

## 섬유강화 복합재의 열이방성에 대한 섬유 형태적 영향

심환보 · 이보성

대전시 유성구 궁동 220번지 충남대학교 공과대학 화학공학과

### Effects of fiber forms on thermal anisotropy in fibrous composites

Shim Hwan-Boh and Rhee Bo-Sung

Dept. of Chem. Eng., Chungnam Nat'l Univ., Kung-Dong 220, You-Sung-Gu, Tae-Jeon 305-764, Korea

**초 록** C형 및 중공형 탄소섬유는 紡絲(spinning)시 홀의 전단응력을 원형의 그것에 비해서 더 광범위하게 걸쳐받게 됨으로 분자배향을 고도로 유도할 수가 있다. 찢치게 이방성 중공 및 C형 탄소 섬유 강화재의 축·횡방향 열전도도를 에폭시 보재 하에서 실험하였다. 열이방성 정도에 있어 원형 탄소섬유 보강재인 경우 50 정도 였으나, C형과 중공형 보강재는 최고치로 대략 130과 118 정도를 보임으로서 원형 강화재 보다 200% 이상 우수한 열이방성을 보였다.

**Abstract** Anisotropic pitch-based C-type and hollow carbon fibers can obtain wider shear stresses during the spinning and induce higher molecular orientation than that of round along the fiber axis. These fibers reinforced unidirectional epoxy composites were prepared by hot-press moulding method and perpendicular and parallel thermal conductivities of the composites were measured by a steady-state method. In the case of round carbon fibers reinforced epoxy composites(R-CF/EP), thermal anisotropic factor showed nearly 50, while those of H-CF/EP and C-CF/EP showed about 130 and 118, respectively. As a result, both H-CF/EP and C-CF/EP had an excellent directional thermal conductivity to distribute heat, above 200%.

**Key-words** : hollow carbon fiber reinforced epoxy composites(H-CF/EP), C-CF/EP, thermal anisotropic factor

### 1. 서 론

섬유강화 세라믹, 고분자 복합재료는 고온 특성으로 인하여 구조내화물로서 큰 관심을 보여왔다. 강화섬유로는 유리섬유, 세라믹섬유, 그리고 탄소섬유 등이 적용되고 있으며, 특히 탄소섬유는 낮은 비중, 고강도, 내열특성으로 로(furnace), 고온 봉합재료등의 분야에 사용된다<sup>1)</sup>. “고온에 사용될 때 열을 보존할 것이냐? 아니면 열을 분산전달시켜 줄 것이냐?”는 중요한 문제가 된다. 찢치게 탄소섬유의 대표적인 특징들 중의 하나는 높은 열전도도를 얻을 수 있다는 것이다. 최근에 Amoco社에서 발표한 바에 의하면 그 값이 1100[W/m·K]이었다고 한다<sup>2)</sup>. 이 값은 우리가 알고 있는 금속 중에서 최고의 열전도를 나타내는 구리나 은의 약 3배 가량 높은 값이다. 심지어 열처리 온도가 증가함에 따라서 열전도도

가 증가하는 경향을 보이며, 흑연의 basal plane은 열전도도가 1910[W/m·K]값을 보인다<sup>3,4)</sup>. 이와같이 탄소섬유가 높은 열전도도를 갖는 점을 이용해서 초경량, 고강도를 요구하는 항공전자공학의 heat sink나 열전도가 나쁜(불량한) 고분자재료에 충전재(보강재)로서 열전도도 개선책의 방법으로 사용 응용되고 있다. 섬유강화 복합재가 섬유의 적층각도, 함량, 적층순서에 따라 기계적 특성을 창출하여 이용하듯이 열적특성(이방특성)도 또한 마찬가지다. 고온고강도 내화재에서 이와같은 열이방특성은 고려해 주어야할 중요한 요소임을 인지해야 할 것이다. 본 연구에서는 복합재의 열 이방특성을 부여하기 위해서 찢치게 비원형 탄소섬유를 강화재로 이용하였다. 기존의 원형탄소섬유는 창출할 수 있는 열특성(이방특성)에는 제한을 받는다. 그러나 C형 및 중공형 탄소섬유는 방사시 홀의 전단응력을 원

형섬유에 비해서 더 광범위에 걸쳐 받게 되므로 분자배향을 고도로 유도할 수가 있다. 또한 섬유의 기하학적 형태, 중공탄소섬유(축방향 중공), C형 탄소섬유(확장표면)에 따른 열장벽(thermal wall)이 존재한다. 그러므로 전기적, 열적 특성에 있어서도 큰 잇점으로 작용할 수가 있다. 즉, 상대적으로 큰 이방특성을 기대할 수가 있다.

