

論文

현무암의 용융특성과 연속섬유 방사 연구

박혜정*, 박선민*+, 이재원*, 노광철*, 김재근**

Studies on the Melting Characterization of Basalt and its Continuous Fiber Spinning

Hye-Jung Park*, Sun-Min Park*+, Jae-Won Lee*, Gwang-Chul Roh* and Jae-Keun Kim**

ABSTRACT

Basaltic fiber was prepared by continuous spinning process from Jeju Pyosun raw basalt materials. First, for confirming the melting characterization of basalt, basalt raw material put into Pt crucible and melted up to 1550°C then quenched by dropping it into water. After quenching, the optimum fiber spinning conditions were investigated by measurement and analysis of XRD, TMA, high temperature viscosity, high temperature conductivity and high temperature microscope. The optimum spinning temperature and viscosity for preparation of continuous filament fiber were 1264°C and 10^{2.8}poise at 1264°C, respectively. Properties of prepared spinning fiber were confirmed by tensile strength, FE-SEM, heat resisting test and others. The tensile strength of fiber prepared by spinning conditions of the bushing temperature 1240°C and winder speed 4600rpm was 3660MPa.

초 록

제주도 표선리 현무암 원광을 이용하여 연속 방사에 의해 현무암 섬유를 제조하였다. 먼저 현무암의 용융특성을 확인하기 위하여 현무암 원광을 백금도가니에 넣고 1550°C로 용융시킨 후, 물속에서 급냉하였다. 냉각한 후 X-선 회절, 열팽창, 고온 점도, 고온 전기전도도와 고온 현미경을 측정 분석하여 연속방사 조건을 조사하였다. 연속 섬유를 제조하기 위한 최적의 방사 온도와 고온 점도는 각각 1264°C와 10^{2.8}poise이었다. 제조된 방사 섬유의 특성은 인장강도, 전자현미경 관찰, 내열시험 등으로 확인하였다. 부싱 온도 1240°C와 와인더 속도 4600rpm의 방사 조건에서 제조된 섬유의 인장 강도는 3660MPa를 나타내었다.

Key Words : 현무암(Basalt), 연속섬유(Continuous Filament Fiber), 방사(Continuous Spinning), 용융특성(Melting Characterization)

1. 서 론

첨단기술을 접목한 섬유 소재(나노섬유소재, 기능성섬유소재, 산업용 섬유소재, 스마트웨어, 고부가 기능 의류 등) 및 제품의 수요가 급격히 증가하고 있어 섬유 소재에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[1]. 첨단기술 섬유 중 유리섬유와 탄소섬유는 강화용 폴리머 복합재료로 사용이 많이 되고 있다. 유리섬유는 양호한 기계적 특성으로 연속섬유 생산이 가능하고 기질과 강한 계면 결합을 하여 강도가 높은 이점이 있으나

결정화 가능성이 크고 피부에 자극을 주는 단점이 있다[2-3]. 또한 유리섬유 제조시 사용되는 B₂O₃의 공급원이 되는 colemanite를 100% 수입에 의존하고 있어 원자재 가격의 상승에 대한 압박이 있으며 재활용이 불가능하다는 단점이 있다[4]. 탄소섬유는 저밀도 및 고강도이나 유리섬유보다 고가이기 때문에 우주항공, 방위산업, 스포츠 등의 고부가 가치 산업에 이용 된다[3]. 최근 유리섬유와 탄소섬유의 대체 물질로 친환경적이고 값이 저렴한 아마섬유, 대마섬유, 사미잘 섬유 등과 같은 자연섬유가 각광 받고 있으나 일조량, 강수량, 토양의

* 한국세라믹기술원

*+ 한국세라믹기술원, 교신저자(E-mail:psm@kicet.re.kr)

** (주)와이제이씨

질에 의해 특성의 변화가 다양하고 사용중에 곰팡이가 발생하며 폴리머 기질과의 접합력 부족이 큰 단점으로 알려져 있다 [5-6].

