

SiC/p-Aramid 복합방적사 제조기술 연구

Research of the Composite Spun Yarn Manufacturing Process using Silicon Carbide and Para Aramid Fiber

***Corresponding author**

Booksung Kim
(kbss@textile.or.kr)

김복성*, 유희준¹
한국섬유개발연구원, ¹대원ENG

Booksung Kim and Huijun Ryu¹

Korea Textile Development Institute, Daegu, Korea

¹Daewon ENG, Daegu, Korea

Received_November 02, 2021

Revised_November 12, 2021

Accepted_December 07, 2021

Textile Coloration and Finishing

TCF 33-4/2021-12/309-316

© 2021 The Korean Society of Dyers and Finishers

Abstract Due to the rigid nature of the silicon carbide fiber(SiC), fiber damage occurs from the friction during the carding process. This damage not only lowers the spun yarn yield, but also lowers the heat resistance of the spun yarn, so that ultra-high heat resistant yarn cannot be manufactured. Therefore, in the carding process where the most friction between fiber and machine(wire, etc.) occurs, some factors were modified and tested, and as a result of measuring the change in physical properties, fiber damage decreased due to the wire angle or wire density, resulting in improved yield. The test method used to measure the yield of SiC fiber was the carbonization method, and the content of SiC fibers was calculated using the remaining amount after carbonization. Carbonization test was performed at air condition, 700°C, and for 2 hours. Analysis by SEM-EDX showed that the carbide was consistent with the composition of the SiC fiber.

Keywords ceramic fiber, silicon carbide, SiC fiber, ceramic spun yarn, organic and inorganic composite yarn

1. 서 론

실리콘카바이드섬유(Silicon carbide fiber, SiC)는 1000°C 이상의 내열성을 갖는 섬유로써 항공기나 인공위성의 발사체에 주로 사용되고 있다¹⁻⁴⁾. 또한, SiC 섬유는 고온에서 우수한 내열성, 내화학성, 내부식성, 고온 강도, 파괴인성, 내방사선 등의 특성을 지니고 있어 극한 환경용 가스 터빈 부품, 로켓 노즐, 스크램 젯, 차세대 원자로 로심 소재 등으로 적용되고 있다⁵⁻⁹⁾. 이러한 SiC 섬유의 초고내열 특성을 내열 보호복에 적용하기 위해서는 100 % SiC 섬유를 사용한 원단이 아닌, 유연성이 어느 정도 있으면서 내열성이 우수한 아라미드섬유(Aromatic amide)나 폴리벤즈옥사졸섬유(Polybenzoxazole, PBO), 폴리벤즈이미다졸섬유(Polybenzimidazole, PBI) 등의 유기섬유와 복합하는 기술이 중요하다.

최근 보호복을 착용하는 착용자의 안전성이나 생존율을 높이기 위해 고성능의 보호복에 대한 수요가 늘어나고 있으며, 특히 내열 보호복 시장규모는 계속해서 커지고 있다. 내열 성능을 요구하는 보호복 시장은 2018년 기준 약 4조 4천억 원의 규모에서 2025년에는 약 6조 원의 시장을 형성하여 매년 4.7 % 이상의 성장률을 보일 것으로 예측되고 있다¹⁰⁾.

2021년도 기준, 소방청에서 고시한 KFS 0014, “소방장비표준규격”에 따르면 소방복용 원단으로 사용하기 위해서는 다양한 성능들을 만족시켜야 하는데, 그 중 난연성능은 KS K ISO 15025법에 의거, 불꽃 전파가 없을 것, 용융 잔해가 없을 것, 평균 잔염 시간은 2초 미만일 것, 탄화 길이가 100 mm 미만일 것, 불꽃 소화 후 잔진이 퍼져 나가지 말 것 등의 요구사항이 있다. 이는 현재 아라미드 섬유를 비롯해 고내열 유기섬유들은 모두 만족하는 성능 수준이다.