그래서 본 연구에서는 섬유의 기하학적 형태를 달리해서 섬유 자체의 이방특성(결정화도)을 극대화함으로써 재료에 열 이방특성을 부여하고자 한다. 특히 찰치계 이방성 중공 및 C형 탄소섬유 강화재의 횡·축방향 열방성을 에폭시 매트릭스 하에서 실험하였다.

### 2. 실험

본 연구에 이용된 섬유는 이방성 중공형(hollow-type), C형(C-type) 그리고 원형(round-type)의 탄소섬유로서 석탄타르 찰치를 그림 1에 보인 CNU공정<sup>5)</sup>에 의해 처리하여, 이전 연구에서 특허화된 중공형 탄소섬유용 공동형(annular-type) 및 C형 탄소섬유용 C자 모양의 홀을 갖는 방사기에 의해 315°C로 찰치를 용융방사하여, 295°C에서 40분동안 산화안정화를 거친후, 질소 존재하에서 1000°C까지 탄화하여 제조되었다<sup>6,7)</sup>.

그리고 복합재 성형품 제조는 에폭시(국도화학, YD-128) 모재에 섬유함량을 15wt%부터 45%까지 충전하여 전고에서 보고한 hot-press 몰딩법<sup>8)</sup>에 의해 두께 0.5mm의 복합시편을 얻었으며, 열전도 측정 시편은 diamond wire cutter로 지름 25mm 크기로 절단하여 사용하였다. 전도 실험 장비는 P.A.HILTON

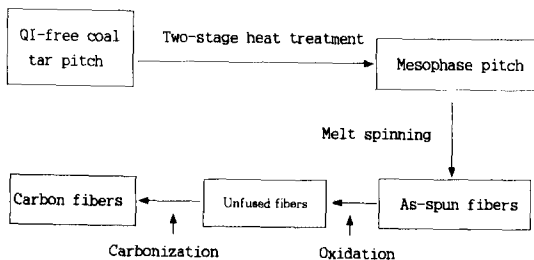


Fig. 1. Converting coal tar to mesophase pitch-based carbon fiber using the CNU process<sup>5)</sup>.

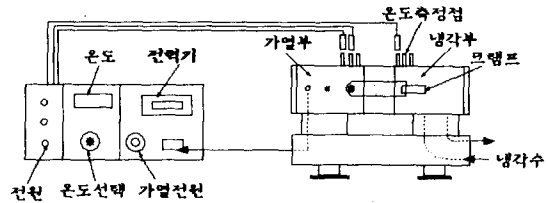


Fig. 2. Thermal conductivity apparatus.

사의 모델 H940M/E/4/059로서 계략도를 그림 2에 도식화하였다<sup>9)</sup>. 열전도부(샘플)를 기준으로 한쪽은 전기적으로 가열을 할 수 있게 (가열부), 다른쪽은 정상상태의 온도구배를 유지시키기 위해서 냉각수를 순환시킬 수 있게 하였으며(냉각부), 냉각부-시료부, 시료부-가열부 계면에는 열손실이 없도록 전도 물질 실리콘왁스로 접촉을 시켰다. 그리고 각 부위에 0.1°C 분해능의 온도 탐침을 설치하여 시료부의 온도구배를 측정하였다. 열전도도의 계산은 Fourier법칙을 따랐다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 3은 (1) radial, (2) onion 그리고 (3) line-origin 구조를 전자현미경으로 촬영한 것으로 탄소섬유 단면의 대표적인 전형형을 보여주는 것이다. (1)과 (2)의 내부구조에 비교해서 (3)의 line-origin구조가 더 큰 전기·열전도를 보인다는 것이 여러 실험결과에 의해 보고되고 있다<sup>10)</sup>. 본 실험에서는 line-origin구조를 효과적으로 유도하고 강화 효과를 최대로 보여주는 것으로 확인<sup>8)</sup>된 중공(hollow)과 C형 탄소섬유를 열적구조물로서 응용을 시도하기에 앞서 그 특성을 조사하였다.