세계적으로 자연섬유의 단점을 극복하기 위하여 광물을 사용하는 무기질 섬유인 현무암 섬유에 대한 개발이 추진되고 있다. 현무암 섬유는 1450℃의 자연 현무암 용융물로부터 얻어지는 섬유로 원자재로 사용되는 현무암이 국내에 풍부히 매장되어 있어 탄소섬유보다 저가로 생산이 가능하다. 또한 자연상태 그대로 전처리 없이 원광으로 섬유화가 가능하며 고강도, 섬유와 수지간 접착성이 좋고 내화학적, 고온 단열성, 공기나 물과 유독반응도 일으키지 않으며 불연소성을 가지고 있다. 특히 흡음성이 뛰어나며 환경 친화적인 관계로 우수한 섬유 강화 복합재료나 방음, 단열 매트 등에 활용되고 있다[7-8].

본 연구에서는 제주도 표선리 현무암 원광의 용융특성과 섬유화를 위한 연속방사 조건을 확인하고, 최적의 섬유방사 조건에서 방사된 섬유의 물리적인 특성을 연구하였다.

2. 실험방법

2.1 원광의 용융특성

2.1.1. 시편제조

현무암 섬유를 방사하기 위한 원광은 먼저 주원료의 용융 특성을 확인하기 위하여 Table 1과 같은 화학조성을 갖는 제주도 표선리 지역의 현무암을 사용하였다.

Table 1 Chemical compositions of Jeju Pyosun basalt

Component	Pyo Sun(wt%)
SiO ₂	50.6
Al ₂ O ₃	15.5
Fe ₂ O ₃	11.8
CaO	7.6
MgO	5.58
Na ₂ O	4.04
TiO ₂	2.27
K ₂ O	1.7
Total	99.09

현무암 원광을 백금도가니에 충전하여 Super kanthal furnace에서 승온속도 3℃/min로 1550℃까지 올린 후 1시간 유지함으로써 완전히 용융시키고 빠른 시간에 목적온도 즉, 1250℃, 1300℃, 1350℃까지 각각 내리고 3시간 유지 하였다. 이 후 목적온도에서 백금도가니를 꺼내어 차가운 물속에 순간적으로 담금으로써 급냉(quenching)시키고 용융물을 건조기에서 80℃로 2시간 건조시킨 후 분쇄 하였다.

2.1.2. 원광 용융물의 특성 관찰

2.1.1에서 제조한 현무암 시료를 X-ray diffractometer (이하 XRD로 칭함. D/Max- 500/PC, Rigaku, Japan)를 이용하여 Cu Target, 40KV/200mA 조건으로 측정하고 JADE 6.5 S/W와 PDF(2009)를 이용하여 결정성과 정성분석을 행하였다. 현무암 원광의 내열성을 알아보기 위하여 열팽창측정기(TMA L77, INSEIS, Germany)를 이용하여 전기온도, 연화온도, 열팽창계수를 확인하였다. 현무암 원광의 각 온도에서의 용융상태를 확인하기 위하여 고온현미경 관찰을 하였다. 용융방사로의 주가열 열원이 전기전극에 의한 가열방식이기 때문에 원료의 전기전도도를 확인하기 위하여 고온전기전도도를 측정하였다[9]. 고온 전기전도도는 현무암 원광을 백금선이 장착되어 있는 알루미늄도가니를 이용하여 1550℃에서 완전 용융시킨 후 냉각시키면서 사전에 연결시킨 백금선을 통하여 나오는 전기저항을 측정하여 전기전도도를 계산하였다. Fig. 1은 고온전기전도도 측정법을 모식도로 나타내었으며 전기전도도 계산방식은 식 (1)과 (2)에 나타내었다.

$$\text{전도체 저항 } R = \rho \frac{l}{s} \quad (1)$$

$$\text{전기전도도 } L = \frac{1}{R} = \frac{s}{\rho l} \quad (2)$$

여기서,

ρ : 비저항($\Omega \cdot m$), l : 두 전극간의 거리(m), s : 단면적(m^2)

섬유의 고온 용융 방사 온도를 확인하기 위한 방법으로 ASTM C 0965-96의 규격을 이용하여 고온점도 측정을 하였다. Dia. 29mm x h 40mm의 백금도가니에 현무암 원광을 1500℃까지 3회 용융 충전시킨 후 고온 점도측정기 (Applied test system, INC., 3310 Furnace/ oven, USA)에 장착 후 150 0℃ 에서 서서히 온도를 내리면서 이상적인 방사 점성인 $10^{2.8}$ poise[10]가 되는 온도를 확인하였다.

