

극저온에서의 고분자 복합재료 기술 현황

엄문광, 이진우, 이원오 | 재료연구소

[요약문]

극저온에서 고분자 복합재료는 열전도도가 낮아 단열 특성이 탁월하고 전기절연성이 뛰어나 에너지 산업, 전기 및 전자산업, 생물공학, 의료분야, 수송산업, 우주항공 산업 등 응용 범위가 매우 광범위하고, 산업 규모 또한 지속적으로 성장하고 있다. 향후 신재생 에너지의 저장 및 수송용으로 열전도도가 낮은 고분자 복합재료에 대한 수요가 크게 증가할 것으로 예상된다. 따라서 본 고에서는 고분자 복합재료의 극저온 응용에 관한 국내외 기술동향과 수치 및 복합재 물성, 극저온에서의 특성 평가 기술 등에 대하여 소개하였다.

1. 서론

1870년대 Linde와 Hampson이 공기를 액화시킴으로써 극저온 연구의 물꼬를 튼 이래, 1908년에 H.K. Onnes의 헬륨 액화 성공과, 연이은 수은의 초전도 현상 발견(1911년)을 계기로 극저온 연구가 각광 받기 시작하였다. 특히 극저온과 관련된 재료기술은 질소(77 K), 수소(20 K), 헬륨(4.2 K) 등의 가스를 수송, 저장, 액화 하는데 주로 이용되었으나, 최근에는 그 응용분야가 확대되어 초전도 산업에 필수적일 뿐만 아니라 군사, 우주, 항공, 의료, 진공, 에너지, 전자, 수송, LNG 관련분야 등에서 널리 활용되고 있다(표 1).

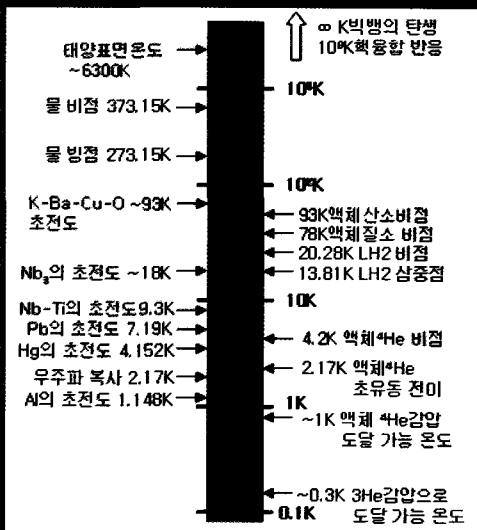


그림 1. 극저온에서의 재료특성 및 현상

표 1. 극저온 재료기술이 응용되고 있는 산업

산업	제품 또는 공정
우주	주/부 구조물, Grid
에너지, 수송산업	LNG, 자기부상열차, 핵융합
전자산업	CMOS, GaAS, HEMT, Computer, Amplifier, Mixer, Fast AD-DA Converter
통신산업	초전도 필터
초전도산업	MRI, SQUID, NMR, SMES, 초전도 케이블
진공산업	Cryopump
표면처리	X-ray detector, Cryopump
군수산업	적외선 detector, (HgCdTe, InSb, PtSi), CCD소자



극저온에서 복합재료는 열전도도가 낮아 단열 특성이 탁월하고 전기절연성이 뛰어나 에너지 산업, 전기 및 전자산업, 생물공학, 의료분야, 수송산업, 우주 항공 산업 등 응용 범위가 매우 광범위하고, 기반 기술적 성격이 강하기 때문에 외국에서는 오래전부터 국가 연구기관들이 체계적 연구와 기술 축적을 통하여 실용화 기술을 산업계에 제공하고 있다.

