論文

# 하이브리드화에 의한 탄소 직물 복합재료의 역학적 특성 및 열적 특성

김재홍*, 박종규**, 정경호***, 강태진*+

# Mechanical and Thermal Properties of Phenolic Composite reinforced with Hybrid of Carbon Fabrics

Jae-Hong Kim*, Jong-Kyu Park**, Kyung-Ho Jung***, Tae-Jin Kang*+

## ABSTRACT

The mechanical and thermal properties of PAN-based/rayon-based carbon fabrics interply hybrid composite materials have been studied. Mechanical properties including tensile and interlaminar shear strengths were improved with increasing amount of continuous PAN-based carbon fabrics. The erosion rate and insulation index were determined through the torch test. Continuous rayon-based carbon fabrics composite indicated relatively low ablation resistant property. The thermal conductivity of hybrid composite of spun PAN-based/continuous rayon-based carbon fabrics is lower than that of the continuous PAN-based carbon fabrics composite.

## 초 록

본 연구에서는 전구체의 종류에 따라 PAN계/rayon계, 직물의 형태에 따라 연속사 및 방적사 탄소 직물을 사용하여 하이브리드 복합재료를 제조하여 역학적 특성과 열적 특성을 살펴보았다. 인장, 층간 전단강도 실험을 통해 연속사 PAN계 탄소 직물을 많이 사용한 하이브리드 복합재료에서 우수한 역학적 특성을 보이는 것으로 확인되었다. 토치 테스트에서는 rayon계 탄소 직물 복합재료의 삭마 저항성이 가장 떨어짐을 확인할 수 있었다. 또한, 방적사 PAN계 탄소 직물과 rayon계 탄소 직물을 하이브리드화한 복합재료가 면내 방향과 수직 방향 모두에서 저 열전도도 구현에 유리한 특성을 보여주었다.

**Key Words :** 탄소 섬유(Carbon Fiber), 하이브리드 복합재료(Hybrid Composites), 삭마 특성(Ablation Property), 열전도도(Thermal Conductivity)

## 1. 서 론

탄소 섬유 복합재료는 비강도, 비강성이 우수하여 재료의 경량화를 기할 수 있으며, 특히 탄소/탄소 복합재료인 경우 1300℃ 이상의 고온에서도 강도를 유지할 수 있어 항공기용 브레이크 디스크, 로켓 노즐, 재돌입 우주선의 열 차폐재 등에 폭넓게 사용되고 있다[1-2].

1960년대 후반부터 최근까지 고체연료 로켓모터의 내열재료로 사용되어온 탄소 섬유/페놀 수지 복합재료에는 열전도도가 낮고 단열성이 우수하며, 표면이 매끈하지 않아 층간 전단강도 및 횡간 인장강도가 우수한 rayon계 탄소 섬유가 주로 사용되었으나, rayon계 탄소 섬유는 탄화 수율이 20~30%에 불과하고 제조공정상 공해물질과 폐수가 많이 발생되며 가격 경쟁력이 떨어진다는 단점을 지니고 있어 대체 재료로서 PAN계

*+ 서울대학교 재료공학부 교신저자(E-mail:taekang@snu.ac.kr)
* 서울대학교 재료공학부
** 국방과학연구소
*** 삼성전자 LCD총괄

탄소 섬유에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[3].

PAN계 탄소 섬유는 rayon계 탄소 섬유에 비해 인장, 굽힘 강도 등의 기계적 특성이 우수하고, 가격 경쟁력이 뛰어난 반면, 열전도도가 높고 불균일한 삭마(ablation) 특성을 나타내는 단점이 있다. 이러한 단점을 보완하기 위한 일환으로 상용 탄소 섬유의 탄화 온도(1300~1500℃)보다 낮은 온도(900~1200℃)에서 산화 PAN(oxidized PAN) 섬유를 탄화시키거나, 기존의 연속사(continuous filament tow) 대신 방적사(spun yarn) 형태의 탄소실을 개발하는 등 많은 연구가 진행되어 왔다[4-6].