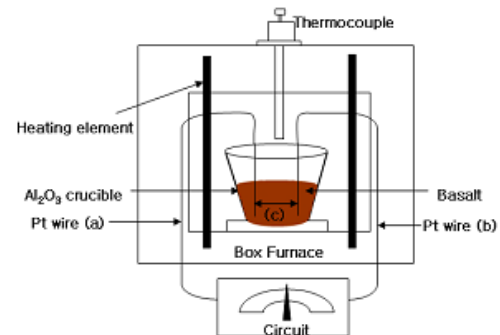


Fig. 1 Schematic of measurement method of high temperature conductivity.

2.2 섬유 방사 특성

2.2.1. 섬유방사

Fig. 2는 전남 함평군에 소재한 (주)와이제이씨사에서 연속으로 생산하고 있는 현무암 방사 bushing을 보여주고 있다. 직접법으로 어떠한 다른 원소를 첨가하지 않고 2~3cm 크기의 현무암 원광 분쇄물을 일차적으로 용융부에서 1500℃로 가열 용융한 후 이들 용융물은 1400℃~1450℃의 청정부(refiner)에서 용융물이 균질화되고 여러 가스상태의 이물질들을 방출시키는 단계를 거쳐 방사부위로 흘러 들어간다. 이 방사 전 단계의 용융물은 방사부위에서 1300℃~1350℃로 자연 냉각된다.

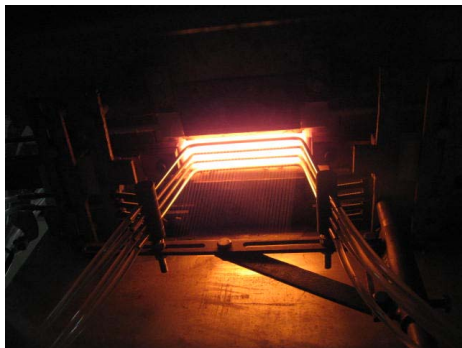


Fig. 2 Photograph of basalt fiber spinning.

방사부위의 하부에 위치한 bushing은 용융물의 적정 섬유화 온도인 1240℃~1260℃를 유지하도록 제어되며 bushing의 tip 노즐에 맺힌 용융물은 winder에 의하여 bobbin에 감긴다.

Bushing tip의 노즐홀(nozzle holes)을 통과하는 용융물의 양은 점성유체의 Poissieulle's equation에 의하여 (3)식으로 주어진다.

$$F = \pi r g h / 8 \eta L \tag{3}$$

여기서,

F : 단위시간에 bushing의 노즐을 통과하는 용융물의 양

ρ : 용융물의 비중

g : 중력 가속도

h : bushing의 base plate에서 용융물의 높이

η : 방사 온도에서 용융물의 점성

L : bushing tip의 길이

식 (3)에서 bushing의 방사온도에 따라 노즐을 통과하는 용융물의 양이 결정되고 winder의 속도에 의하여 방사된 섬유의 길이가 결정됨으로 결과적으로 주어진 원광에서 방사온도와 winder의 감는 속도에 따라 섬유의 직경이 결정됨으로 방사온도 및 감는 속도는 엄밀히 제어되어야 한다.

