

연속섬유 방사 조건에 따른 AR-glass 섬유의 물리적 특성

이지선^{1,2}·이미재¹·임태영¹·이영진¹·전대우¹·현승균²·김진호^{1,*}

¹한국세라믹기술원 광·디스플레이소재센터
²인하대학교 신소재공학과

Physical Properties of AR-Glass Fibers in Continuous Fiber Spinning Conditions

Ji-Sun Lee^{1,2}, MiJai Lee¹, Tae-Young Lim¹, Youngjin Lee¹, Dae-Woo Jeon¹, Soong-Keun Hyun², and Jin-Ho Kim^{1,*}

¹Optic & Display Material Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Jinju 52851, Republic of Korea

²Department of Materials science and Engineering, Inha University, Incheon 22212, Republic of Korea

Abstract: In this study, a glass fiber is fabricated using a continuous spinning process from alkali resistant (AR) glass with 4 wt% zirconia. In order to confirm the melting properties of the marble glass, the raw material is placed into a Pt crucible and melted at 1650 °C for 2 h, and then annealed. In order to confirm the transparency of the clear marble glass, the visible transmittance is measured and the fiber spinning condition is investigated by using high temperature viscosity measurements. A change in the diameter is observed according to the winding speed in the range of 100–900 rpm; it is also verified as a function of the fiberizing temperature in the range of 1200–1260 °C. The optimum winding speed and spinning temperature are 500 rpm and 1240 °C, respectively. The properties of the prepared spinning fiber are confirmed using optical microscope, tensile strength, modulus, and alkali-resistant tests.

(Received September 13, 2016; Accepted December 13, 2016)

Keywords: glass composition, fiber diameter, continuous filament fiber, continuous spinning, physical properties

1. 서 론

유리섬유는 용융된 유리를 방사하여 만들어지는 것을 말하며 크게 장섬유(continuous glass fiber)와 단섬유(discontinuous glass fiber)로 구분된다. 유리섬유는 활용목적에 따라서 E(electric)-Glass, D(dielectric)-glass, S(strength)-glass 그리고 AR(Alkali Resistant)-glass 등으로 분류할 수 있다 [1]. 이 중에서 AR-glass 섬유는 현재까지 시멘트와 같은 알칼리 보강재로 주로 사용되고 있다 [2,3]. AR-glass 섬유는 16% 지르코니아 함량을 유리 구성에 포함시켜 내화학 특성을 강화시킨 유리섬유이다. 지르코니아의 용융 온도는 2700 °C이고 온도가 매우 높기 때문에 용융 및 섬유화 제조공정에 문제점이 발생한다 [4]. 그래서 최근까지도 극 소수 업체만이

AR-glass 섬유를 제조하고 국내에는 제조하는 업체가 없다 [5]. 그로 인해 AR-glass 섬유의 연속방사 조건에서 물리적 특성 변화는 알려진 바가 적다. 따라서 본 실험에서는 상대적으로 낮은 온도에서 유리섬유를 제조하기 위해서 선행연구에서 저함량 지르코니아 AR-glass 섬유 구성을 선택하였다 [6]. 지르코니아 함량을 4 wt% 포함하는 AR-glass의 섬유화를 위한 연속방사 조건을 확인하고, 최적의 조건에서 방사된 섬유의 물리적 특성을 확인하였다.

2. 실험 방법

본 실험에 적용한 AR-glass 조성은 선행연구 결과에서 선택하였다 [6]. 지르코니아 함량을 4 wt% 포함하는 AR-glass 조성은 표 1에 나타내었고, 샘플의 이름은 ARGF_Z4라 호칭하였다. 그림 1은 마블 유리 제조 공정 과 연속섬유 방사장비

*Corresponding Author: Jin-Ho Kim

[Tel: +82-55-792-2483, E-mail: jhkim@kicet.re.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

Table 1. Batch composition of AR-glass sample.