본 연구에서는 PAN계 탄소 섬유의 기계적 물성을 유지하면서 저 열전도도와 높은 층간 결합력 등 내열/단열재료 로서 복합재료에 요구되는 주요 특성을 한층 더 향상시키기 위한 방안으로 층간 전단강도가 우수하고 열전도도가 낮은 rayon계 탄소 직물과 기계적 물성이 우수한 PAN계 탄소 직물을 하이브리드화(hybridization)한 복합재료를 제작하여 역학적 특성 및 열적 특성을 고찰하였다. 또한, PAN계 탄소 및 rayon계 탄소 직물 복합재료를 각각 제조하여 하이브리드 복합재료와 비교하였다.

사용된 탄소 섬유는 1500℃에서 탄화한 연속사 형태의 PAN계 탄소 섬유 및 rayon계 탄소 섬유, 1100℃에서 탄화한 방적사 형태의 PAN계 저온 탄소 섬유 등 세 가지를 사용하였고, 기지재(matrix)로는 열분해 시에 탄화 수율이 높고, 탄화하면서 표면에 다공질의 char를 형성하여 단열재 및 열 차폐재로서의 역할을 수행하는 페놀 수지를 사용하였다.

탄소 섬유/페놀 수지 복합재료의 인장 강도와 층간 전단강도를 측정하였고, 적층 구조에 따른 삭마 특성의 차이를 알아보기 위하여 토치(torch) 테스트를 실시하여 삭마율(erosion rate)과 단열 지수(insulation index)를 측정하였다. 또한, 하이브리드를 통한 열전도도의 변화를 고찰하고자 복합재료의 면내 방향(in-plane)과 수직 방향(transverse)의 열전도도를 측정하였다.

## 2. 실험

### 2.1 PAN계/rayon계 탄소 직물 복합재료의 제조

연속사 및 방적사 형태의 PAN계 탄소 직물과 연속사 형태의 rayon계 탄소 직물에 메탄올(수지의 50%)을 희석한 페놀 수지를 고르게 도포하여 프리프레그(prepreg)를 얻었다. 프리프레그에 잔류된 수지의 함량(resin content)은 연속사 PAN계 탄소 직물이 35wt%, 방적사 PAN계 탄소 직물이 45wt%, 연속사 rayon계 탄소 직물이 39.9wt%였다. 또한, 카본 블랙(carbon black)을 수지 함량의 10wt% 정도로 각각의 탄소 직물에 첨가하였다. 경화는 유압 프레스(hydraulic press)에서 시행하였고, 압력은 5MPa로 하였다. 경화 사이클(curing cycle)은 Fig. 1과 같고 150℃에서 2시간동안 경화하였다.

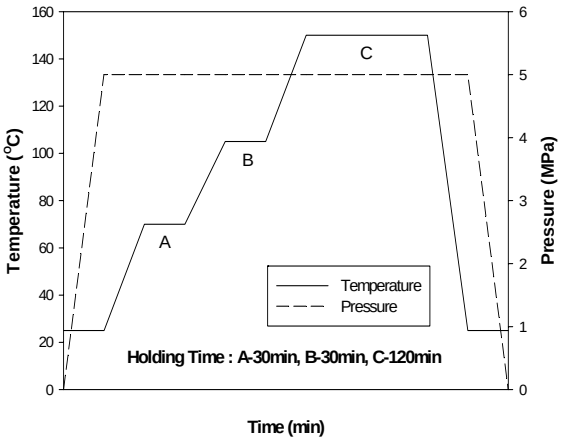


**Fig. 1 Cure Cycle for Phenolic Resin Based Hybrid Composites.**

하이브리드 복합재료의 적층은 각 탄소 직물의 영향과 시편 두께를 고려하여 연속사 및 방적사 PAN계 탄소 직물과 rayon계 탄소 직물의 비가 각각 2:1, 4:1인 4종류의 하이브리드 복합재료(PCRC2, PCRC4, PSRC2, PSRC4)를 제조하였다. 예를 들어, 'PCRC2' 와 같이 표기된 것은 연속사 PAN계 탄소 직물 두 층에 연속사 rayon계 탄소 직물 한 층을 쌓는 식으로 반복 적층하여 제조한 복합재료를 뜻한다. 또한, 역학적 특성 및 열적 특성을 비교하기 위해 세 가지 보강 직물을 개별적으로 적층한 탄소 직물 복합재료(PC, PS 및 RC)도 각각 제조하였다.

