

## 투명 방탄소재용 보로실리케이트 유리의 이온교환 강화

### Strengthening of Borosilicate Glass by Ion Exchange for Lightweight Transparent Bulletproof Windows Materials

심 규 인\*                      엄 형 우\*                      최 세 영\*  
Gyu-In Shim                      Hyengwoo Eom                      Se-Young Choi

#### ABSTRACT

Transparent bulletproof windows play an important role in the munitions industry. The thickness of bulletproof windows including soda-lime silicate(SLS) glass, polyvinyl butyral, poly urethane, main defense(200MD), and safety film was reduced from 40mm to 29mm by adjustment of SLS glass laminated array. Borosilicate glasses generally have lower surface density and more excellent mechanical properties than SLS glass. Borosilicate glass was strengthened by ion exchange in the  $KNO_3$  powder. The maximum mechanical properties were observed at  $550^\circ C$  for 10min. The Vickers hardness, fracture toughness and 3-point bending strength of ion exchanged samples were about  $775kg/mm^2$ ,  $1.91MPa \cdot m^{1/2}$  and  $764MPa$  each, which are about 27%, 149% and 249% higher than parent borosilicate glass, respectively. The penetration depth of  $K^+$  ion at  $550^\circ C$  for 10min was  $59.8\mu m$ . As a result, the transparent bulletproof windows were predicted to be more lightweight by ion exchange of borosilicate glass. If the SLS glass for bulletproof windows is replaced by ion exchanged borosilicate glass, the bulletproof windows can be expected to be lightweight and thinner.

Keywords : Borosilicate Glass(보로실리케이트 유리), Ion Exchange(이온교환), Bulletproof Materials(방탄소재), Transmittance(광투과율)

#### 1. 서론

국방산업에서 중요한 소재인 방탄유리(Bulletproof Glass)는 외부의 위협으로부터 인명, 장비를 보호하기 위해서 제작된 강화 유리이다. 방탄소재의 방탄성능

기준은 미국방성의 MIL-G-5485D<sup>[1,2]</sup> 규격을 따르고 있으며, 성능 평가용 방탄소재의 세부기준은 면적  $405 \times 760mm^2$ 이며, 50m 거리에서 851m/s의 탄속으로 충돌하는 탄자에 대해 완전방호 및 두께별 광투과율을 만족해야 한다<sup>[2]</sup>. 현재 방탄유리에 적용되는 소재의 종류에는 일반 창유리 조성의 Soda-Lime Silicate(SLS) 유리와 PVB(Polyvinyl Butyral), PU(Poly Urethane), main defense (200MD), safety 필름 등으로 사전 실험결과 소재의 적층배열 조절만으로 완전방호용 방탄소재의 두께를

† 2013년 5월 8일 접수~2013년 7월 26일 게재승인

\* 연세대학교(Yonsei University)

책임저자 : 최세영(sychoi@yonsei.ac.kr)

40mm에서 29mm까지 박형화가 가능하였다<sup>[2]</sup>.

Table 1은 사전 실험결과에서 확인한 SLS 유리와 borosilicate 유리의 기계적 물성을 나타낸 것이다. 일반 SLS 유리의 비커스 경도, 파괴인성, 3점 굽힘강도는 569kg/mm<sup>2</sup>, 0.7190MPa · m<sup>1/2</sup>, 150MPa이며, 일반 borosilicate 유리는 610kg/mm<sup>2</sup>, 0.7657MPa · m<sup>1/2</sup>, 219MPa으로 SLS 유리보다 경도, 파괴인성, 강도가 각각 7%, 6%, 46%씩 상승하였다<sup>[3]</sup>.

