

The properties of AR(Alkali Resistant)-glass fiber by zirconia contents

Ji-Sun Lee^{*,**}, Tae-Young Lim^{*,†}, Mi-Jai Lee^{*}, Jonghee Hwang^{*}, Jin-Ho Kim^{*} and Soong-Keun Hyun^{**}

^{*}Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Optic & Display Material Team, Jinju 52851, Korea

^{**}Department of Materials Science and Engineering, Inha University, Incheon 22212, Korea

(Received October 2, 2015)

(Revised October 6, 2015)

(Accepted November 6, 2015)

Abstract Commercial AR(Alkali Resistant)-glass fiber has a good chemical resistant property, but also has a problem of difficulty in fiberizing process because of high viscosity in melted glass compare with E-glass fiber which is the most widely used for reinforced fiber of composite materials. In this study, we fabricated AR-glass fiber with low zirconia contents compare with commercial AR-glass fiber relatively, and measured properties against E-glass fiber. We obtained transparent clear glass with zirconia contents of 0.5~16 wt% by melting at 1600°C for 2 hours. These AR-glass samples had high visible transmittance of 89~90 %, softening temperature of 703~887°C. And softening temperatures of them were increased according to the increasing zirconia contents. Compare with E-glass, AR-glass contains 4 wt% zirconia has different value of -94°C in softening temperature, +68°C at Log3 temperature and -13°C at Log5 temperature in viscosity. We could verify good alkali resistant property of the AR-glass fiber with SEM after dipping in alkali solution for 48~72 hours, and also high tensile strength, 1.7 times compare with E-glass fiber at 48 hours and 2.2 times at 72 hours. We conclude that this AR-glass fiber can be widely used as general alkali resistant glass fiber because of easy manufacturing condition and good properties even though it has low zirconia contents.

Key words AR-glass, Zirconia, Glass fiber, Glass composition, Alkali-resistance test

지르코니아 함량에 따른 내알칼리 유리섬유의 특성

이지선^{*,**}, 임태영^{*,†}, 이미재^{*}, 황종희^{*}, 김진호^{*}, 현승균^{**}

^{*}한국세라믹기술원 광·디스플레이소재팀, 진주, 52851

^{**}인하대학교 금속공학과, 인천, 22212

(2015년 10월 2일 접수)

(2015년 10월 6일 심사완료)

(2015년 11월 6일 게재확정)

요약 기존의 내알칼리 유리섬유는 복합재료의 보강섬유로 가장 널리 사용되고 있는 일반적인 E-glass fiber보다 우수한 내화학 특성을 갖고 있으나 용융유리의 점도가 너무 높아 섬유화가 어려운 문제점을 가지고 있다. 본 연구에서는 지르코니아 함량이 상용 제품에 비해 낮은 범위에서 지르코니아 함량별로 내알칼리유리섬유를 제조하고 이들의 특성을 E-glass 섬유와 비교하였다. 지르코니아의 함량을 0.5~16 wt%까지 변화시키면서 제조한 각각의 배치원료를 1600°C에서 2시간 용융하여 투명하고 맑은 유리를 얻을 수 있었다. 이들 유리는 약 90%의 높은 가시광 투과율을 나타내었고, 열적특성에서 703~887°C의 연화점을 나타내었으며, 지르코니아의 함량이 증가함에 따라 연화점이 상승하는 경향을 나타내었다. 지르코니아 함량이 4 wt%인 조성을 E-glass 조성과 비교한 결과, 연화점에서는 -94°C의 차이, 고온점도에 있어서는 log3 온도가 +68°C, log5 온도가 -13°C의 차이를 나타내었다. 내알칼리 유리섬유를 알칼리용액에 48시간 및 72시간 침적 후 SEM을 통해 섬유의 내침식성이 양호함을 확인할 수 있었고, 인장강도도 일반 E-glass 섬유에 비해 48시간에서 1.7배와 72시간에서 2.2배의 높은 값을 나타냄을 알 수 있었다. 결론적으로 이러한 내알칼리 유리섬유는 쉬운 제조조건과 낮은 지르코니아 함량에도 불구하고 좋은 특성 때문에 일반적인 내알칼리 유리섬유로서 널리 사용될 수 있을 것으로 판단되었다.

[†]Corresponding author

Tel: +82-55-792-2481

Fax: +82-55-792-2492

E-mail: tylim@kicet.re.kr

1. 서 론

각종 복합재료의 보강섬유로서 가장 널리 사용되고 있는 유리섬유는 화학 조성 및 특성에 따라서 여러 종류로 분류되어진다. E-glass(electrical glass)는 조성개발 당시 전기적 절연성과 같은 전기적 특성이 우수하다는 장점으로 개발되었으나, 기계적 강도 값이 우수하고, 제조가 용이하여 전세계적으로 가장 범용적인 보강섬유로서 FRP(Fiber Reinforced Plastic) 분야에서 가장 많이 사용되고 있으며, 국내업체에서도 E-glass fiber만이 생산되고 있다. 반면에 S-glass(strength glass) 조성의 유리섬유는 고온에서 높은 기계적 값을 지니는 장점 때문에 항공우주산업과 같은 특수 용도로 개발되어 사용되고 있으며, D-glass(dielectric glass) 조성의 유리섬유는 유전상수가 일반적인 E-glass에 비해 매우 낮기 때문에 주로 특수한 전기/전자 제품용으로만 사용되고 있다.