### 2.2 역학적 특성 실험

#### 2.2.1 인장 실험

인장 강도와 인장 계수를 측정하기 위하여 ASTM D3039-76의 방법에 따라 MTS Sintech 10/GL 시험기를 사용하여 인장 실험을 수행하였다. 변형 속도(cross-head speed)는 5.0mm/min으로 하였고, 사용된 시편의 형상은 Fig. 2와 같다. Fig. 2에서 보듯이 시편 양쪽면의 가운데 위치에 스트레인 게이지(strain gauge)를 하중 방향과 이에 수직인 방향으로 각각 부착하였고, 양 끝에 유리 섬유/에폭시(glass fiber/epoxy) 소재의 tab을 붙였다. 시편의 두께는 3.5mm, 폭은 20mm, 지지 거리(gauge length)는 100mm가 되게 하였다. 인장 실험은 PC, PS, RC, PCRC2, PCRC4, PSRC2, PSRC4의 7종류의 시편에 대하여 수행하였으며, 한 종류 당 최소 5개의 시편을 측정하였다.

#### 2.2.2 층간 전단강도 실험

층간 전단강도를 측정하기 위하여 ASTM D790의 방법에 따라 Shrot Beam Shear(SBS) 테스트를 MTS Sintech 10/GL 시험기를

**Fig. 2 Specimen for Tensile Test.**

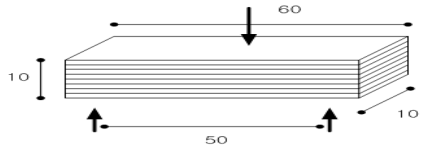


**Fig. 3 Specimen Geometry for Short Beam Shear(SBS) Test.**

사용하여 수행하였다. 시편의 지지대간 거리와 두께의 비(span to depth ratio)는 5로 하였으며, 변형 속도는 1.3mm/min으로 설정하였다. 실험에 사용된 시편의 형상 및 크기는 Fig. 3과 같고, 층간 전단강도의 계산식은 아래와 같다.

$$ILSS = \frac{0.75P}{bt} \tag{1}$$

여기서, $P$는 최대하중, $t$는 시편의 두께, $b$는 시편의 폭을 각각 의미한다.

층간 전단강도 실험은 PC, PS, RC, PCRC2, PCRC4, PSRC2, PSRC4의 7종류의 시편에 대하여 실험을 하였으며, 한 종류 당 5개의 시편을 사용하였다.

## 2.3 열적 특성 실험

### 2.3.1 토치 실험

하이브리드화가 탄소 섬유/페놀 수지 복합재료의 삭마 특성에 미치는 영향을 알아보기 위해 토치 실험을 수행하여 삭마율과 단열 지수를 측정하였다. 실험에 사용된 토치 시험기의 규격은 Table 1과 같고, 시험 방법은 ASTM E285를 따랐다. 삭마율이란 시편의 두께를 burn-through time으로 나눈 값으로, 시편이 화염에 의해 얼마나 빨리 타 들어가는가를 나타내는 척도로, 삭마율이 낮을수록 삭마 저항성이 우수하다는 것을 의미한다. burn-through time은 시편이 화염에 노출된 순간부터 시편이 화염에 의해 완전히 관통되는 데에 걸리는 시간을 말한다. 삭마율의 계산식은 식 (2)와 같다.

$$E = \frac{d}{T} \tag{2}$$

여기서, $E$는 삭마율, $d$는 시편의 두께, $T$는 burn-through time을 의미한다.