2. 국내의 기술동향

복합재료 적용에 있어서, 미국의 경우, Microcosm사는 AFRL(Air Force Research Lab)과 합작하여 Scorpion® program의 일환으로 Carbon 복합재료를 이용한 극저온용 액화산소저장용기를 Full-scale로 제작하여 극저온 시험 및 안전성 평가를 수행하였으며 이를 SR-XM-1 로켓에 장착하여 성능평가를 실시하였다. 이 극저온 용기는 지름이 50cm, 길이가 110cm로 Filament winding 공법으로 제작되었으며 38bar정도의 내압을 견딜 수 있게 설계하였다. NASA(National Aeronautics and Space Administration)는 2005년 캘리포니아에 위치한 XCOR Aerospace사와 함께 “Long-Life, Light Weight Oxidation resistant cryogen Tank” program의 일환으로 7백만 달러를 들여 극저온 환경에서 사용이 가능한 LOX(Liquid Oxygen) 저장용기를 개발하였다. 이 복합재 저장용기의 특성은 기존의 Aluminum/stainless steel과 달리 무게측면에서 경량이며 Aluminum에 견주는 저밀도와 낮은 열팽창계수(CTE)를 가지고 있다. 또한 내열특성이 향상되는 열경화성 불소중합체(Fluoro-polymer) 수지를 사용하여 -260~280℃ 범위까지 극한환경에서도 사용이 가능하게 제작되었다. Brigham에 위치한 HyperComp사는 복합재 압력용기를 전문적으로 제작하는 회사로 NASA의 Deep Space Probes program의 일부로 NASA’s Marshall Space Flight Center와 함께 충격특성, 내열특성, 내화학성 등 다양한 요구조건에 맞는 극저온 복합재 용기 및 파이프를 제작하였다. NASA’s Marshall Space Flight Centre는 RLV(Reusable Launch Vehicles) 프로그램으로 Lockheed Martin사와 합작 하에 X-33비행체 시험에 graphite/ epoxy 저장용기를 장착하였다. 이 액화수소탱크는 지름이 3m, 길이가 10m로 1000kg까지 저장 가능하며 -250℃까지 견딜 수 있는 극저온 연료탱크이며, 연료탱크와 연결되는 극저온 연료관(cryogenic fuel lines)도 제작하였다(그림 2). 앨라배마(Alabama)에 위치한 Northrop Grumman Corp사는 NASA’s Marshall Space Flight Centre와 계약하여 NASA’s Next Generation Launch Technology (NGLT) program(그림 3)의 일환으로 지름이 1.8m이고 길이가 4.6m인 극저온에서 액화수소를 저장할 수 있는 복합재 액화수소 저장용기를 개발 하였다. 이 프로그램은 2001년에 시작하여 총 3년간 진행됐으며 총 3000만달러를 들여 기존

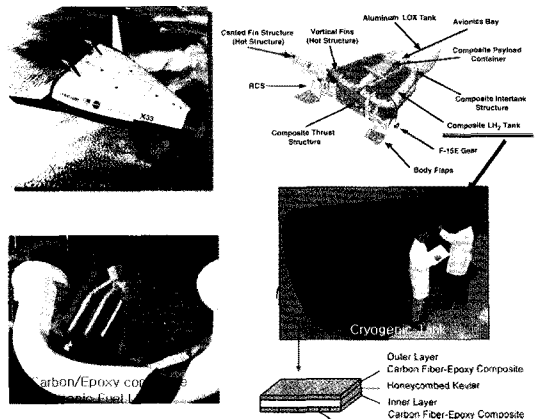


그림 2. Microcosm사의 SR-XM-1 로켓용 액화산소저장용기 그림 3. NASA RLV Program의 X-33 비행시험용 복합재 저장용기

의 알루미늄 용기에 비해 약 25%정도의 무게 절감효과와 특히 new ultrasonic tape lamination(UTL) debulking 공법을 개발하여 기존의 prepreg tape 보다 1/2정도 얇은 tape을 이용해 적층함으로써 극한 환경에서도 내부용기 물질이 외부로 누출되지 않도록 제작하였다.

한편 일본의 경우, JAXA 소속의 Kakuda Space Center에서 2003년에 극저온 시험시설에 관한 기본 인프라를 구축하고, 로켓이나 인공위성 등에 사용되는 2차구조물 극저온 카본 복합재료를 제작하였다. 또한 액화산소(LOX)와 액화수소(LH₂)를 저장할 수 있는 -250°C 범위까지 견딜수 있는 LNG tank(그림 5)를 개발하여 H-II A Launch Vehicle에 장착/시험운행 하였다.