그러나 범용적인 보강섬유의 용도로 널리 사용되는 E-glass 조성의 유리는 알칼리 조건에서 취약한 부식저항성을 갖고 있다. 따라서 시멘트와 같은 알칼리 재료의 보강재료써 유리섬유를 사용하기 위해서 AR-glass(Alkali Resistant-glass) 조성의 fiber가 개발되었으며 건축물이나 시멘트 등의 보강섬유로 사용되어지고 있다[1, 2]. AR-glass(Alkali Resistant-glass) fiber는 유리조성에 지르코니아 성분을 추가하여 내화학 특성을 강화시키는 방법을 사용하고 있고, 통상적으로 상용화되어 활용되고 있는 지르코니아 함량은 15~16 wt%의 지르코니아를 함유하고 있다[3]. 그러나 지르코니아의 용융온도는 2700°C로 매우 높아서 지르코니아를 다량으로 함유하는 조성의 유리는 매우 고온에서 용융을 해야 하고, 따라서 섬유화 온도도 높기 때문에 제조공정상 어려운 문제점을 가지고 있다[4]. 이러한 제조공정상의 문제점으로 인해 세계적으로 극히 일부 업체만이 AR-glass fiber를 제조하고 있

으며, 국내에서도 생산이 되지 않고 있어서 활용 면에서 매우 제한적인 상황에 있다. 따라서 본 연구에서는 기존의 AR-glass fiber보다 지르코니아 함량이 낮아짐에 따라 내알칼리 특성은 약간 저하될 수 있겠지만 기존의 AR-glass fiber가 갖는 근본적인 제조상의 문제점을 개선하면서도 일반적인 E-glass fiber보다 우수한 내알칼리 조성의 유리섬유를 개발하여 좀 더 널리 범용적으로 사용될 수 있는 내알칼리 유리섬유를 제조하기 위하여 지르코니아 함량이 상대적으로 낮은 0.5~16 wt% 범위에서 AR-glass 조성의 유리를 제조하였고, 지르코니아 함량에 따라 만들어진 유리섬유를 일반적인 E-glass 조성의 유리섬유와 함께 비교하였다.

2. 실험 방법

유리제품을 만드는데 있어서 가장 중요한 것은 유리화를 하기 위한 목표화학조성의 결정과 이 조성을 맞추기 위한 원료들의 배합비 선정이다. 원료의 합성비율을 어떻게 하느냐에 따라서 목표하는 물리적, 화학적 특성을 갖는 유리를 제조 할 수 있으며, 해당 용융온도조건에서 양호한 특성을 갖는 투명한 유리를 제조할 수 있다[5]. 본 연구에서는 내알칼리 특성에 영향을 주는 지르코니아 함량을 변화시키면서 기존에 알려진 AR-glass를 목표조성으로 하여 배합비를 작성하였으며, Table 1에 요약하여 나타내었다[6]. 조성별 샘플의 이름은 Fig. 3에서 보듯이 E-glass 조성은 EGF(E-Glass Fiber)로, 지르코니아를 이용한 AR-glass 조성은 ARGF(Alkali Resistant Glass Fiber)로, 지르코니아 함량에 따라 ARGF_Z0.5~ARGF_Z16으로 호칭하였다.

각 조성의 유리는 Table 1에 나타낸 배합비로 배치 조합한 후 혼합하여 백금 도가니에 넣어 Fig. 1에 도식된

Table 1
Batch composition of E-glass and AR-glass samples

Raw materials	Batch composition (wt%)					
	EGF (E-glass fiber)	ARGF_Z 0.5	ARGF_Z 1	ARGF_Z 4	ARGF_Z 10	ARGF_Z 16
SiO ₂	41.5	60.7	60.1	57.6	52.8	47.5
Al ₂ O ₃	10.6	0.7	0.7	0.7	0.7	0.6
K ₂ CO ₃	0.3					
CaCO ₃	30.1	7.9	7.9	7.7	7.1	6.4
MgCO ₃	0.9	5.7	5.3	5.6	5.2	4.6
H ₃ BO ₃	15					
BaCO ₃		2.9	2.9	2.8	2.6	2.3
ZrSiO ₄ (ZrO ₂)		0.6 (0.5)	1.2 (1.0)	4.5 (4.0)	12.5 (10.0)	21.5 (16.0)
Na ₂ CO ₃	1	21.5	21.5	21.0	19.3	17.3
Fe ₂ O ₃	0.2					
TiO ₂	0.4					
Total	100	100	100	100	100	100

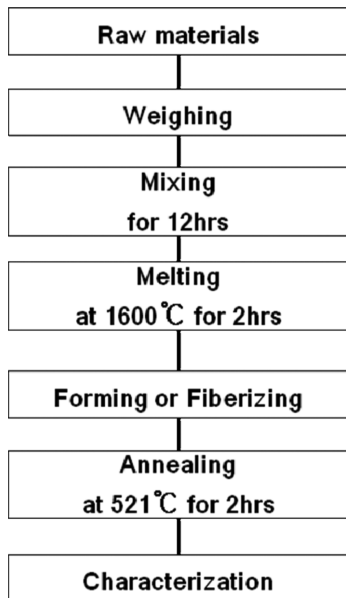


Fig. 1. Experimental procedure for preparing glass samples.

실험방법에 의해 박스형 전기로에서 1600°C, 2시간 동안 용융하였다. 용융된 유리는 로에서 꺼내어 흑연 몰드 위에 부어 시편을 제작하고, 성형된 시편은 응력제거를 위해 문헌을 통해 알려진 서냉온도(annealing temperature)인 521°C로 유지된 서냉로에 넣어 2시간 동안 유지한 후, 그 상태에서 그대로 자연로냉시켜 최종 유리샘플을 제조하였다[7].