2.2.2. 방사된 섬유의 특성관찰

제주도 표선리 현무암 원광으로 섬유를 연속 방사하였다. 방사된 섬유의 결정성을 확인하기 위하여 X-ray Diffractometer를 이용하여 측정하였다. 인장강도는 single filament fiber에 대하여 KS L 6803:2002(탄소섬유-단섬유의 인장 특성 시험방법)의 시험방법을 이용하여 측정하고, FE-SEM (JSM-6700F, JEOL, Japan)을 이용하여 섬유의 직경을 확인하므로 filament fiber의 인장강도를 식(4)에 의하여 산출하였다. 이 때 사용한 인장 시험기는 일정한 속도로 하중을 가할 수 있는 것으로 하중과 신장의 관계가 자동적으로 기록되는 것으로 시험편의 신장을 계산하기 위해서 크로스헤드의 이동량을 기록할 수 있는 것을 사용하였다. Fig. 3은 인장강도 측정용 샘플 제작을 모식도로 나타내었다.

$$\sigma_f = \frac{F_f}{A_f} \tag{4}$$

여기서,

σ_f : 인장 강도(MPa), F_f : 최대 인장하중(N)

A_f : 단섬유의 단면적(mm²)

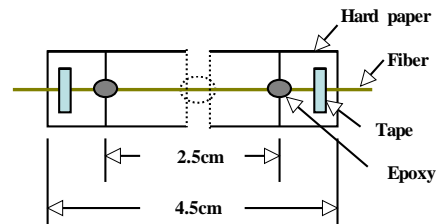


Fig. 3 Schematic of prepared tensile strength test sample.

현무암 섬유의 열충격 특성을 확인하기 위하여 KS L 1003 (2004, 도자기 내열식기)의 시험 방법을 이용하였다. 또한 방사한 섬유의 내열성을 알아보기 위하여 TG-DSC(STA 409 PC Luxx, Netzsch, Germany)를 이용하여 전이온도(Tg) 및 연하온도(Ts)를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

섬유를 방사할 때 결정성이 확인될 경우 섬유의 단락으로 연속섬유 방사가 어려우므로 용융후의 비정질 상태의 온도확인이 중요하다.

제주도 표선리 현무암 원광의 용융물에 대한 결정성 확인을 위하여 전기로에서 용융시킨 후 급냉한 시료의 XRD patterns을 Fig. 4에 나타내었다.

XRD 분석결과 제주도 표선리 현무암 시료의 원광은 회장석, 휘석, 감람석을 함유하고 있으며 1550℃에서 용융하여 각각

1250℃, 1300℃, 1350℃에서 급냉시킨 시료에서는 모두 비정질상태를 나타내는 것을 알 수 있다.

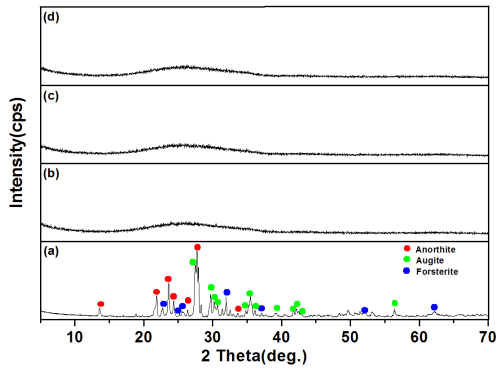


Fig. 4 XRD patterns of Jeju Pyosun Basalts. (a) Raw material, (b) 1250°C, (c) 1300°C, (d) 1350°C.

1550℃에서 현무암 원광이 완전 용융하였으며 1250℃, 1300℃, 1350℃에서 급냉시켜도 결정 peak가 생기지 않는 것으로 보아 비정질상이 상온에서도 유지됨을 확인할 수 있다. 따라서 현무암 원광의 결정성 확인으로 섬유 방사시 1250℃, 1300℃, 1350℃ 범위에서 방사하여도 섬유는 비정질 상태를 나타낼 것으로 사료된다.

섬유의 내열성 측정에는 제일 좋은 방법이 Tg와 Ts의 온도이며 Tg가 높다는 것은 그 만큼 내열성이 우수하다는 것을 나타낸다. 따라서 현무암 원광을 1550℃에서 용융하여 로냉시킨 시료(용융체 5×5×10mm)를 이용하여 열팽창측정기로 Tg, Ts, 열팽창계수를 확인한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 그 결과 유리 섬유는 일반적으로 Tg가 650℃ 정도이므로 현무암의 Tg는 699.4℃, Ts는 787.6℃이며 열팽창계수 α 는 $74.7 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 를 나타내어 현무암 섬유의 내열성이 우수할 것으로 사료된다.