Raw materials	Batch Composition (wt%)
	ARGF_Z 4
SiO ₂	57.6
Al ₂ O ₃	0.7
CaCO ₃	7.7
MgCO ₃	5.6
BaCO ₃	2.8
ZrSiO ₄ (ZrO ₂)	4.5 (4.0)
Na ₂ CO ₃	21.0
Total	100

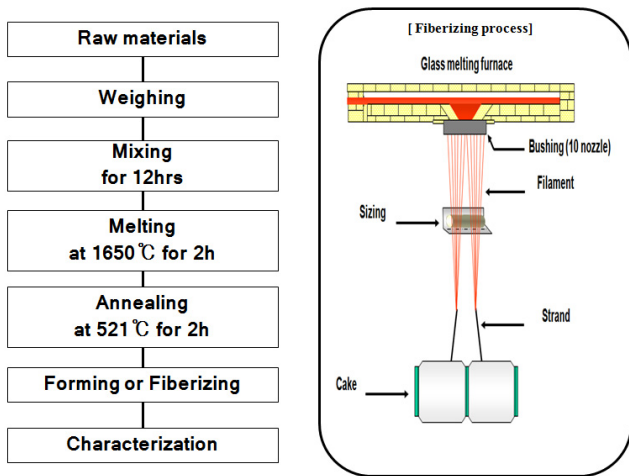


Fig. 1. Experimental procedure and 10 nozzle direct melting spinning equipment.

이다. 마블 유리는 백금 도가니에 원료를 투입한 후 박스에서 1650 °C, 2시간 동안 용융하였다. 용융된 유리는 흑연 몰드 위에 부어 마블 유리를 제작하고, 응력제거를 위해 521 °C ± 10 °C에서 2시간 동안 서냉하였다 [7]. 필라멘트 (filament)는 그림 1에서 나타낸 것처럼 10 nozzle 연속섬유 방사장비를 사용해서 제조하였다. 부싱(bushing)은 섬유화 온도인 1200~1260 °C 유지하도록 제어하고 부싱의 노즐을 통하여 유리물을 방출 시킨다. 표면에 바인더 처리된 섬유의 끝을 와인더 드럼에 부착시키고 100~900 rpm의 속도로 감는다. 섬유 직경 사이즈는 광학현미경 (OLYMPUS, JAPAN)을 사용해서 각각 40개씩 측정하였다. 그리고 평균값과 표준편차를 계산하였다. 방사된 섬유는 표면관찰을 위해서 전계방출형 주사전자현미경(field emission scanning electron microscope, FE-SEM, JSM 6700, JEOL)를 사용하였다. 방사 온도에 따른 섬유의 기계적 특성평가는 ASTM D 3379-75법



Fig. 2. Photographs of bulk samples: (a) before polishing and (b) after polishing.

을 적용하였다 [8]. 20 mm의 홈이 파인 마분지에 한 개의 유리섬유시편을 중앙에 놓고 강력접착제로 고정시켜 시편을 제작하였다. 만능시험기(INATRON 5544, 2712-013, USA)를 사용하였다. 인장강도와 탄성률은 10 N의 load cell 과 0.5 mm/min 인상 속도로 측정하였다. 데이터의 신뢰도를 높이기 위하여 30개 이상 시편을 측정 후 평균값과 표준편차를 계산하였다. 내화학적 특성은 유리섬유를 80 °C 온도의 알칼리 수용액(NaOH 0.88 g/l, KOH 3.45 g/l, Ca(OH)₂ 0.48 g/l, pH 12.5) 내에 침적시킨다 [9]. 그 후에 에탄올과 증류수를 이용해서 세척한다. 이후 섬유의 표면상태를 FE-SEM을 이용해서 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 마블 유리의 물성 평가

섬유를 방사할 때 기포가 존재할 경우 연속섬유 방사가 어렵기 때문에 용융후 마블 유리의 광학적 특성 확인이 중요하다. 그림 2는 연마 전과 후의 마블 유리 사진이다. 연마 전 사진에서 유리 내에 기포가 없음을 확인 하였고, 선행연구에서 가시광선 투과율은 90.7%를 확인 할 수 있었다 [6]. 이는 상업용 투명 관유리에서 나타나는 광투과율 수준보다 높은 값을 나타내었다. 용융유리의 점도는 실리카(Silica) 유리의 화학조성 변경과 온도 변화에 상당한 영향을 받는다. 일반적으로 유리섬유는 Log3 forming temperature(TF)의 온도에서 섬유화 온도를 적용시킨다 [10]. 선행연구에서 ARGF_Z4의 섬유화가 되는 온도를 알아보기 위해 고온점도 데이터를 참고하였다. ARGF_Z4의 점도는 1339 °C, 1292 °C 그리고 1230 °C의 온도에서 각각 Log 2.5, Log 2.7, Log 3이다 [6].