그림 4-1은 이들 찰치계 이방성 중공 및 C형 탄소섬유 강화재의 전자현미경 사진이며, 그림 4-2는 중공탄소섬유를 강화화 에폭시 복합재 단면의 광학현미경 사진으로서 중공의 많은 기공은 횡 방향으로의 단열특성을 예상할 수 있게 해 준다.

그림 5는 섬유의 내부구조, 외부구조가 다른 원형, 중공형 및 C형 탄소섬유의 축방향으로 다른 분자배향을 확인할 수 있는 X선 회절 분석결과를 보인 것이다. 예상대로 원

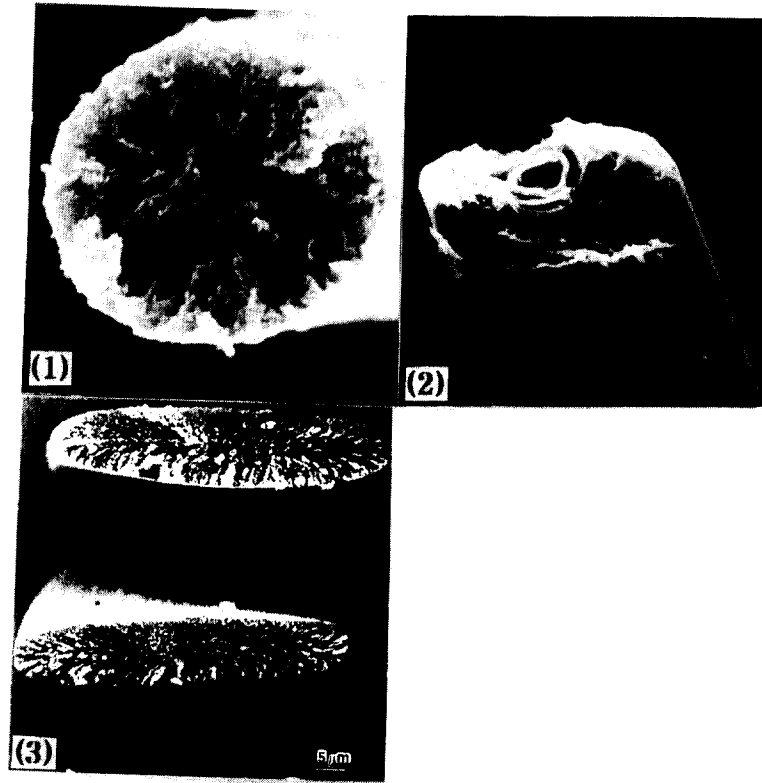


Fig. 3. Cross-sectional microstructures of different types of carbon fibers.  
 (1) radial (2) onion and (3) line-origin(L.O)<sup>(10)</sup> structures

형 탄소섬유구조보다는 C형 탄소섬유 구조가 C형 보다는 중공형 탄소섬유구조가 흑연의 basal plane 구조에 가깝다는 것을 보여준다. 이렇게 잘 발달된 축방향으로의 분자 배향 (molecular orientation)은 축방향으로의 열전달을 예상할 수 있게 해준다. 또한 C형 섬유 보강재의 경우는 넓은 계면으로 인하여 흡수된 열을 쉽게 분산시킬 수 있는 역할을 예상케 해준다.

실험에 의한 각 특성치(열확산도, 비열)의 계산은 푸리에의 열전도법칙  $q = -\kappa A(T_2 - T_1)/t$ 와  $C_p = -q/[m \cdot (T_2 - T_1)]$ ,  $\alpha = \kappa/[\rho \cdot C_p]$ 를 사용하여 계산하였다.

그림 6은 45wt% 중공, C형 그리고 원형 탄소섬유로 강화한 복합재의 온도변화에 따른 횡(90°)방향 열전도도를 측정된 결과치이다. 전체적으로 원형(circular)탄소섬유 강화복합재가 중공(hollow)이나 C형보다 더 큰 열전도성을 보이고 있다. 역으로 H-CF/EP나 C-CF/EP가 낮은 열전도도(k)를 나타냈다. 이것