제조된 유리시편에 대해서는 유리의 기본적인 열적특성을 알아보기 위하여 연화점 측정기(SP-3A, ORTON, USA)를 이용하여 연화점을 측정하였다. 또한 유리화 상태 및 광학적 특성을 알아보기 위하여 유리시편을 3 mm로 일정하게 경면 연마한 후 UV/VIS/IR Spectrometer (V570, JASCO, JAPAN)을 이용하여 가시광선 영역에서의 광투과율과 컬러좌표인 색도를 측정하였고, Haze meter (NDH 5000, NIPPON DENSHOKU, JAPAN)를 이용하여 탁도(haze)를 측정하였다. 사용한 탁도측정기는 JIS K 7136(ISO 14782) 및 JIS K 7361(ISO 13468)에 의한 탁도(haze) 측정방법을 적용한 장비를 사용하여 측정하였다. 유리의 점도는 백금도가니와 백금스핀들, 스펀들의 회전수를 제어하는 컨트롤러로 구성되어 있는 회전 원통법(rotation cylinder method) 측정방식의 점도측정기(KAAI, Korea)를 사용하여 고온점도를 측정하였다. 측정된 실험결과는 VFT식을 이용하여 섬유화온도(Log3)를 계산하였다. 아울러서 섬유상태에서의 특성파악을 위해 용융된 모유리를 Fig. 2에서 나타낸 것과 같은 별도의 실험실적 섬유인상장치를 제작하여 단일섬유(single filament)를 제조하고, 그 특성을 평가하였다. 유리조성에 따른 섬유의 내화학적 특성은 각 조성의 glass fiber를 70°C 온도의 알칼리수용액(NaOH 0.88 g/l, KOH 3.45 g/l,

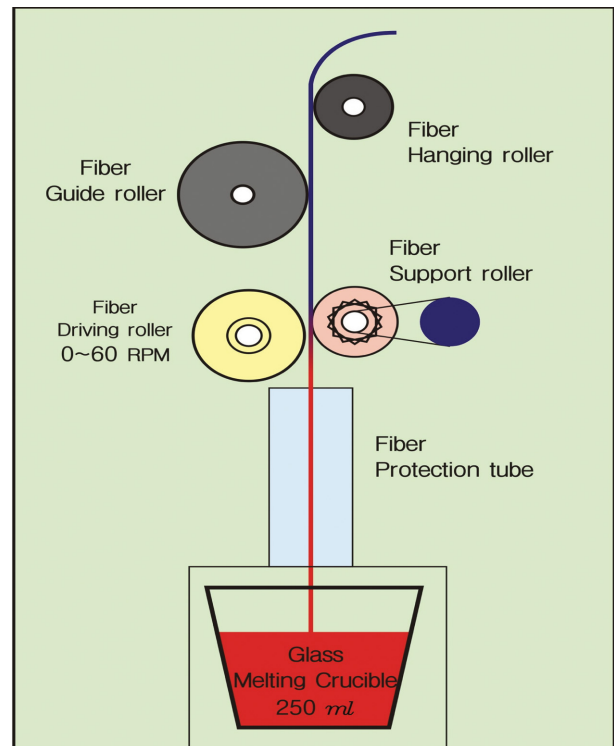


Fig. 2. Experimental fiberizing equipment of glass samples.

Ca(OH)₂ 0.48 g/l, pH 12.5) 내에 침적시킨 후 일정시간마다 꺼내어 섬유의 표면상태변화를 현미경으로 관찰하였고[8], 이를 위하여 Field Emission Scanning Electron Microscope(FE-SEM, JSM 6700, JEOL)를 사용하였다. 섬유의 인장강도는 ASTM D 3379-75에 의한 측정방법을 적용하여 측정하였고, 섬유의 측정길이는 20 mm, 테스트 속도는 0.5 mm/min, 로드셀은 10 N을 사용하였으며, INSTRON(5544, 2712-013, USA)을 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. AR(Alkali Resistant)-Glass의 화학조성별 유리화 특성

유리가 매우 가는 섬유상이 되면 비표면적이 매우 커지기 때문에 대기에 의한 풍화, 약품에 대한 침식의 영향이 크므로 화학적 내구성이 좋은 유리조성을 선택하여야 한다.

그러나 한편 화학적 저항성이 강한 조성을 선택하면 섬유화에 대해 좋지 않은 물리적 성질을 띠기 쉬운 경향이 생긴다[9].

기존의 AR-glass(Alkali Resistant-glass) 조성에 비해 저함량의 지르코니아 유리 조성을 목표로 두고, 지르코

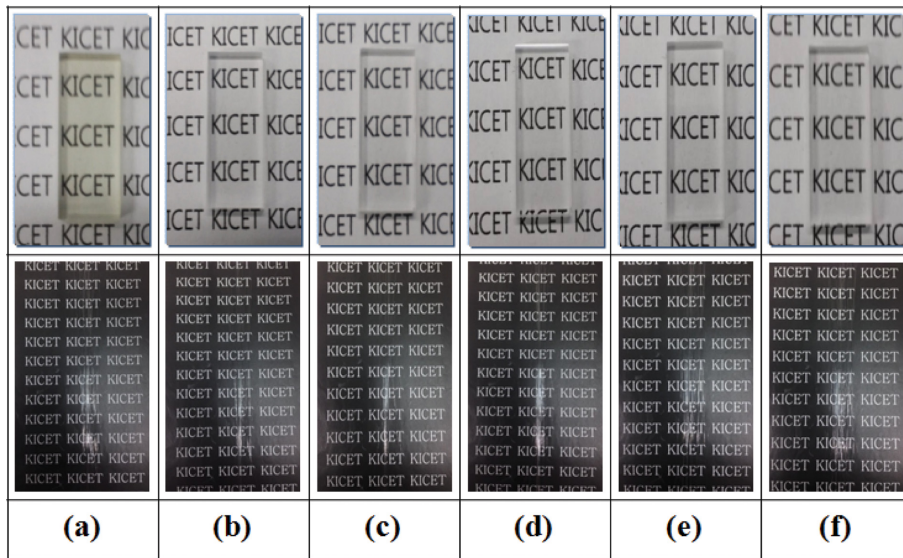


Fig. 3. Photographs of bulk and fibers samples: (a) EGF, (b) ARGF_Z 0.5, (c) ARGF_Z 1, (d) ARGF_Z 4, (e) ARGF_Z 10, and (f) ARGF_Z 16.