하지만 준불연재료의 기준인 KS F ISO 5660-1법으로 성능

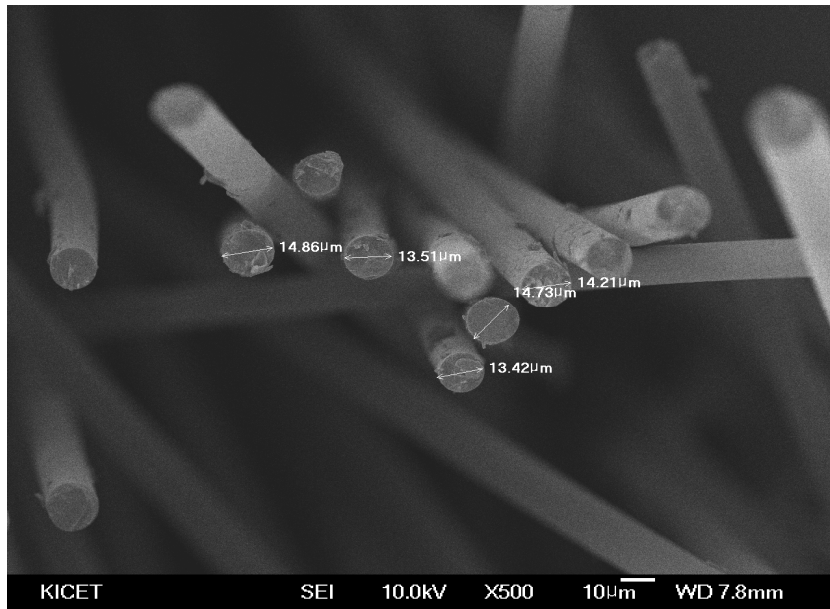


Figure 1. SEM image of SiC fiber.

시험시 세라믹 섬유는 만족하지만 유기섬유는 만족하지 못한다. 따라서 난연보다 높은 내열 단계인 준불연재료의 기준을 만족하기 위해서는 유기섬유와 무기섬유를 적절히 복합한 새로운 소재의 개발이 필요하다.

현재 소방복으로 사용되는 유기섬유인 PBO섬유와 PBI섬유는 내열성이 뛰어난 소재이지만, 전 세계에서 독점 생산하고 있는 소재로써 구하기 어렵고 상당히 고가의 소재라는 단점이 있다. 아라미드 섬유는 PBO섬유나 PBI섬유보다 비교적 저렴한 가격을 형성하고 있지만 온도가 400 °C 이상인 환경에서는 보호역할에 제한적인 성능을 보이는 단점이 있다. 현재 개발되어 상용화된 유기섬유 중에는 800 °C 이상의 환경에서 타지 않는 섬유가 없기 때문에 극한 환경의 소방 진화 작업 중에는 착용자를 보호하는 기능을 제대로 발휘하지 못하는 단점이 있다^{11,12}.

이러한 유기섬유의 내열 한계점을 극복하기 위해 800 °C 이상 견딜 수 있는 무기섬유를 소방복에 적용하고자 하는 노력이 있었지만, 유기섬유보다 높은 비중과 더불어 높은 취성으로 인해 착용 중 섬유가 부서지고 이탈되어 내열성이 저하되는 동시에 원단 형태를 유지하지 못하는 문제가 발생했다. 또한, 무기섬유를 소방복용 원단으로 적용시 착용자의 제한적인 활동만 허용하기 때문에 오히려 생존성을 떨어뜨릴 우려가 있어 실제로 소방복에 사용되지 않고 있다¹³.

이같은 문제점들을 극복하기 위해 본 연구에서는 1000 °C 이상에서도 형태를 유지하는 초고내열 무기섬유인 SiC 섬유, 그리고 고내열 유기섬유인 파라 아라미드 섬유를 복합하여 유기 무기 복합방직사로 제조함으로써 내열성과 유연성을 동시에 만족할 수 있는 소방복용 원사를 개발하고자 연구를 진행했다. 유기 무기 복합방직사를 제조하는 첫 번째 연구로써, 제조 과정에서 가장 중요한 공정인 카딩 공정과 카딩 수율, 그리고 물성과의 관계에 대해 연구하였다.

2. 실험

2.1 재료

SiC 섬유는 한국세라믹기술원으로부터 공급받아 실험에 사용하였다. SiC 섬유는 폴리카보실란(poly carbosilane, PCS)을 용융방사한 후 탄화시켜 얻은 것으로써 평균 직경은 약 14.14 µm이며 인장강도는 약 2.32 ± 23 GPa, 섬유장은 60~70 mm 정도인 실을 사용했다. 실험에 사용한 SiC 섬유의 직경을 측정된 SEM 이미지와 인장강도를 각각 Figure 1과 Figure 2에 나

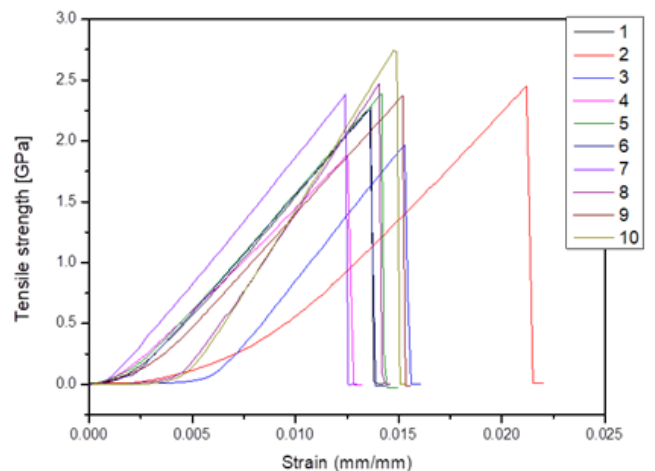


Figure 2. Tensile strength of SiC fiber.

