

## 슬래그 원료를 사용해서 제조된 유리섬유의 점탄성 특성

이지선, 김선욱, 라용호, 이영진, 임태영, 황종희, 전대우, 김진호 

한국세라믹기술원 광·전자부품소재센터

### Visco-Elastic Properties of Glass Fiber Manufactured by Slag Material

Ji-Sun Lee, Sun-Woog Kim, Yong-Ho Ra, Youngjin Lee, Tae-Young Lim, Jonghee Hwang,  
 Dae-Woo Jeon, and Jin-Ho Kim

Optic & Electric Components Materials Center, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Jinju 52851, Korea

(Received September 17, 2019; Revised October 9, 2019; Accepted October 16, 2019)

**Abstract:** This study investigated the influence of the viscoelastic property of slag when producing glass fiber, MFS631 with 60% of manganese slag, 30% of steel slag, and 10% of silica stone. To fabricate the MFS631 glass bulk, slag materials were placed in an alumina crucible, melted at 1,550°C for 2 h, and then annealed at 600°C for 2 h. It was found that glass is non-crystalline through X-ray diffraction analysis. MFS631 fiber was produced at speed in the range of 100~300 rpm at 1,150°C. The loss modulus ( $G''$ ) and storage modulus ( $G'$ ) of the produced glass fiber were evaluated at high temperatures.  $G'$  and  $G''$  of MFS631 were greater than 893°C, and the modulus value was 136,860 pa. This is similar to the results of a general E-glass fiber graph. Therefore, it was concluded that its spinnability is similar to that of E-glass fiber; therefore, it can be commercialized.

**Keywords:** Glass composition, Manganese slag, Filament fiber, Visco-elastic, Glass fiber properties

### 1. 서론

슬래그 원료는 시멘트 원료, 도로용 골재 같은 저부가가치 제품으로만 재활용되고 나머지는 매립되는 실정이다. 건축재료, 공업재료 등 다양하게 적용될 수 있게 고부가가치 소재로의 활용을 위한 기술 개발이 필요하다. 슬래그 원료를 유리 섬유(장섬유, 단섬유)로 만든다면 건축용 단열재와 같은 분야에서 활용도를 높일 수 있을 것이다 [1].

유리 섬유는 높은 점도의 유리 특성을 이용해 조성별로 섬유화 온도에서 용융 유리를 백금(백금/로듐) 소

재 부상(bushing)을 통해 인발 후 사이징(sizing) 처리한 후 필라멘트 상태의 유리를 방사 장비(winder)를 사용해 고속으로 와인딩(winding)한 것으로 가는 실 같은 형상을 가지는 유리를 말한다 [2-5].

유리 섬유의 유변학적 특성은 섬유 방사 제조기술 때문에 매우 중요하다. 특히, 점도는 용융 상태에서 유리 섬유가 방사될 수 있는 온도를 정하는 가장 중요한 특성 중 하나이다 [6,7].

순수한 유리는 열에너지가 공급되면 원자의 움직임 때문에 결합은 파괴된다 [8]. 그러나 모든 결합이 동시에 파괴되지 않고 부분적으로 파괴되기 때문에 제한된 움직임을 갖는 일부 결합들이 존재하게 된다. 온도가 올라가면 점도는 낮아지고, 온도가 내려가면 점도가 높아지는 것 역시 이러한 이유 때문이다. 점탄성 물성을 측정하는 방식에는 여러 가지가 존재하며 크게 4가지 정도로 분류된다 [9]. 동적 물성 실험, 3점 굽힘 응력 실험, 인장 및 압축실험이다. 이 중, 동적 물성 실험은

✉ Jin Ho Kim; [jhkim@kicet.re.kr](mailto:jhkim@kicet.re.kr)

온도에 따라 유리의 점도 값을 측정할 수 있는 실험 방법이다.

유리 전이 온도는 로그 스케일 값이 13인 지점이고, 7.65인 지점을 연화점, 2.5~3인 지점을 섬유화 온도, 2인 지점을 용융온도라 표시한다.

