

# 복합재료용 탄소섬유의 특성

임 연 수

## 1. 서 론

탄소재료의 가장 대표적인 응용된 형태가 무기질의 탄소섬유이며 탄소의 조성이 92 wt.% 이상인 섬유로 정의된다. 탄소섬유의 형태는 길이가 짧은 단섬유와 길이가 긴 장섬유가 있고, 구조는 결정질탄소와 비정질탄소로 이루어져 있다. 결정질탄소는 탄소층들 사이에 평행이 잘 유지되고 있으나 비정질탄소는 그렇지 못하다. 그러나 탄소섬유는 실제적으로 탄소층들이 평행하나 적층구조가 어떤 특별한 순서를 유지하지 못하는 경우가 많은데, 이런 구조를 turbostratic 구조라 한다. 탄소섬유의 결정질은 흑연구조(X-Y면상에서는 6각형의 2차원적 육각형 구조)를 하고 있으며, 탄소층내에서의 탄소원자들은 SP<sup>2</sup> 결합에 의한 공유결합을 하고 있어 우수한 열전도도 및 전기전도도를 나타낸다. Z축 방향은 Van der Waals 결합을 하고 있어 결합력이 약해 탄소층들이 쉽게 미끄러진다. 또한 층에 수직인 방향에서는 전기적, 열적으로 부도성을 보인다. 이렇듯 구조 내에서의 방향에 따른 성질이 서로 달라 흑연은 큰 이방성을 보인다.

탄소섬유의 고탄성은 흑연구조가 섬유축에 평행함으로써 연유한다. 이런 결정학적 우선방향(preferred orientation)은 섬유조직(fiber texture)으로 알려져 있다. 결과적으로, 탄소섬유는 섬유축에 길이방향이 수직방향보다 탄성이 크다. 따라서 전기전도도, 열전도도 및 결정크기  $L_c$ 가 섬유의 축길이 방향으로 크며, 열팽창계수는 축길이 방향이 더 작다. 탄소섬유의 축길이 방향으로 수평하게 탄소층들의 배열이 커질수록, C축 결정크기  $L_c$ , 밀도, 탄소량 및 섬유 탄성계수가 커진다.

일반적으로 여러 가지 유기물 전구체의 열분해에 의해 탄소섬유가 제조되는데, 레이온, polyacrylonitrile (PAN) 및 팻치가 전구체로서 산업화되었다.<sup>1-3</sup>

## 2. 탄소섬유 개발의 역사

탄소섬유의 개발은 지금부터 100여년전의 T. Edison 에 의한 전구의 개발로부터 시작되었는데, 이 섬유는 천연 대나무 섬유의 탄화에 의하여 마련되었다.<sup>2</sup> 그 이후 텅스텐 필라멘트의 개발로 인해 크게 이용되지 못하였으나, 1950년대 중반 Soltes와<sup>4</sup> Abbott가<sup>5</sup> 천연 셀룰로오즈와 레이온에서 섬유질 탄소재료로의 전이에 관한 공정을 개발하였다.

1959년에 Union Carbide사에서 레이온을 이용한 carbon cloths, felts, yarns 등을 제조하기 시작했으며<sup>6,7</sup> 우주개발의 시작과 함께 로켓과 미사일의 내마모성 복합재료의 강화재료로 이용되기 시작하였다. 이 때 탄소섬유의 제조는 batch형 공정였으며, 900 °C의 불활성 분위기에서 레이온을 열처리하여 섬유를 만든 후 2500 °C에서 탄화하였다. 이 방법에 의한 탄소섬유의 인장강도는 300-900 MPa 정도였다. 1967년에 Bacon 등은<sup>8</sup> 레이온계 탄소섬유의 연속공정을 개발하였다.