은 중공형의 경우 축방향의 공기를 포함한 tunnel에 의한 열 차단(insulation)과 방사시유도되는 축방향 분자고도배양에 따른 결과로 축방향 열분산을 의미하는 것으로 보인다. C-CF/EP의 열전도도 C형섬유의 확장표면의 열 흡수력과 열 이방전달 특성에 기인하는 것으로 보인다. 또한 H-CF/EP는 온도변화(40~120°C)에 따른 열전도율 변화가 11%, C-CF/EP는 20%, R-CF/EP 31%에 비해 훨씬 작은 것으로 열장벽(thermal barrier)이 형성됨을 예측해 볼 수 있다. 앞서 설명한 thermal anisotropy와 열장벽저항(thermal barrier resistance)에 의해서 90° 방향으로의 열전달(heat transfer)에 영향을 크게 받는 것이 H-CF/EP, C-CF/EP임을 나타낸다.

그림 7은 40°C, 120°C에서 H-CF/EP, C-CF/EP 그리고 R-CF/EP 복합재의 섬유 함량에 따른 축방향 열전도 변화 값을 보여주고 있다. 전체적으로 C-CF/EP 복합재가 열전도율이 가장 높은 것으로 나타났다. 열전도율에

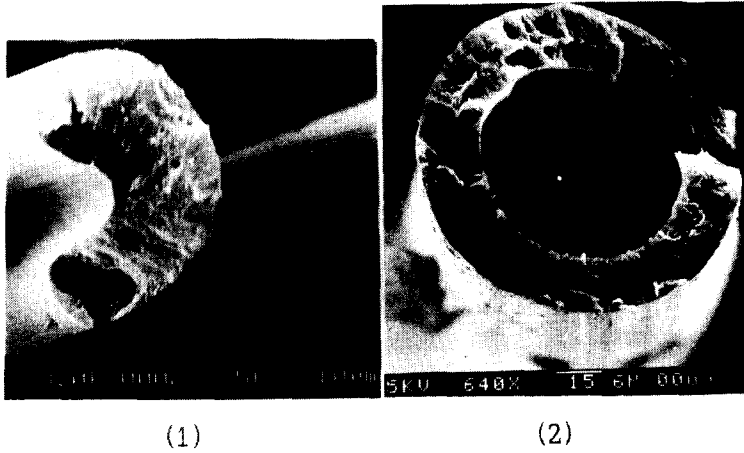


Fig. 4-1. Microstructures of C-type and hollow-type carbon fibers.  
(1) curved line-origin and (2) circled line-origin

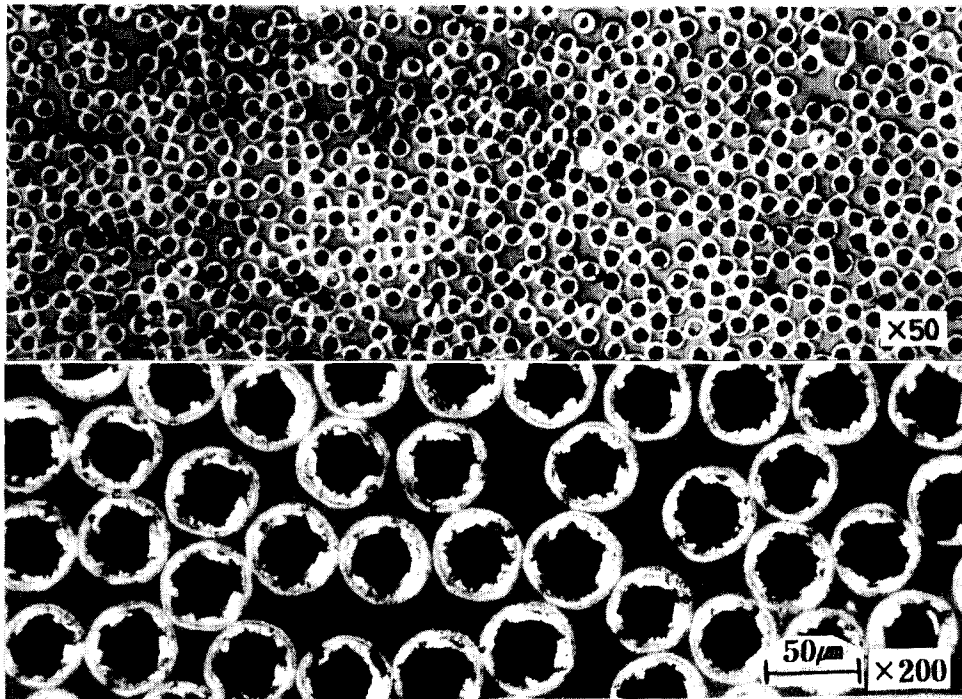


Fig. 4-2. Optical polarized microscopes of anisotropic pitch-based hollow carbon fibers reinforced epoxy composites.  
(1)  $\times 50$  and (2)  $\times 200$