니아의 투입량변화에 따른 특성을 확인하기 위해 지르코니아 함량을 0.5~16 wt%까지 변화시키면서 배합비를 설계하였다[6]. 조성별로 혼합된 배치를 용융한 후 성형하고, 서냉시킨 유리시편들은 모든 조성에서 Fig. 3(a)~(f)의 윗 편 사진에서 나타난 바와 같이 맑고 투명한 유리 상태를 나타내었다. 일부 유리 시편 내에 부분적으로 미세한 기포가 포함되어 있는 것이 관찰되었으나 미용용물이나 실투와 같은 입자들은 발견되지 않아서 완전하게 유리화가 잘 이루어졌음을 판단할 수 있었다. E-glass 조성의 유리시편이 연한 초록빛을 띄는 이유는 배지조성에 포함된 산화철(Fe_2O_3) 성분의 영향이라 판단되었다. 그러나 필라멘트 상으로 섬유화를 시킨 유리섬유들의 형상은 Fig. 3에서 보는 바와 같이 모두 육안상으로 큰 차이가 없이 투명한 백색을 나타내었다.

3.2. AR-glass의 광학적 특성

본 연구에서는 각 조성별로 시편의 유리화에 따른 광학적 특성을 파악하기 위해 용융유리 시편을 3.0 mm의

두께로 경면 연마한 후 spectrophotometer를 사용하여 가시광선 파장에서의 광 투과율을 측정하였다. Table 2에서 보는 바와 같이 광투과율에 있어서 모든 시편의 가시광선투과율 값이 85~90%를 나타내어 상업용 투명 판유리에서 나타나는 광투과율 수준과 거의 유사한 높은 값을 나타내었다. 반면 EGF(E-glass Fiber) 조성은 조성 설계시에 함유된 Fe_2O_3 성분의 영향으로 유리의 산화환원 조건의 변화에 따른 착색 및 광차단 효과가 커졌기 때문에 ARGF(Alkali Resistant Glass Fiber) 조성의 샘플들에 비해 투과율이 5% 정도 적은 수치를 보여주었다[10]. 그러나 지르코니아 투입량 변화에 따른 투과율 값에 큰 변화가 없고, Haze 값 또한 차이가 2% 이내로 나타났다. 또한 제조된 AR-glass가 광학적으로 어느 정도의 색도를 나타내고, 지르코니아의 투입량변화에 따라 어떤 색변화를 나타내는지 확인하기 위한 방법으로 색좌표(chromaticity diagram)를 이용한 칼라측정을 하였다. Spectrophotometer를 이용하여 각 시편들의 색좌표를 측정하였고, 이를 Table 2에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 6개 조성의 샘플 모두 순백색을 나타내는 ‘0(제로)’의 좌표상에 거의 분포하고 있었으며, EGF 조성의 샘플만이 산화철로 인한 착색으로 인해 좌표 값이 녹색 방향으로 약간 치우쳐 있는 것을 확인할 수 있었다. 용융유리에 대한 색차 값의 조성별 차이를 확인하기 위해 이들 좌표들을 확대해서 분석해본 결과 명도를 나타내는 L 값은 93.92~96.99, a^* 값에서 -2.16~-0.05로 거의 비슷한 수치를 나타내고 있었고, b^* 에서는 0.30~5.87의 약간 퍼진 분포값을 나타내었으나 육안 상으로 구분될 수 있는 편차는 아니어서 제품상으로는 별 문제가 되지 않으리라고 판단되었다. 따라서 이들 조성의 유리를 섬유

Table 2
Optical properties of glass samples

Sample name	Light transmittance (%)	HAZE	Chromaticity		
			L	a^*	b^*
EGF	85.3	1.25	93.92	-2.16	5.87
ARGF_Z 0.5	89.2	1.12	96.99	-0.07	0.66
ARGF_Z 1	90.2	0.83	96.98	-0.09	0.55
ARGF_Z 4	90.7	1.35	96.69	-0.05	0.30
ARGF_Z 10	90.2	1.02	96.45	-0.15	0.42
ARGF_Z 16	88.9	2.74	96.23	-0.22	0.36

상태로 응용하는 데 있어서 광학적 특성은 별 문제가 되지 않을 것으로 판단되었다.

3.3. AR-glass의 열적 특성

유리섬유의 열적 특성은 복합재료의 보강섬유로서 내열성에 큰 영향을 미칠 뿐만 아니라 유리의 용융 및 유리섬유의 섬유화 조건을 결정하는 인자로서도 매우 중요한 의미를 갖는다. 일반적인 E-glass 섬유의 연화점은 약 840°C, 최근 개발된 새로운 E-glass fiber의 일종인 BF(Boron free) E-glass fiber는 916°C, 고강도와 고내열의 S-glass fiber는 1,050°C 이상의 연화점을 갖는다[11].

유리의 열적 특성으로서 연화점은 유리의 점도값이 10^{7.6} poise인 온도를 나타내는 값으로서 유리의 작업점 (working point)과 함께 유리의 특성 및 제조공정을 결정하는 데 중요한 값으로 여겨진다[12, 13]. 제조된 유리 샘플의 조성별 연화점(Softening point)을 측정한 결과는 Fig. 4에서 보는 바와 같이 지르코니아를 함유한 AR-glass 조성의 유리(ARGF_Z0.5~16)는 703~887°C를 나타내었

으며, 지르코니아 함량이 증가할수록 AR-glass 조성의 연화점의 온도가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 반면 E-glass 조성의 유리와 비교해 보면, EGF 샘플은 836°C의 연화점을 나타내어 문헌에서 나타내고 있는 값과 거의 일치하는 데이터를 얻을 수 있었다[11, 13]. 지르코니아 함량이 4 wt%인 조성의 연화점은 742°C로 E-glass에 비해 94°C 낮은 값을 나타내었으며, 10 wt%인 조성에서는 E-glass와 거의 유사한 807°C, 반면에 16 wt%에서는 E-glass보다 높은 887°C의 연화점 값을 나타내었다.