**Table 1 Specification of Torch Tester**

| | |
|---|---|
| Temperature of Flame | Above 3000℃ |
| Max. Heat Flux | 28.4MW/m$^2$ |
| Fuel Gas | Plasma gas ($H_2$ and Ar) |
| Distance between torch tip and specimen | 30mm |

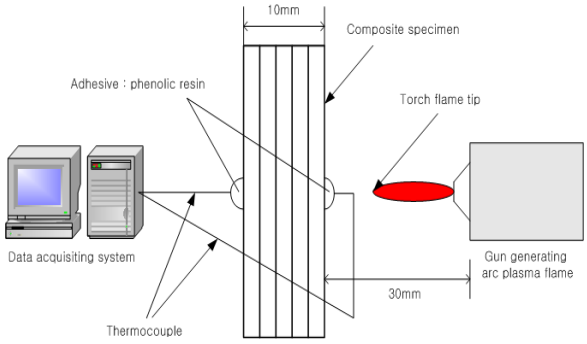


**Fig. 4 Schematic Illustration of Apparatus for Ablation Test using an Arc Plasma Torch.**

단열 지수란 시편에서 화염을 받는 반대쪽 면의 온도를 측정하여, 이 온도가 상온으로부터 특정 온도까지 상승하는 데에 걸리는 시간(time for back-face temperature change)을 시편의 두께로 나누어서 얻는 값으로 식 (3)과 같이 표현된다.

$$I_i = \frac{T_i}{d} \tag{3}$$

여기서, $I_i$는 단열 지수, $T_i$는 time for back-face temperature change를 각각 의미한다.

실험에 사용된 시편의 크기 및 형상은 가로, 세로 길이가 각각 100mm, 평균 두께가 10mm인 정사각형 형태이고, Fig. 4는 arc plasma 토치 실험의 개략도이다.

### 2.3.2 열전도도 측정

탄소 섬유/페놀 수지 복합재료의 적층 구조에 따른 열전도 특성의 변화를 알아보기 위하여 제조된 복합재료의 열전도도를 측정하였다. 상온 열전도도 측정법은 정상 상태에서 총 입열량, 그리고 표준 시편과 측정 시편의 상・하 온도 차이를 측정하여 열전도도를 구하는 방법이다[7-8]. 이 연구에서는 ASTM E1225의 기준에 따라 제작한 상온 열전도도 시험기를 사용하였다. 시편은 높이 20mm, 직경 12mm, 열전대(thermocouple) 사이의 거리가 15mm인 원기둥 형태이고, 단열 상태에서 적층된 직물의 평면 방향과 평행한 방향 및 직물 면에 대해 수직인 방향, 두 가지 방향에 대해 측정하였다. 열전도도는 식 (4)를 이용하여 계산하였고, Fig. 5는 사용된 상온 열전도도 시험기의 개략도이다.

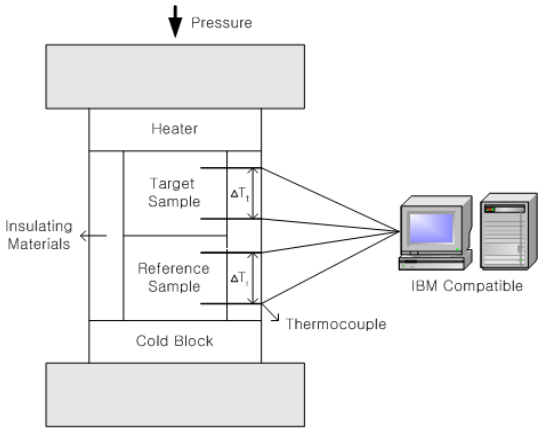


**Fig. 5 Schematic Illustration of an Apparatus for Thermal Conductivity Measurement.**

$$\lambda = \lambda_r \times \{(\frac{\Delta T_r}{\Delta T}) \times (\frac{\delta}{\delta_r}) \times (\frac{d_r}{d})\}^2 \times K \quad (4)$$

여기서, $\lambda$는 시편의 열전도도, $\lambda_r$은 reference(stainless steel)의 열전도도, $\Delta T_r$은 reference의 온도 차이, $\Delta T$는 시편의 온도 차이, $\delta$는 시편의 열전대 사이의 거리, $\delta_r$은 reference의 열전대 사이의 거리, $d_r$은 reference의 직경, $d$는 시편의 직경을 각각 나타내며, $K$는 correction factor로 대략 1~1.02의 값을 가진다. 이 실험에서 $K$=1의 값을 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 역학적 특성

