特輯 새時代를 여는 新素材

탄소섬유

Carbon Fiber

최 삼 권

한국과학기술원 화학과 교수

1. 서 론

탄소섬유(Carbon Fiber)가 처음으로 알려진 것은 1879년의 일로서 Thomas Edison이 백열전구의 필라멘트로 사용하면서 부터이다. 이때의 탄소섬유는 죽재와 인조견사를 탄소화(Carbonization)하여 만들었다. 그러나 1910년대초 텅스텐 필라멘트의 개발에 따라 탄소섬유의 사용이 중지되었다. 탄소섬유가 다시 관심을 끌게 된 것은 1950년대초의 일로서 jet엔진의 출현으로 보다 빠른 비행기의 제작이 가능해짐에 따라 가볍고 강도와 탄성률 등의 기계적 성질이 우수한 구조재료가 필요해졌기 때문이다. 미국의 US Air Force Material Lab에서 Graphite Whisker의 성질을 조사해본 결과 Al, Mg 등과 같은 금속재료보다 가볍고 인장강도는 30배 이상, 탄성률은 17배이상 각각 강하다는 사실을 알고 흑연과 유사한 구조를 갖는 섬유를 만들면 우수한 물성을 가질 것이라는 예상하에서 유기화합물로부터 탄소섬유를 제조하기 위한 연구가 진행되었다. 그러한 결과 1959년에 미국의 Union Carbide Co. (UCC)에서는[1] Rayon으로부터 탄소섬유를 제조하였으며 거의 같은 시기에 Japanese Bureau of Industrial Technisc의 Shindo 등은 PAN으로부터 탄소섬유를 제조하였으며 또한 영국의 W. Watt 등은 High Modulus한 탄소섬유를 개발하였으며[2] UCC에서는 High Tensile Strength한 탄소섬유인 "Thronel 25, 40, 50"을 생산하기 시작했다. 수율에 있어서 PAN으로부터 만든 탄소섬유는 Rayon으로부터 만든것 보다 두배 가량 되었기 때문에 PAN-Process가 주목을 받았다. 탄소섬유는 우주 항공산업과 군 항공분야에서 처음으로 사용 발전되어 왔으나 현재는 민간 항공분야, 운송분야,

Sports 용품분야 등 다방면으로 이용되고 있다. 탄소섬유는 관련산업에 대한 파급효과가 크고 부가가치로 높으므로 전도유망한 미래산업으로 각광받고 있다. 따라서 미국, 일본 및 유럽 국가에서는 상호 관련을 맺어 탄소섬유의 제조기술의 향상을 도모하고 있다. 본론에서는 탄소섬유의 제조, 특성, 용도 등에 대해서 알아 보기로 하겠다.

2. 탄소섬유의 제조

가. 탄소섬유원료의 구비조건

(1) 탄화과정에서 분해하거나 용융하여 타르化되지 않을 것

(2) 탄화수율이 높을 것

(3) Spinning(방사)과 After-Treatment가 용이할 것

(4) 원료의 단가가 저렴할 것

나. 탄소섬유의 원료의 종류

(1) PAN (=Polyacrylonitrile)

가장 많이 사용하고 있는 원료섬유로서 탄소섬유원료로 Methyl Methaerylate, Methyl Acrylate, Vinyl Acetate, Vinyl Chloride Monomer들을 5~6%정도 혼합한 공중합 PAN이 주로 이용되고 있다[3].

PAN은 Rayon보다 가격면에서 상당히 비싸지만 수율면에서 거의 두배이기 때문에 탄소섬유의 원료로 많이 사용하고 있다.

(2) Cellulose

Acetate Rayon 및 Vicose Rayon 등 모든 재생섬유는 탄소섬유제조의 원료섬유로 사용되어 왔으나 제조시 아주 느린 속도로 가열해야 할 뿐만 아니라 탄화수율도 10~15%로 지극히 낮기 때문에 경제성이 거의 없다.

(3) Pitch

탄소섬유원료로 PVC Pitch, Asphalt Pitch, Petroleum Cracking Pitch 등이며 이들 Pitch를 240~340℃에서 용융 방사하여 Pitch Fiber를 만든 후 상온 70℃에서 Ozone으로 1차산화한 다음 공기 중에서 260℃까지 가열 산화하면 불융성 원료섬유가 된다. 원료의 저렴한 가격과 높은 수율은 Pitch계 탄소섬유의 앞으로의 상업적인 가능성을 한층 더 밝게 해주고 있다.