Table 1. Mechanical properties of parent SLS and borosilicate glass

구 분	경도 (kg/mm <sup>2</sup> )	파괴인성 (MPa · m <sup>1/2</sup> )	강도 (MPa)
SLS 유리	569	0.7190	150
Borosilicate 유리	610	0.7657	219

80.4SiO<sub>2</sub>-4.2Na<sub>2</sub>O-2.4Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-13B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(mol%)의 조성을 갖는 borosilicate 유리는 화학적 내구성 및 기계적 성질이 우수하여 이화학용 제품으로 많이 사용되며, 현재 사용중인 방탄소재용 SLS 유리를 대체하여 borosilicate 유리를 사용하면, 박형화 및 경량화 방탄소재를 제작할 수 있다. 또한 borosilicate 유리를 이온교환법으로 강화시켜 방탄 소재로 활용하면 일반 SLS 유리를 적층한 완전방호 방탄소재(29mm) 보다 박형화, 경량화 가능할 것으로 판단하여 borosilicate 유리를 선택하였다.

고강도 조성의 borosilicate 유리를 강화시키기 위해서 유리를 K<sup>+</sup> 이온으로 이온교환 시켰다. 이온교환에 의한 유리의 강화는 주로 원자반경이 큰 K<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup> 등이 사용되며, 희귀금속을 제외하고, 융점, 이온반경 등의 영향으로 보통 K<sup>+</sup> 이온이 많이 사용된다<sup>[4~6]</sup>.



식 (1)과 같이 이온교환은 유리 matrix(X) 내의 알칼리 이온(A<sup>+</sup>)과 용융염에 존재하는 원자반경이 큰 알칼리 이온(B<sup>+</sup>) 사이에 특정 온도와 유지시간 동안 확산(Diffusion)에 의해서 서로 치환된다. 원자반경(Ionic Radius)이 큰 이온이 유리에 침투하고, 이온의 침투 깊이에 따라 표면 압축응력을 형성하여 유리가 강화되는 원리이다<sup>[7]</sup>.

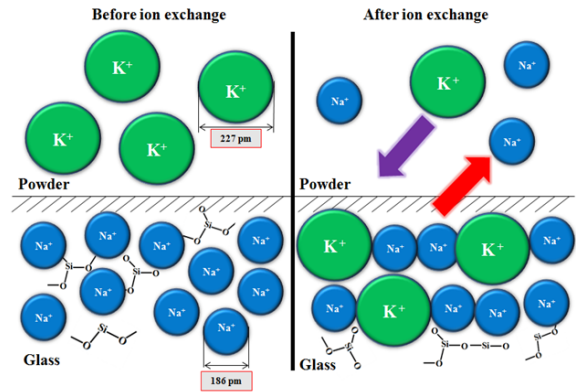


Fig. 1. Mechanism of ion exchange by KNO<sub>3</sub>

이번 연구에서는 borosilicate 유리를 이온교환 강화 후, K<sup>+</sup> 이온의 이온침투 깊이에 따른 기계적 성질 및 광 투과율을 측정함으로써 이온교환 최적 조건을 확보하고, 강화된 borosilicate 유리의 박형화, 경량화 가능성을 평가하여 투명 방탄소재로의 활용 가능성을 확인하였다.

## 2. 실험방법

80.4SiO<sub>2</sub>-4.2Na<sub>2</sub>O-2.4Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-13B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Product, 3mm, Germany) 조성을 갖는 borosilicate 유리를 3×4×36mm<sup>3</sup>의 크기로 cutting 후 SiC paper를 사용하여 #400, #1,000, #2,000까지 옆면 및 모서리 polishing을 실시하였다.

이온교환에 사용된 KNO<sub>3</sub> 분말(Ducsan, Extra Pure, Korea)은 실험용 고순도(3N, 99.9%) 분말을 사용하였으며, 알루미늄 사각 트레이에 KNO<sub>3</sub> 분말을 도포 후 cutting된 borosilicate 유리를 올리고 다시 위를 KNO<sub>3</sub> 분말로 도포하여 열처리하는 이온교환 도포법을 사용하였다. 열처리 온도 및 유지시간은 이온교환 후 K<sup>+</sup> 이온의 최적 침투깊이를 확보하기 위해서 530~570℃에서 0~20분 동안 유지하였다. 이온교환 온도 및 유지시간에 따른 K<sup>+</sup> 이온의 침투깊이는 SEM/EDS (S-4200, Hitachi, Japan)를 이용해서 line profile로 측정하였다.