있어 40°C일때 보다는 120°C 일때가 모든 경우에 있어 높은 값을 보인다. 특히 C형 탄소 섬유를 보강한 복합재는 온도에 따라 절대 증가 값이 가장 컸다. 그러나 40°C와 120°C일

때의 섬유 함량에 따른 증가폭은 일정하게 유지하였다. 이것은 축방향으로의 열전도율은 혼합법칙에 의해서 지배받음을 알 수 있다.

그림 8은 40°C, 120°C에서 섬유 함량에 따

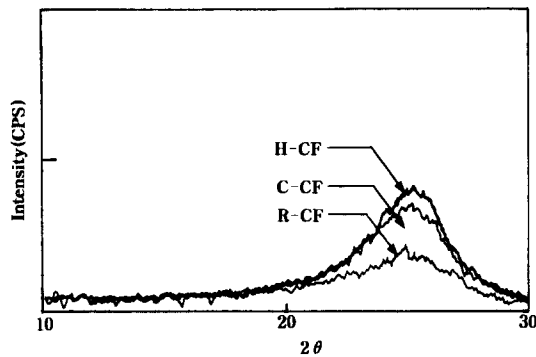


Fig. 5. XRD patterns of round(R), C-type(C) and hollow-type(H) carbon fibers.

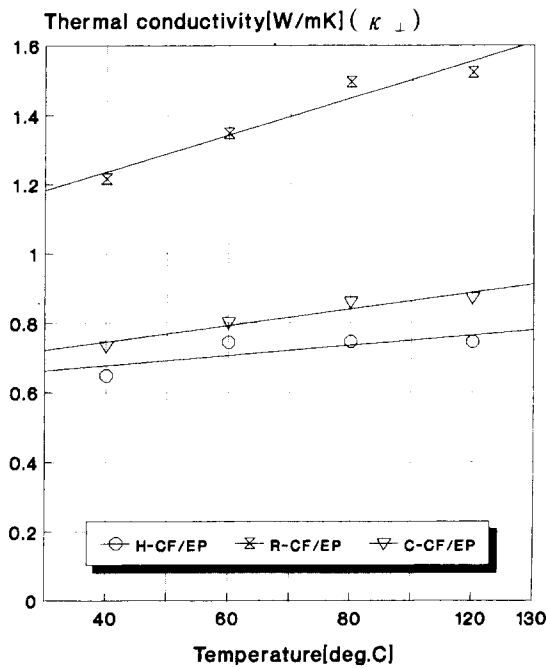


Fig. 6. Perpendicular thermal conductivity( $\kappa_{\perp}$ ) according to measuring temperatures and fiber types of the composites with 45% fiber mass fraction.

른 횡방향의 열전도율 값의 변화를 보여주고 있다. 이 그림에서 40°C에서 보다는 120°C에서의 전도율 값이 크게 나타났다. 특히 주의하여 관찰해야 할 것은 섬유 함량에 따른 40°C와 120°C 사이에서의 열전도율 증가폭이 측정온도가 높아짐에 따라 다소 넓어지고 있

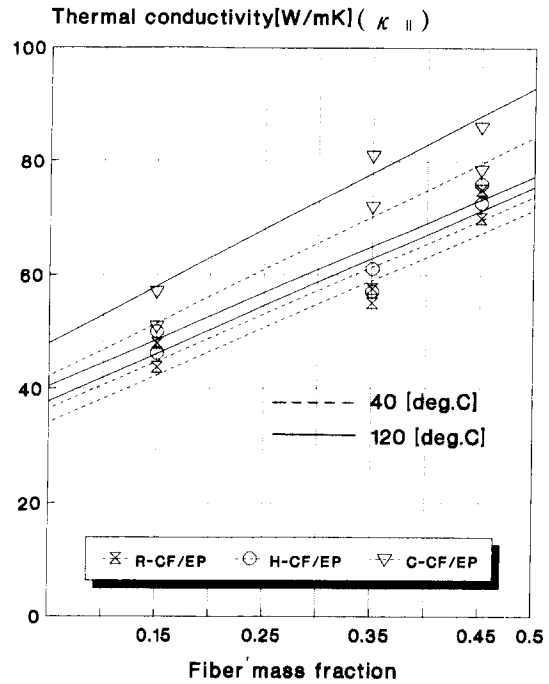


Fig. 7. Parallel thermal conductivity( $\kappa_{\parallel}$ ) values according to fiber fraction, measuring temperatures and fiber types.