(4) Lignin

목재를 펄프화할 때 Krapt법으로 얻어지는 Kp-Lignin이나 Sulfate법으로 얻어지는 SP-Lignin

두 종류 모두 원료로 사용되나 Lignin은 제조과정이 복잡하고 경제성이 떨어지기 때문에 거의 사용하지 않고 있다.

(5) PVA

PVA는 공기중에서 200℃로 24시간 이상 가열하면 불융성 원료섬유가 되는데, 제조에 있어서 가열속도의 느림과 탄화수율이 좋지 않다.

(6) Aromatic Heterocyclic Polymer

Polyimide, Polybenzimidazole, Polybenzimidazoniuon Salt, Polytriadiazole을 원료로 하여 High-Modulus한 탄소섬유를 제조할 수있다. 탄화수율이 좋다.

(7) Nonheterocyclic Aromatic Polymer

Phenolic Polymer, Phenol Formaldehyde Resin, Polyacenaphthalene 같은 Polymer들이 원료로 사용되고[4, 5] 이 원료들은 흑연구조로 되기 쉽고 Cyclization과 탄소 이외의 다른 원소의 제거가 용이하다. 탄화수율이 높은 장점을 지니고 있다.

탄소섬유의 제조원료로 사용되는 여러가지 섬유의 탄화수율은 표1과 같다.

대부분의 유기섬유는 탄소섬유의 원료로 사용가능하나 주로 PAN, Pitch 등이 사용되고 있

〈표 1〉 Weight Loss on Heating at 1000℃ in Helium for Different Fibers

Polymer type	Weight loss total (%)
Rayons	87-89
Polyacrylonitrile	60, 67
Polyacrylonitriles, preoxidized	38
PRD-14	52
X-101	53
Saran	74
Poly (vinyl alcohol)	93
Ramie	91
Pitch	30

다.

다. 탄소화와 흑연화의 개념[6]

탄소를 포함하고 있는 유기화합물을 열분해하면 탄소 이외의 다른 원소는 (H_2O, HCN, NH_3, CO, CO_2…) 분해되어 제거되고 고리화, 방향족화를 거쳐서 Fused Aromatic Ring이 생성되는데, 이 과정을 탄소화(Carbonization)라고 한다. 탄소화 단계를 거쳐서 온도를 계속 상승시키며 가열하면 Sheet Polymer의 크기도 커지고 각각의 Sheet Polymer가 평행하게 배열하며 Sheet Polymer의 쌓인 두께로 커지게 되는데, 이것을 흑연화(Graphitization)라고 한다.

라. 탄소섬유의 제조

(1) PAN

(가) 제조개요

① Thermal Stabilization : Tension을 가하면서 공기중에서 220℃~250℃로 2~3시간 내비 산화시킨다.

② 탄소화 : 불활성 기체중에서 1,000~1,500℃로 처리한다.

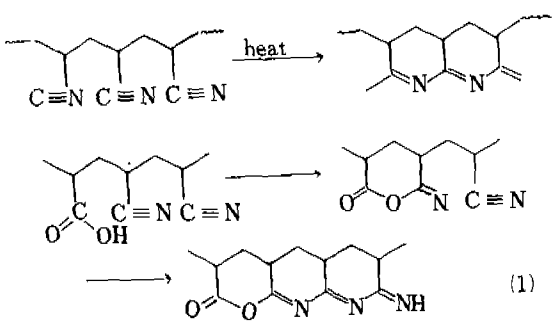
③ 흑연화 : 불활성 기체중에서 2,800℃로 처리

(나) 생성 Mechanism

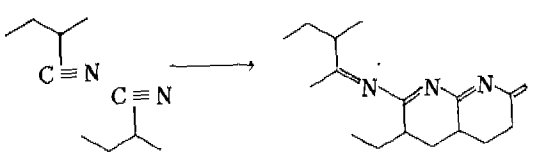
탄소섬유의 원료로 방사공정에서 가소제 역할을 하는 Methyl Methacrylate 등을 약 5%공중합한 PAN이 사용된다.

불활성 기체중에서 탄소화 반응의 초기에는 Acid와 같은 Electrophilic Group이 Reaition Site가 되어 식(1)과 같이 Ladder Polymer를 형성하거나 식(2)와 같이 분자간 결합에 의한 Cyclization이 일어난다.[7] 260℃ 이상에서는 이들 Ladder Polymer로부터 NH_3가 제거되면서 식(3)과 같이 Aromatization이 진행된다.