3점 굽힘 강도(3-point Bending Strength)는 UTM (H10K-C, Hounsfield, U.K.)을 이용해서 이온교환된 3×4×36mm<sup>3</sup>의 borosilicate 유리의 강도를 측정하였다. 3점 굽힘 강도(σ)는 다음의 식 (2)로 계산하였다<sup>[1~3]</sup>.

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

P는 시편의 하중, L은 시편 길이, w는 시편 두께이다. 비커스 경도(Vickers Hardness,  $H_V$ )는 Vickers micro hardness tester(MXD-CX3E, Matsuzawa, Japan)를 이용하여 식 (3)과 같이 계산하였다. 압흔시 하중(P)은 1,000 gf로 30초간 유지하였고, 시편당 10번씩 측정하여 평균값을 계산하였다<sup>[1-3]</sup>.

$$H_V = 0.4636 \cdot \left(\frac{P}{a^2}\right) \quad (3)$$

이때 P는 압입시의 하중, a는 압흔 반경이다. 파괴 인성(Fraction Toughness,  $K_{IC}$ )은 비커스 경도값을 바탕으로 아래 식 (4)에 대입하여 계산하였으며,  $\Phi$ 는 억제 상수( $\approx 3$ ), P는 압입시 하중(1,000gf), K는 상수( $\approx 3.2$ ), c는 압입 후 균열 길이, a는 압흔 반경,  $H_V$ 는 비커스 경도이다<sup>[1,2]</sup>.

$$K_{IC} \cdot \Phi / H_V \cdot a^{\frac{1}{2}} = 0.15 \cdot K \cdot (c/a)^{-\frac{3}{2}} \quad (4)$$

이온교환된 borosilicate 유리의 광 투과율은 UV/VIS spectrophotometer(Jasco, V-570, Japan)으로 측정하였다. 측정 파장은 200~800nm, scan speed는 400nm/min으로 이온교환시 광 투과율을 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 가. $K^+$ 이온 침투속도

Borosilicate 유리를 530~570°C에서 0~20분 동안 이온교환시  $K^+$  이온의 유리내 침투깊이를 Fig. 2에 나타내었다.

Fig. 2와 같이 이온교환시 유리내 침투하는  $K^+$  이온의 깊이는 온도 및 유지시간에 비례하여 증가하였다. 530°C에서 10분 유지한 결과  $K^+$  이온의 침투 깊이는 38.8 $\mu$ m이고, 이온교환 온도가 570°C로 증가하여 10분 유지하면  $K^+$  이온의 침투 깊이는 88.6 $\mu$ m으로 증가하였다. 또한 같은 550°C의 온도에서 0분, 10분, 20분 유지한 후  $K^+$  이온의 침투 깊이를 비교해 보면, 50.2 $\mu$ m, 59.8 $\mu$ m, 65.5 $\mu$ m으로 각각 증가하였다. 이는 아래 식

(5, 6)과 같이 이온교환은 diffusion process로  $K^+$  이온의 확산계수는 온도와 시간에 비례하기 때문이다<sup>[6]</sup>.