1960년에 일본의 Tsunoda에<sup>9</sup> 의해 polyacrylonitrile (PAN)이 탄소섬유의 전구체로서 사용되었다. Tsunoda 는 PAN 전구체를 산화성 분위기의 220 °C에서 가교반



임연수

- 1977~ 서울대학교 공과대학
- 1981 요업공학과 졸업
- 1987~ Clemson University(미)
- 1991 요업공학과 박사
- 1992~ 국방과학연구소, 선임연구원
- 1995
- 1995~ 명지대학교 공과대학
- 현재 무기재료공학과, 조교수

### Characterization of Carbon Fiber for Composites

명지대학교 무기재료공학과(Yun-Soo Lim, Department of Inorganic Materials Engineering, Myong Ji University, San 38-2, Nam-dong, Yong in-si, Kyunggi-do 449-728, Korea)

용 또는 안정화시킨 후 1000 °C에서 안정화 섬유를 불활성 분위기에서 열처리 하였다. 비록 이 PAN계 탄소섬유의 특성은 열악했지만 연구가 계속 되었으며, 1961년 Shindo는<sup>10</sup> PAN계 탄소섬유의 탄화에 대한 연구보고에서, 열처리 온도의 변화에 따른 인장강도와 탄성율의 변화 및 전기적인 성질에 대해서 논하였다. 1964년 Watt와 Johnson에<sup>11</sup> 의해서, 그리고 1966년 Prescott와 Stendege에<sup>12</sup> 의해 탄성율이 480 GPa, 인장강도가 2070 MPa를 갖는 PAN계 섬유가 개발됐다. 이렇듯 1966년 이래 수 많은 연구 결과가 나왔으며, 현재는 탄성율이 210-800 GPa 정도까지 그리고 인장강도가 1620-3275 MPa 정도의 성능을 갖는 PAN계 탄소섬유가 생산되고 있다. 최근 많이 연구되고 있는 핏치계 탄소섬유는 1965년 Otani에<sup>13</sup> 의해 시작되었다. 이방성 용융 핏치를 방사한 후 약 1000 °C의 불활성 분위기에서 탄화했다. 성능은 매우 좋지 않아 탄성계수가 35-70 GPa 정도였다. 이 공정이 계속 연구 발전되어 고온(2500 °C)에서의 탄화공정의 개발로 인장강도가 2585 MPa 및 탄성율이 480 GPa까지 향상되었다. 또 다른 공정이 1973년에 발표되었는데, 이 방법이 액정(liquid crystalline)을 이용한 탄소섬유의 생산 방법이다.<sup>14</sup> 이 액정을 메조페이즈(mesophase)라 한다. 이 방법은 핏치를 메조페이즈상으로 만들어 방사를 하여 필라멘트 상태로 만드는 방법이다. 이 필라멘트를 안정화한 후 1000-3000 °C에서 탄화시켜 섬유를 생산한다. 이 방법에 의해 생산된 섬유는 흑연의 우선 방향성을 갖고 있어 고탄성율의 섬유이며, 고가이다. 또한 메조페이즈의 형성 메카니즘 등이 Riggs 등에 의해 알려졌다.<sup>15</sup>

국내의 탄소섬유 개발은 1987년 제철화학(주)가 영국의 R. K. Carbon과 기술제휴로 년 150톤의 탄소섬유를 생산하였으나 2년여만에 중단하였고, 동년 6월 태광산업(주)가 일본의 日機裝(株)와 PAN계 전구체, 탄소섬유 제조기술에 관련해 기술제휴를 체결하여 1991년 10월 년 60톤 규모로 현재까지 생산하고 있다.<sup>14</sup>

## 2. 탄소섬유의 분류

탄소와 흑연의 특성 및 전문용어에 관한 IUPAC 국제위원회(The IUPAC International Committee on the Nomenclature of Carbons and Graphite)에서는 탄소섬유의 분류를 3가지의 방법으로 하였다. 첫째는 최종 열처리 온도에 따른 분류이다 -고온, 중온, 그리고 저온에서의 열처리 방법에 따른 분류다. 둘째는 탄소섬유의 전구체에 따른 분류이다-이 분류는 PAN계, 핏치계, 메조페이즈 핏치계, 등방성 핏치계, 레이온계 및 가스 성장 탄소섬유(gas-phase-grown carbon fiber)가 있다.