온도와 점도의 관계식은 Vogle, Fulcher, Tamman 에 의해 보완, 이는 VFT 방정식으로 잘 알려져 있다.

$$\log(\eta)=A+B/(T-T_0) \quad (1)$$

여기서 A, B,  $T_0$ 는 상수,  $\eta$ 는 점도, T는 현재 온도를 의미한다. 전이 온도 이상에서 점도와 온도 관계를 잘 표현하고 있어 많이 사용되고 있다 [10,11].

유리섬유 복합재료의 제조에 있어 재료의 유변학적 특성이 미치는 영향에 관한 연구는 보고되고 있다[12-15]. 반면 국내에는 극소수 업체만이 일반적인 E-glass 유리 섬유만 제조하고 있다. 그로 인해 유리 섬유 연속 방사 조건에서 유변학적 물성 변화가 미치는 영향에 관한 연구는 미흡한 실정이다.

본 논문에서는 물성 측정을 위해 유리 고온 점도 측정 장비를 이용해서 원료의 점탄성 거동을 관찰하였다. 액체와 같이 흐르는 성질(loss modulus,  $G''$ )과 고체와 같은 탄성체 성질(storage modulus,  $G'$ )값을 고온 온도 영역대에서 평가하였고 [16], 이 특성이 고온 물성(섬유화 조건)의 상관관계를 연구하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 유리 제조

본 연구에서 사용된 망간 슬래그, 제강 슬래그, 규석의 화학 분석치는 표 1에 나타내었다. 유리 조성 함량은 표 2에 나타내었다.

제강 슬래그와 규석 원료에는 많은 양의 규사( $\text{SiO}_2$ )와 산화철( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )을 함유하고 있다. 이는 용융과 섬유화 온도를 높이는 단점이 있다. 이에 망간 슬래그 함량을 높인 배합을 선정해 망간 슬래그 60%, 제강 슬래그 30%, 규사 10% 비율로 혼합하였고 MFS631라 호칭하였다. 선행 연구를 통해 섬유화에 관해 연구된 조성은 MFS721 호칭하였다 [17].

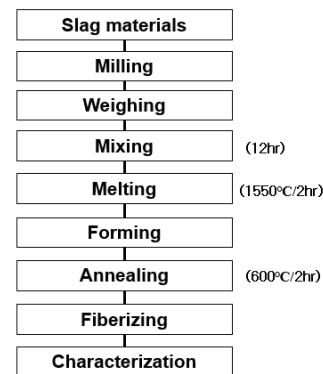
유리 조성은 silica ( $\text{SiO}_2$ ), alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), magnesium oxide (MgO), calcium oxide (CaO), manganese dioxide ( $\text{MnO}_2$ ), ferric oxide ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), 2% 미만 알칼리( $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ )

**Table 1.** Chemical composition of manganese slag, steel slag, and silica stone (wt%) [12].

Oxide	Chemical composition (wt%)		
	Manganese slag	Steel slag	Silica stone
$\text{SiO}_2$	43.2	20	90.8
$\text{Al}_2\text{O}_3$	17.3	1.7	4.6
CaO	19.0	42.6	0.7
MgO	4.7	6.3	1.3
$\text{R}_2\text{O}$	3.3	0.6	1.1
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.4	26.1	1.4
$\text{TiO}_2$	0.3	0.7	0.1
$\text{MnO}_2$	11.8	2.0	-
Total	100	100	100

**Table 2.** Chemical composition of melted glass samples (wt%).

Oxide	Chemical composition (wt%)	
	MFS631	MFS721 [17]
$\text{SiO}_2$	39	41
$\text{Al}_2\text{O}_3$	11.2	12.8
CaO	24.3	21.9
MgO	4.8	4.7
$\text{R}_2\text{O}$	2.2	2.6
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	7.1	4.9
$\text{TiO}_2$	0.4	0.3
$\text{MnO}_2$	7.7	8.7
Total	100	100



**Fig. 1.** Experimental procedure for preparing samples.

로 구성되어 있다.

그림 1은 마블 유리 샘플 제조공정이다. 본 연구에

서 사용된 슬래그 원료들은 볼밀을 사용해 입도를 300  $\mu\text{m}$  이하로 분쇄해 사용하였다. 슬래그 원료는 혼합 후 알루미나 도가니에 넣고 박스로에서 1,550°C에서 2 시간 용융하였다.

