~136, 1991
- [8] 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.