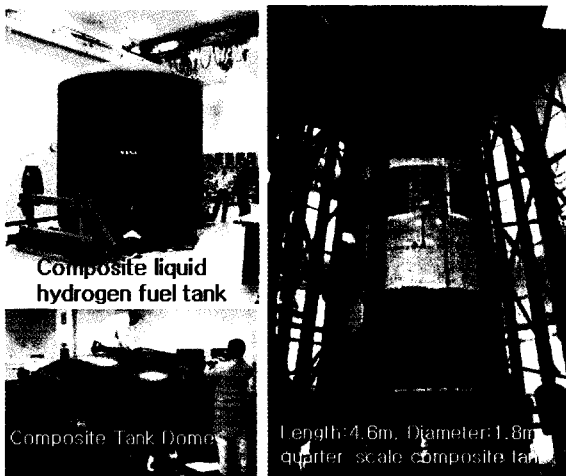


그림 4. NASA NGLT program 액화수소 저장용기



그림 5. 일본의 극저온용 복합재 적용 사례

오스트리아 항공우주연구소(AUSTROSPACE)는 자동차 부품회사인 Magna Steyr와 2004-2008년에 Automotive Hydrogen Storage System 개발을 위한 기술교류를 통해 carbon 복합재료를 이용, 액화수소(LH₂)와 매탄(CH₄)가스를 저장할 수 있는 극저온저장용기(그림 6)을 개발하여 실제 자동차에 적용함으로써 차세대 하이브리드 자동차에 대한 적용 가능성을 확인하였다.

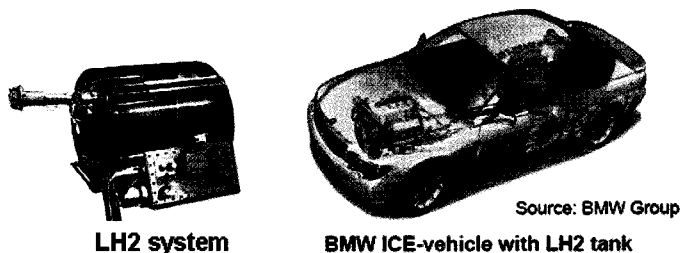


그림 6. 오스트리아 항공우주연구소가 개발한 자동차용 액화수소시스템

국내의 위성용 발사체 개발과 관련하여 한국기계연구원 부설 재료연구소와 항우연 공동으로 복합재 액화연료 저장용기 개발 사례가 있으며, 수소 저장용 350bar 급 고압 탱크는 2006년에 한국기계연구원 부설 재료연구소와 (주)이노콤포이 공동으로 개발한 사례가 있다. 그리고 극저온용 펌프, 밸브 및 냉각장치/열교환기 등 극저온 기기의 성능 평가 센터를 한국기계연구원에서 구축 중에 있다.

3. 극저온용 고분자 복합재료

복합재료는 적층 설계를 통하여 각종 물성의 조절이 용이하며 보강재와 기지재료를 다양하게 선택할 수 있기 때문에, 극저온에 노출되어 구조 및 기능적 역할을 수행하는 제품 들에 적용성이 매우 높다. 대표적인 복합재료 보강재인 탄소 섬유는 길이 방향의 선팽창계수가 대략 $-0.7 \sim -1.2 \mu\text{e}/\text{K}$ 로서 음의 값을 보이기 때문에 복합재료 제조 시 적층 설계와 기지재료의 선택에 따라 우수한 치수 안정성 구현이 가능하다. 또한 고강도 유리섬유 보강재의 경우, 극저온에서 높은 기계적 강도를 유지하면서 금속에 비해 극저온에서의 낮은 열전도율로 인해 용기의 단열 구조재로서 기대를 모으고 있다. 극저온에서의 각종 복합재료 구조 물성 데이터가 그림 7 - 그림 10에 주어져 있다. 그림을 보면 인장 강성은 온도저하에 따라 대체로 증가하고, 인장 강도는 재료에 따라 증감이 있으며, 압축강도는 대체로 증가하는 경향을 보인다.