Table 1. Carding test condition

Test	Wire thickness (mm)			Wire density (ea/6.45 cm ²)			Gauge (mm)	Wire angle (degree)		RPM
	Taker in	A Stripper	B Stripper	Taker in	Cylinder	Transport		Taker in	Cylinder	
1	1.5	1.8	1.0	3	18	6	1.2	80	72	200
2	1.5	1.8	1.0	3	16	6	1.2	80	72	200
3	1.5	1.8	1.0	3	18	6	1.2	80	75	200
4	1.5	1.8	1.0	3	16	6	1.2	80	75	200

타냈다.

파라 아라미드 섬유는 국내기업인 (주)효성에서 제조한 섬유를 사용했는데, 평균 섬도가 1.5 데니어이며, 섬유장이 약 50 mm인 섬유를 사용하였다.

2.2 방적사 제조 공정

방적사는 원료 믹싱 공정을 거쳐, 카딩, 연조, 링 정방, 와인딩 등의 공정을 거쳐 제조했고, 가장 중요한 카딩 공정에서 칩포 밀도와 칩포 각 등을 바꾸어 테스트를 진행하였다. 투입한 원료의 배합비는 파라 아라미드 섬유 80 wt%, SiC 섬유 20 wt%로 고정하여 믹싱 공정에 투입하였다. 카딩 조건을 바꾼 시료는 총 4종을 제조하였는데, 각각의 조건은 Table 1에 나타내었다.

카딩 공정 중 실린더에 달려 있는 칩포의 두께는 Taker-in 1.5 mm, A Stripper 1.8 mm, B stripper 1.0 mm로 고정 후 실험을 실시했다. 반면에 실린더의 칩포 밀도는 6.45 cm²(1 inch²)당 16개에서 18개로 변화를 주었고, 칩포각 역시 72도와 75도 2개의 조건에서 실험을 진행했다. 실린더의 분당 회전 수(revolution per minute, RPM)는 고정 인자로서 200 RPM으로 카딩 공정을 진행했다. 카딩 이후 공정은 링 정방에서 인치당 꼬임수 9로 작업하였다.

2.3 섬유장 분석

카딩 공정에서 SiC 섬유와 칩포간의 마찰에 의해 부서져 이탈된 섬유들을 수거해 섬유장을 분석하였으며¹⁴⁾, 섬유분석기(Kajaani Fiber Lab Fiber Analyze, Metso, Finland)를 사용하여 섬유의 길이 분포도를 측정하였다.

2.4 SiC/파라 아라미드 복합방적사의 SiC 함량 분석

SiC 섬유 함량은 복합방적사를 공기 조건 하에 700 °C에서 2 시간 동안 전기로(지르코니아 도가니)에서 탄화시킨 후 남은 섬유의 중량을 재어 탄화 전후의 중량 변화를 통해 측정하였다. 또

한, 잔량의 섬유가 SiC 섬유가 맞는지 확인하기 위해 주사전자현미경-에너지분산형엑스선분광기(scanning electron microscope/energy-dispersive X-ray spectroscopy, SEM-EDX)로 성분검사를 진행하였다. 파라 아라미드 섬유의 경우, 해당 조건에서 탄화실험시 잔존 중량이 0.05 % 미만이므로 본 연구에서는 파라 아라미드 섬유의 잔탄율은 무시하고 결과값을 도출하였다.

2.5 방적사 인장강도 분석

인장강도는 국내 표준 규격인 KS K ISO 2062법을 준수하여 정속인장식(CRE) 시험기를 이용한 단사의 절단 강도와 신도를 측정했고, 굽기가 일정하지 않으므로 굽기를 고려한 비강도로 시료별 강도를 비교분석하였다. 사용된 단위는 인장강도(cN)를 향상식 섬도(tex)로 나눈 cN/tex로 표기하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 칩포 밀도 변화에 따른 방적사 제조 테스트

방적 공정에서 섬유의 손상에 가장 큰 영향을 주는 공정은 바로 카딩 공정이기 때문에 카딩 공정에서 공정조건에 따라 섬유의 손상 정도가 어떻게 변화하는지에 대한 분석이 필요하다. 이는 섬유의 방적 수율을 최적화하는데 필요한 공정조건을 도출하는 과정이다.