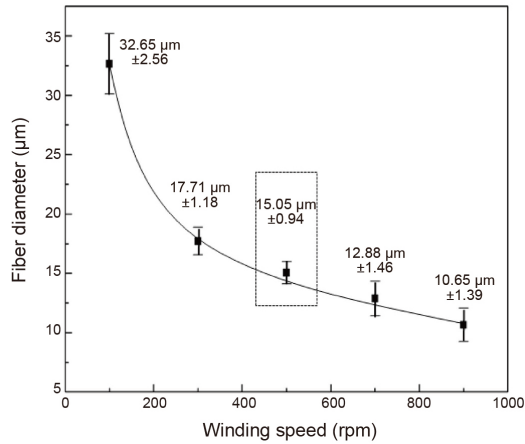


Fig. 3. Change of fiber diameter as a function of winding speed.

3.2. 연속섬유 방사

유리섬유 방사 시스템은 그림 1에서 보는 바와 같이 원료의 10 노즐 부싱부, 바인더 롤러, 와인딩 부분 그리고 온도 컨트롤러로 구성된다. 그림 1에서 볼 수 있듯이 10 노즐 연속섬유 방사장비는 용융 및 방사가 동시에 진행되기 때문에 용융물의 비 균질성이 연속섬유 제조에 문제가 될 수 있다 [11]. 따라서 원료는 투명하게 제조된 마블 유리를 사용하였다. 고온점도 결과로부터 방사 온도 1200 °C 이상에서는 연속섬유 방사가 가능할 것으로 판단하였다. 연속섬유는 부싱 온도 1200~1260 °C, 와인더의 회전속도 100~900 rpm의 조건에서 제조하였다.

3.3. 와인딩 속도 변화에 따른 섬유 직경 관찰

와인더의 회전속도, 부싱의 방사 온도, 용융물의 점도는 섬유의 직경을 결정하는 중요 요인이다. 그림 3은 와인딩 속도 변화에 따른 섬유 직경 결과이다. 본 실험에서는 1230 °C 온도에서 와인딩 속도를 100~900 rpm까지 변화시켰다. 일정 온도에서 방사 속도가 증가할수록 섬유의 직경이 감소하는 경향을 확인하였다. 부싱노즐을 통과 하는 유리물의 양은 점성 유체의 Poissieulle's equation에 의해 표현된다 [12].

$$F = \pi r g h / 8 \eta L \quad (1)$$

여기서,

F= 단위시간에 부싱의 노즐을 통과하는 용융물의 양

ρ = 용융물의 비중

g= 중력가속도

h= 부싱의 base plate에서 용융물의 높이

η = 방사온도에서 용융물의 점성

L= 부싱 팁의 길이

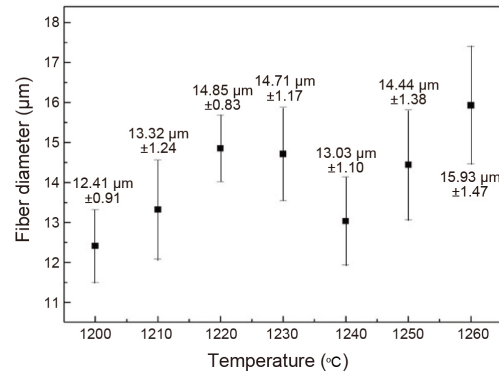


Fig. 4. Change of fiber diameter as a function of fiberizing temperature.