## 표 1. Carbon Fiber Classification

Carbon Fiber Type	Heat Treatment Temperature	Crystalline Orientation	Long Distance Order
Type I High Modulus	≥ 2000	Mainly parallel to the fiber axis	High
Type II High Strength	≈ 1500	Mainly parallel to the fiber axis	Low
Type III Isotropic	≤ 1000	Random	Very low

셋째는 탄소섬유의 기계적인 성질에 의한 분류이다. 이 분류에는 초고탄성율 탄소섬유(UHM, 탄성계수 > 450 GPa), 고탄성율 탄소섬유(HM, 탄성계수 > 350 GPa), 중탄성율(IM, 탄성계수 > 200 GPa), 저탄성율(LM, 탄성계수 < 100 GPa) 탄소섬유와 고인장 탄소섬유(HT, 인장강도 > 3.0 GPa) 및 초고인장(SHT, 인장강도 > 4.5 GPa) 탄소섬유가 있다. 표 1은 최종 열처리온도에 따른 섬유의 분류표이다. 2000 °C 이상의 온도에서 탄소섬유를 처리하면 탄성계수가 큰 Type I이 된다. 이 Type I은 결정이 잘 발달되어 있고, 약 1500 °C 정도의 온도에서 처리한 섬유는 큰 강도를 나타내는데, 이 섬유를 Type II라 한다. Type II는 Type I에 비해 결정이 상대적으로 덜 발달되어 있다. Type III는 1000 °C 이하로 처리한 섬유로 우선 방향각을 갖고 있지 않으며 저강도 및 저탄성율 보인다.

## 3. 탄소섬유의 전구체

유기물 전구체의 열분해에 의한 탄소섬유의 생산은 다른 방법(graphite-filament 형성법)에 비해 여러가지 장점이 있어 이 방법이 보편적인 생산방식이다.<sup>16</sup> 열분해 방식에 의한 탄소섬유의 제조시 유기물 전구체는 다음의 성질을 가져야 한다.<sup>16</sup> 첫째, 유기물 전구체는 탄소로의 전이를 위한 전체과정 동안 섬유 자체를 유지하기 위한 적당한 강도 및 취급성을 갖아야 한다. 둘째, 유기물 전구체는 전체 전이과정 중 녹아서는 않된다. 즉 전이과정에 앞서 불용성 전구체를 선택하여야 한다. 셋째, 유기물 전구체는 열분해 과정 동안 완전히 증발(volatilized)하여서는 않되고, 열분해 과정 이후에 전구체 섬유의 탄소양이 적당량 남아 있어야 한다. 넷째, 최고의 성능을 보이기 위해서는 탄소원자들이 열분해 과정 중 흑연구조를 갖고 있어야 하는데, 이는 일반적으로 탄소섬유의 기계적 성질은 흑연구조를 가질수록 우수하기 때문이다. 마지막으로 전구체 물질의 가격은 저렴하여야 한다. 그림 1은 탄소섬유중 PAN계와 핏치계 탄소섬유 제조공정을 간단히 나타낸 것인데, 각각에 대한 설명은 다음과 같다.

### 3.1 PAN(Polyacrylonitrile)계 탄소섬유

조성상의 약간의 변형이 되어있는 여러가지 종류의

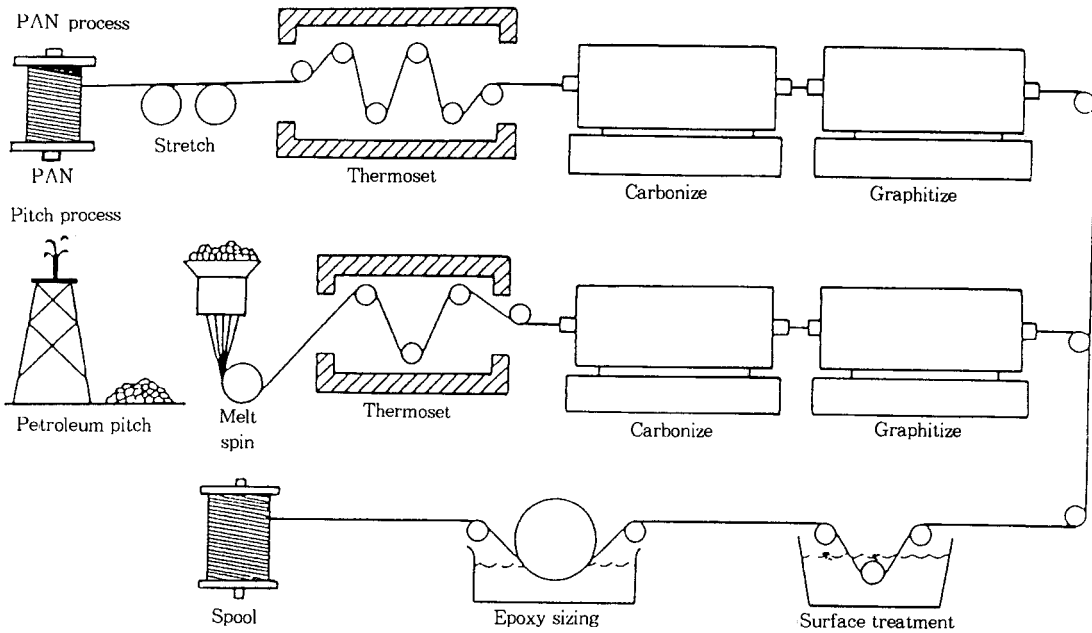


그림 1. The processing sequence for PAN and mesophase pitch-based precursor carbon fibers.