#### 3.1.1 인장 실험 결과

인장 실험을 통해 얻은 각 시편의 인장 강도와 인장 계수를 Fig. 6 및 7에 나타내었다. 인장 강도와 인장 계수는 연속사 PAN계 탄소 직물을 보강재로 사용한 시편에서 높은 값을 보였으며, 방적사 PAN계, 연속사 rayon계 탄소 직물을 보강재로 사용한 시편에서는 상대적으로 낮은 값을 나타내었다. RC의 인장 특성이 PC의 인장 특성보다 열등함을 확인할 수 있고 또한, PS의 인장 강도 값이 낮은 이유는 방적사가 연속사에 비해 인장 강도가 낮을 뿐만 아니라 단섬유에 꼬임을 주어 만든 실이기 때문에 이로 인해 나타나는 섬유의 pull out 효과 때문으로 판단된다.

#### 3.1.2 층간 전단강도 실험 결과

층간 전단강도는 적층 복합재료에서 여러 역학적 물성에 중요한 영향을 미친다. Fig. 8은 SBS 테스트를 통해 얻은 각

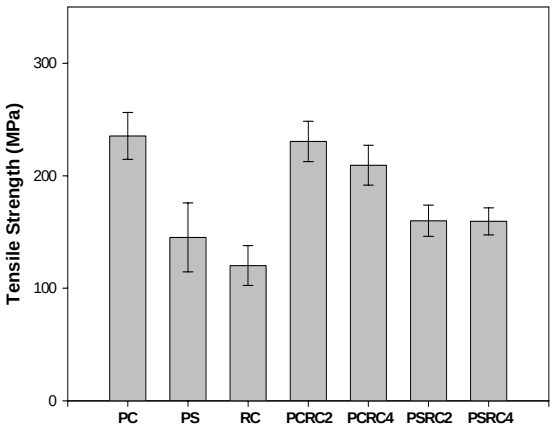


**Fig. 6 Tensile Strength of the Carbon Fabric Composites.**

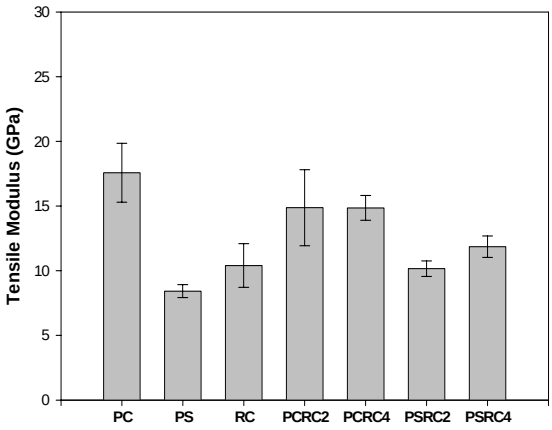


**Fig. 7 Tensile Modulus of the Carbon Fabric Composites.**

시편의 층간 전단강도를 나타낸 그래프이다. 이 그래프에서 보듯이 PC와 PS가 높은 층간 전단강도를 보였으며, 기대와는 달리 RC의 경우 낮은 값을 보였다. 하이브리드 복합재료의 경우, 종류에 따라 크게 영향을 받지는 않았으나, 연속사 PAN계 탄소 직물을 많이 사용한 하이브리드 복합재료에서 우수하게 측정되었다. PS의 층간 전단강도가 높은 이유는 방적사의 형태 때문인 것으로 생각된다. 방적사는 단섬유에 꼬임을 주어 만든 실이기 때문에 표면이 울퉁불퉁하여 기지재와의 접촉 면적이 넓고 일부 단섬유의 끝단이 돌출하여 형성된 솜털과 같은 잔털(hairiness) 섬유들이 기지재 내에 분포하여 균열(crack)의 전파를 억제하는 역할을 하는 것으로 사료된다[6, 9-10]. 하이브리드 복합재료의 경우에는 보강재와 기지재 사이의 열 수축 차이 외에도 다른 종류의 보강재 간의 열팽창 계수 차이로 인해 더욱 많은 미세 균열(micro-crack)을 야기하게 되고 그 결과 층간 전단력의 저하를 보인 것으로 판단된다.