방사 온도가 일정 할 때 용융물의 점성(η)이 일정함으로 노즐을 통과하는 용융물의 양이 일정하여 와인딩의 속도에 상관없이 다음 식이 성립한다.

$$\pi (d_1/2)^2 L_1 = \pi (d_2/2)^2 L_2 \quad (2)$$

$$(d_1/d_2)^2 = L_2/L_1 \quad (3)$$

여기서,

L_1 = 와인딩 속도

D_1 = L_1 일 때 방사된 섬유의 직경

L_2 = 와인딩 속도

D_2 = L_2 일 때 방사된 섬유의 직경

식 (1)~(3)로 섬유의 직경은 방사 온도와 와인딩 속도에 따라 결정된다. 실제로 와인딩 속도 100 rpm에서 32.65 ± 2.56 μm의 섬유가 제조되었다. 식 (3)을 통해서 와인딩 속도 500 rpm에서 섬유 직경이 14 μm 정도로 예측하였고 실제로 15.05 ± 0.94 μm의 섬유가 제조되었다. 또한 와인딩 속도 300 rpm에서 17.71 ± 1.18 μm의 섬유가 제조되었다. 와인딩 속도 900 rpm에서 섬유 직경이 9.8 μm 정도로 예측하였고 실제로 10.65 ± 1.39 μm의 섬유가 제조되었다. 이를 통해서 온도가 일정할 때 방사 속도에 따른 섬유 직경의 예측 가능성을 확인하였다. 100 rpm에서 300 rpm으로 증가할수록 섬유의 직경은 45% 감소한다. 반면에 300 rpm에서 500 rpm으로 증가하면 섬유의 직경은 15% 정도만 감소한다. 300 rpm 이상에서는 200 rpm 간격으로 섬유의 직경이 약 15%씩 감소하는 것을 확인 하였다. 이러한 결과는 일정 속도 이상부터는 섬유직경의 감소폭이 작아지는 것으로 판단하였다. 한편, 고속 와인딩 (900 rpm)에서는 섬유의 직경이 10 μm 정도의 극세사 섬유

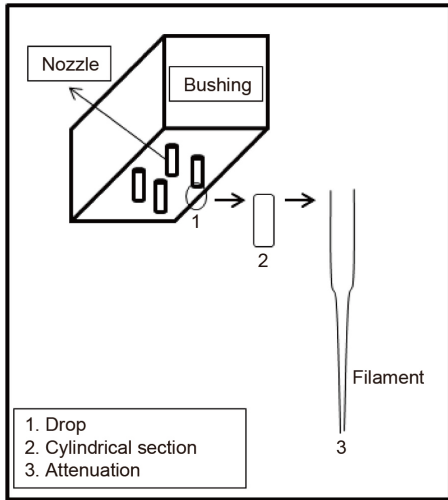


Fig. 5. The rate of flow of molten glass through a nozzle (3 steps): (1) drop, (2) cylindrical section, and (3) attenuation.

도 제조할 수 있었다. 그림 3에서 볼 수 있듯이 본 실험에서는 섬유 직경의 편차가 가장 작은 500 rpm을 최적의 조건이라 판단하였다.

3.4. 방사 온도 변화에 따른 섬유 직경 관찰

그림 4는 방사 온도 변화에 따른 섬유 직경 결과이다. 와인딩 속도가 500 rpm으로 일정할 때, 방사 온도가 섬유의 직경에 미치는 영향을 확인하였다. 그림 4에서 볼 수 있듯이 방사 온도가 1220 °C와 1230 °C에서는 평균 직경이 14 μm대이며, 1240 °C에서는 13 μm로 감소, 1250 °C 이상에서는 방사 섬유의 평균 직경이 증가하는 것을 확인하였다. 섬유 방사 온도가 1200 °C에서는 섬유의 평균 직경이 12.41 μm이다. 식 (1)을 통해서, 용융물의 점도가 높을수록 노즐을 통과하는 용융물의 양은 적어진다. 방출되는 유리양에 비교해서 와인딩 속도가 빠르기 때문에 섬유가 상대적으로 가늘게 제조된다. 하지만 점도가 높기 때문에 작업이 쉽게 중단되는 문제점이 발생한다. 반면에 용융물의 점도가 낮을수록 노즐을 통과하는 용융물의 양은 많아진다. 방출되는 유리양에 비교해서 와인딩 속도가 느리기 때문에 섬유가 상대적으로 굵게 제조되며, 점도가 낮기 때문에 역시 작업이 쉽게 중단되는 문제점 또한 발생한다. 하지만 1240 °C에서 직경이 감소하는 경향은 방출되는 유리양과 와인딩속도가 가장 적합했기 때문이다. 녹은 유리가 노즐을 통과하면서 발생할 수 있는 현상을 한눈에 볼 수 있도록 그림 5에 나타내었다. 그림 5는 노즐을 통해 녹은 유리의 흐름을 보여준다. 초기에는 드랍(drop) 형태가 만들어