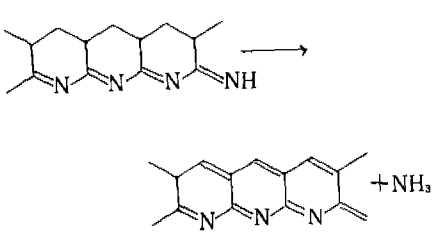
900℃ 이상에서는 N_2가 발생하면서 탄소화-흑연화가 계속 진행된다(식(4)).



(1)

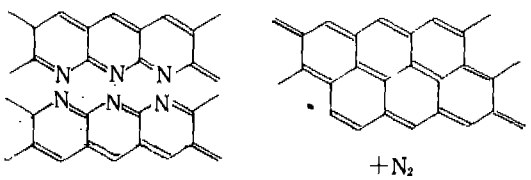


(2)



(3)

불활성 기체중에서 Stabilize한 PAN은 높은 온도로 가열해야 방향족화가 일어나기 때문에 이것은 Main Chain의 분해를 일으키는 원인이



(4)

〈표 2〉 Effect of Preoxidation on Carbon Fiber Yield and Their Mechanical Properties

Temperature of carbonization ℃	Loss in weight (%)		Mechanical Properties	
	Preoxidized fiber	Unoxidized fiber	Tensile strength (GN m²)	Young's modulus (GN m²)
400	15.9	52.2	–	–
600	28.4	59.1	–	–
800	37.8	62.9	1.1	105
1000	43.4	68.0	1.4	161
1500			2.2	238
2000			1.8	300
2500			1.8	384
2800			1.5	426

되어 탄화수율이 떨어지고 기계적 성질이 약화된다. Oxidizing 분위기에서 PAN을 가열하였을 때는 Cyclization 속도가 빠르고 탄화수율이 높고 기계적인 성질의 향상을 꾀할 수 있다(표 2).

탄소화 초기단계에서의 산소의 역할은 명확하게 규명되지 않으나 PAN 분자 사이에 산소가 도입되어 Ladder Polymer를 생성하여 각각의 분자 Chain의 혼돈된 배열을 억제하고 규칙적 배열을 증가시키기 때문에 고탄성률 탄소섬유가 얻어지는 것으로 생각된다(식(5)).

(2) Pitch

(가) 제조개요

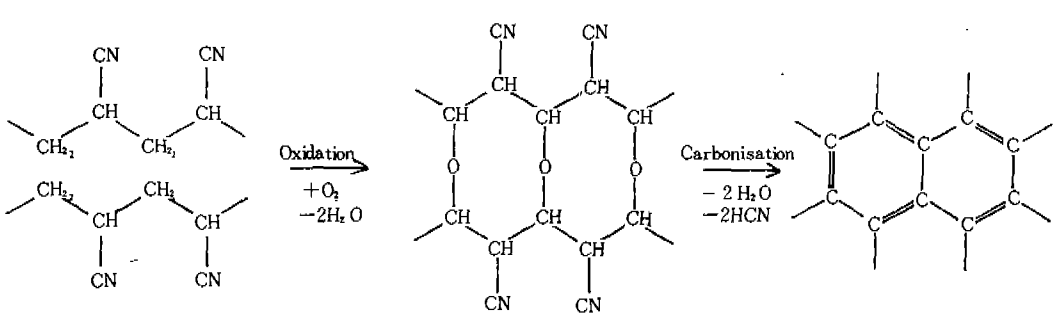
① Thermal Stabilization : 공기중에서 200~400℃로 가열산화

② 탄소화 : 불활성 기체중에서 1,000℃로 가열처리

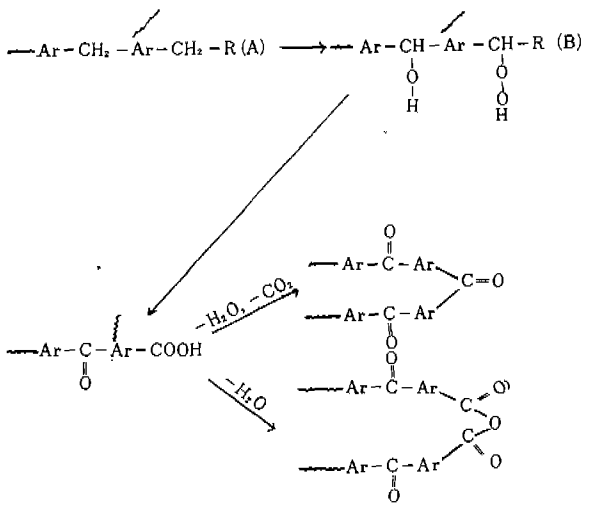
③ 흑연화 : Tension하에서 3,000℃로 가열처리.