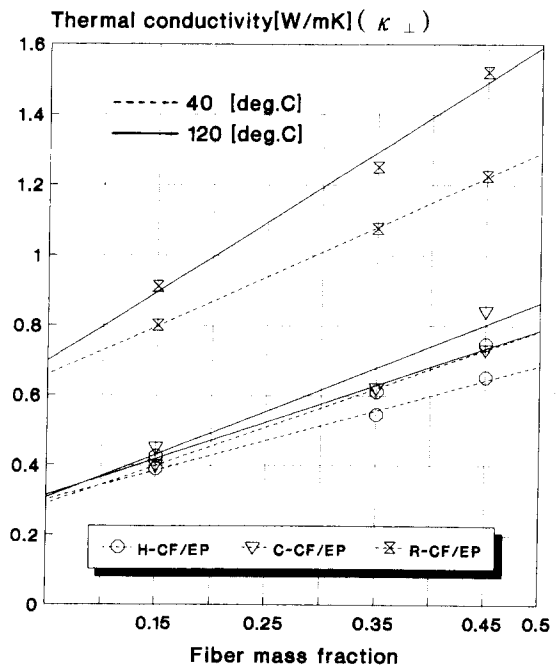


Fig. 8. Perpendicular thermal conductivity( $\kappa_{\perp}$ ) values according to fiber fraction, measuring temperatures and fiber types.

다. 이러한 증가 폭에 있어서는 R-CF/EP의 경우가 가장 크고 H-CF/EP 및 C-CF/EP 복합재는 그 증가 폭이 미미했으며 R-CF/EP에 비해 작음을 알 수 있었다. 이처럼 온도에 따른 열전도율 값의 변화가 적은 것은 그만큼 축방향으로의 열분산이 이루어지고 있음을 보여주는 것으로 판단된다.

그림 9는 45wt% 강화재의 종방향과 횡방향 열전도도 비(thermal conductivity ratio, thermal anisotropic factor)를 나타낸 것이다. 그 값이 온도 증가에 따라 감소하는 것은 90° 방향(횡)온도변화에 따른 열전도 증가 폭이 0° 방향의 그것보다 크기 때문이다.

열이방성 계수 =

$$\text{(축방향 열전도도/횡방향 열전도도)}$$

거꾸로 90(횡)방향 온도에 대한 열전도도 값의 변화량보다 0°(축)방향의 온도에 대한 증가폭이 작기 때문이다. 원형인 경우가 온도에 대한 열전도도 비의 감소가 가장 큰 것은 90(횡)방향의 온도에 대한 의존성이 더 큼을

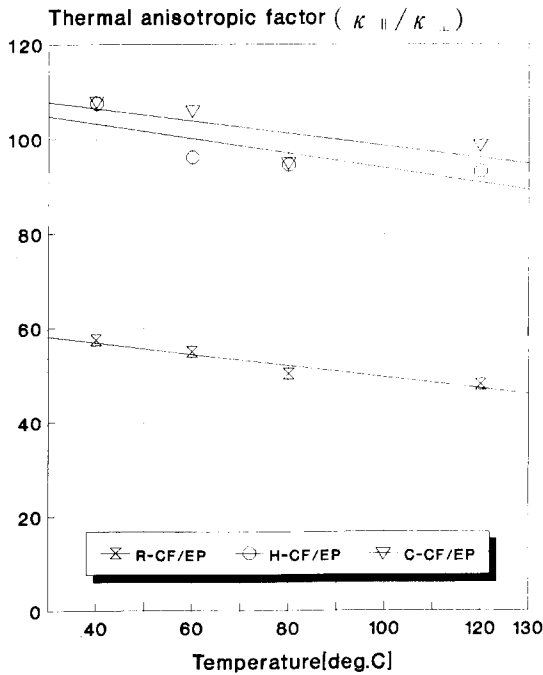


Fig. 9. Thermal anisotropic factors according to measuring temperatures and fiber types of the composites with 45% fiber mass fraction.