Table 2. Droplet rate of nozzles according to the temperature for 4 minutes.

Temp. (°C)	1200	1230	1240	1260
Droplet rate (g)	2.75	2.42	2.40	3.89

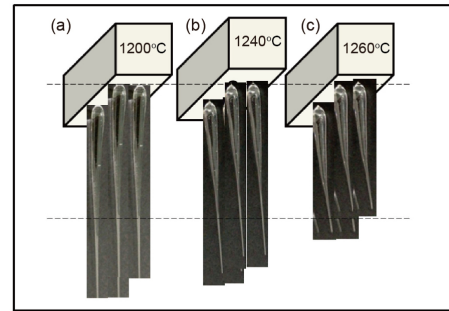
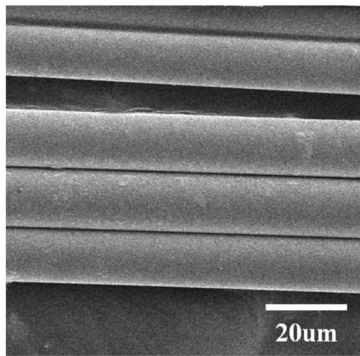


Fig. 6. Droplet size change of nozzles according to the temperature change for 4 minutes: (a) 1200, (b) 1240, and (c) 1260 °C.

진다. 이후에 시간 또는 온도 영향으로 실린더 하단부터 가늘어지면서 필라멘트가 만들어진다. 이때 10 노즐의 양 사이드에 가해지는 열원의 차이로 인해 중앙이 사이드보다 빠르게 진행되었다. 그림 6은 1200 °C ~ 1260 °C 에서 녹은 유리가 방출되는 현상을 나타내었다. 그림 5에서 보여준 단계가 그림 6에서 역시 확인하였다. 그림 6은 온도 차이에 따른 점도의 영향으로, (a)가 (b)와 (c)에 비해서 실린더 길이가 긴 것을 확인 하였다. (식 (1) 참고) 그림 6의 현상을 수치화하기 위해서 온도에 따른 유리 용융물의 점도영향은 표 2에 나타내었다. 표 2는 4분 동안 온도변화에 따른 녹은 유리 방출량이다. 4분 동안 그림 5의 3단계가 진행되었기 때문에 10 노즐 전부 방출되는 유리 무게로 측정하였다. 그림 6에서 볼 수 있듯이, (a)는 점도가 높아 실린더 사이즈가 크게 생성되었기 때문에 유리물의 총 양이 (b)에 비해서 많이 측정되었다. 반면에 (b)는 (a)에 비해서 실린더 사이즈가 작게 만들어지고 3 단계가 진행되는 시간이 (a)와 크게 차이가 없었기 때문에 (a)에 비해서 측정되는 유리양이 감소 할 수 밖에 없었다. 반면에 (c)는 4분 안에 10 노즐 모두에서 녹은 유리가 방출되었고, 일부 몇몇 노즐에서는 녹은 유리가 2번 방출되었기 때문에 가장 많은 양이 측정되었다. 그 결과, (b)에서 방출량이 감소하다가 이상의 온도에서는 증가하는 경향을 확인하였다. 그러나 본질적으로는 Poiseuille's equation 식에 따른 경향을 보여준다고 판단하였다. 그림 6과 표 2를 통해서 위의 실험을 통해 와인딩 속도가 일정할 때 섬유 직경은 용융물의 방출량에 영향 받는 것을 확인하였다. 이를 통해서 본 실험에서는

Table 3. Modulus and tensile strength test of fibers as a function of fiberizing temperature.