(나) 생성 Mechanism

원료로는 주로 Petroleum Coal Tar Asphalt, PVC로부터 얻어지는 Pitch를 사용한다. Pitch는 열 가소성을 띄기 때문에 탄소화하기 어렵다. 그래서 열처리단계(250~400℃)에서 산화하여 불융화시킨 다음 탄소화-흑연화한다[6]. 산화반응의 Mechanism은 명확하게 규명되어 있지 않으나 식(6)과 같이 Back-Bone Chain이 산화에



(5)



의해 Crosslinkig되기 때문에 불융성 고분자가 생성되는 것으로 생각된다. Cellulose와 마찬가지로 Pitch섬유로부터 고탄성률 탄소섬유를 제조할 때도 긴장흑연화를 해주는 것이 필요하다.

(3) Cellulose

(가) 제조개요

① Thermal Stabilization : 공기중에서 250℃로 5분간 가열

② 탄소화 : 불활성 기체중에서 700℃로 처리

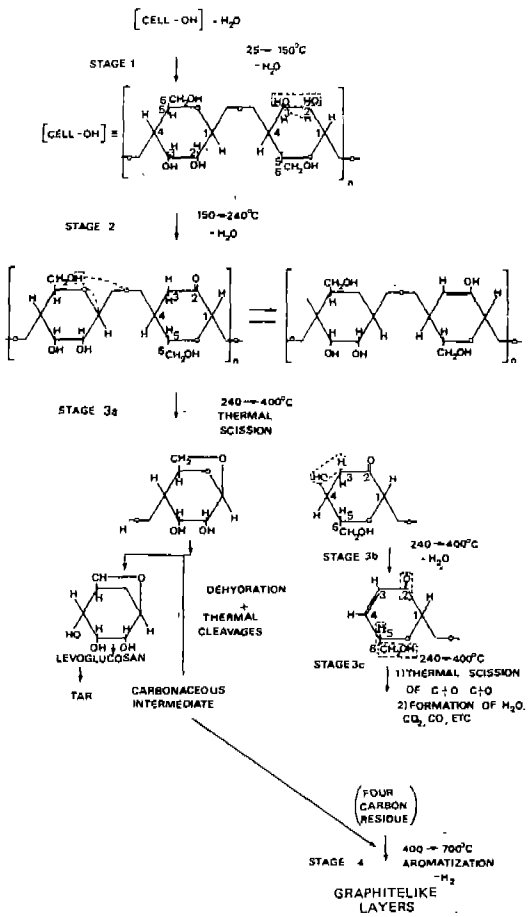
③ 흑연화 : 불활성 기체중에서 2,700℃로 처리

(나) 생성 Mechanism

Bacon과 Tang은 처음으로 Cellulose의 탄소화반응의 상세한 Mechanism을 제시하였는데 그 Mechanism은 **그림 1**과 같다[9].

Cellulose를 HCl과 같은 비산화성산 기류하에서 열 분해하면 산이 촉매작용을 하므로 불활성 기체중에서 열 분해하는 것보다 탄소화가 촉진된다[10]. 복합재료용으로 사용하기 위해서는 강도와 탄성률이 보다 우수한 탄소섬유가 요구되므로 흑연화 단계에서 외력을 가하여 Stretching해 주는 것이 필요하다.

여러가지 원료섬유로부터 얻은 탄소섬유의 성질을 표 3에 나타내었다[11].



〈그림 1〉 Reactions Involved in the Conversion of Cellulose into Carbon Fibers

3. 탄소-흑연섬유의 특징

(1) 강도와 탄성률이 우수하다(표 4).

(2) Creep Resistance와 Fatigue Resistance가 우수하다

(3) Brittle 하며 내충격성은 좋지않다.

(4) 전기전도성이 좋다.