3.4 AR-glass의 고온점도

Silica 유리는 구조단위가 연속적으로 연결된 망목구조를 형성하고 있기 때문에, 비교적 높은 점도 값을 나타내며, 이러한 구조의 연결성이 높을수록 점도는 증가한다. 그래서 유리를 구성하는 화학조성의 변경은 용융유리의 점도에 상당한 영향을 미친다. 유리점도의 온도의존성은 일반적으로 Arrhenius 식을 이용하여 수학적으로 표시한다[14].

$$\eta = \eta_0 \exp[E_\eta/(RT)], \ln\eta = \ln\eta_0 + E_\eta/(RT)$$

여기서 η_0 : 상수

R: 기체상수

T: 절대온도

E_η : 점성유동 활성화 에너지

10⁴ dPas 이하의 고온범위 및 10¹³ dPas 근처의 저온범위와 연화점(10^{7.6} dPs)는 측정을 통해 정확하게 결정되나, 10⁴ dPas와 10¹³ dPas 사이는 폭이 넓기 때문에 연화점만으로 Arrhenius 식을 사용하여 오차없이 연결하기가 어렵다. 그래서 실용적인 실험식(VFT-Equation)이 개발되어 광범위하게 사용되고 있다[15].

$$\log\eta = A + B(T - T_0)$$

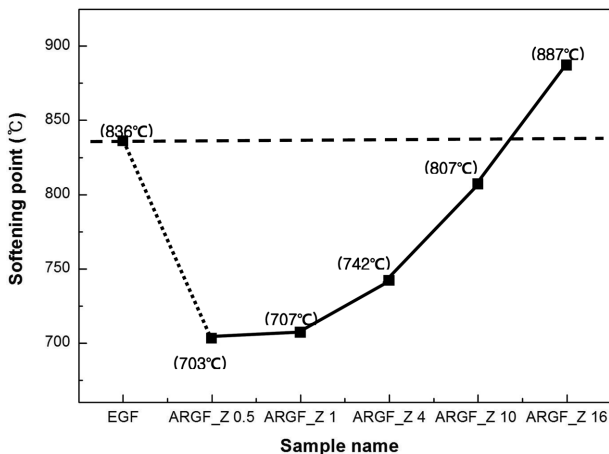


Fig. 4. Softening point of E-glass and AR-glass samples.

Table 3
Temperature on the viscosity of E-glass and AR-glass samples

Temperature log η	EGF	ARGF_Z 0.5	ARGF_Z 1	ARGF_Z 4	ARGF_Z 10	ARGF_Z 16
2	1343	1436	1438	1481	1517	1540
2.1	1320	1405	1408	1449	1489	1514
2.2	1299	1375	1379	1419	1463	1489
2.3	1278	1348	1352	1391	1438	1465
2.5	1241	1297	1301	1339	1390	1420
2.7	1207	1251	1254	1292	1347	1379
3	1162	1190	1191	1230	1289	1323
3.5	1100	1106	1101	1142	1205	1243
4	1050	1038	1027	1071	1135	1177
4.5	1009	981	963	1012	1075	1120
5	975	933	909	962	1024	1071

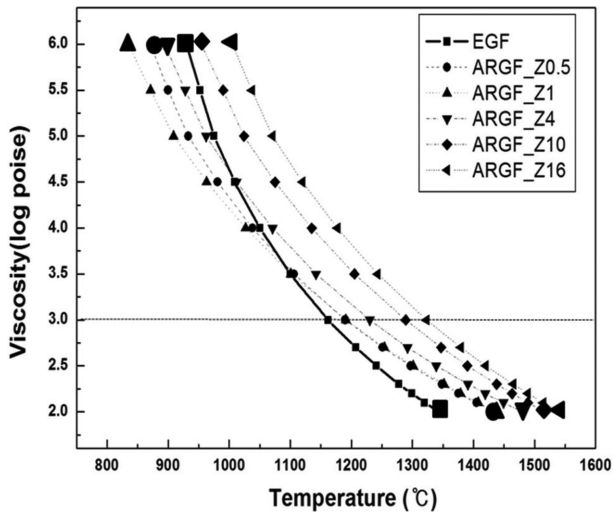


Fig. 5. Viscosity curve of E-glass and AR-glass samples.

본 실험에서 제조된 AR-glass 조성 및 E-glass 조성의 용융유리 상태에서의 점도 값을 측정된 결과를 Table 3 및 Fig. 5에 나타내었다. 일반적으로 유리에서는 점도 값이 Log3을 나타내는 온도를 성형온도(forming temperature: T_f)로 일컬으며, 유리섬유를 제조하는 데 있어서는 섬유화 온도(fiberizing temperature)로 간주하고 있다[16]. 예로서 보론을 약 6% 함유하는 E-glass 조성의 T_f 온도는 약 1140~1185°C로 알려져 있으며[7], 본 실험에서도

Table 3에서 볼 수 있듯이 E-glass 조성인 EGF 샘플의 섬유화 온도는 1162°C로 나타났다. 지르코니아를 함유한 AR-glass 조성들의 경우에는 점도 Log3을 나타내는 온도가 ARGF_0.5에서는 1190°C, ARGF_Z4에서는 1230°C, ARGF_Z16에서는 1323°C를 나타내었다. 본 실험에서와 같이 지르코니아를 16 wt% 함유한 경우 섬유화 온도가 1300°C 이상을 나타내게 되면 섬유화 온도가 너무 높아 작업이 어려운 공정상의 문제가 발생하게 된다. 기존에 개발되어 상용화되고 있는 AR-glass 조성의 제품의 경우도 지르코니아 함량이 약 16 wt% 이상 함유된 유리조성이며, 섬유화 온도가 문헌상으로 1470°C로 알려져 있으며, 이 온도는 섬유화 하기 매우 어려운 조건으로 알려져 있다[17]. 본 실험을 통해 얻어진 조성은 이에 비해 100°C 이상 낮아진 섬유화 온도를 나타내고 있으며, 특히 ARGF_Z4 조성의 경우, E-glass 조성과 비교할 때 Log3에서의 온도는 68°C가 높지만, Log4에서는 +21°C, Log5에서는 -13°C를 나타내어 거의 비슷한 점도조건을 나타내고 있다. 따라서 본 실험을 통해 얻어진 조성들은 섬유화 제조공정에서 충분히 양호한 제조조건을 나타낼 수 있을 것으로 판단되었다.