Table 1. Anisotropic factor values of composites with different types of carbon fibers calculated from Fig. 7 and 8.

Composites	Fiber fraction(wt%)		
	15	35	45
R-CF/EP	53	46	48.5
C-CF/EP	126	130	115
H-CF/EP	118	111	102.5

뜻하는 것으로 이것은 온도 증가에 따라 열적 이방성 정도가 떨어짐을 의미한다.

표 1은 그림 7과 8로 부터 계산된 120°C에서 섬유 함량에 따른 이방성 계수 값을 보여주고 있다. 원형 탄소섬유 보강재인 경우 최고값이 53이며, C형과 중공형의 경우 최고값이 각각 130과 118로써 열이방성도에 있어 중공과 C형 보강재가 각각 245%, 220% 큰 값을 의미한다.

그림 10은 45wt% 각 섬유 강화재에 대한 비열(specific heat)를 보여주는 것이다. 전체적으로 R-CF/EP가 H-CF/EP와 C-CF/EP보

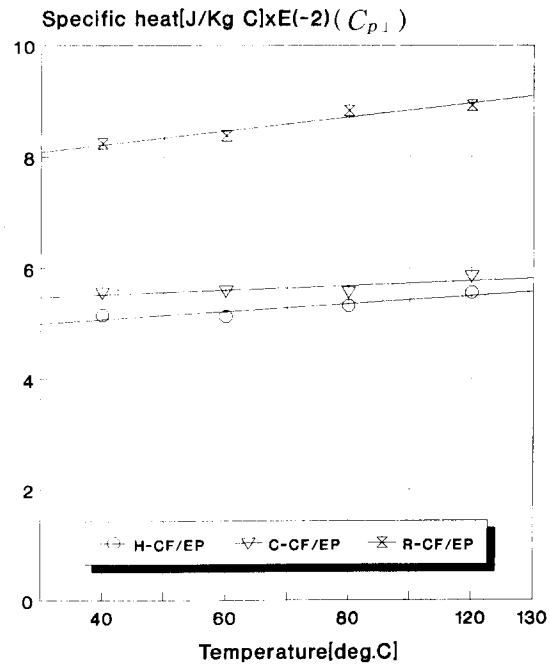


Fig. 10. Perpendicular specific heat according to measuring temperatures and fiber types of the composites with 45% fiber mass fraction.

다 큰 비열을 보이고 있다. 이것은 결정화도가 큰 흑연이 작은 비열<sup>11)</sup>을 보이는 것에서 추론해 볼 수 있듯이 H-CF/EP와 C-CF/EP의 중공탄소섬유(H-CF), C형탄소섬유(C-CF)의 결정화도가 원형 탄소섬유(R-CF)보다 상대적으로 크기 때문에 나타나는 것으로 판단된다.

그림 11은 45wt% 강화재에 대해서 앞서 구한  $\kappa$ (전도율)와 비열(C)에 의해서 계산된 열확산도 값을 보여주는 것이다. 흑연구조에서 최대 열전도, 확산도를 나타내는 방향, 즉 흑연 basal plane과 섬유축과 일치하기 때문에 축방향 고도 배향을 유도할 수 있으므로 축(0도)방향의 경우에는 중공 및 C형이 가장 높은 열확산도를 보여주는 것이며 상대적으로 90°(횡)방향에서 최소를 보여주는 것으로 사료된다.

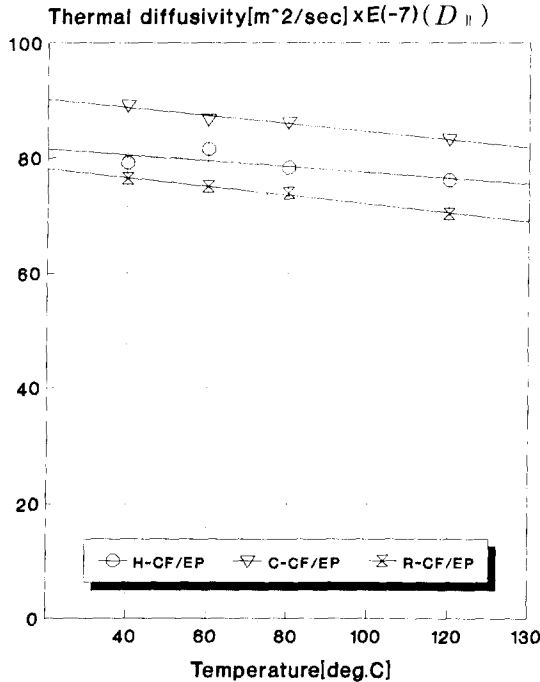


Fig. 11. Thermal diffusivity according to measuring temperatures and fiber types of the composites with 45 % fiber mass fraction.