acrylic 중합체가 탄소섬유의 제조에 이용된다. 특별한 전구체의 조성은 특허에 의해 보호되고 있으나, 일반적으로 최소한 85%의 acrylonitrile과 최대 15%의 methyl methacrylate, methyl acrylate, vinyl acetate, vinyl chloride 그리고 다른 monovinyl계 화합물들의 comonomer로 되어있다.<sup>17</sup> PAN에서 탄소섬유로의 전이는 다음 5단계를 거쳐 이루어진다.<sup>17</sup> (1) PAN 전구체의 방사, (2) 방사된 섬유의 stretching, (3) 인장을 가하면서 200-300 °C의 공기 중에서의 안정화, (4) 1500 °C의 불활성 분위기에서의 탄화, (5) 3000 °C 불활성 분위기에서의 흑연화이다. 방사된 섬유는 탄화공정에 앞서서 안정화를 위하여 200-300 °C 사이에서 산소를 포함한 분위기하에서 열처리된다. 이 과정에서 두 가지의 중요한 과정이 일어나는데 (a) nitride group들이 반응하여 closed ring structure를 형성하며 (b) 산소들이 chain들의 가교반응을 도와준다. 이 때 nitride groups의 반응은 발열 반응이므로 주의하여야 한다. 이러한 산화반응은 PAN을 안정화시키기 위해 꼭 필요로한 공정인데 이는 탄화공정에서의 섬유내의 방향성 구조를 유지시키고, 섬유의 부서짐을 막기 때문이다.<sup>18-20</sup> 안정화 공정에서는 주로 공기가 사용되며, 그 이외에 산소, 오존이 포함된 공기, SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> 등이 시험되기도 했다.<sup>21,22</sup>

탄소섬유내에서 graphene layers의 방향을 유지시키기 위해서는 인장하에서 이 과정이 수행되어야 한다. 탄화공정은 1300-1500 °C 사이의 온도에서 수행되는데, 탄화공정에서는 근본적인 화학조성과 물리적 성질들의

변화가 일어나는 단계여서 탄소섬유 무게의 약 50%가 수증기, 암모니아, hydrogen cyanide, CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> 등으로 변하여 날아간다. 탄화공정에서는 앞의 독성 가스를 회색시키고 침투하는 공기를 막기 위하여 질소나 아르곤같은 불활성 가스를 사용한다. 탄화공정 동안에 섬유들은 저강도, 저탄성에서 높은 강도 및 높은 탄성을 갖는 취성섬유로 변한다. 이때 섬유의 직경도 10-15 μm에서 6-9 μm 정도로 줄어든다. 이 현상은 개구조(open structure)를 갖는 고분자 체인에서 탄소원자들의 graphene layer로 전이하기 때문이다. 이렇게 탄화된 탄소섬유에서의 탄소는 무게비로 92% 이상이어야 하며, 남아있던 질소는 대부분 제거되어야 한다. 흑연화 공정에서도 불활성 분위기와 인장이 필요한데, 이 공정에서는 가스의 방출은 거의 없고 큰 변화는 주로 섬유의 물리적 성질이 변한다. 탄소의 basal plane의 우선 방향성과 크기가 커지며, 흑연구조로 변한다. 이때 적당한 인장이 흑연구조로의 전이를 도와 탄성을 신장시키나, 너무 인장이 크면 섬유를 부수어 쓰러므로 주의하여야 한다. 흑연화 공정을 끝내기 위한 잔류시간은 탄화공정의 약 1시간과는 달리 수분 정도면 가능하다.