Fiberizing temperature (°C)	Number of samples	Average tensile strength (St.dev) (MPa)	Average modulus (St.dev) (GPa)
1210	30	1061 (274)	37 (4.5)
1220	30	1061 (214)	35 (4.8)
1230	30	970 (238)	36 (4.6)
1240	30	1065 (270)	39 (6.3)
1250	30	1051 (273)	40 (5.1)

**Fig. 7.** FE-SEM micrograph of continuous spinning fibers at 1240 °C and winder speed 500 rpm.

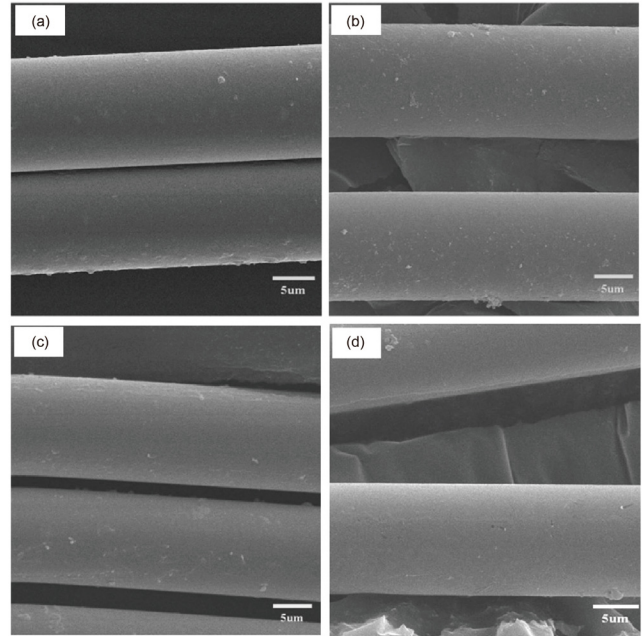
500 rpm의 방사 속도에서는 1240 °C가 최적의 섬유 방사 온도임을 판단하였다. 그림 5는 최적의 조건에서 연속 방사된 유리섬유의 형상이다. 그림 5에서 볼 수 있듯이 거의 비슷한 사이즈의 직경을 갖는 섬유를 관찰하였다. 섬유의 표면에 바인더가 균일하게 코팅되어 있으며 찌그러짐 없이 섬유 형상이 제조되었음을 확인하였다.

3.5. 방사 온도 변화에 따른 기계적 물성 측정

표 3은 상온에서 방사온도에 따른 섬유의 인장강도를 측정 한 결과이다. 표 3에서 볼 수 있듯이 강도값은 1240 °C에서 가장 높은 1065 MPa을 보여준다. 이러한 결과는 그림 4와 유사함을 보여준다. 탄성률은 1240 °C에서 평균 39 GPa이다. 1240 °C 이상부터 높은 값을 보여준다. 이러한 결과 역시도 그림 4와 유사함을 보여준다. 이를 통해서 기계적 물성은 방사 속도와 온도에 영향을 받는 것을 확인하였다.

3.6. 내알칼리 테스트 후, 섬유 표면 측정

내알칼리 테스트는 강염기와 80 °C의 극한의 환경에서 진행하였다. 1240 °C의 방사 온도와 500 rpm의 와인딩 속도에서 제조된 유리섬유를 사용하였다. 내알칼리 테스트 후 유리

**Fig. 8.** FE-SEM micrographs of glass fiber in solution at 80 °C for 0~24 h: (a) untreated fiber, (b) 6 h, (c) 12 h, and (d) 24 h.