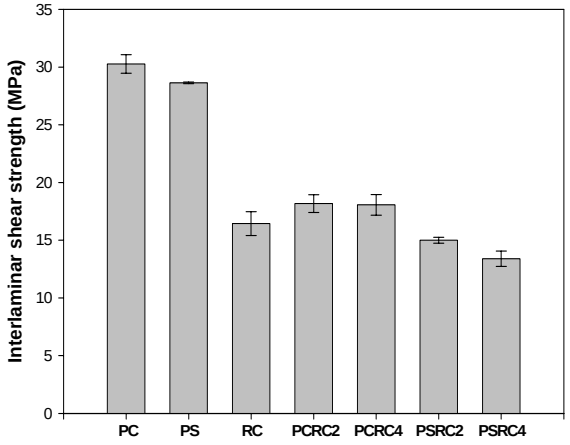


Fig. 8 Interlaminar Shear Strength of the Carbon Fabric Composites.

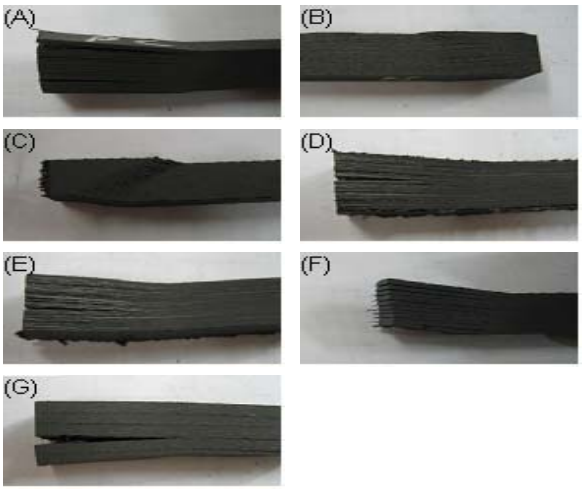


Fig. 9 Photographic Views of the Composites Fractured after SBS Test: (A) PC, (B) PS, (C) RC, (D) PCRC2, (E) PCRC4, (F) PSRC(2), (G) PSRC4.

## 3.2 열적 특성

### 3.2.1 토치 실험 결과

내열 복합재료에서 중요한 특성 중의 하나인 삭마율이 보강재와 적층 순서에 따라 어떻게 달라지는지 Fig. 10에 나타내었다. Fig. 10에서 보듯이 PC의 삭마 저항성이 가장 우수하고, RC의 경우 다른 시편에 비해 삭마 저항성이 떨어짐을 확인할 수 있다. 하이브리드 복합재료에서는 어떤 특징적인 삭마 현상을 보인다기 보다 연속사 PAN계 탄소 직물을 보강재로 사용한 시편에서 우수하게 측정되었다.

토치 실험 중에 화염을 받는 시편의 뒷면에 열전대를 부착하여 온도 변화를 관찰함으로써 각 복합재료의 단열 지수를 계산하여 Fig. 11에 나타내었다. 그래프에서 보듯이 PC가 700℃까지

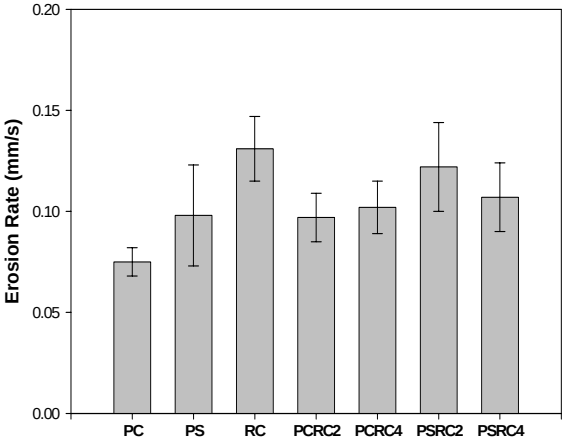


Fig. 10 Elation Rate of Carbon Fabric Composites.