### 3.2 찢치게 탄소섬유의 제조

찢치는 콜타르나 석유분해 공정에서의 부산물로서 얻어진 다방향족 분자의 등방 혼합물이다. 찢치는 상대적으로 섬유형태로의 용융방사가 쉽다. 그러나 불행히도 찢치의 등방성 구조때문에 낮은 강도 및 탄성을 나타낸다. 이런 기계적 성질은 2700-2800 °C 사이에서의 stretch-

## 표 2. Properties of Isotropic Pitch-Based Carbon Fibers

Property	Value
Axial	
Tensile Strength	1.0 GN/m <sup>2</sup>
Tensile Modulus	41 GN/m <sup>2</sup>
Elongation to Break	2.5%
Electrical Resistance	20Ωm
Bulk	
Density	1.6 g/cm <sup>3</sup>
Fiber Diameter	8.5 μm
Carbon Assay	99%

ing을 하기 전에는 고온에서의 탄화로서는 향상되지 않는다.<sup>1,2</sup> 표 2는 등방성 핏치계 섬유(isotropic pitch-based carbon fibers)의 성질을 나타냈다. 이런 등방성 핏치계 섬유는 플라스틱 복합체에 충전제로 많이 쓰이고 있고, 최근에는 콘크리트의 강도와 인성의 향상 목적에도 쓰이고 있다. 비록 핏치가 등방성을 보이지만, 열처리 등의 공정을 거쳐 액정상태의 메조페이스(mesophase)로의 전이가 가능하다.<sup>2,3</sup> 400 °C 부근에서의 열처리에 의해, 핏치내의 방향족 화합물들은 탈수소 및 응축반응을 겪으면서 판상 방향족분자를 형성한다. 이것을 메조페이스라고 한다.<sup>15</sup> 메조페이스계 탄소섬유는 성능이 우수하여 고품위의 탄소섬유 제조에 응용되며 상대적 가격을 저렴하게 할 수 있다. 그 이유는 다음과 같다. (1) 등방성 핏치에서 이방성인 메조페이스 핏치로의 열처리 비용이 싸다. (2) 열경화 과정에서 tension이 필요없다. 이는 메조페이스 자체가 이미 높은 정도의 분자 방향성을 유지하고 있기 때문이다. (3) PAN계 탄소섬유보다 핏치계 탄소섬유가 흑연구조에 근접하여 있어, 고탄성 섬유로의 전환시 적은 에너지로 가능하다. (4) 메조페이스 핏치는 질소, 수소, 그리고 비탄소성 원소들이 PAN보다 적게 포함되어 있어 PAN이나 레이온보다 탄화수율이 높다. 표 3에 탄소섬유 프리커서의 탄화수율을 나타냈다. 이런 장점에도 불구하고 PAN계 섬유에 비해 가격이 비싼데 그 이유는 핏치의 정제(purification)가 필요하기 때문이다.<sup>1</sup> 핏치계 탄소섬유 제조에는 “용융방사(melt spinning)”란 용어가 쓰인다. 그러나 실제적인 공정을 표현하자면 “용융사출”이 보다 정확하다. 그림 2는 핏치계 탄소섬유의 용융방사 공정 및 변수들이다. 프리커서가 사출기 안에서 액화되고 펌프에 의하여 spin pack 안으로 들어가는데 이 spin pack에는 액화된 프리커서에 들어 있는 고체입자들을 제거하기 위한 필터가 들어 있다. 필터를 통과한 프리커서는 방사기 안으로 들어가는데 방사기는 독립된 모세관(capillaries)을 많이 갖고 있는 판으로써, 이 모세관을 통과한 프리커서는 필라멘트를 형성하게 된다. 이 필라멘트는 공기 중에서 냉각되면서 방사 spool에 감기게 된다. 이 단계에서의 공정상의 변수는 방사 spool에서의 감는 속도( $V_L$ ), 프리커서 사출속도( $W$ ), 사출온도( $T_0$ ), 냉각

## 표 3. Carbon Yields from the Major Precursors to Carbon Fibers

Precursor	Chemical Composition	Carbon Yield(%)
Rayon	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub>	20-25
PAN	CH <sub>2</sub> -CH-CN	45-50
Mesophase Pitch	Polynuclear Aromatic	75-85

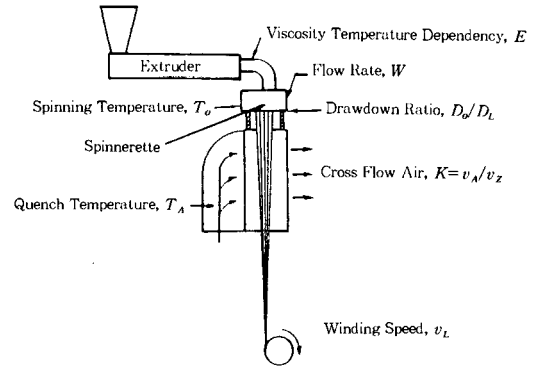


그림 2. Process variables in a melt spinning process.