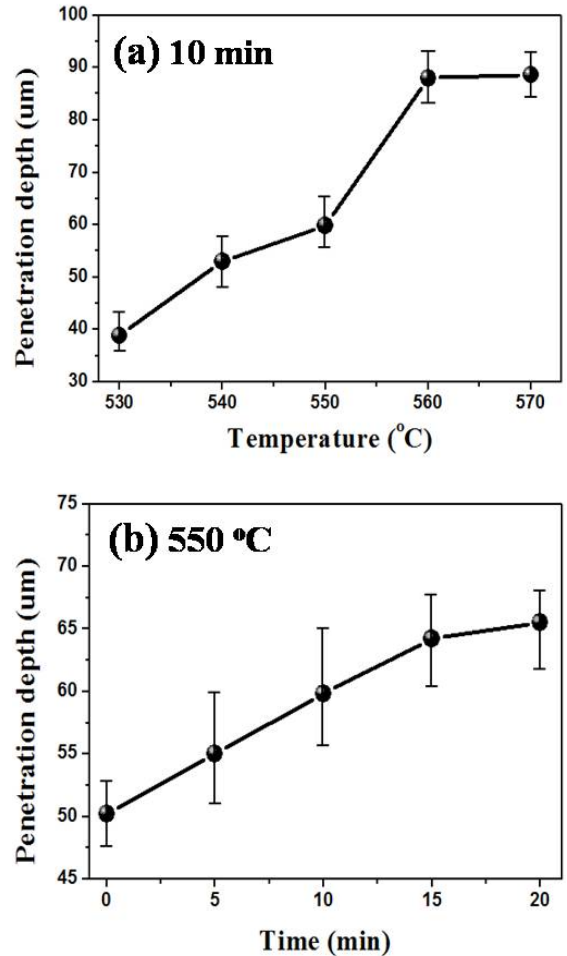


Fig. 2.  $K^+$  ion depth of ion exchanged borosilicate glass at various conditions with (a) a function of temperature and (b) a function of time

$$d = \sqrt{D_{eff} \cdot \tau} \quad (5)$$

여기서 d는 이온 침투깊이,  $D_{eff}$ 는 유효확산계수 (Effective Diffusion Coefficient),  $\tau$ 는 유지시간이다. 유효확산계수가 온도에 의존하는 것은 아래 식 (6)으로 확인할 수 있다<sup>[6]</sup>.

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (6)$$

D는 유효확산계수(Effective Diffusion Coefficient),  $D_0$ 는 pre-exponential term이며, Q는 유효확산의 활성화 에너지(Activation Energy of Effective Diffusion)이고, R은 상수(Molar Gas Constant)이다. 따라서, borosilicate 유리의 이온교환 온도 및 유지시간에 따른  $K^+$  이온의 침투속도( $\mu\text{m}/\text{min}$ )를 바탕으로 기계적 성질(비커스 경도, 파괴인성, 3점굽힘 강도)을 평가하여 이온교환 최적 조건을 확보하는 실험을 진행하였다.

나. 기계적 성질

Fig. 3은 이온교환 시간은 10분으로 유지하고 온도(530~570°C)에 따른 비커스 경도, 파괴인성, 3점 굽힘 강도를 나타낸 그래프이다. 이온교환 온도 및 유지시간이 증가하면  $K^+$  이온 침투속도는 비례하여 증가하지만, Fig. 3의 기계적 성질을 확인한 결과 550°C까지는 기계적 성질이 증가하다가 그 이후에는 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 현상은 이온교환 온도 및 시간이 증가하게 되면  $K^+$  이온의 유리내 침투량이 증가하지만 임계 이온교환량을 넘을 경우, 유리의 망목형성(Network Former) 구조인 Si-O를  $K^+$  이온이 파괴하여, 오히려 응력을 완화시키는 현상이 발생하여 기계적 성질이 감소되는 것이다<sup>[6-8]</sup>. 이를 응력완화(Stress Relaxation) 현상<sup>[6]</sup>이라고 하며, borosilicate 유리의 이온교환 온도 및 유지시간에 따른 최적  $K^+$  이온 침투량을 확보할 필요가 있다.

Fig. 4는 550°C의 이온교환 온도에서 0~20분까지 유지 후 기계적 성질을 나타낸 그래프이다. 이온교환 온도를 550°C로 고정 후, 이온교환 시간을 5분 간격으로 0~20분까지 증가시킨 결과, 10분까지는 기계적 성질이 증가하지만 이후에는 급격히 감소하는 응력완화 현상을 다시 확인하였다.

따라서, Fig. 3, 4를 통해 응력완화 현상을 확인한 동시에, borosilicate 유리의 이온교환 최적조건 550°C, 10분을 확보할 수 있었으며, 최적 조건에서의 비커스 경도, 파괴인성, 3점 굽힘 강도는  $775\text{kg}/\text{mm}^2$ ,  $1.91\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ,  $764\text{MPa}$ 으로 일반 borosilicate 유리보다 각각 27%, 149%, 249% 씩 증가하였다. 또한 이온교환 borosilicate 유리는 현재 방탄소재로 사용되는 SLS 유리보다 기계적 성질이 36%, 166%, 409% 씩 증가하여 방탄소재를 SLS 유리에서 이온교환 강화된 borosilicate 유리로 대체할 경우 방탄소재의 박형화, 경량화가 가능할 것으로 판단된다.