#### 4. 결 론

복합재의 열전도도는 탄소섬유의 단면형상

에 따라 다르게 나타났다. 비원형 탄소섬유(본실험에서는 중공형과 C형)가 원형 탄소섬유보다 큰 축방향 열전도도를 보였다. 반면 횡(90도)방향 열전도도는 원형의 그것에 비해 190-200% 작은 값을 보였다. 열이방성 정도가 원형 탄소섬유 보강재인 경우 50 정도를 보였으나 C형, 중공형 보강재는 최고치로 각각 130, 118 정도를 보임으로서 중공 및 C형 탄소섬유 강화재가 원형 강화재 보다 200% 이상 우수한 열 이방성을 나타냈다. 이것은 또한 섬유의 열처리 온도를 높임으로서 더 큰 효과를 얻을 수 있을 것으로 판단되며, 그 효과는 추후에 논의하기로 한다.

#### 5. 부호 및 약어설명

H-CF/EP : 중공 탄소섬유 강화 에폭시 복합재(hollow carbon fiber reinforced epoxy composite)

C-CF/EP : C형 탄소섬유 강화 에폭시 복합재(C-type carbon fiber reinforced epoxy composite)

$q$  : 열량(heat amount applied)

$\kappa$  : 열전도도(thermal conductivity)

$A$  : 전열면적(area of heat conduction)

$C_p$  : 정압열용량(heat capacity)

$(T_2 - T_1)$  : 가열부 · 냉각부 사이의 온도구배(temperature difference between heating and cooling part)

$\alpha$  : 열확산도(thermal diffusivity)

$m$  : 시료무게(weight of the sample)

$\rho$  : 시료밀도(density of the sample)

$\kappa_{||}$  : 종축열전도도(thermal conductivity parallel to the fiber)

$\kappa_{\perp}$  : 횡축열전도도(thermal conductivity perpendicular to the fiber)

#### 참 고 문 헌

1. D. P. H. Hasselman, L. F. Johnson, R. Syed, M. P. Taylor and K. Chyung, "Heat conduction characteristics of a carbon-fiber-reinforced lithia-alumino-silicate glass-ceramic", *J. of Mat. Sci.*, 22, 701-709 (1987)
2. J. G. Lavin, D. R. Boyington, B. Nysten and J. P. Issi, "The correlation of thermal

- conductivity with electrical resistivity in mesophase pitch-based carbon fiber", *Carbon(Letters to the editor)*, 1001 (1993)
3. P. G. Klemens and D. F. Pedraza, "Thermal conductivity of graphite in the basal plane", *Carbon*, 32(4), 735-741(1994)
  4. B. T. Kelly, "The thermal conductivity of graphite", in *Chemistry and Physics of Carbon*, 5, 119-319(1969)
  5. B. S. Rhee, D. H. Chung, S. J. In and D. D. Edie, "A comparison of pressure and reflux in the two-stage production of mesophase", *Carbon*, 29, 343-350 (1991)
  6. J. P. Kim, MS thesis, Chungnam National University, (1991)
  7. S. S. Kim, MS thesis, Chungnam National University, (1990)
  8. H. B. Shim, B. S. Rhee, "Potential of noncircular fiber as reinforcement material", *Korean J. of Mat. Research*, 4(7), 817 (1994)
  9. Heat Conduction Unit, Model H940M/E/4/059, P. A. HILTON LTD.
  10. D. D. Edie et al, "Ribbon-shape carbon fibers for thermal management", *Carbon*, 31, 941~949(1993)
  11. E. H. Buyco, Y. S. Touloukian, *Thermophysical properties of matter, vol. 5, specific heat, non-metallic solids*, IFI/Plenum Publishing Co., New York, 4-14(1970)