카딩 공정의 여러 변수 중에 섬유와의 마찰이 가장 많이 일어나는 실린더를 중심으로 칩포조건을 달리해 실험을 진행하였다. 카딩 조건을 제외하고 나머지 연조 공정이나 정방 공정, 와인딩 공정 등은 시료 1~4까지 모두 동일한 조건으로 진행하였다. 시료 1~4를 만드는 과정에서 카딩 공정 완료 후 웨이브 생산되기 직전에 공정 외부로 이탈되는 섬유들을 모아 섬유장 분포를 측정하였다. 시료 1부터 4까지의 이탈섬유 섬유장 분포 분석 결과를 Figure 3~Figure 6에 나타내었다.

섬유장 분포 측정결과 1~4번 시료 모두 1~2 mm 이내에 섬유가 분포하는 것으로 나타났지만, 칩포 밀도가 높은 1번 시

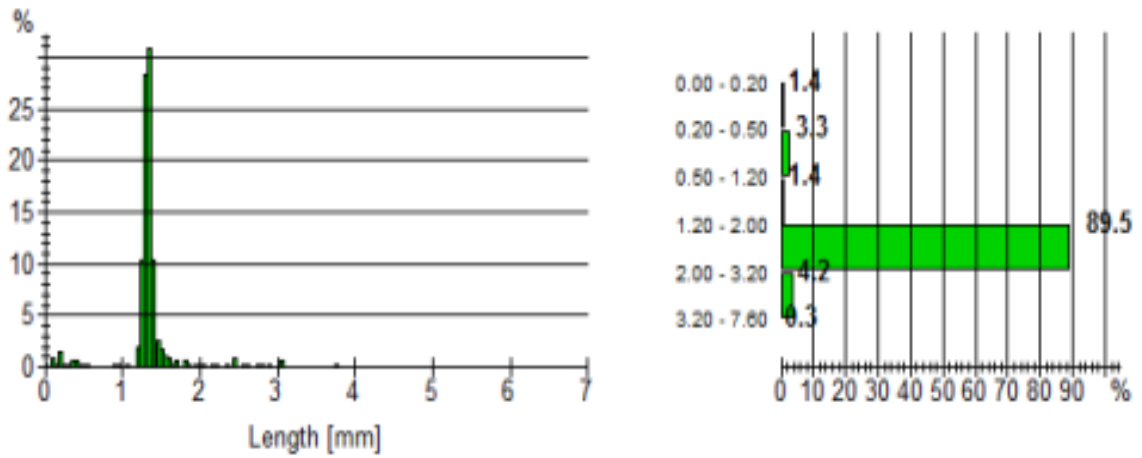


Figure 3. Broken fiber length distribution of Test 1.

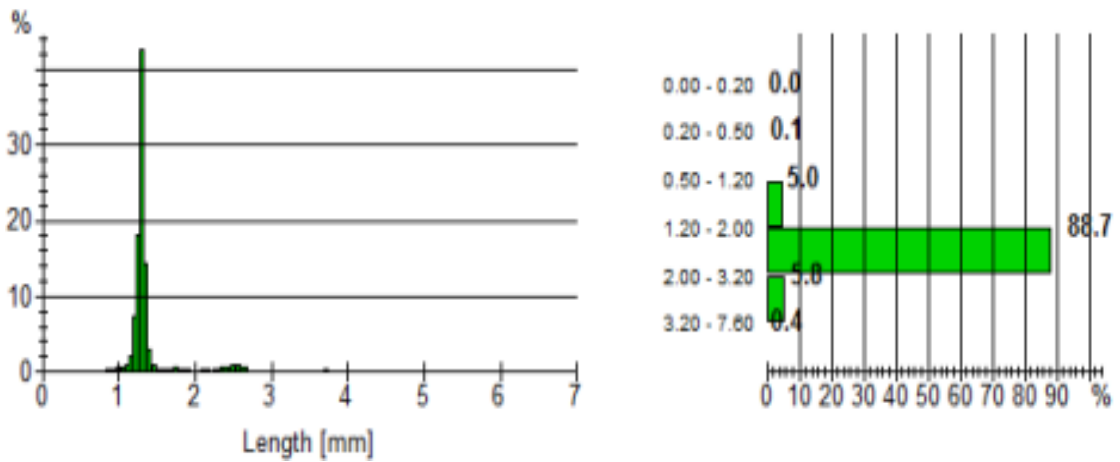


Figure 4. Broken fiber length distribution of Test 2.