섬유의 FE-SEM 사진을 그림 6에 나타내었다. 그림 6에서 볼 수 있듯이 6시간 경과 후에는 알칼리 용액에서 생긴 침전물이 섬유 표면에 붙어 있는 것을 제외하고는 표면 변화 역시 거의 진행되지 않음을 확인하였다. 24시간 경과 후 역시도 표면의 변화 진행 속도가 6시간과 비교했을 때 큰 차이를 확인할 수 없었다. 이를 통해 저함량의 지르코니아 성분만으로도 내알칼리 특성에서 우수함을 확인할 수 있었으며, 알칼리소재의 보강 섬유로서 충분히 활용될 수 있을 것으로 판단하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 저함량 지르코니아를 포함하는 AR-glass 조성의 용융 특성을 확인하였다. 최적의 연속섬유 방사 조건에서 유리섬유를 방사하고 그 특성을 평가하였다. 원료는 마블 유리를 사용하였다. 100~900 rpm까지 와인딩속도에 따른 방사 섬유 직경의 변화 결과는 방사 속도가 증가할수록 섬유 직경이 작아졌다. 그러나 일정 속도 이상부터는 감소폭이 작아지는 것을 확인하였다. 와인딩 속도는 500 rpm일 때 섬유의 직경 편차가 가장 작았다. 500 rpm의 와인딩 속도 일 때, 1200~1260 °C 까지 방사 온도에 따른 방사섬유 직경의 변화 결과는 1240 °C에서 직경이 감소하고 1250 °C 이상에서는 직경이 증가하였다. 연속방사 섬유 직경은 동일한 와인딩 속도

일 때 용융물의 점도 차이에 영향받음을 알 수 있었다. 섬유 의 인장강도와 탄성을 값 또한 1240 °C 일 때 가장 우수한 값을 보여주었다. 이를 통해 500 rpm의 와인딩 속도와 1240 °C 의 방사 온도가 최적의 연속방사 조건임을 확인하였다. 내알칼리 테스트 결과 역시, 24시간 경과 후에도 섬유 표면의 반응이 거의 진행되지 않았음을 확인하였다. 이를 통해 저함량 지르코니아 조성만으로도 내알칼리 저항성이 우수한 유리섬유를 제조할 수 있었다. 또한 보다 쉽게 유리섬유를 제조 할 수 있기 때문에 복합소재용으로 충분히 활용될 수 있음을 판단하였다.

감사의 글

본 연구는 산업통상부 ‘공공기관연계 지역산업육성사업 (기술개발)’으로 지원받아 수행되었습니다.

REFERENCES

1. J. S. Lee, T. Y. Lim, Y. S. Lee, M. J. Lee, J. H. Hwang, J. H. Kim and S. K. Hyun, *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* **23**, 44 (2013).
2. K. L. Loewenstein, *Manufacturing technology of continuous glass fibers, 3rd ed.*, pp.31, Elsevier Science Publishers (1993).
3. A. J. Majumdar and J. F. Ryder, *Glass Technol.* **9**, 78 (1968).
4. A. Paul, *J. Mater. Sci.* **12**, 2246 (1977).
5. M. B. Volf, *Chemical Approach to Glass*, pp.306, Elsevier Science, Amsterdam (1984).
6. J. S. Lee, T. Y. Lim, M. J. Lee, J. H. Hwang, J. H. Kim and S. K. Hyun, *J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol.* **25**, 263 (2015).
7. F. T. Wallenberger, *Glass Fibers ASM Handbook.* **21**, 28 (2001).
8. H. I. Joh, H. K. Song, K. Y. Kim, B. C. Ku, P. H. Kang, and S. H. Lee, *Korean J. Met. Mater.* **51**, 913 (2013).
9. F. T. Wallenberger, *Advanced Inorganic Fibers*, pp.146, Kluwer Academic Publishers (1999).
10. F. T. Wallenberger, *Advanced Inorganic Fibers*, pp.132, Kluwer Academic Publishers (1999).
11. T. S. Kim, D. S. Kil, H. S. June, E. H. Kang and S. S. Yoon, *Analytical Science & Technology* **13**, 775 (2000).
12. H. J. Park, S. M. Park, J. W. Lee, G. C. Roh and J. K. Kim, *Composites Research* **23**, 43 (2010).

1. J. S. Lee, T. Y. Lim, Y. S. Lee, M. J. Lee, J. H. Hwang, J.