공기의 온도( $T_A$ ), 필라멘트의 낙하속도에 대한 냉각공기의 속도( $K$ )와 drawdown ratio  $D_s/D_L$ 이다.<sup>23</sup> 만일 프리커서 핏치가 방사가 가능하도록 녹아있다면 방사기의 모세관 출구와 winding-up 장치 사이에서 필라멘트가 부서지지 않아야 한다. 이때 용액의 온도가 너무 높으면 사출된 후 필라멘트가 유지되지 못하고 덩어리를 형성하게 되어 필라멘트가 망가진다. 다른 한편으로는 필라멘트 내부의 인장응력 thread line을 따라 어느 지점에서든지 재료의 인장강도를 넘어서면 점착과피의 결과로써 섬유가 부서진다. 어떤 주어진 물질에 대해서 부서지지 않는 필라멘트를 형성할 수 있는 조건인 “processing window”가 있다. 메조페이스 핏치의 점도는 극히 온도에 민감하므로 용융방사의 조정은 매우 어렵다. 핏치계 탄소섬유의 제조를 위한 processing windows는 굉장히 작는데, 예를 들면 보통의 방사조건에서 핏치 필라멘트에 생성된 인장응력은 핏치계 탄소섬유의 최대 인장응력(UTS)의 50% 정도이다. 나이론같은 경우에는 나이론 섬유의 UTS의 1% 정도의 인장하에서도 방사가 가능하다. 따라서 사출된 핏치 필라멘트가 방사가 잘 되기 위해서는 서서히 냉각되어야 하고, 작은 직경의 탄소섬유보다 큰 직경의 탄소섬유가 생산이 용이하다. 또한 방사기에 따라 온도의 차이가 약간만 생겨도 필라멘트 크기에 큰 변화가 생기며 메조페이스의 온도 민감성때문에 인장응력이 발생된다. 방사장치 표면의 온도가  $\pm 3.5$  °C 변화에도 as-spun 섬유의 지름에  $\pm 15\%$ 의 변화가 생긴다.<sup>23</sup> 방사된 필라멘트는 약 200-300 °C 정도로 가열된 건조공기에서 산화되어 열경화 후 불활성 가스(주로 argon)에서 냉각되고 탄화

표 4. Properties of Mesophase Pitch Based Carbon Fibers

Property	Low Modulus	High Modulus	Ultra-high Modulus
Axial			
Tensile Strength(GN/m <sup>2</sup> )	1.4	1.7	2.2
Tensile Modulus(GN/m <sup>2</sup> )	160	380	725
Elongation to Break (%)	0.9	0.4	0.3
Thermal Conductivity(W/mK)	—	100	520
Electrical Resistivity( $\Omega$ m)	13	7.5	2.5
CTE at 21°C(10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )	—	-0.9	-1.6
Transverse			
Tensile Modulus (GN/m <sup>2</sup> )	—	21	
CTE at 50°C(10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )		7.8	
Bulk			
Density(g/cm <sup>3</sup> )	1.9	2.0	2.15
Fiber Diameter( $\mu$ m)	11	10	10
Carbon Assay (%)	>97	>99	>99

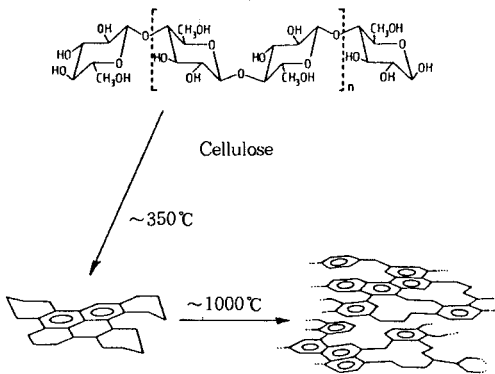


그림 3. Molecular structure of cellulose and approximate structure during thermal degradation to carbon.