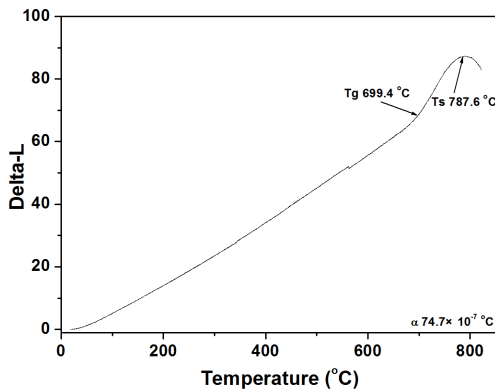


Fig. 5 TMA curve of Jeju Pyosun Basalts.

Fig. 6에 현무암 원광의 온도별 용융상태를 시각적으로 확인하기 위하여 고온현미경을 이용하여 온도를 올리면서 형태 변화를 촬영하고 사진으로 나타내었다. 시편은 원광을 분쇄하여 $\varnothing 5 \times h 5 \text{mm}$ 로 몰딩하고 전기로에 장착하여 10°C/min로 1350°C까지 승온시키면서 온도별로 관찰하였다. 관찰 결과 초기 원광의 용융은 1151°C에서 시작되고, 1297°C 이후에서는 모두 용융되어 용융상태 변화가 없는 것을 확인할 수 있다. 이 결과를 이용하여 완전 용융을 위해서는 1300°C까지 승온이 필요하며 용융시 원광성분의 균일 조성을 위해서는 그 이상의 온도로 가열하여 대류에 의한 균질화가 필요하다고 사료된다.

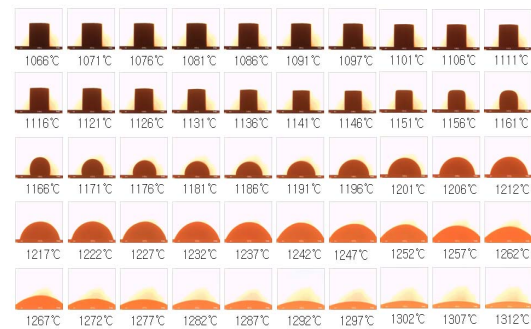


Fig. 6 High temperature microscope pictures.

최적의 섬유 방사 온도를 확인하기 위하여 고온점도를 측정된 결과를 Fig. 7에 나타내었다. E-glass의 섬유 방사시 최적의 점도는 $10^{2.8-3}$ poise라고 알려져 있기 때문에 제주도 표선리 지역의 현무암 원광의 점도가 $10^{2.8}$ poise가 되는 온도를 알아보기 위하여 고온점도를 측정하였다. Fig. 7에서 나타난 것과 같이 제주도 표선리 지역의 현무암 원광의 점도가 $10^{2.8}$ poise를 나타내는 온도는 1264°C임을 확인하였다.

원광을 용융하기 위하여 사용하는 용융로의 가열 열원이 전기 전극에 의한 가열방식 즉 직접 통전법으로 용융로를 설계하였다.

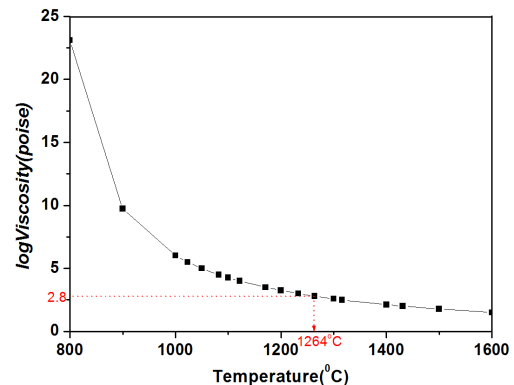


Fig. 7 High temperature viscosity curve.