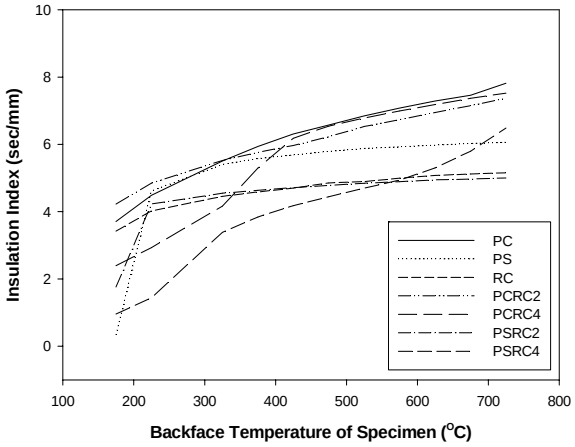


Fig. 11 Insulation Index of Carbon Fabric Composites.

전 구간에서 우수한 단열 성질을 지니고 있음을 확인할 수 있다. 이는 앞의 Fig. 10에서 알 수 있는 뛰어난 삭마 저항성과 함께 연속사 PAN계 탄소 직물을 보강재로 적용한 복합재료가 내열 재료로서 좋은 성질을 지니고 있음을 보여준다. 또한, 600~700℃의 온도 범위에서 단열 지수는 삭마율 결과와 유사한 경향을 보였는데, 이것은 단열 지수가 재료의 열전도도와 상관있는 열확산율과 삭마율에 크게 영향을 받기 때문이다. 예를 들어 삭마율이 높은 RC의 경우, 삭마 저항성이 낮으므로 삭마가 빨리 발생하게 되어 재료의 두께가 급격히 얇아지게 되고 그 결과 낮은 단열 지수를 보이게 된다.

### 3.2.2 열전도도 실험 결과

PC, PS, RC와 4가지 다른 하이브리드 복합재료의 면내 방향과 수직 방향의 열전도도 측정 결과를 Fig. 12에 나타내었다.

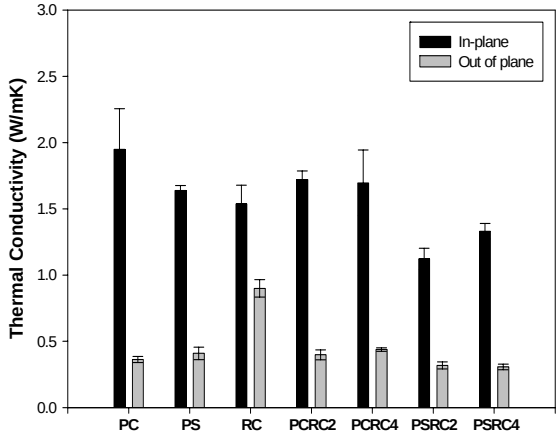


**Fig. 12 Thermal Conductivity Measured at the Direction Parallel and Perpendicular to the Laminar Plane for Carbon Fabric composites.**

우선, 탄소 섬유는 섬유 축 방향으로의 열전도도가 섬유 축에 수직한 방향으로의 열전도도보다 10배 이상에 이를 정도로 이방성이 크기 때문에 섬유 축 방향인 복합재료의 면내 방향과 수직 방향의 열전도도의 값이 큰 차이를 보인다. Fig. 12의 결과에서도 이를 확인할 수 있으며, 방적사 PAN계 탄소 직물을 보강재로 사용한 시편의 면내 방향으로의 열전도도가 연속사 PAN계 탄소 직물을 보강재로 한 시편에 비해 감소함을 확인할 수 있었으나, 그 감소폭이 크지 않았고, 수직 방향으로의 열전도도는 오히려 더 큰 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 이유는 탄소 섬유의 제조공정에 따라 섬유의 길이 방향 열전도도가 10% 내외의 차이가 있을 뿐만 아니라 단열 특성을 가진 페놀 수지 층에 방적사 탄소 직물 표면의 많은 잔털 섬유들이 일종의 기능성 충전제(functional filler)로 보강하여 수지층으로의 열전달이 발생하게 되어 섬유 구조상 차이로 인한 열전도도 감소 효과를 상당 부분 상쇄시켰기 때문으로 생각된다[9, 11]. 하이브리드 복합재료 열전도도의 경우, 방적사 PAN계 탄소 직물과 rayon계 탄소 직물을 하이브리드화한 복합재료가 면내 방향과 수직 방향 모두에서 유리함을 확인할 수 있다. 또한, 시편 제조 후 원기둥 형태로의 가공과 열전대 삽입을 위한 드릴(drill) 공정 등 가공, 공정상의 변수로 인해 실험적 오차가 발생한 것으로 사료된다.