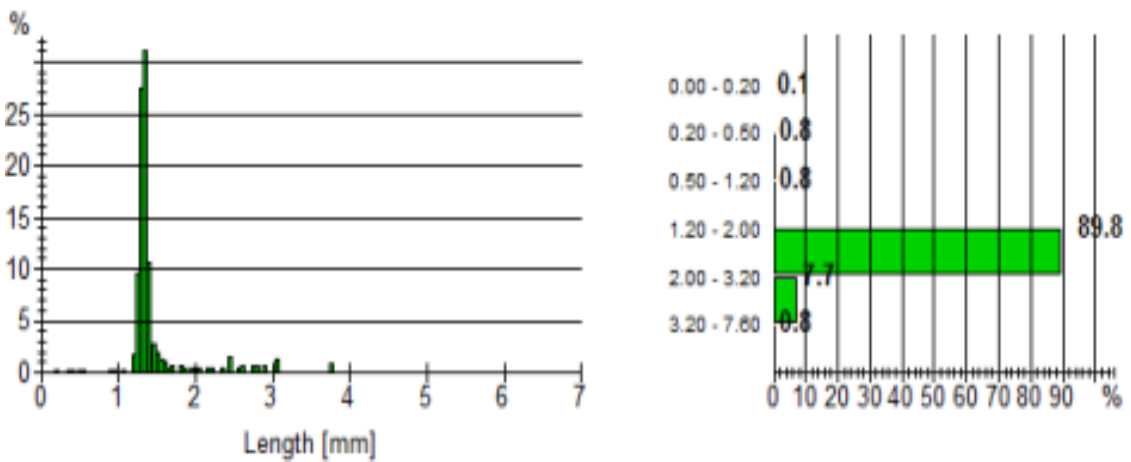


Figure 5. Broken fiber length distribution of Test 3.

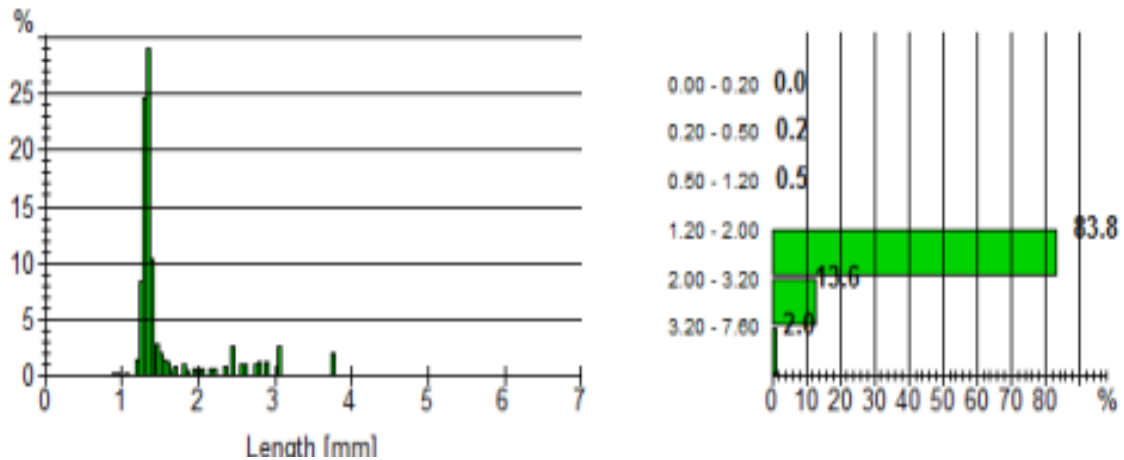


Figure 6. Broken fiber length distribution of Test 4.

료와 3번 시료에서 섬유장이 1 mm 이하인 시료가 비교적 다수 발견되었다. 이는 침포의 밀도가 높을수록 섬유가 잘게 부서지는 경향이 있으며, 침포 각도가 높을수록 손상되는 섬유의 섬유장이 길어지는 것으로 나타났다. 투입된 섬유의 섬유장이 60~100 mm 사이인 것을 감안 할 때 섬유장은 지속적으로 손상되어 1 mm 미만까지 도달하는 경우도 있으며, 섬유장이 2 mm 미만까지 손상되는 경우 카딩 공정에서 이탈되어 수율이 낮아질 확률이 높아진다고 판단된다.

카딩 공정에서 섬유가 손상되었고 일부 섬유는 손실되어 수율이 낮아지는데, 공정조건이 다른 4개의 카딩 웹을 통해 각각의 복합방직사를 제조하였다.

Figure 7에 나타난 것처럼 최종적으로 제조된 방직사의 단

면을 실체현미경을 이용해 150배 배율로 촬영하여 SiC 섬유와 파라 아라미드 섬유가 복합되어 있는지를 관찰하였다. 검은 영역으로 보이는 부분이 SiC 섬유이며, 밝게 나타난 부분이 파라 아라미드 섬유로, 두 섬유가 혼합되어있는 구조를 나타내고 있다.