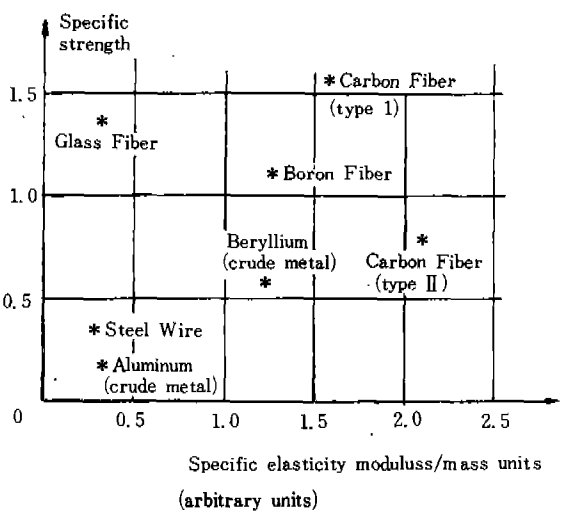
(5) 열전도도는 비금속보다는 크고 금속보다는

〈표 3〉 Comparison of Properties of Carbon Fibers from Different Precursors

Precurson	Density ($g\,cm^3$)	Young's modulus (GPa)	Electrical resistivity ($10^{-4}\,ohm \cdot cm$)
Rayon[a]	1.66	390	10
Polyacrylonitrile[b] (PAN)	1.74	230	18
Pitch (Kureha)			
LT[c]	1.6	41	100
HT[d]	1.6	41	50
Mesophase pitch[e]			9
LT	2.1	340	1.8
HT	2.2	690	
Single crystal[f] graphite	2.25	1000	0.40

[a]Union Carbide, Thornel 50.
[b]Union Carbide, Thornel 300.
[c]LT, low-temperature heat-treated.
[d]HT, high-temperature heat-treated.
[e]Union Carbide type P fibers.
[f]Modulus and resistivity are in-plane values.

〈표 4〉 Specific Strengths and Moduli of Some Fibers and Their Epoxy Composites



작은 수준이나 우수한 편이다.

(6) X-Ray 투과성이 좋다.

(7) 마찰계수가 작고 내마모성이 우수하므로 윤활성이 좋다.

(8) 내약품성이 우수하나 고온에서 강산화제나 Halogen에 의해 손상을 받는다.

4. 탄소섬유의 표면처리

탄소섬유는 Brittle하여 손상되기 쉽고 동시에 수지와의 접착성이 좋지 않기 때문에 CFRP 등의 Composite를 만들면 층간 Shear Strength (ILLS)가 약한 결점이 있다. 이와 같은 결점을 개선하기 위하여 탄소섬유의 표면처리를 행한다[12, 13, 14,].

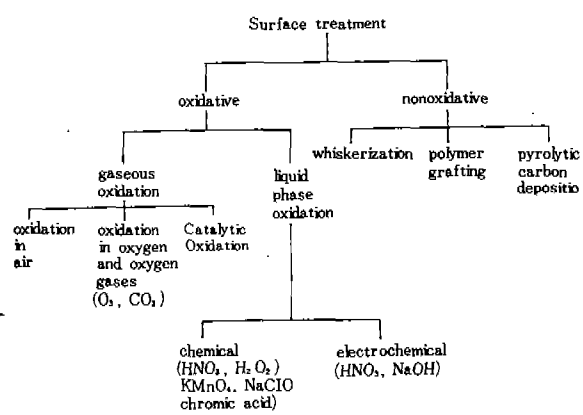
표면처리는 Oxidative Treatment와 Nonoxidative Treatment로 분류된다 (표 5).

표면처리에 의한 ILLS의 향상정도를 표 6에 나타내었다.

(1) 산화법

탄소-흑연섬유를 HNO_3, KM_nO_4/H_2SO_4, $K_2Cr_2O_7$ NpOCl (액상산화법), 혹은 공기, 산소 Ozone, CO_2 (기상산화법)로 처리하면 섬유표면

〈표 5〉



〈표 6〉 Surface Treatment of Carbon Fiber and Improvement of Composite ILSS

Treatment	Improvement in ILSS (%)
1. Gaseous oxidation (air, ozone, RF plasma)	10－15
2. Liquid-phase oxidation (HNO_3, NaClO, electrolytic)	100－200
3. Whiskerization (Si_3N_4, TiO_4, SiC)	200－300
4. Pyrolytic carbon coating (CH_4, FeC, SiC)	60－100
5. Polymer grafting	80－100

에 카르복실기가 많이 생겨서 수지와의 접착성이 향상된다. 액상산화법은 기상산화법에 비해서 Mild한 조건에서 반응이 가능하다.

(2) Coating

질산으로 탄소－흑연섬유의 표면을 예비산화시킨 다음 반응성 고분자로 Coating하면 ILLS가 향상된다. 그 외에 Amine 화합물을 처리하기도 하며 특히 저탄성률－저강도 탄소섬유는 Silane 화합물로 처리하면 ILLS가 5～6배 향상된다.