3.5. AR-glass의 내화학특성

일반적으로 섬유유리는 벌크(bulk) 상의 유리에 비해

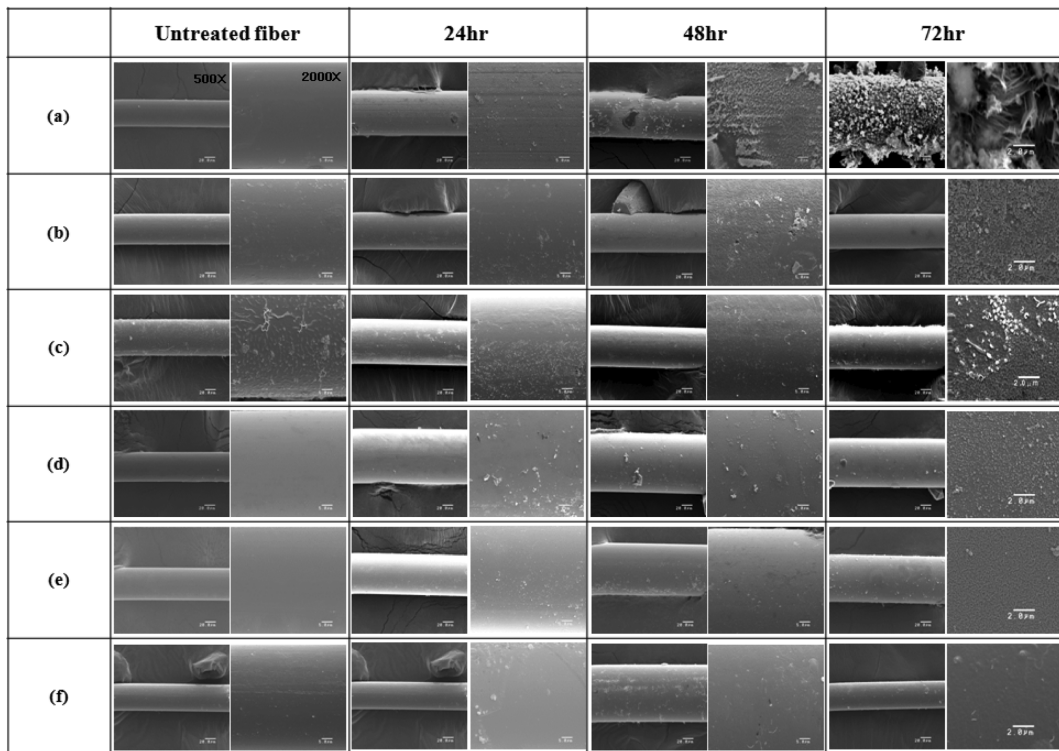


Fig. 6. SEM Photographs of glass fiber in solution (NaOH 0.88 g/l, KOH 3.45 g/l, Ca(OH)₂ 0.48 g/l, pH 12.5) at 70°C for 24-72 hours: (a) EGF, (b) ARGF_Z0.5, (c) ARGF_Z1, (d) ARGF_Z4, (e) ARGF_Z10, and (f) ARGF_Z16.

비표면적이 크기 때문에 산 및 알칼리에 의한 침식성이 크다. 따라서 이러한 특성을 보완하기 위해서 시멘트 및 콘크리트의 보강용으로 사용되는 유리섬유는 AR (Alkali Resistant) glass fiber라고 해서 화학적 내구성을 향상시킬 수 있는 지르코니아(ZrO_2)가 성분인 함유된 조성의 유리섬유를 사용하고 있다[18, 19]. 반면에 일반적인 E-glass의 조성의 유리섬유는 산(acid)에 용해되기 쉬운 성분이 포함되어 있어서 산과 접촉되었을 때 유리섬유 표면에 균열이 발생하며, 유리섬유의 전체적인 부식을 유발하고, 따라서 이러한 유리섬유의 부식은 복합재료 전체의 물성 저하를 초래하는 결과를 나타낸다.

본 실험에서는 Fig. 2에 나타낸 것과 같은 유리섬유 인상장치를 통해 각 조성별로 유리섬유를 제조하고, 70°C의 알칼리 수용액에 각각의 섬유시편들을 24시간~72시간 동안 침적시킨 후 샘플을 채취하여 섬유표면상태의 변화를 현미경으로 관찰하였다. 이때 사용한 알칼리 수용액은 관련문헌을 참고로 NaOH(0.88 g/l), KOH(3.45 g/l), $Ca(OH)_2$ (0.48 g/l)의 함량으로 혼합하였으며 pH는 12.5로 맞추어 사용하였다[20]. 이들 유리섬유 시편들의 초기 및 용액침적 후 SEM 사진을 Fig. 6에 나타내었다.