3.2 침포 밀도 변화에 따른 방직사의 물성 변화 분석

제조된 복합방직사 4종의 물성과 SiC 섬유 함량을 각각 분석한 결과를 Table 2와 Table 3에 나타냈다.

복합방직사에 포함된 SiC 섬유의 중량을 측정하기 위해 탄화시험을 실시하였으며, 시료 4종의 방직사에 대해 각각의 혼용율을 탄화시험을 통해 분석한 결과 처음 투입한 20 wt%의 SiC



Figure 7. Microscope image of the spun yarn(Dark area is SiC fiber, Bright area is p-Aramid fiber).

Table 2. Spun yarn weight variation of before and after carbonization

Sample No.	Weight of SiC/p-Aramid spun yarn (mg)	Weight of carbonized spun yarn (mg)	Carbonization residue (%)
1	41.6	3.2	7.69
2	43.4	4.1	9.45
3	46.1	2.9	6.29
4	45.1	3.9	8.65

Table 3. Properties of the spun yarn

Sample No.	Fineness (tex)	Tensile strength (cN)	Tenacity (cN/tex)	SiC content (%)
1	192.3	2,396.15	12.46	7.69
2	227.3	2,754.55	12.12	9.45
3	178.6	2,121.43	11.88	6.29
4	208.3	2,339.58	11.23	8.65

섬유가 1번 시료에서는 7.69 %, 2번 시료는 9.45 %, 3번 시료는 6.29 %, 4번 시료는 8.65 %만 방적사에 남아있었다. 이는 SiC 섬유가 방적 과정에서 손실되어 원료 투입량 대비 50 % 이상 손실된 것으로써, SiC 섬유 잔량을 토대로 방적수율을 계

산해본 결과 최소 31.46 %(3번 시료)에서 최대 47.19 %(2번 시료)의 방적 수율을 나타냈다.

방적사의 섬유도는 최소 178.6 tex에서 최대 227.3 tex로 측정되었고, 절단강도는 11.23 ~ 12.46 cN/tex의 분포를 나타냈다.

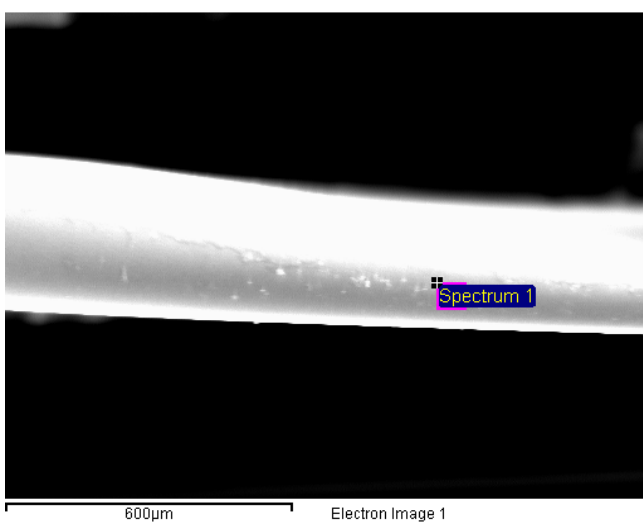


Figure 8. SEM image of the SiC fiber.

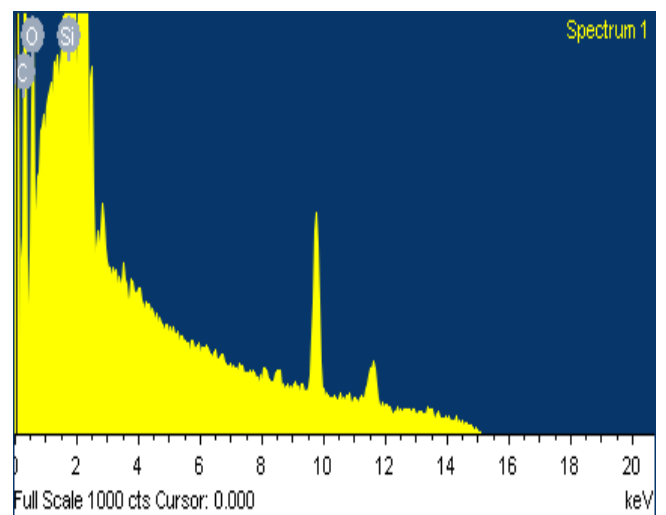


Figure 9. SEM-EDX data of the SiC fiber.