(3) Whiskerization

섬유표면 위에 Silion Carbide, Titanium Dioxide, Silicone Nitride 등과 같은 화합물을 매우 얇은 고강도 단결정으로 성장시키는 과정을 Whiskerization이라 한다. Rayon, PAN으로부터 얻어진 탄소섬유는 Whiskerization에 의해 3～5배의 ILLS의 향상을 가져온다.

5. 탄소섬유의 용도

탄소섬유는 그 자체만으로 사용하는 용도는 거의 없으며 대부분 CFRP로서 이용된다. CFRP용 Resin은 Nylon, Polysulfone, PP, PVC 등과 같은 열가소성 수지나 Epoxy Resin, Phenol Resin 등과 같은 열경화성 수지 등 대부분의 Resin이 이용될 수 있다. CFRP의 성질은 탄소섬유의 성질, 혼합비율 및 형태, Resin의 종류에 따라서 다르나 Unreinforced Resin 자체보다 기계적 성질, 전기적 성질, 열적성질 등이 비약적으로 향상된다. 또한 Carbon-Metal Composite는 열 전도도, 전기 전도도 등 금속이 가질 수 있는 여러가지 이점을 가질 수 있고 Carbon-Carbon Composite[15]는 주로 내열재로서 이용된다. 탄소섬유의 물리적 특성과 그에 대응하는 용도에 대해서 표7에 나타내었다.

〈표 7〉 Characteristics and Applications of Carbon Fibers

Physical characterisitcs	Applications
1. Specific strength, specific toughness, light weight	Aerospace, road and marine transport, sports goods
2. High-dimensional stability, low coefficient of expansion and low abrasion	Missiles, aircraft brakes aerospace antenna
3. Good vibration damping, strength and toughness	Audio equipment
4. Electrical conductivity	Automobile hoods
5. Biological inertness and x-ray permeability	Medical application in prosthesis, surgery, and x-ray equipment
6 Fatigue resistance, self-lubrication, high damping	Textile machinery and general engineering
7. Chemical inertness, high corrosion resistance	Chemical industry, nuclear field

탄소섬유가 가지는 물리적 성질에 따른 용도별로 나누어 보았다.

가. Strength and Stiffness

(1) 항공분야[16]

Wing Spoilers, Rudders, Aircraft Wings, Tail Parts, Helicopter Rotor, Blades, Weapon Bay Doors등 견고성과 강도가 요구되는 분야에 이용, 금속을 항공기 재료로 사용할 때보다 경량화 할 수 있어서 연료비 등 유지비가 크게 절감되므로 금속보다 훨씬 경제적이다.

(2) 육·해상운송분야

부하(Load)를 많이 받는 부분인 Drive Shaft Body Spring에 쓰이고 Bumper, Collision Beam등에 이용된다.

(3) Sports 용품분야

Golf Club Shafts, Fishing Rod, Vaulting Poles, Ski Poles Cricket Bats, Tennis and Badminton Rakets, Bicycle Frames Racing Cars, Etc.

나. Thermophysical Properties

탄소섬유는 열전도성이 좋아서 열을 빨리 분산시키는 성질이 있으므로 Gears, Bearings, Break Disks, Friction-Related Products, Cryogenic Process Equipment에 이용. 일반적으로 CF-Rein forced Phenol Resin을 주로 사용한다.

다. Chemical Inertness and Corrosion Resistance

탄소섬유는 여러가지 Reagent (산, 염기, 환원제등)에 Inert하므로 화학공장의 생산 라인에 주로 사용되며 Rotary Compressor의 Blades나 항공기 연료 탱크로 이용된다.

라. Rigidity and Good Damping

주로 진동에 충분히 견딜 수 있도록 Rigid 하고 완전한 음색을 낼 수 있기 위해 좋은 진동흡수성을 가져야 하는 오디오 장치에 이용된다.

CFRP로 부터 만들어지는 오디오 부품에는 Speak Diapharyms, Speaker Cone-Edges, ton·Pick-up Arms 등이 있다. 또한 바이올린이나 기타 등에도 이용되고 있다[18].

마. Electrical Conductivity

전파방해 차폐용, 정전기나 자기장으로 부터 컴퓨터, 전기기구 보호용으로 이용된다.