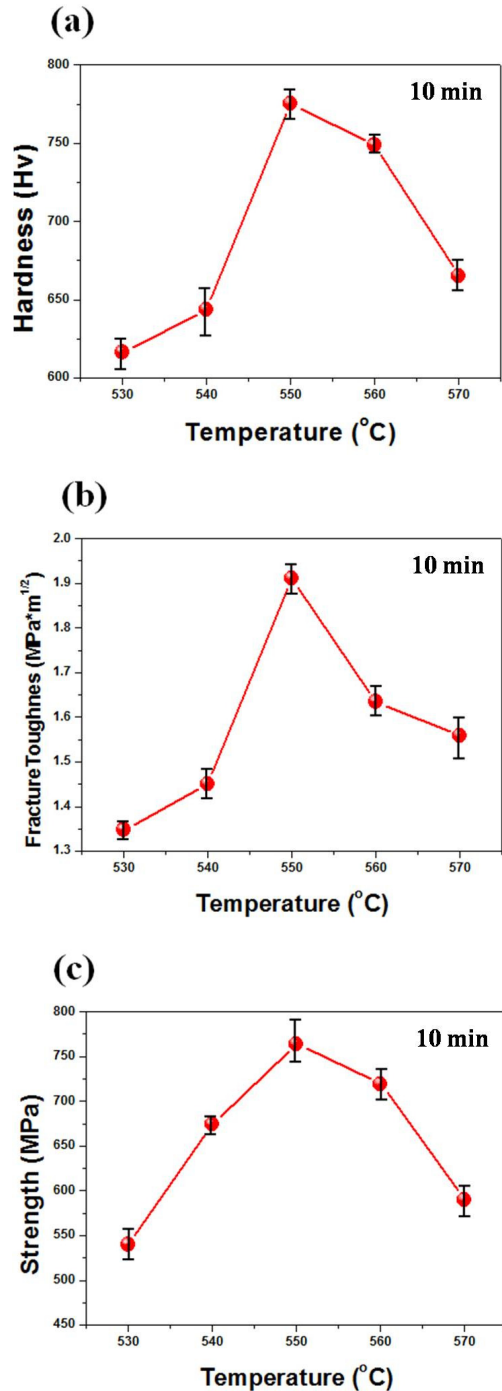


Fig. 3. (a) Vickers hardness, (b) fracture toughness and (c) 3-point bending strength of ion exchanged borosilicate glass at various temperatures for 10min