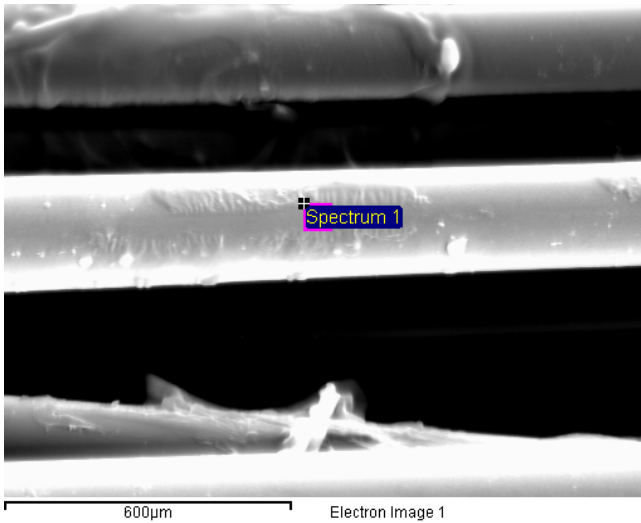


Figure 10. SEM image of the carbonized fiber.

파라 아라미드 섬유보다 SiC 섬유의 비중이 크기 때문에 SiC 섬유의 손상이 적을수록 섬도는 높게 나타나는 경향이 있었는데, 침포의 밀도가 높고 침포 각도가 큰 3번 시료의 섬도가 178.6 tex로 가장 가늘게 제조되었다. 이 결과는 SiC 섬유의 손상이 많이 발생하여 최종 방직사에 함유된 SiC 함량이 낮기 때문에 섬도가 가늘어진 것이라 판단된다.

SiC 섬유의 함량을 측정하는 방법으로는 700 °C의 전기로에 방직사를 넣고 2시간 동안 탄화시킨 후 남은 탄화물의 중량차이를 통해 측정하였으며, 탄화물이 SiC 섬유가 맞는지 확인하기 위해 SEM-EDX 분석을 진행하였다.

탄화하기 전 본 실험에 사용한 SiC 섬유의 SEM-EDX 측정 이미지를 Figure 8에 나타냈으며, SEM-EDX 원소측정 그래프를 Figure 9에 나타냈다. 탄화시험 후 남은 잔존물에 대한 SEM-EDX 측정 이미지를 Figure 10에 나타냈으며, SEM-EDX 원소측정 그래프를 Figure 11에 나타내었다.

Table 4에는 SEM-EDX 분석을 통해 탄화물의 원소 조성을 분석한 결과를 나타냈다. 탄화하기 전 SiC 섬유의 원소 조성을 보면 탄소(C)가 26.27 wt%이며, 산소(O)가 5.94 wt%, 실리콘

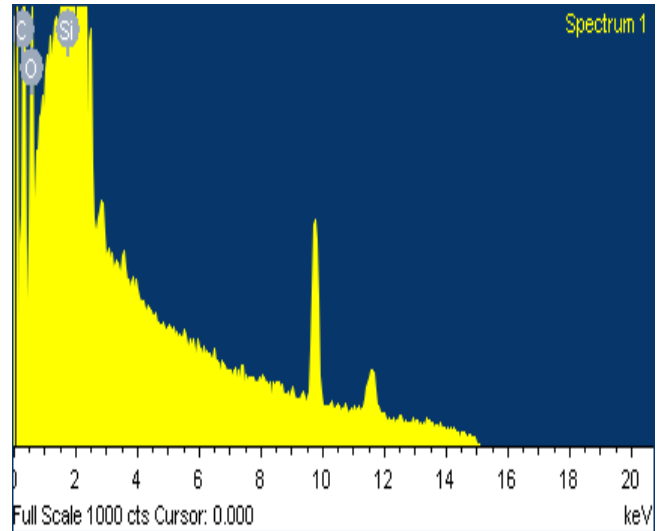


Figure 11. SEM-EDX data of the carbonized fiber.

(Si)이 67.79 wt%로 구성되어 있다. 탄화 후 잔존물의 원소 분석 결과, 탄소(C)가 28.87 wt%이며, 산소(O)가 5.43 wt%, 실리콘(Si)이 65.70 wt%로 구성되어 있는 것으로 나타났다. 따라서 탄화 후 잔존물은 탄화 전의 SiC 섬유와 조성이 거의 일치하므로 SiC 섬유가 맞다고 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 초고내열성의 세라믹 섬유인 SiC 섬유와 유기 섬유인 파라 아라미드 섬유를 혼합 방직하는 기술을 연구하였으며, 그 중에서도 SiC 섬유의 손상이 가장 많이 발생하는 카딩 공정에서 공정요소를 달리하여 제조한 복합방직사의 물성 변화를 분석하였다.