Carbon Fiber-Reinforced Polycarbonate는 전기스위치에 이용될 수 있다[19]. 그에 비해 Silicon Carbide Fiber-Reinforced Resin은

海外短信

日本, 原電用 點檢로보트 開發 最近 日本은 原子力發電所의 點檢·補修 등을 위한 小型 作業로보트 開發에 成功하였다. 이에 따라 原電作業者들의 방사능피폭 예방과 作業 效率을 提高시키게 되었다.

미쓰비시社는 바닥, 계단, 사다리, 벽면 등을 이동할 수 있는 原子力發電所內 小型 作業로보트를 開發해냈는데 앞으로도 학습기능과 음성인식기능 및 情報處理技術 등을 가진 多機能 로보트의 開發을 서두르고 있는 것으로 전해지고 있다.

英國, 輕水爐方式의 原電導入 英國의 中央電力公社(CEGB)는 지난 7月 英國 최초의 輕水爐인 Sizewell B 發電所의 建設工事에 착수했다. 지금까지 英國은 가스냉각로(AGR) 方式을 채택해 왔다.

CEGB가 輕水爐方式을 채택한 동기는 既存 AGR의 設備利用率이 낮고, 設計上 결함이 속출되어 왔기 때문이다. Sizewell B 原電은 94년경 商業運轉에 들어갈 豫定이다.

탄소-흑연섬유에 비해 130~20,000배의 Electrical-Resistance를 가진다 [20].

바. Biological Inertness and X-Ray Permeability

(1) 의료분야

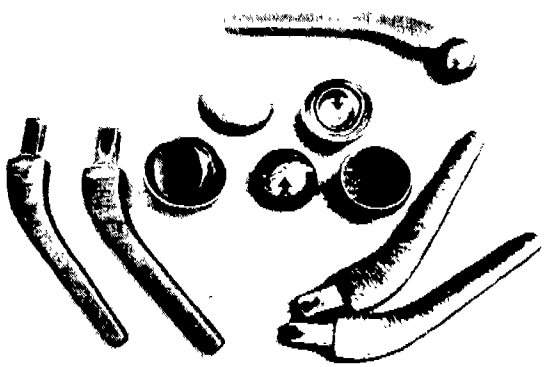
Surgical Implants (그림 2 ~ 5)

(2) X-Ray Equipment

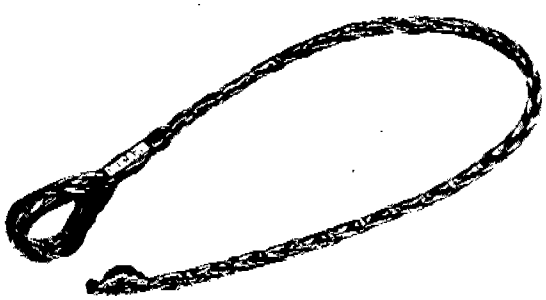
Computerized Tomography Equipment

Therapeutic X-Ray Equipment

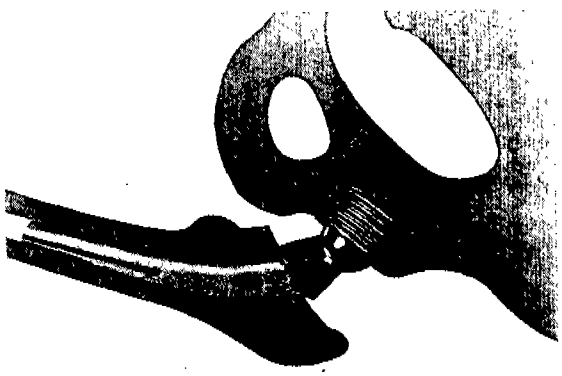
탄성파의 Filter와 Collimment로 이용



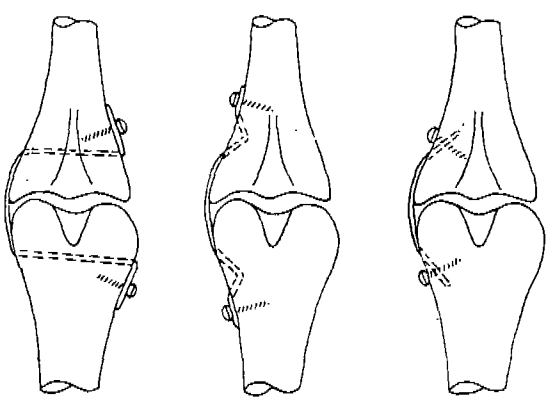
〈그림 4〉 Carbon Fiber Prosthetics for Joints