용융 유리는 흑연 몰들 위에 부어 모유리를 제조하였고, 응력 제거를 위해 600°C±10°C에서 2시간 동안 서냉하였다.

### 2.2 특성 분석

X-선회절장치(X-ray, D/max-2500/PC, Rigaku corporation, JAPAN)를 사용해서 유리의 비정질상을 확인하였다. X-ray 회절 분석에는 가속 전압 40 K, 가속 전류 200 mA, 스캔 속도 5°/min에서 Cu-Ka tube를 사용해 2 $\theta$ =5~90° 구간에서 측정하였다

시차열분석 장비(DTA, SHIMADZU DTG-60H, JAPAN)를 사용해서 열분석을 측정하였다. 알루미나 팬에 분말을 넣고 질소 분위기에서 승온속도 5°C/min에서 하였으며, 측정 온도 범위는 25~1,400°C로 하였다.

섬유 제조를 하기 위해 그림 2에서 보여준 것처럼 10 개의 노즐을 보유한 10 노즐 섬유 방사 장비를 이용해서 필라멘트(filament)를 제조하였다. 유리 점도 측정과 점

탄성 측정은 점도 측정기(furnace rheometer system, FRS 1600, USA)를 사용하였다. 1,400°C까지 승온 후 한 시간의 안정화를 거쳐 1,400°C에서 1,200°C까지 50°C 간격으로 온도를 하강시키며 rotation mode로 점도를 측정하였다. 측정값은 VFT 식을 이용해서  $\text{Log } \eta = 3$  ( $\eta$  in poise)에 해당하는 섬유화온도[log 3 forming temperature ( $T_F$ )]를 계산하였다 [18]. 이후 oscillation mode로 변환해서 4°C/min 온도 하강하며 storage modulus ( $G'$ ), loss modulus ( $G''$ ), complex viscosity를 측정하였다. 측정 온도 조건은 그림 3에 나타내었다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 유리의 물성 평가

전기로에서 용융하여 제조된 슬래그 모유리를 재용융하여 섬유 방사할 때, 모유리 내에 기포가 존재하면 연속섬유 방사가 어려우므로 모유리의 광학적 특성 평가는 반드시 확인되어야 하는 중요한 인자이다. 그림 4는 용융 후 모유리와 방사된 유리 섬유다. 검은 색상을 띠고 있는 모유리는 육안으로 봤을 때 매끈한 표면이 관찰되어서 유리화가 잘 된 것으로 판단되었고, 섬유 역시 짙은 색상을 띠며 섬유 직경은 41~61  $\mu\text{m}$ 임을 확인하였다.

유리 섬유를 방사할 때 결정질이 되면 섬유가 단락되어 섬유 방사에 어려운 문제점이 발생한다. 따라서 X-ray 분석을 통해 비정질임을 확인하였다.

그림 5는 DTA 분석결과이다. 유리의  $T_g$ 는 697°C로 측정되었고 1차 발열 피크는 896°C에서 나타났다. 결정화 유리는 일반적으로 결정성장 피크를  $T_g \pm 50^\circ\text{C}$  영역에서 확인하여 결정화를 진행한다 [19,20]. 본 연구에서는 비정질 모유리를 만들어야 하므로  $T_g$  보다 낮은 600°C에서 어닐링 공정을 거쳤다. 그림 6에서 볼

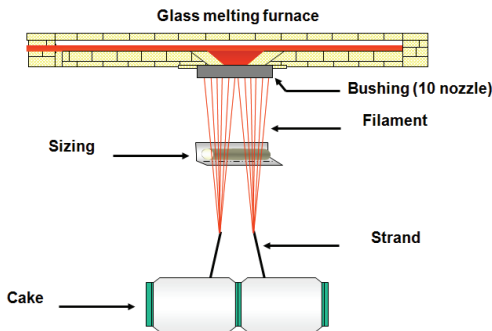


Fig. 2. 10 nozzle direct melting spinning equipment.