직접 통전법을 용융물속에 전기를 흘려 발생하는 Joule 열로서 원광을 용융시키는 방법이다. 발생하는 Joule 열은 용융물의 전기전도도에 의하여 결정되기 때문에 고온전기전도도를 측정하여 저항을 확인하였다.

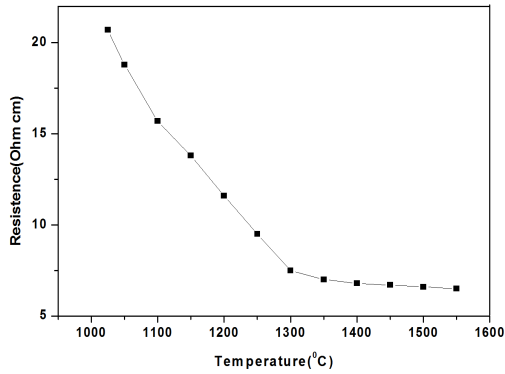


Fig. 8 High temperature conductivity curve of Jeju Pyosun Basalts.

Fig. 8에서 나타난 것과 같이 약 1300°C를 기준으로 1300°C이하에서는 저항이 급격하게 증가되나 1300°C이상에서는 저항이 감소하여 온도에 상관없이 저항이 크게 변화된 모습을 보이지 않는 것을 확인할 수 있었다. 제주도 표선리 현무암 원광은 온도가 약 1300°C 부근에서 전기전도도가 거의 일정하게 유지되므로 높지 않은 전압을 사용하여도 시료가 용융하기에 충분한 발열을 유지할 수 있을 것으로 사료된다.

원광의 용융특성을 기초로 하여 현무암 원광의 섬유방사 조건과 섬유 직경을 표 2에 나타내었다. 표 2에서 나타난 것과 같이 bushing 온도는 1240°C~1260°C, winding 속도는 2400rpm ~ 4600rpm의 조건으로 섬유를 방사하였다.

Table 2 Spinning conditions and diameter of fiber

Fiber diameter(d)	Bushing Temp.	Winder rpm(L)	Velocity
8 μ m	1,240°C	4,600	2,600m/min
11 μ m	1,240°C	2,400	1,360m/min
13 μ m	1,260°C	4,600	2,600m/min
18 μ m	1,260°C	2,400	1,360m/min

식 (3)에서 방사온도가 일정할 경우 용융물의 점성 η 가 일정하므로 bushing의 노즐을 통과하는 용융물의 양이 일정하여 winding의 속도에 상관없이 다음 식이 성립한다.

$$\pi(d_1/2)^2 L_1 = \pi(d_2/2)^2 L_2 \tag{4}$$

$$(d_1/d_2)^2 = L_2/L_1 \tag{5}$$

여기서 winding 속도 L_1 일 때 방사된 섬유의 직경 d_1 , winding 속도 L_2 일 때 섬유의 직경이 d_2 이다.

식 (5)에 의하여 일정 방사온도에서 winding 속도에 따른 섬유의 직경을 예측할 수 있으며 실제로 방사온도 1240°C, winding 속도 4,600 rpm에서 섬유직경 8 μ m, 2,400rpm에서 직경 11 μ m의 섬유가 제조되었다.

방사한 표선리 현무암 섬유의 결정성을 확인하기 위하여 XRD를 이용하여 측정하고 분석한 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 방사섬유는 유리가 나타내는 정형적인 비정질 상과 유사한 결정상을 나타내므로서 비정질상을 이루고 있음을 확인할 수 있었다.

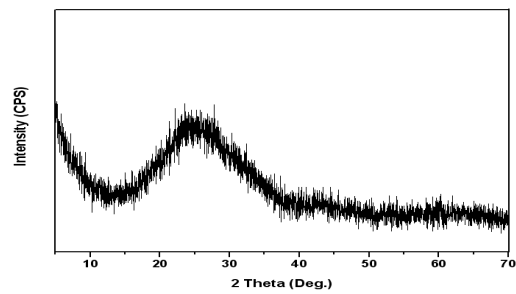


Fig. 9 XRD pattern of spinning basalt fiber.