## 3. 결 론

전구체의 종류에 따라 PAN계 및 rayon계, 직물의 형태에 따라 연속사 및 방적사 직물로 구분되는 세 가지 탄소 직물로 하이브리드 복합재료를 제작하여 역학적 특성과 삭마 특성 및 열전도도 특성을 측정하고, 단일 보강재로 만들어진 세 가지 복합재료(PC, PS 및 RC)와 비교·평가하였다. 인장 실험 결과, 예상대로 연속사 PAN계 탄소 직물을 많이 사용한 하이브리드 복합재료가 가장 우수한 것으로 측정되었고, 층간 결합력 또한 하이브리드 종류에 크게 상관없이 연속사 PAN계 탄소 직물을 많이 사용한 복합재료에서 우수하게 측정되었다. 토치 실험에서는 RC의 삭마 저항성이 가장 떨어짐을 확인할 수 있었다. Rayon계 탄소 직물을 하이브리드화하여 적용하고자 했던 주요 이유가 삭마 특성의 향상에 있었음을 감안할 때 이 결과는 기대한 바와 다르다고 할 수 있다. 따라서 우수한 기계적 특성과 삭마 특성 구현을 위해서는 rayon계 탄소 직물 보강재를 상대적으로 소량 사용하는 방식으로 하이브리드 조합비를 결정하는 것이 유리하다고 생각된다. 마지막으로 열전도도 실험에서 저 열전도도 구현을 위해서는 방적사 PAN계 탄소 직물과 rayon계 탄소 직물을 하이브리드화한 복합재료가 면내 방향뿐만 아니라 수직 방향에서도 낮은 값을 보여 유리함을 확인할 수 있었다.

## 후 기

The Authors of this Paper would like to thank the Korea Science and Engineering Foundation (KOSEF) for Sponsoring this Research through the SRC/ERC Program of MOST/ KOSEF (R11-2005-065)

## 참고문헌

1) E. Fitzer, Carbon, Vol. 25, 1987, pp. 163.
2) D. F. Adams and G. W. Hastings, “Carbon Fibers and Their Composites,” 1998, pp. 253.
3) 신승준, “방적사 탄소직물/연속사 탄소직물 하이브리드 복합재료의 역학적 특성 및 열적 특성에 관한 연구,” 서울대학교, 석사학위논문, 2003.
4) H. A. Katzman, P. M. Adams, T. D. Le and C. S. Hemminger, “Characterization of Low Thermal Conductivity PAN-based Carbon Fibers,” *Carbon*, Vol. 32, 1994, pp. 379-391.
5) L. Zhao and B. Jang, “Fabrication, structure and properties of quasi-carbon fibers,” *J. Mater. Sci.*, Vol. 30, 1995, pp. 4535-4540.
6) R. L. Noland, “Ablative and Insulative Structure and Microcellular Carbon Fibers Forming Same,” *US Patent*, Vol. 5, 1994, pp. 298-313.
7) J. E. Parrott and Audrey D. Stuckes, “Thermal Conductivity of Solids,” 1975.
8) Springer G. S. and Tsai S. W., “Thermal Conductivities of Unidirectional Materials,” *Journal of Composite Materials*,

Vol. 1, 1967, pp. 166-173.
9) J. D. Buckley and D. D. Edie, “Carbon-Carbon Materials and Composites,” Noyes Publications, New Jersey, 1993, pp. 75-76.
10) G. L. Dolan and J. E. Masters, “20th international SAMPE technical conference,” Vol. 34, 1998.
11) D. L. Schmidt and R. D. Craig, “Advanced Carbon Fabric/phenolic for Thermal Protection Application,” AFWAL US, AFWAL-TR-81-4136, 1982.