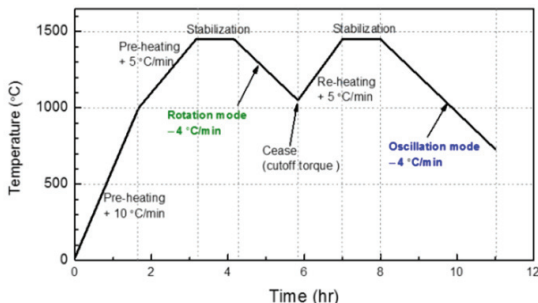


Fig. 3. Measurement condition of furnace rheometer system.

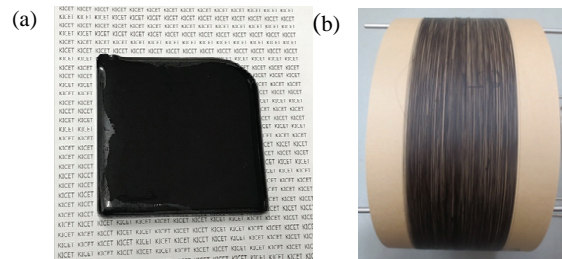


Fig. 4. Photographs of (a) bulk glass and (b) MFS631 glass fiber.

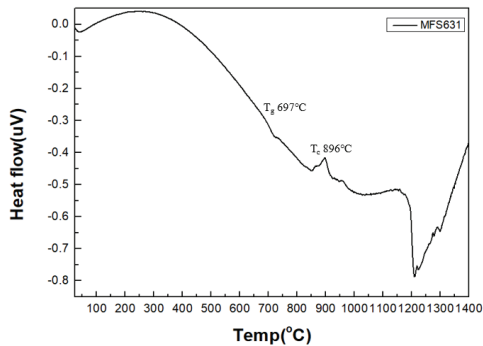


Fig. 5. DTA curve of MFS631 glass sample.

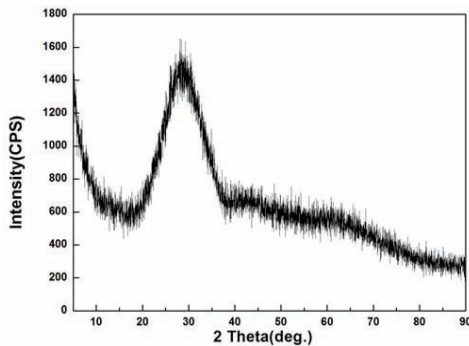


Fig. 6. XRD pattern of MFS631 glass sample.

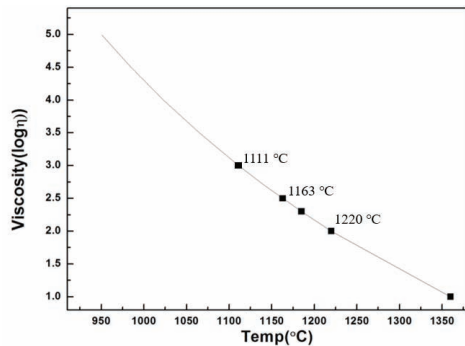


Fig. 7. Viscosity temperature of MFS631 glass sample.

수 있듯이 용융물을 600°C에서 서냉시켜도 결정 피크는 확인되지 않았고 broad 한 비정질의 전형적인 형태가 관찰되었다. 제조된 모유리는 결정상이 형성되지 않은 비정질 유리임을 판단하였다.

상온에서도 비정질상이 유지되며 섬유 또한 비정질 상태일 것이라 판단하였다.

모유리의 점도를 측정하여 열적 특성을 확인하였다. 유리점도 측정은 섬유화 온도를 유추할 수 있으므로 유리 섬유를 방사하기 위해서 점도를 측정하는 것은 매우

중요한 부분이다. 그림 7에서 볼 수 있듯이 섬유화 온도는 1,111~1,163°C 관찰되었고, 선행연구에서 유리의 섬유화 온도는 1,109~1,166°C로 확인되었다 [12].