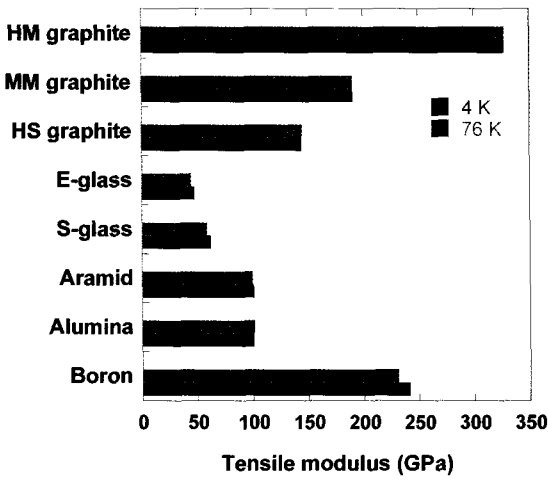


그림 7. 각종 복합재 인장 강성

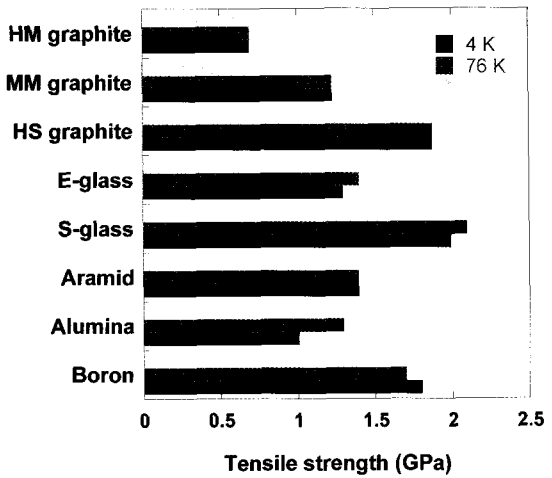


그림 8. 각종 복합재 인장 강도

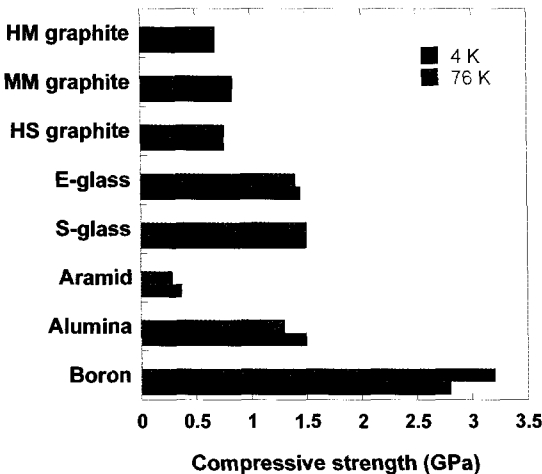


그림 9. 각종 복합재 압축 강도

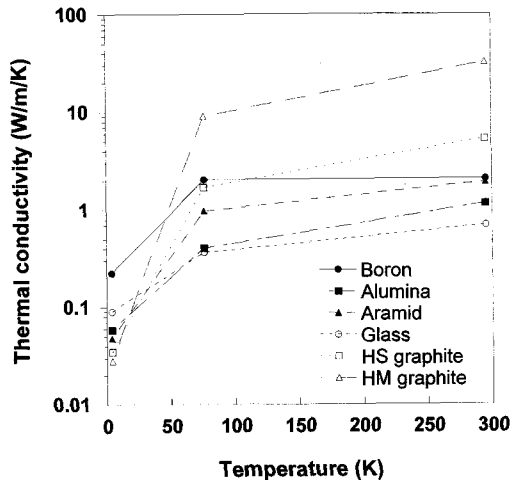


그림 10. 각종 복합재의 열전도도

극저온 복합재료 기술개발을 위해서는 무엇보다 저온 및 극저온 환경에 있어서의 뛰어난 기계적 특성을 가지는 구조용 재료의 개발이 절실히 요구되어지고 있으며 더불어 열전도도, 전기전도도 및 열팽창 계수 등 응용 분야에 따른 기계적 물성 이외의 재료 요구 사항을 만족 시켜야한다(표 2). 극저온에 적용할 수 있는 복합재료 개발에 있어서 복합재료에 대한 신뢰성 있는 물성 평가 기술 확립도 매우 중요한 요소이다. 극저온 범위에서 구조물의 신뢰성을 담보하기 위해서는 재료의 파괴 인성, 피로 거동 및 균열진전 특성 등의 파악이 필수적이다.