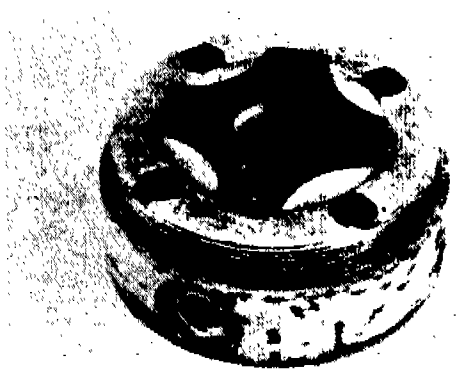
〈그림 2〉 Carbon Fiber Prosthetic for Tendo Achilles



〈그림 5〉 Hip Joint Prosthesis



〈그림 3〉 Carbon Fiber Prosthetics for Joints



〈그림 6〉 Air Slide Valve for a Loom Made with CFRP

사. Fatigue Resistance, Self-Lubrification and High Damping

(1) 섬유기계분야

· Knitting Machine (Heeled Frame, Picking Sticks Knitting Bars, Push Rods, Etc)

· Air Slide Valve (그림 6)

(2) 일반공학분야

Bearings, Gears, Cams, Fan Blads, 가정용 전기기구, Etc.

6. 탄소섬유의 장래 전망

탄소섬유의 장래는 생산자, 판매자, 사용자뿐만 아니라 경제학자에 이르기까지 전략산업으로 평가하고 있다. 최근에 탄소섬유의 수요는 연평균 50% 이상씩 증가해 왔으며 향후에도 40~50%의 고도성장이 예측된다. 미국에서는 항공기 산업분야에서의 수요가 전체 수요의 50%를 차지하며 일본에서는 스포츠-레저 용품분야의 수요가 많다. 1983년에 탄소섬유의 생산은 4,000여톤에 그치고 있으나 1990년에는 22,000ton에 이를 것으로 예상된다. 국내에서는 아직 탄소섬유를 생산하고 있지 않으나 일부 레저용품에서 소량 수입하여 사용하고 있다. 그러나 자동차, 조선, 스포츠용품 등을 수출 주력산업으로 육성하고 있고 또한 현재 탄소섬유의 원료로 가장 많이 쓰이고 있는 PAN의 연간 국내 생산량이 16만톤 이상에 달하므로 탄소섬유의 생산 여건은 충분히 구비되어 있다. 더구나 탄소섬유는 부가가치도 높고 관련산업에 파급효과도 크기 때문에 상당히 유망한 미래산업이라고 볼 수 있으므로 업계의 용기있는 투자와 학계의 끊임없는 연구가 이루어져야 된다고 생각한다.

Reference

1. Bacon R., and Smith, W. H., Proc, 2nd Conf. On Ind. Carbon and Graphite, Soc. Chem. Ind., London, 1965 p203.
2. Watt, W., Phillips, L. N., and Johnson, W. Engineer (London) 221, 815 (1966)
3. O' Neil, D. J. Intern J. Polymeric Mater. T. 203 (1979)
4. Ezekiel, H. M., and Spain, R. G. J. Polymersci Pt. C. N. 19. 249 (1967)
5. Bourdeau, R. G., and Galasso, F. S. Am. Cer. Soc. Bull. 55, 785 (1976)
6. Carbon 22, 521 (1984)
7. Grassie. N., and McGuChan, R., European Polymer J. 8, 257 (1972)
8. Otani, S. Carbon 3, 31 (1965)
9. Bacon, P., and Tang, M. M Carbon 2, 211 (1964)
10. Shindo, A. U. S Patent 3, 529, 934 (1970)
11. Singer, L. S., Carbon 16, 409 (1978)
12. Kaelble, D. H., Dynes. P. J., J. Adhesion T. 25 (1975)
13. Larsen, J. V., Smrth, T. G., and Erickson, P. W. Carbon Fiber Surface Treatment, NOLTR 71~165 (1971)
14. Dankeys, R. J., J. Adhesion 5, 211 (1973)
15. Carbon Fibers-Their Place in Modern Technology, The Plastics Institute, London, 1974 p65.
16. Carbon. 25, 163 (1987)
17. Dorey, G. Phys, Technol 11, 56 (1980)
18. Dowell, M. B. Plastics Engineering p31, Aprile (1977)
19. Green, A. K., and Philliphs, L. N., Materials in Engineeing Applications 1, 59 (1978)
20. J. Material Science 17, 65 (1982)