및 흑연화 과정을 거쳐 최종적인 탄소섬유가 된다. 표 4 는 메조페이즈계 탄소섬유의 성질을 표시한 표이다.

### 3.3 Rayon계 탄소섬유

레이온계 탄소섬유의 중요성은 점점 줄어들고 있지만, 탄소섬유의 제조에서는 PAN계 다음으로 중요한 위치를 점유하고 있다. 레이온계 탄소섬유를 제조하기 위해 채택된 전구체로는 섬유급 레이온, regenerated cellulose, 그리고 cuprammonium rayon이다.<sup>24</sup> 그림 3은 레이온으로부터 탄소섬유를 제조하기 위해 요구되는 기본적인 요소들이다.<sup>25</sup> 첫번째는 약 300 °C에서 고온처리시 안정한 구조를 갖을 수 있게 하기 위해 레이온 구조를 전환시키는 단계이다. 이 단계에서는 레이온의 중합화와 가교반응을 포함한다. 이러한 안정화 단계에서는 레이온 섬유의 질량이 약 50-60 wt.%가 H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> 그리고 CO로 분해되어 줄어든다. 탄화공정은 불활성 분위기에서 수행되며, 그림 3의 2번째 단계이다. 탄화공정은 약 1500 °C 정도에서 통상 수행되며 질량감소가 더 일어나 최초 질량의 20-25% 정도이다.<sup>24,25</sup> 탄화단계에서의 섬유는 등방성 구

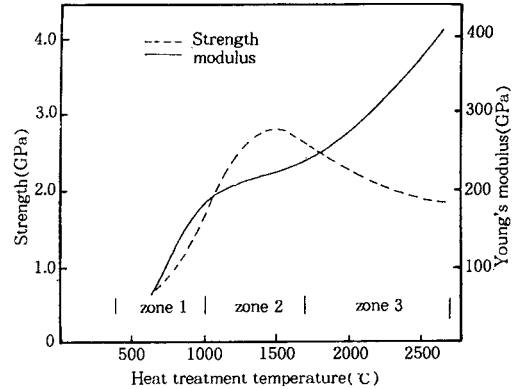


그림 4. Strength and modulus of PAN-based carbon fibers with respect to HTT.

조이며, 기계적인 성질이 매우 나쁘다. 이는 graphene layer들의 배열이 제대로 이루어지지 않았기 때문이다.<sup>25</sup> 그러나, 인장 아래서 탄화온도가 높아질수록 기계적 성질이 향상되므로<sup>26</sup> 레이온계 탄소섬유에서는 흑연화가 필요하다. 셋째 단계가 흑연화 단계이다. 흑연화 온도에서 탄화된 섬유를 stretching하면서 실시하는데, 이 단계에서 강도와 탄성이 향상된다. 흑연화는 2800 °C 이상의 온도에서 수행되며 흑연화된 섬유의 Young's modulus는 흑연화 온도와 흑연화 단계에서의 stretch의 정도에 따른다.<sup>26</sup> 레이온계 탄소섬유는 열등한 기계적 성질, 낮은 탄화수율 및 값비싼 흑연화 공정으로 인해 시장성을 상실하고 있다. 그러나 레이온계 탄소섬유는 내마모성(abrasion)이 우수하여 로켓 등의 노즐에 많이 사용된다. 이런 성질은 레이온 탄소섬유를 이용한 복합재에서는 층간 전단강도가 우수하여 강도가 높고, 열전도도가 매우 낮게 나타난다.

## 4. 탄소섬유의 성질

### 4.1 탄소섬유의 기계적 성질

그림 4는 열처리 온도에 따른 PAN계 탄소섬유의 기계적 성질의 변화에 대해 설명하고 있다.<sup>27</sup> Zone 1은 400-1000 °C 정도까지 탄화된 구역으로, 이 구역에서 안정화 PAN 섬유는 열적 및 화학적으로 퇴화가 일어나 50% 정도의 무게 감소가 일어난다. 이때 섬유에는 물리적인 퇴화는 없고, 4-8% 정도의 질소는 잔유물로 존재하여 있다. 이때의 탄성계수는 약 200 GPa 정도로 저탄성 탄소섬유가 된다. Zone 2는 1000-1500 °C 영역으로 화학적 변화가 일어나 질소가 사라지게 되며 이 온도영역에서는 결정이 성장하여 결정의 배열이 일어나기 시작한다. Zone 2에서는 탄성 증가는 매우 작운데 이는 탄성이 원료물질인 PAN 고분자물에 있는 결정의 배열 정도에