E-glass 조성의 EGF(a)의 경우는 침적 후 24시간부터 침식반응이 보이기 시작해서 침적 후 48시간 시편부터 표면에 미세한 균열이 발생함을 관찰할 수 있었으며, 72

시간 경과 후에는 표면의 박리현상으로 인해 섬유의 형상이 거의 붕괴되는 것을 확인할 수 있었다. 반면 지르코니아를 함유한 AR-glass 조성의 섬유들은 이에 비해 알칼리 침적 72시간 경과 후에도 섬유의 기본적인 형태가 거의 모든 조성에서 유지되는 것을 볼 수 있었다. 그러나 알칼리 침적 후 72시간이 경과된 섬유표면을 확대에서 관찰해 보면, 지르코니아가 0.5 wt% 함유된 ARGF_Z0.5 시편의 경우, 섬유표면에서 침식반응이 일어나면서 스펀지 같은 형상의 무늬를 나타내는 것을 알 수 있었다. 이러한 형상은 다른 AR-glass 조성의 시편에서도 관찰할 수는 있었지만 지르코니아의 함량이 증가할수록 쉽게 찾아보기 힘들었다. 따라서 일반 E-glass 섬유와 비교했을 때 지르코니아를 함유하여 제조한 AR-glass 조성의 유리섬유의 경우에는 저함량의 지르코니아 성분만으로도 내알칼리 면에서는 현저하게 좋은 상태를 나타낼 수 있었으며, 이를 통해 알칼리소재의 보강섬유로써 기존의 E-glass fiber 보다 충분히 우수한 물성을 나타낼 수 있을 것으로 판단되었다.

3.6. AR-glass의 인장강도 특성

유리섬유의 인장강도는 섬유화 과정에서 나타나는 유리섬유 내의 기포와 같은 결함이나 냉각과정에서의 미세한 크랙과 응력 등의 변수로 인해 많은 편차가 발생하게 된다. 따라서 인장강도 테스트를 위한 시편 제조 및 측

Table 4
Tensile strength of glass fiber samples after alkali test

Type	Sample name	Fiber diameter (μm)	Tensile strength (MPa)		Rate of tensile strength change (%)
			Range	Average	
E-glass fiber	EGF		456~588	520	100
	EGF(48)*	52~99	173~498	240	46
	EGF(72)		124~175	146	28
AR-glass fiber	ARGF Z0.5		263~555	444	100
	ARGF Z0.5(48)	50~95	134~287	203	46
	ARGF Z0.5(72)		151~235	197	44
	ARGF Z1		344~785	508	100
	ARGF Z1(48)	51~89	258~617	349	69
	ARGF Z1(72)		231~518	290	57
	ARGF Z4		469~511	496	100
	ARGF Z4(48)	53~95	269~494	380	77
	ARGF Z4(72)		205~554	306	62
	ARGF Z10		301~927	510	100
	ARGF Z10(48)	54~97	235~821	466	91
	ARGF Z10(72)		301~672	448	88
ARGF Z16		394~587	495	100	
ARGF Z16(48)	50~99	330~661	481	97	
ARGF Z16(72)		315~702	457	92	

*(): hour in alkali solution.

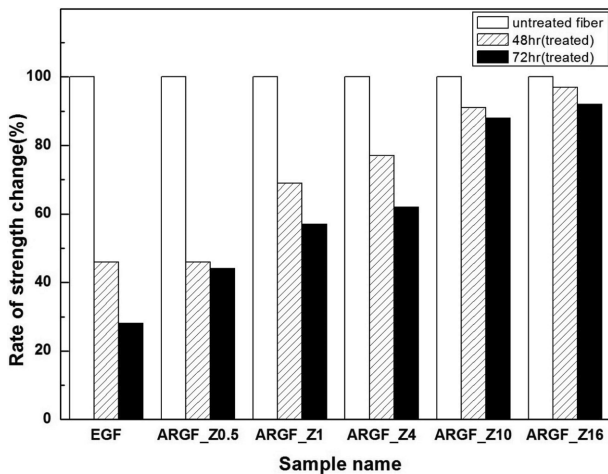


Fig. 7. Rate of tensile strength change after alkali test of glass fiber samples.

정오차를 줄이기 위해 각 조성별로 약 30개 이상의 시편을 제작하여 측정하였다. 또한 내알칼리 특성이 인장 강도에 미치는 영향을 파악하기 위하여 앞에서 사용한 알칼리 용액을 이용한 침적테스트 전후 유리섬유의 인장 강도를 측정하였고, Table 4와 Fig. 7에 그 측정결과를 나타내었다. E-glass 조성의 EGF 시편의 경우는 초기 강도 값 520 MPa에 비해 알칼리 침적 48시간 후에 강도 값이 초기 대비 46% 수준으로 절반 이하로 감소하는 것을 알 수 있으며, 72시간 후에는 28% 수준으로 감소하는 것으로 나타났다. 일반적인 E-glass 조성의 섬유의 경우 알칼리테스트 24시간 경과후면 강도 값이 약 1/3 정도 수준으로 감소하는 것으로 알려지고 있으며[20], 본 실험의 결과도 이와 유사한 경향을 나타냄을 확인할 수 있었다. 반면에 지르코니아를 함유한 AR-glass 조성의 시편들의 경우, 물론 알칼리용액 침적 후 강도저하가 발생하기는 했지만 E-glass 조성의 샘플들에 비해 강도 값의 저하가 심하지 않았으며, 지르코니아의 함유량이 증가할수록 알칼리 침적 후 강도 값은 높게 유지되는 것으로 나타났다. 지르코니아 함유량이 10 wt%인 ARGF_Z10 시편의 경우, 48시간 침적 후 강도 값이 초기대비 91%, 72시간 침적 후 88%를 유지하였으며, 지르코니아 함유량이 4 wt%인 ARGF_Z4 시편의 경우에도, 48시간 침적 후 강도 값이 초기대비 77%, 72시간 침적 후 62%로 비교적 높은 강도를 유지하는 것으로 나타났고, 일반 E-glass 조성에 비해 인장강도가 48시간 침적 후 1.7배, 72시간 침적 후 2.2배의 높은 값을 나타내었다. 따라서 지르코니아를 10 wt% 이하로 함유 하더라도 알칼리 침적 후 강도 값의 저하 폭이 크게 완만해지는 것을 볼 때 저 함량의 지르코니아를 사용하더라도 알칼리소재의 보강용 섬유로서의 충분한 활용 가능성을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