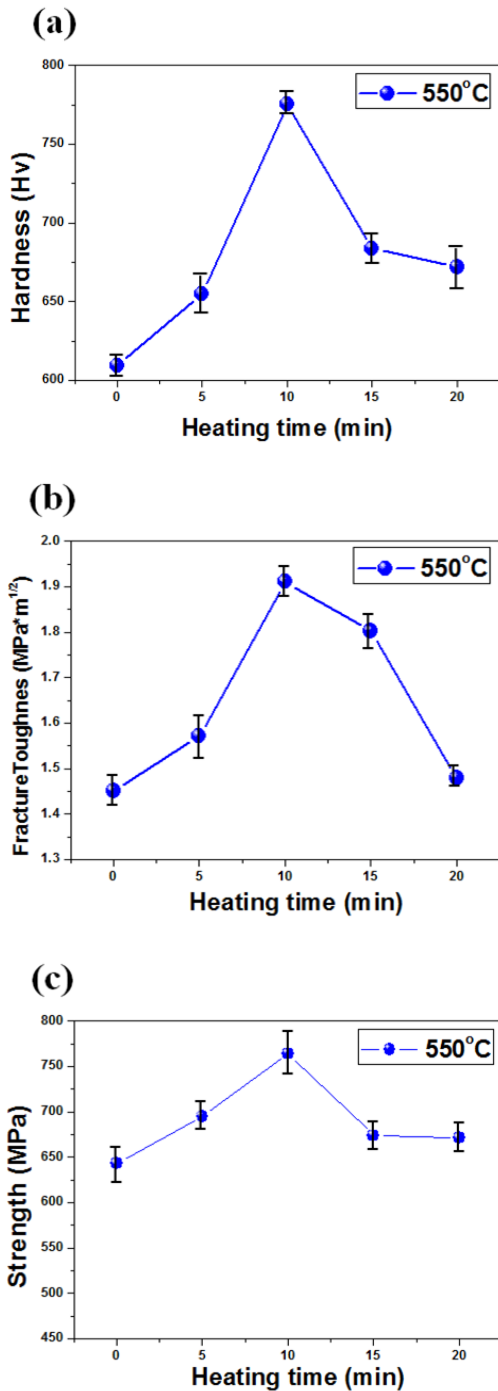


Fig. 4. (a) Vickers hardness, (b) fracture toughness and (c) 3-point bending strength of ion exchanged borosilicate glass at various heating times at 550°C

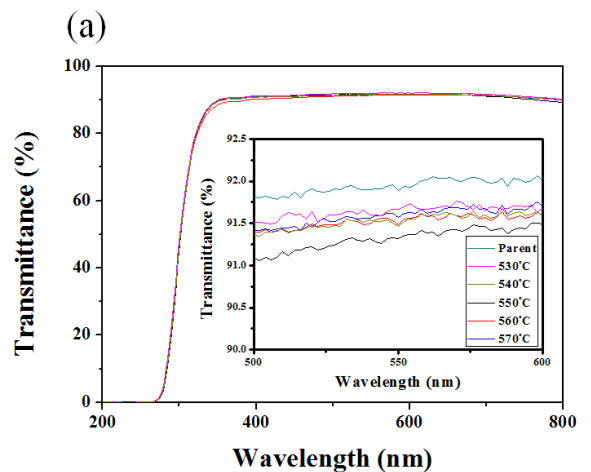
다. 광학적 성질

방탄소재로 활용하기 위해 우수한 기계적 성질과 함께 가시광 영역에서 두께별로 요구되는 광 투과율이 있다. 아래 Table 2는 MIL-G-5485D 규격으로 방탄소재의 두께별 요구되는 최소 광 투과율(%)을 나타내었다<sup>[2]</sup>.

Table 2. Minimum transmittance of bulletproof materials with various thickness

Normal thickness		Transmittance(%) Minimum
Inch	mm	
0.50	12.7	81
0.75	19.0	78
1.00	25.4	76
1.25	31.8	73
1.50	38.1	70
1.75	44.5	68
2.00	50.8	66

이온교환 최적조건에서 확보된 기계적 성질과 함께 Table 2의 두께별 최소 광 투과율을 모두 만족해야 투명 방탄소재로 활용할 수 있다. 따라서, 이온교환 강화된 borosilicate 유리의 이온교환 온도 및 시간에 따른 광 투과율을 Fig. 5와 같이 측정하였다.



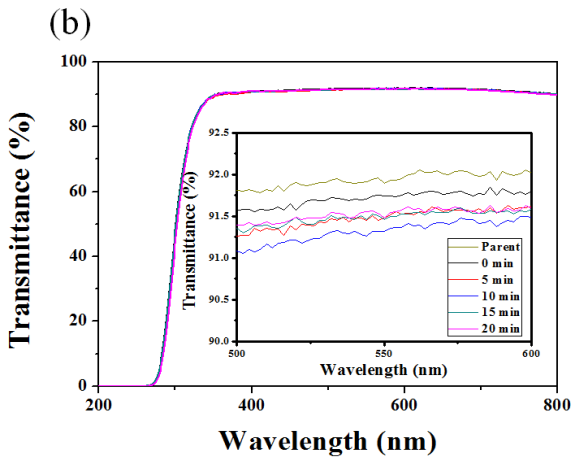


Fig. 5. Transmittance of ion exchanged borosilicate glass (a) 530~570°C for 10min and (b) 550°C for 0~20min

Fig. 5에서 이온교환 온도 및 시간이 증가하면 가시광 영역에서 일반 borosilicate 유리의 광 투과율 91.6%에서 91.2% 약간 감소하였으며, 최적 이온교환 조건인 550°C, 10분간 이온교환한 borosilicate 유리의 광 투과율은 91.4%로 측정되어, 두께 12.7mm의 최소 광 투과율 조건인 81% 이상으로 투명 방탄소재로 활용 가능한 것으로 확인되었다.