1. SiC 섬유는 카딩과정에서 침포와의 마찰에 의해 절단되어 공정 밖으로 이탈되는데, 대부분의 이탈된 섬유들은 1~2

Table 4. SEM-EDX data of the SiC fiber and carbonized spun yarn

Element	SiC fiber		Carbonized spun yarn	
	Weight%	Atomic%	Weight%	Atomic%
C K	26.27	44.00	28.87	47.29
O K	5.94	7.46	5.43	6.68
Si K	67.79	48.64	65.70	46.03
Totals	100.00	100.00	100.00	100.00

- mm 정도의 섬유장을 갖고 있었다. SiC 섬유가 침포와 마찰되면서 부러지더라도 2 mm 이상의 섬유장을 유지하고 있다면 이탈되지 않고 복합방직사로 제조되는 경향을 보였다.
2. 카딩 공정에서 침포각이 72도 일 때보다 75도 일 때 섬유와의 공정 마찰력이 더 강하게 작용하며, 그에 따른 SiC 섬유의 손상 정도가 증가되었다. 또한 침포 밀도 역시 1 inch 당 16개의 공정보다 18개의 공정에서 더 많은 섬유 손상을 유발하는 것을 확인하였다.
 3. SiC 섬유의 경우 파라 아라미드 섬유와의 복합방직사 제조 시 방직 수율이 최소 31.46 %, 최대 47.19 % 정도인 것을 확인하였고, SiC 섬유의 함량은 탄화법과 SEM-EDX 분석을 통해 확인할 수 있었다.

본 연구에 활용한 SiC 섬유 복합방직사 시료가 4종이기 때문에 현상을 정확히 설명하기엔 다소 부족할 수 있다. 현재 전략물자인 SiC 섬유를 구하기가 쉽지 않기 때문에 다양한 시험을 위한 충분한 양의 시료를 제조할 수 없었다. 하지만 세라믹 섬유를 보다 넓은 방향으로 적용할 수 있는 가능성을 확인하였다는 것에 의의를 둘 수 있다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부와 한국산업기술평가관리원이 지원하는 안전보호용복합섬유산업육성사업으로 수행된 연구결과입니다(과제번호 20003890).

References

1. S. H. Lee and H. D. Kim, The State of the Arts of Ultra-High Temperature Ceramic Matrix Composite Technology, *State of the Art Report*, **21**, 30(2010).
2. D. H. Riu, D. G. Shin, E. B. Park, K. Y. Cho, and S. H. Huh, Trends in the Development of SiC Fiber for the Aerospace, *Ceramist*, **12**, 712(2010).
3. T. Ishikawa, Advances in Inorganic Fibers, *Adv. Polym. Sci.*, **178**, 1094(2005).
4. R. H. Jones, L. Giancarli, A. Hasegawa, Y. Katoh, A. Kohyama, B. Riccardi, and W. J. Weber, Promise and Challenges of SiC/SiC Composites for Fusion Energy Applications, *J. Nucl. Mater.*, **307**, 1057(2002).
5. S. N. Perevislov, M. V. Tomkovich, A. S. Lysenkov, and M. G. Frolova, Preparation and Properties of Reinforced Engineering Materials, *Refract. Ind. Ceram*, **59**(5), 534(2019).
6. L. Porte and A. Sartre, Evidence for a Silicon Oxycarbide Phase in the Nicalon Silicon Carbide Fibre, *J. Mater. Sci.*, **24**(1), 271(1989).
7. E. I. Istomina, P. V. Istomin, A. V. Nadutkin, Y. F. Kargin, and A. S. Lysenkov, Preparation of a SiC Fiber Textile Material, *Inorg. Mater.*, **54**(8), 787(2018).
8. R. R. Naslain, SiC-matrix Composites Nonbrittle Ceramics for Thermo-structural Application, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, **2**(2), 75(2005).
9. F. Christin, Design, Fabrication, and Application of Thermostructural Composites(TSC) like C/C, C/SiC, and SiC/SiC Composites, *Adv. Eng. Mater*, **4**(12), 903(2002).
10. Global Industry Analysis, INC., "Fire Resistant Fabrics; Market Analysis, Trends, and Forecasts", Global Industry Analysis, INC., San Jose(CA), p.17, 2019.
11. D. H. Baik and M. H. Lee, Ultra High Performance PBO Fiber, *Fiber Technology and Industry*, **11**(4), 281(2007).
12. <https://www.pbi-int.com/about-pbi>, 2021.12.06.
13. A. Behera, S. Patel, and M. Priyadarshini, "Fiber-Reinforced Nanocomposites: Fundamentals and Applications", *Micro and Nano Technologies*, Amsterdam, pp.147-156, 2020.
14. H. G. You, Studies on Waste Amount in the Process of Carding, *J. of Korean Society of Textile Engineers and Chemists*, **10**, 10(1973).

Authors

김복성 한국섬유개발연구원 선임연구원
유희준 대원ENG 부장