### 3.2 연속 섬유 방사

그림 2에서 보는 바와 같이 10 노즐 섬유 방사 장비는 10 노즐 부상 파트, 바인더 롤러 파트, 와인딩 파트 그리고 온도 컨트롤러 파트로 구성되었다. 본 실험에서 사용된 방사 장비는 모유리의 용융과 섬유 방사가 동시에 진행되기 때문에 유리 용융물의 비균질성이 섬유를 제조할 때 문제가 될 수 있다. 따라서 유리섬유를 방사하기 위해 전기로에서 별도로 제조한 벌크 모유리를 5 mm 이하로 분쇄한 파유리를 사용하였다 [21]. 고온 점도 결과로부터 섬유 방사 온도 1,100°C 이상에서 섬유 방사가 가능할 것으로 판단하였다. 섬유는 부상 온도 1,111~1,163°C 범위 내의 온도인 1,150°C에서, 사이즈가 300 mm인 드럼 형태의 와인딩 장치에서 100~250 rpm 회전 속도로 섬유를 인발 후 제조하였다. 유리의 점탄성 특성이 섬유를 제조할 때 영향을 미치는지를 확인하였다.

### 3.3 유리의 점탄성 특성 평가

유리 용융 상태일 때,  $G'' > G'$ 이며, 고체 상태일 때는  $G' > G''$ 이다. 이러한 특성을 바탕으로 점탄성 특성이 섬유화에 미치는 영향을 확인하기 위해 본 연구에서 사용된 유리 소재의 액체 또는 고체 거동 정도를  $G'$  및  $G''$  측정을 통해 분석하였다 [22].

그림 8은 (a) 일반적인 E-glass 조성, (b) MFS631, (c) MFS721 고온 점탄성 측정 결과를 정리하였다. (a)의 경우는  $G'$ ,  $G''$  값은 870°C에서 교차하며 그때 modulus 값은 205,828 pa이다. (b)의  $G'$ ,  $G''$  값은 893°C에서 교차하며 그때 modulus 값은 136,860 pa이며, (c)는  $G'$ ,  $G''$  값은 1,086°C에서 교차하며 그때 modulus 값은 6,595 pa이다.

$G'$ 과  $G''$  값이 교차하는 온도는 액체 상태에서 고체 상태로 변화되지만, 탄성 특성도 함께 가지고 있는 온도영역이다 [22].

점탄성 측정 결과 MFS631 조성이 그래프 경향성이나 교차온도, modulus 값들이 E-glass 조성과 유사함을 보였다. 반면 (c) 조성은 교차 온도 및 modulus 값이 상대적으로 작은 것을 확인하였다. E-glass 조성은 섬유화가 잘 되는 일반적인 조성이다. 이를 통해

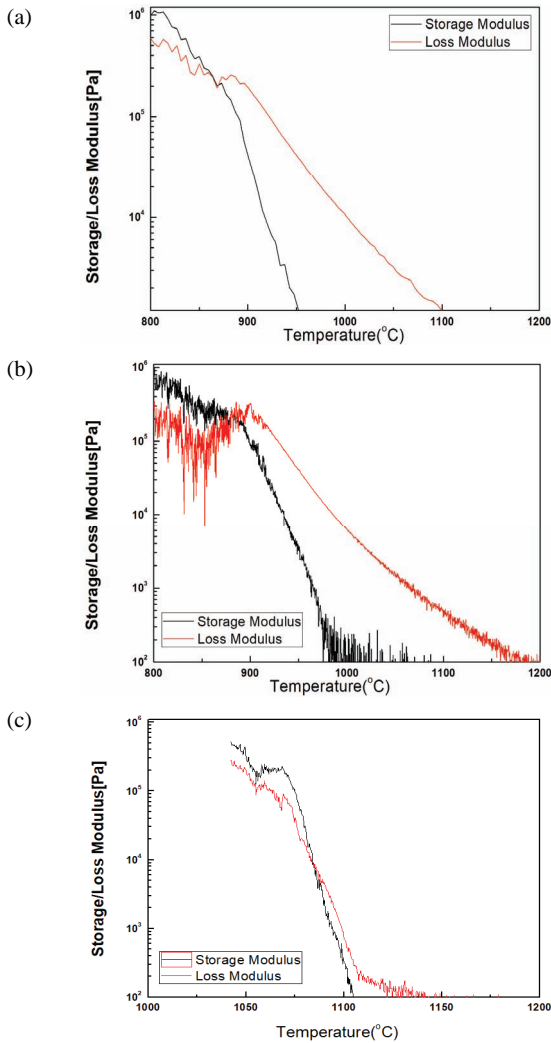


Fig. 8. Visco-elastic curves of (a) E-glass, (b) MFS631, and (c) MFS721.