표 2. 극저온에서의 복합재료 응용분야 및 요구사항

응용분야	특성 요구사항
<ul style="list-style-type: none"> • 지지 구조물 - Struts - Straps 	<ul style="list-style-type: none"> - 인장강도/강성, 압축강도/강성 - 열전도도, 치수안정성, 피로특성 - 복사(Radiation) 특성
<ul style="list-style-type: none"> • 저장 용기 - Cryostat - 저압 압력용기 	<ul style="list-style-type: none"> - 인장강도/강성, 피로 특성 - 열전도도 - 투과도
<ul style="list-style-type: none"> • 전기 절연 재료 - 핵융합로 내부 절연층 	<ul style="list-style-type: none"> - 복합재료 두께 방향 · 전단강도, 압축강도 - 피로 특성 - 전기 절연 강도 - 열전도도, 치수안정성 - 복사(Radiation) 특성

3.1 극저온 복합재용 수지

극저온용 수지는 그 응용 분야에 따라 요구되는 특성이 다르며, 구조물로 사용되기 위해서는 인장 강도/강성, 압축 강도/강성이 높아야 하고 특히 피로 특성이 우수해야 한다. 저장 용기나 cryostat 등에 적용될 경우에는 기계적 물성과 함께 열전도도가 낮아야 한다. 핵융합로의 내부 절연층과 같이 전기 절연재료로 사용될 경우에는 두께 방향의 전단 강도 및 압축 강도가 우수해야하며 전기 절연 강도, 치수 안정성 등이 높아야 한다.

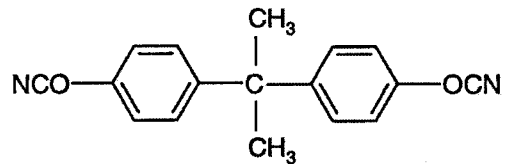


그림 11. cyanate ester 수지의 화학 구조

극저온용 복합재료에 적용되고 있는 수지는 대체적으로 고 유리전이온도(Glass transition temperature, T_g)계, 저 유리전이온도(low T_g)계, 무기 충전제 함유 계열 등으로 분류할 수 있다. 첫 번째는 고온용(High T_g) 수지 계열이다. 대표적인 High T_g 수지로는 Tetraglycidyl methylenebisbenzeneamine, cyanate ester(CE)계 수지, bismaleimide(BMI) 등이 있다. 이러한 수지들은 T_g가 230~350°C정도로 매우 높아서 일반적으로는 고온에서 기계적 물성이 우수한 것으로 알려져 있다. 이 수지들은 보통 반응성 관능기가 3개 이상이기 때문에 경화 밀도가 크고 이로 인해 열수축이 일반 에폭시 수지에 비해 낮다는 장점을 가지고 있어 극저온 환경에서 응용도 가능하다. 특히 CE 수지는 높은 열적 안정성과 극고온/극저온 사이클 환경에서 치수 안정성을 가지고 있다. 또한 radiation에 의한 분해가 거의 일어나지 않아 outgassing 현상이 없어 우주용 복합재료 기지 수지로 사용되어지고 있다. 그러나 고온용 수지들은 극

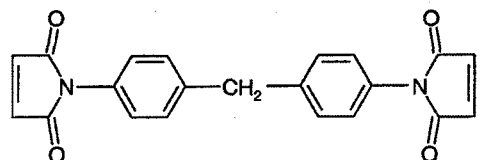


그림 12. bismaleimide 수지의 화학 구조

저온에서 취성 거동이 매우 심화되어 외부의 약한 충격에도 쉽게 파괴 될 수 있다. 또한 수지 자체의 가격이 매우 비싸고 (e.g. CE 수지 약 100만원/kg) 상온에서 고상이며 경화시 발열량이 높아 성형상 난점이 많다.

두 번째는 low T_g 계열인데, 보통 고무 변성 에폭시 수지나 열가소성 수지 또는 그것이 혼합된 수지가 대표적이다. Low T_g 계 수지는 상대적으로 T_g 가 낮은 고무 상이나 열가소성 수지가 분산된 형태를 포함하고 있어 저온 취성을 보완하고 내 충격성을 향상시키고 있다. 이러한 분산상들은 저온에서 외부 충격을 분산시키거나 연성을 부여하여 극저온 용도로 사용이 가능하게 한다. 적용되고 있는 고무로는 carboxyl-terminated butadiene-acrylonitrile epoxy (CTBN), amine-terminated BN, hydroxyl-terminated BN, 실리콘 변성 에폭시, 우레탄 변성 에폭시, 아크릴 고무 변성 에폭시 등이 있으며 열가소성 수지는 Nylon, 방향족 폴리에스테르, 불소계 고분자 등이 있다. 그림 13은 500nm 크기의 아크릴 고무가 분산된 에폭시 수지의 파괴 단면을 나타내고 있다. 사용되고 있는 분산상의 경우, 열가소성 수지는 보통 T_g 가 100°C 부근이며, 부타디엔 고무의 T_g 는 -50°C, 가장 낮은 T_g 를 가지고 있는 것으로 알려진 실리콘 고무 또한 -90°C 이기 때문에 -200°C 이하 정도의 극저온 환경에서는 low T_g 분산상들의 효과는 제한적인 것으로 예상된다.