현무암 섬유의 강도를 알아보기 위하여 인장강도를 측정하였다. 인장강도를 측정 후 그 시편을 가지고 현무암 섬유의 직경 확인을 위하여 FE-SEM을 측정하였다. Fig. 10은 현무암 섬유의 인장강도 측정 후 시편을 나타낸 것이다. 현무암 섬유의 직경은 8.28 μ m로 확인 되었으며 이 직경을 이용하여 인장강도를 산출한 결과 3660Mpa의 결과 값을 얻어낼 수 있었다.

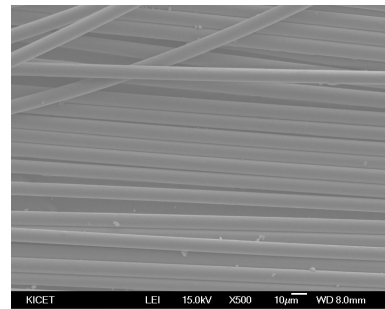


Fig. 10 FE-SEM image of basalt fiber after tensile strength test.

표선리 현무암 섬유의 열충격 안정성은 750°C로 유지되어 있는 전기로 내에 표선리 현무암 섬유를 넣고 1시간 동안 유지한 후 바로 24 \pm 3°C의 물 속에 투입하여 시료를 수온까지 냉각시킨 후 꺼내어 건조기 안에서 80°C에 24시간 동안 건조시킨 다음 결점 즉 섬유의 파단 유무를 FE-SEM으로 관찰하였다. 관찰 결과 Fig. 11의 FE-SEM 사진에서 보는 바와 같이 표선리 현무암 섬

유의 파단면이 확인되지 않았다. 따라서 방사 섬유는 750℃ 열 충격에서도 안정함을 알 수 있다.

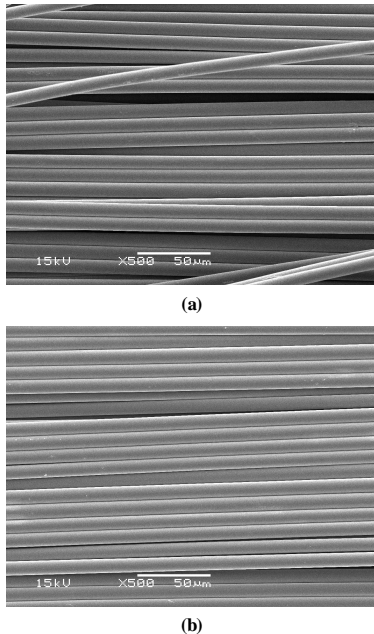


Fig. 11 FE-SEM images of basalt fiber (a) before 750℃ heat shock test, (b) after 750℃ heat shock test

현무암 섬유의 내열성을 알아보기 위하여 TG-DSC를 측정 한 결과를 Fig. 12에 나타내었다. 직경이 약 8.28μm인 섬유의 유리화되는 Tg는 694.2℃로 나타났다. 일반적으로 유리섬유의 Tg가 650℃정도이므로 현무암 섬유의 Tg가 유리섬유의 Tg보다 44.2℃ 높음으로 유리섬유보다 내열성이 우수한 것으로 확인되었다.

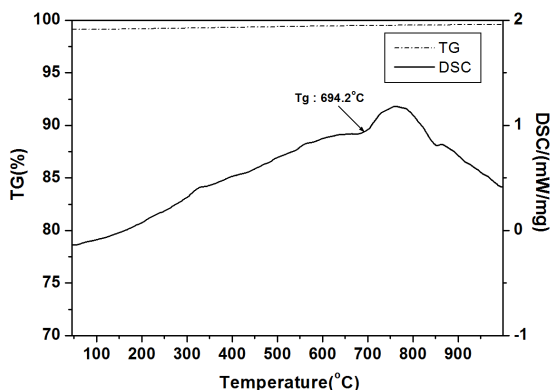


Fig. 12 TG-DSC curve of Jeju Pyosum basalt fiber.