#### 4. 결론

투명 방탄소재의 박형화, 경량화를 위해서 현재 방탄소재로 사용되는 SLS 유리를 이온교환 강화된 borosilicate 유리로 대체하기 위해서 KNO<sub>3</sub> 분말을 이용하여 도포법으로 borosilicate 유리를 이온교환 강화시켰다. 이온교환 온도 및 유지시간에 따라 응력완화 현상을 피하고 K<sup>+</sup> 이온의 최적 침투 깊이를 확보하기 위해서 530~580°C, 0~20분간 이온교환을 실시한 결과 550°C, 10분에서 경도, 파괴인성, 강도가 775kg/mm<sup>2</sup>, 1.91MPa·m<sup>1/2</sup>, 764MPa으로 나타났고, 이 때 K<sup>+</sup> 이온의 최적 침투 깊이는 59.8μm였다. 이는 일반 borosilicate 유리보다 경도, 파괴인성, 강도가 각각 27%, 149%, 249% 씩 증가하였고, 현재 방탄소재(40mm)로 사용되는 SLS 유리보다 36%, 166%, 409% 증가하였다. 또한 최적 조건에서 이온교환한 borosilicate 유리의 광 투과율은 91.4% 이상으로 투명 방탄소재로 활용 가능하였

다. 따라서 유리강화 결과 및 사전 고속충돌 시험결과<sup>1)</sup>를 바탕으로 SLS 유리를 이온교환 강화한 borosilicate 유리로 대체하면 두께를 현재 29mm에서 20mm 이하까지 31% 이상 박형화, 경량화된 방탄소재 제조가 가능할 것으로 판단되며, 차량용 투명 방탄소재뿐 아니라 개인보호장구, 고글 등 다양한 군수분야에 적용 가능할 것으로 판단된다.

#### 후 기

본 연구는 국방과학연구소의 지원에 의해 수행되었습니다.

#### References

- [1] Kim, T. Y., Shim, G. I. and Choi, S. Y., "Effect of SLS Glass for Bulletproof Materials by Ion Exchange Technique", The Korea Institute of Military Science and Technology, Vol. 13, No. 1, pp. 114~119, 2010. 2.
- [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] Kim, Y. H., Shim, G. I., Lim, J. M. and Choi, S. Y., "Fabrication of High Strength Transparent Bulletproof Materials by Ion Exchanged Borosilicate Glass", The Korea Institute of Military Science and Technology, Vol. 13, No. 6, pp. 1121~1126, 2010. 12.
- [4] Varshneya, A. K. and Milberg, M. E., "Ion Exchange in Sodium Borosilicate Glass", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 57, No. 4, pp. 165~169, 1974.
- [5] Varshneya, A. K., "Kinetics of Ion Exchange in Glasses", J. Non-Cryst. Sol., Vol. 19, pp. 355~365, 1975.
- [6] Varshneya, A. K., "Influence of Strain Energy on Kinetics of Ion Exchange in Glass", J. Am. Ceram. Soc., Vol. 58, No. 3-4, pp. 106~109, 1975.
- [7] Tyagi, V. and Varshneya, A. K., "Measurement of Progressive Stress Buildup During Ion Exchange in

- Alkali Aluminosilicate Glass”, J. Non-Cryst. Sol., Vol. 238, pp. 186~192, 1998.
- [8] Pukh, V. P., “Atomic Structure and Strength of Inorganic Glasses”, Physis of the Solid State, Vol. 47, No. 5, pp. 876~881, 2005.
- [9] Choi, S. Y. and Jung, D. T., Research & Development Report of 2nd Stage, Nano Technology Application Center, Agency for Defense Development, 2012.