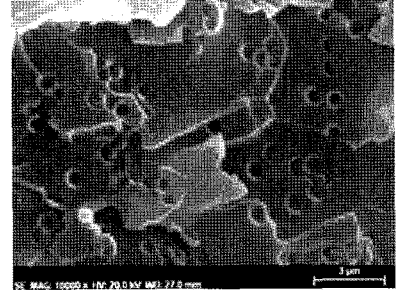


그림 13. 아크릴 고무변성 에폭시 수지의 파괴 단면

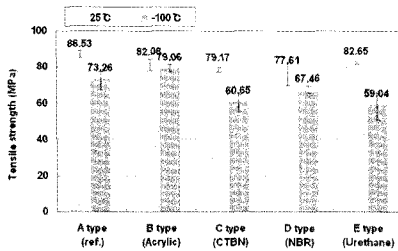


그림 14. 극저온에서의 수지 인장 강도 예

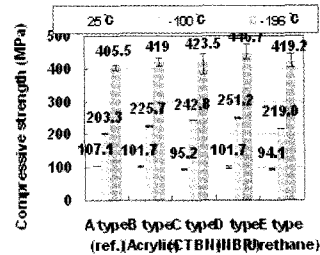


그림 15. 극저온에서의 수지 압축 강도 예

세 번째 수지는 무기 충전제가 함유된 형태의 수지 계열이다. 극저온에 적용되고 있는 대표적인 무기 충전제는 montmorillonite (MMT), 나노 알루미늄 (Nano Al_2O_3), 나노 탄산칼슘 (Nano $CaCO_3$) 등이 있다. 이러한 무기계 나노 충전제들은 수지의 강성, 파괴 인성 등의 기계적 물성을 향상 시킬 뿐만 아니라 저온 수축을 감소시켜 저온에서의 미소 균열을 줄일 수 있게 한다. 특히 MMT는 고분자 내부에 분산되어 기계적 강도를 향상 시키고 확산을 통한 가스 투과도를 감소시키기 때문에 수소 저장 용기 등에 적용되고 있다. 알루미늄은 저온 열수축을 최소화 시키고 보강 섬유와 기지 간의 계면 결합력을 향상시키는 역할이 알려져 있다. 무기 충전제는 수지의 강성은 향상시키지만 저온에서의 취성 거동을 완화시키지는 못하고 있다. 따라서 내 충격성이 낮고 강도가 저하되는 단점을 가지고 있다.

수지의 극저온에서의 인장 및 압축시험 결과가 그림 14, 15에 주어져 있다. 여기서 A type은 Bisphenol A형 에폭시 주제 YD-128이 100%, B type은 YD-128:아크릴 고무 변성 에폭시=70 : 30, C type은 YD-128:CTBN 변성 에폭시=70 : 30, D type은 YD-128:NBR 변성 에폭시=70 : 30, E type은 YD-128:우레탄 변성 에폭시=70 : 30 함유 조성의 수지이다. 시험 결과를 보면, 인장강도는 급격히 감소하고 압축강도는 크게 증가하는 양상을 보인다.