MFS631조성이 E-glass와 같은 수준의 방사 능력을 가질 것으로 판단하였다.

### 3.4 유리 섬유 기계적 물성 측정

그림 9는 방사속도에 따른 MFS631 조성 섬유의 인장강도측정 결과이다. MFS631 조성 섬유 인장강도는 100 rpm의 방사속도에서는 평균 466 MPa, 150 rpm의 방사속도에서는 평균 471 MPa, 200 rpm의 방사속도에서는 평균 481 MPa, 그리고 300 rpm의 방사속도에서는 평균 558 MPa 값을 나타내었다.

반면, 선행연구에서 측정된 MFS721 조성 섬유 강도 값은 MFS631조성과 비교해서 강도값이 현저하게 낮게

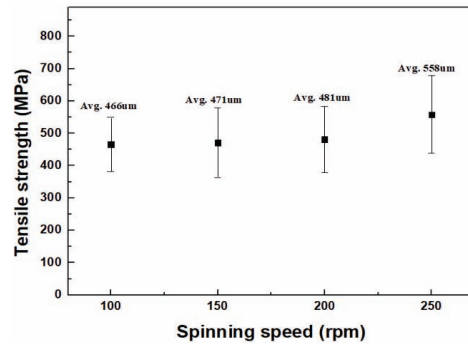


Fig. 9. Tensile strength of MFS631 glass sample.

측정되었다 [17].

이러한 원인으로서는 그림 8에서 볼 수 있듯이 섬유화 온도 이하에서 MFS631 조성이 MFS721과 비교했을 때 약 2배 이상의 modulus 값을 갖는다.

섬유가 와인딩할 때 걸리는 하중을 MFS631이 보다 잘 견딜 수 있는 조건에서 섬유가 제조되었고, 섬유의 강도 값에도 영향을 미쳤을 것으로 판단하였다.

## 4. 결론

슬래그 원료를 이용해서 유리 섬유를 제조하였고 점탄성 특성이 섬유 제조할 때에 미치는 영향에 관해 확인하였다.

섬유를 제조하기 위해 망간 슬래그 60%, 제강 슬래그 30%, 규사 10% 혼합된 조성(MFS631)의 배치를 1,550°C에서 2시간 동안 용융하였다. 그리고 응력을 제거하기 위해 600±10°C에서 2시간 동안 서냉 후 모유리를 제조하였다.

시차열 분석과 XRD 분석을 통해 모유리의 서냉 온도와 전형적인 비정질 피크를 확인하였고, 섬유를 방사하여도 섬유는 비정질 상태라고 판단하였다. 고온 점도 측정 장비를 이용해서 점탄성 측정을 통해 용융물의 액체와 같이 흐르는 성질(loss modulus, G'')과 고체와 같은 탄성체 성질(storage modulus, G')값을 고온 온도 영역대에서 평가하였다. MFS631 조성이 그래프 경향성이나 그 값들이 E-glass 조성과 유사함을 보였으며, E-glass 수준의 방사 능력을 가질 것으로 판단하였다. MFS631 조성 섬유 인장강도는 100 rpm의 방사 속도에서는 평균 466 MPa, 150 rpm의 방사 속도에서는 평균 471 MPa, 200 rpm의 방사 속도에서는 평균 481 MPa, 그리고 300 rpm의 방사 속도에서는

평균 558 MPa값을 나타내었다.