내알칼리 특성을 갖는 AR-glass 조성을 기본으로 하여 지르코니아 함유량을 기존 상용화 제품보다 낮은 0.5~16 wt%까지 변화시키면서, 각 조성의 배치를 1600°C에서 2시간 용융하여 맑고 투명한 AR-glass 조성의 유리를 얻을 수 있었다. AR-glass 시편들의 가시광투과율은 88.9~90.7%의 높은 값을 나타내었으며, Haze 및 색차와 같은 광학적특성도 양호하게 나타났다. 열적특성으로 연화점은 703~887°C 범위에서 지르코니아 함량의 증가에 따라 상승하는 경향을 나타내었고, 지르코니아 함량이 4 wt%에서는 일반적인 E-glass 조성보다 94°C 낮은 742°C를 나타내었으며, 지르코니아 함량 16 wt%에서는 E-glass 조성보다 높은 887°C를 나타내었다. 용융유리의 점도에 있어서는 섬유화온도인 점도 Log3를 나타내는 온도가 지르코니아 함량 4 wt%에서는 E-glass보다 약 68°C 높은 값을 나타내었으나, 상용화 AR-glass 제품이 갖는 지르코니아 함량 16 wt% 조성보다는 93°C 낮은 값을 나타내었다.

또한 각 조성의 섬유를 알칼리용액에 침적시킨 후 확인한 내알칼리 실험에서 일반 E-glass 섬유가 48시간 만에 거의 섬유 형상이 붕괴되는 침식상태를 나타내는데 비해 지르코니아를 첨가된 AR-glass 조성의 유리섬유는 72시간이 경과한 후에도 섬유표면에 미세한 균열현상만이 발생하는 것으로 나타나서 매우 양호한 내알칼리특성을 나타냄을 알 수 있었다. 또한 보강섬유로서 중요한 특성 중 하나인 인장 강도의 경우, 알칼리테스트 후 인장강도변화율에 있어서 E-glass 섬유가 48시간 후 초기 강도의 46% 수준까지 강도저하가 발생하는데 비해 지르코니아를 4 wt% 함유한 시편의 경우 77% 수준, 10 wt% 함유한 시편의 경우 91% 수준을 나타내어 우수한 내알칼리 특성을 파악할 수 있었다. 결론적으로 지르코니아를 함유한 AR-glass 조성의 유리섬유는 기존의 상용화 제품보다 낮은 지르코니아 함량에서도 양호한 광학적, 열적 특성과 함께 E-glass 섬유에 비해 우수한 내화학특성 및 강도특성을 나타내었고, 양호한 섬유화 제조조건을 나타낼 것으로 판단되어 알칼리복합소재의 보강섬유로 충분히 활용가능성이 있을 것으로 판단되었다.

감사의 글

본 연구는 한국세라믹기술원 ‘세라믹산업섬유실용화센터 구축사업’으로 수행되었습니다.

References

- [1] K.L.Loewenstein, "Manufacturing technology of con-

- tinous glass fibers”, 3rd ed. (Elsevier Science Publishers, 1993) p.31.
- [2] A.J. Majumdar and J.F. Ryder, “Glass Technol”, 9 (1968) 78.
- [3] A. Paul, “Chemical durability of glasses: a thermodynamic approach”, J. Mater. Sci. 12 (1977) 2246.
- [4] M.B. Volf, “Chemical Approach to Glass” (Elsevier Science, Amsterdam, 1984) p.306.
- [5] H.J. Jung, “Fusion Ceramic Materials (Text book for High School)” (Ministry of Education Science and Technology, Korea, 2003) p.60.
- [6] F.T. Wallenberger, “Advanced Inorganic Fibers” (Kluwer Academic Publishers, London, 1999) p.147.
- [7] F.T. Wallenberger, “Glass Fibers”, ASM Handbook 21 (2001) 28.
- [8] F.T. Wallenberger, “Advanced Inorganic Fibers” (Kluwer Academic Publishers, London, 1999) p.146.
- [9] B.H. Kim, “Glass Technology” (Chungmoon Gak, Korea, 2009) p.430.
- [10] T.Y. Lim, S.S. Jeong, J.H. Hwang and J.H. Kim, “A study on the fabrication of soda-lime glass by using refused coal ore and its properties”, J. Korean Cryst. Growth Cryst. Technol. 20 (2010) 43.
- [11] F.T. Wallenberger, “Advanced Inorganic Fibers” (Kluwer Academic Publishers, London, 1999) p.137.
- [12] H.J. Jung, “Fusion Ceramic Materials (Text book for High School)” (Ministry of Education Science and Technology, Korea, 2003) p.193.
- [13] T. Suzuki, “Data book of glass composition” (The Glass Manufacturer’s association in Japan, 1991) p. 134.
- [14] F.T. Tooley, “The Handbook of Glass Manufacture Vol. 1&2”, Books For Industry, INC., 1-18,893-956 (1974).
- [15] H. Rawson, “Properties and Applications of Glass; Glass science and Technology 3” (Elsevier, 1980) p.32-60.
- [16] F.T. Wallenberger, “Advanced Inorganic Fibers” (Kluwer Academic Publishers, London, 1999) p.132.
- [17] K.L. Loewenstein, “Manufacturing Technology of Continuous Glass Fibers” (Elsevier Science, 1993) p.32.
- [18] B.H. Kim, “Glass Technology” (Chungmoon Gak, Korea, 2009) p.380.
- [19] M.B. Volf, “Chemical Approach to Glass” (Elsevier Science, Amsterdam, 1984) p.311.
- [20] F.T. Wallenberger, “Advanced Inorganic Fibers” (Kluwer Academic Publishers, London, 1999) p.148.