3.2 극저온에서의 물성 시험

일반적으로 극저온 환경에서의 물성 시험의 경우 국제적인 표준이 미비된 상태이며 대부분 일반 상온에서의 시험법

을 그대로 사용하고 있는 편이다. 특히 복합재료 및 수지의 극저온 물성 시험에 대한 표준은 전무하기 때문에 금속 재료의 극저온용 표준 시험법이나 고분자 재료의 상온 표준 시험법 혹은 관련된 연구 결과를 참고하여 시험 방법을 설정하고 있다. 극저온 인장 시험의 경우 금속재료에 대해 미국의 ASTM E 1450 및 일본의 JIS Z 2277과 같이 액체 헬륨 온도에서의 시험 표준이 마련되어있다. 이 표준에서는 일반적인 극저온용 인장 시험을 위한 Cryostat의 형상 및 추천 재질과 스트레인 게이지를 이용한 간단한 보정법을 소개하고 있다. 특히 미국표준기술원(NIST)에서는 인장 시험용 Cryostat의 표준을 제시하고자 하였는데, 그림 16과 같이 이중벽의 Dewer를 사용하여 열손실을 막고 액체헬륨 소모를 줄이고자 외측에는 액체질소를 채워 넣는 방식이었다. 이 방식에서 더 나아가 최근에는 단일벽의 초단열 스트레인레스 Dewer를 사용하거나 고진공의 외벽을 동시에 사용하고자 하는 노력이 진행되고 있으며 헬륨의 소모를 최소화하고자 폐회로형 헬륨 재충속 시스템을 구축하기도 한다.

77K 온도급의 충격시험은 ASTM E23에 따라 큰 문제없이 실시할 수 있으나 그보다 낮은 액체 헬륨급의 온도에서는 매우 어렵다. 4K급의 극저온에서의 충격시험은 대부분 일반 충격시험기에 부대 설치를 장착하여 사용하고 있는데, 액체 헬륨이 통과할 수 있도록 시편에 홈을내고 이를 Form으로 감싸는 방식(Flow method)을 이용하고 있으나 시편의 노치가 Anvil의 중앙에 위치하는지를 판단하기가 어렵다는 단점이 있다. 한편 극저온 전용의 전자기 충격시험법이 개발되기도 하였는데, 초전도 자석사이에 시편을 위치하여 시편의 두께방향으로 자장을 발생시킨 후 길이방향으로 전류를 가해 약 980 kNm의 전자기 충격력을 줄 수 있다고 보고된 바 있다. 그러나 위와 같은 충격시험에서의 가장 문제점은 충격 직전까지 극저온 상태를 유지할 수 있으나 충격 후 발생하는 고속 변형에 의한 열에 따른 온도 상승을 막기 어렵다는 점이다.

상온 및 고온에서의 열팽창 계수 측정은 일반 Dilatometer를 이용하여 비교적 간단하게 실시할 수 있으나, 극저온에서의 복합재료의 열팽창 계수 측정 방법은 구성 장비의 복잡성 때문에 매우 어렵다. 최근에는 정확도가 매우 향상된 스트레인 게이지를 이용하여 저온 환경에서 열팽창 계수를 비교적 간단하게 측정할 수 있는 방법이 이용되고 있다. 스트레인 게이지는 온도 변화에 큰 영향을 받기 때문에 극저온과 같이 온도변화가 큰 경우에는 재료에 하중이 가해지지 않더라도 열변형에 의한 겉보기 변형율이 나타나게 된다. 즉, 하중이 없는 시편에 부착된 스트레인 게이지의 온도 변화에 따른 겉보기 변형율은 시편의 열변형과 스트레인 게이지의 열변형 및 저항온도계수의 함수가 되는데, 열팽창 계수를 알고 있는 표준재료의 겉보기 변형율과의 차를 고려하면 시편의 열팽창 계수를 측정할 수 있다. 이 때 널리 사용되는 표준재료는 열팽창 계수가 매우 작은 titanium silicate이며 $-100^{\circ}\text{C} \sim +100^{\circ}\text{C}$ 의 환경에서 약 $0.02 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 의 값을 갖는다. 그림 17의 스트레인게이지를 이용한 열변형 측정 예를 보면, 표준 재료인 Titanium Silicate와 복합재료는 (+)의 겉보기 변형율 값을 나타내었는데 스트레인 게이지가 $\Delta T < 0$ 인 실험 조건에서 더 많은 열수축을 했기 때문이며 이는 스트레인 게이지의 열팽창 계수가 두 재료보다 크다는 것을 의미한다. 또한 고분자수지의 경우, 온도가 낮아질수록 겉보기 변형률이 매우 크게 나타난다는 것을 살펴볼 수 있고, 탄소 섬유는 열팽창 계수가 작기 때문에 복합 재료의 겉보기 변형률은 상대적으로 작게 측정되었다는 것을 알 수 있다.