본 실험에서 채택한 슬래그 조성의 유리섬유는 양호한 섬유화 제조 조건을 보여준 것으로 판단되었고, 점탄성 결과가 섬유 방사에 필요함 또한 확인하였다. 그러나 점탄성 측정 결과는 MFS631 조성이 E-glass 조성과 유사하게 나타났지만, 강도 값이 낮은 원인에 관해서는 추후 연구가 필요하다 판단되었다. 이를 통해 슬래그 조성 유리섬유는 충분히 실용화가 가능할 것으로 판단되었다.

## ORCID

Jun-Ho Kim

<https://orcid.org/0000-0001-5250-5041>

## 감사의 글

본 연구는 산업통상자원부에서 지원하는 경석자원을 활용한 세라믹 원료산업 기반조성사업(R000614)으로 수행하였습니다.

## REFERENCES

- [1] J. H. Im and S. W. Lee, *Korean J. Met. Mater.*, **42**, 102 (2004).
- [2] F. T. Wallenberger, J. B. Macchesney, R. Naslain, and H. D. Ackler, *Advanced Inorganic Fibers - Process, Structures, Properties, Applications* (Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 2000) p. 149.
- [3] F. T. Wallenberger, J. B. Macchesney, R. Naslain, and H. D. Ackler, *Advanced Inorganic Fibers - Process, Structures, Properties, Applications* (Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 2000) p. 93.
- [4] B. H. Kim, *Glass Technology* (Chungmungak, 2009) p. 431.
- [5] H. Iba, T. Chang, and Y. Kagawa, *Compos. Sci. Technol.*, **62**, 2043 (2002). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(02\)00156-2](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(02)00156-2)]
- [6] K. C. Song and I. J. Chung, *Korean J. Chem. Eng.*, **3**, 393 (1996).
- [7] C. J. Luo, S. D. Stoyanov, E. Stride, E. Pelan, and M. Edirisinghe. *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 4708 (2012).
- [8] J. D. Kunicki and A. C. Lasaga, *Am. Mineral.*, **73**, 941 (1988).
- [9] J. Shen, D. J. Green, R. E. Tressler, and D. L. Shelleman, *J. Non-Cryst. Solids*, **324**, 277 (2003). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(03\)00260-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(03)00260-6)]
- [10] A. Chimanski, P. F. Cesar, C. Fredericci, and H. N. Yoshimura, *ram. Int.*, **41**, 10000 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.04.082>]
- [11] P. Hrma and S. S. Han, *J. Non-Cryst. Solids*, **358**, 1818 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2012.05.030>]
- [12] B. Y. Lee and Y. C. Kim, *J. Korean Acad.-Ind. Coop. Soc.*, **15**, 3990 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.5762/KAIS.2014.15.6.3990>]
- [13] Z. Liang and H. L. Williams, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 699 (1992). [DOI: <https://doi.org/10.1002/app.1992.070440417>]
- [14] H. M. Laun, *Colloid Polym. Sci.*, **262**, 257 (1984). [DOI: <https://doi.org/10.1007/BF01410464>]
- [15] S. E. Barbosa and J. M. Kenny, *J. Vinyl Addit. Technol.*, **1**, 269 (1995). [DOI: <https://doi.org/10.1002/vnl.730010415>]
- [16] R. S. Stone, P. N. Brett, and B. S. Evans, *Mechatronics*, **8**, 85 (1998). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0957-4158\(97\)00042-1](https://doi.org/10.1016/S0957-4158(97)00042-1)]
- [17] J. S. Lee, S. W. Kim, Y. H. Ra, T. Y. Lim, Y. J. Lee, D. W. Jeon, and J. H. Kim, *Korean J. Mater. Res.*, **28**, 763 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.3740/MRSK.2018.28.12.763>]
- [18] Q. Zheng and J. C. Mauro, *J. Am. Ceram. Soc.*, **100**, 6 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1111/jace.14678>]
- [19] M. C. Weinberg, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 1905 (1991). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb07807.x>]
- [20] C. S. Ray, X. Fang, and D. E. Day, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 865 (2000). [DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01287.x>]
- [21] T. S. Kim, D. S. Kil, H. S. June, E. H. Kang, and S. S. Yoon, *Anal. Sci. Technol.*, **13**, 775 (2000).
- [22] T. G. Mezger, *Applied Rheology* (Anton Paar GmbH, Austria, 2014) p. 137.