4. 결론

본 연구에서는 제주도 표선리 지역의 현무암 원광의 용융 특성을 확인한 후 최적의 섬유방사조건에서 현무암 섬유를 방사하여 그 특성을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

원광을 1550℃로 용융한 후 각각 1250℃, 1300℃, 1350℃에서 3hr 유지 후 급냉한 시료가 비정질상을 나타냈으며 원광을 용융시키기 위하여 전기전도도를 확인해 본 결과 1300℃ 이상부터 저항이 변화가 없는 것을 확인하였다. 또한 표선리 현무암으로 연속섬유가 방사되는 최적의 점도 즉, $10^{2.8}$ poise가 되는 온도는 1264℃임을 확인하였다. 여러 가지 현무암 용융 특성 결과를 토대로 bushing 온도 1240℃, winding 속도 4600rpm (2600 m/min), nozzle tip의 크기 ϕ 0.9mm의 조건으로 섬유의 직경을 제어하여 섬유를 방사하였다. 로내 용융물의 높이를 15cm로 일정하게 유지되도록 방사로가 설계되었기 때문에 압력 P는 일정하다고 본다. 이렇게 방사된 섬유의 인장강도는 3660MPa로 확인되었으며 750℃에서 열충격 실험을 한 결과 현무암 섬유는 안정한 것으로 확인되었다.

또한 섬유의 내열성을 알아보기 위하여 TG-DSC를 측정 한 결과 Tg는 694.2℃로 유리섬유보다 내열성이 우수한 것으로 확인되었다.

후 기

본 연구는 2009년도 지식경제부가 시행하는 부품·소재기술 개발사업 연구로 수행되었으며, 이에 진심으로 감사드립니다.

참고문헌

- 1) 김종수, 강희진, “Basalt fiber를 이용한 고기능성 섬유제조 및 제품개발”, 기계와 재료, 제19권 1호, 2007, pp. 123-133.
- 2) T. Czigány, “Special manufacturing and characteristic of basalt fiber reinforced hybrid polypropylene composites: Mechanical properties and acoustic emission study,” *Composites Science and Technology*, Vol. 66, 2006, pp. 3210-3220.
- 3) M. Lubas, M. Sitarz, Z. Fozud and S. Jurga, “Structure of multicomponent SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃-CaO-MgO Glasses for the preparation of fibrous insulating materials,” *Journal of Molecular Structure*, Vol. 744-747, 2005, pp. 615-619.
- 4) J. K. Kim, J. S. Bae, S. M. Na, S. I. Kim and Y. J. Jin, “Preparation and characterization of inorganic continuous fibers from Korean basalt and quartz diorite porphyry,” *The Korean Society for Composite materials*, Vol. 19, No. 6, 2006, pp. 34-40.
- 5) Harriette L. Bos, Jörg Müssig and Mrtien “Mechanical properties of short-flax-fibre rein-forced compounds,” *J.*

- A. van den Oever*, Vol. 37, 2006, pp. 1591-1604.
- 6) Zhijian Li, Xungai Wang and Lijing Wang, "Properties of hemp fibre reinforced concrete composites," *Composites : Part A.*, Vol. 37, 2006, pp. 497-505.
 - 7) J. S. Sim, C. W. Park and D. Y. Moon, "Characteristics of basalt fiber as a strength ening material for concrete structure," *Composites : Part B.*, Vol. 36, 2005, pp. 504-512.
 - 8) Bülent Öztürk, Fazh Arslan and Sultan Öztürk, "Hot wear properties of ceramic and basalt fiber reinforced hybrid friction materials," *Tribology International*, Vol. 40, 2007, pp. 37-48.
 - 9) T. S. Kim, D. S. Kil, H. S. June, E. H. Kang and S. S. Yoon, "Measurement of electrical conductivity of glass melter at high temperature," *Analytical Science & Technology*, Vol. 13, 2000, pp. 775-780.
 - 10) Y. K. Kim, "Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf die Mechanischen Eigenschaften von Glasfasern," *Dissertation von Tu Berlin*, 1985, D83.