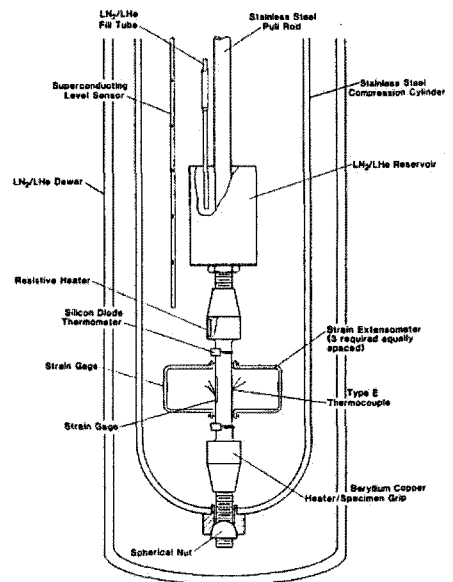


그림 16. 미국표준기술원(NIST)의 인장용 Crystat 개략도

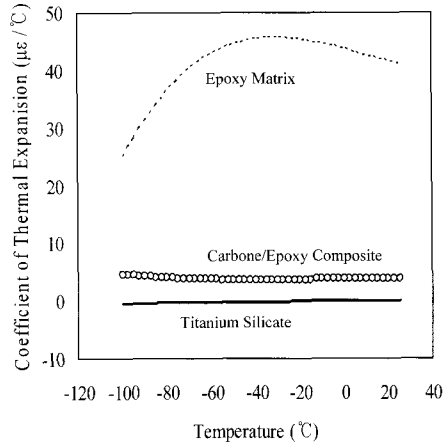
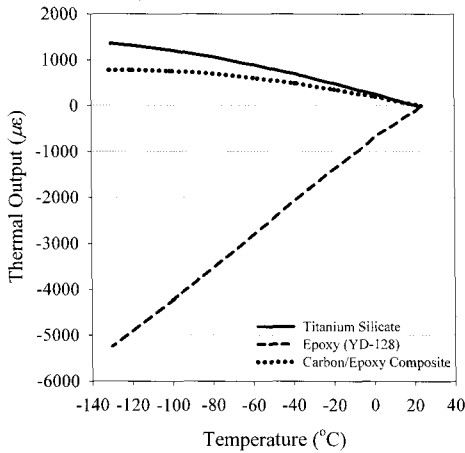


그림 17. 고분자 복합재료의 열팽창률과 열팽창 계수

4. 결론

극저온 복합재료는 우주, 방산, 수송 등 국가 전략 산업이거나 기반 산업적 성격이 강한 산업에 주로 적용되고 있어서 개발 초기에 경제성을 논하기가 적절하지 않다. 하지만 이러한 산업은 국가 전체의 안전이나 효율성의 제고에 반드시 필요한 산업이므로 극저온 재료 개발 또한 이러한 측면에서 고려하여야 한다. 한편 상업적 측면으로는 LNG 선박용 펌프나 밸브 류의 2006년 추정 국내 시장 규모가 약 2600억(극저온 기기 성능 평가 센터 기획보고서, 2007) 정도로 극저온 소재에 대한 연구개발이 필요한 상태이며, 향후 신재생 에너지의 저장 및 수송용으로 열전도도가 낮은 고분자 복합재를 이용한 각종 제품들이 개발될 것으로 예상된다.

현재는 관련 산업이 형성되고 있는 단계라 극저온 소재 관련 산업의 국내 인프라가 미약하지만, 향후 수소에너지, 원자력산업, 항공우주 등의 분야에서 극저온 관련 복합소재의 수요가 폭발적으로 증가할 것으로 예상되므로 꾸준한 기술 개발 투자를 통하여 원천 및 실용화 기술 개발에 매진해야 할 것으로 판단된다.



엄 문 광

· 재료연구소 융합공정연구본부 복합재료연구그룹 그룹장
· 관심분야 : 복합재 성형공정 개발(RTM, Infusion), 열가소성 및 나노 복합재
· E-mail : umk1693@kims.re.kr



이 진 우

· 재료연구소 융합공정연구본부 복합재료연구그룹 선임연구원
· 관심분야 : 고분자 재료 개발, 기능성 복합재료 개발
· E-mail : yjw0628@kims.re.kr



이 원 오

· 재료연구소 융합공정연구본부 복합재료연구그룹 선임연구원
· 관심분야 : 복합재료 역학 및 구성 방정식 설계, 나노복합재료 멀티스케일 모델링
· E-mail : wonohlee@kims.re.kr