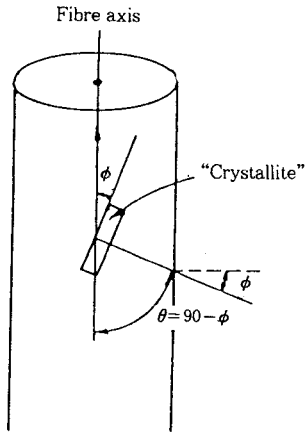


그림 5. Definition of the crystallite orientation angle  $\theta$  and the corresponding "misorientation" angle  $\phi$  for crystallites in carbon fibers.

의해 좌우되기 때문이다. Zone 3은 2000-3000 °C의 영역으로 높은 탄성(250-400 GPa)을 나타내는 구역이다. 이 구역에서는 섬유축에 대해 graphene layers의 우선 방향을 갖음으로 탄성계수가 증가한다. 탄성계수는 탄소 섬유의 고유한 성질인데 그림 5에서 보듯이 섬유축과 graphene network의 basal plane 사이의 뒤틀림과 관계가 있다. 뒤틀림각이 커질수록 낮은 탄성계수를 나타낼 수 있다. 그러나 인장강도는 결정의 방향과는 무관하기 때문에 Zone 1에서는 강도와 탄성은 다 증가한다. Zone 2에서는 강도가 탄성보다 커지는데, 섬유의 강도는 1200-1500 °C 범위에서 최대값을 나타낸다.<sup>27</sup> 파괴 메카니즘적으로 보면 인장강도는 내부결함 및 표면결함에 의해 좌우된다. 이는 열처리 공정 중 섬유내로 실리콘이나 다른 불순물들의 확산으로 인해 일어나는 현상으로 알려져 있다. 강도를 유지 및 향상시키기 위해서는 불순물을 줄이고, PAN계 섬유방사 때 섬유의 표면에 기계적인 충격을 막아주기 위해 노력하여야 한다. 또한, 안정화 공정 동안에 섬유와 섬유의 상호결합을 막아야 하며, 탄화 및 흑연화 공정 동안 산화방지를 하여야 한다. 표 5는 대표적 탄소섬유의 기계적 물성을 나타낸 표이다.

#### 4.2 탄소섬유의 전기적 성질

탄소섬유의 전기저항을 그림 6에 2 K부터 300 K까지 온도의 함수로서 표시했다.<sup>1</sup> 전기저항은 온도가 증가함으로서 감소했는데 이는 일반적인 탄소재료나 흑연에서와 같이 온도와 함께 carrier density가 증가하기 때문이다. 주어진 어떤 온도에서, 탄성이 증가하면 전기저항은 감소하는데 이는 전자의 산란을 일으키는 결함들의 농도 감소에 의해 일어난다. 탄소섬유의 전기저항을 감소시키기 위한 효과적인 방법이 intercalation이다.<sup>28</sup> Intercalation이란 탄소층 사이에 타 원자의 삽입이다. 이런 interca-

### 표 5. Mechanical Properties of Carbon Fibers

Fiber	Tensile Strength (GPa)	Tensile Modulus (GPa)	Elongation	Density (g/cm <sup>3</sup> )
T-300	3.6	235	1.5	1.75-1.77
T-800H	5.6	300	1.9	1.81
M-55J	4.0	550	0.7	1.93
IM-400	4.6	300	1.5	1.74
IM-600	5.9	290	2.0	1.80
HMS-60X	3.5	600	0.6	1.95
AS-4	4.0	241	1.53	1.80
IM-7	5.5	303	1.60	1.78
K-137	2.7	650	0.4	2.11
K-13A	2.9	800	1.1	2.13
XN-40	3.3	400	0.8	2.12
XN-70	3.4	700	0.5	2.16
P100S	2.2	724	0.31	2.15
P120S	2.2	827	0.27	2.17
TZ-307	3.5	240	1.3	1.8
IZ-40	4.0	280	1.3	1.8

late 원자는 전자의 주거나 받게로서의 역할을 하여 탄소 섬유를 doping한다. 이런 doping은 carriers들의 농도를 증가시켜 전기저항의 감소를 가져온다. 그러나 이런 intercalation은 상대적으로 흑연질 탄소섬유에서만 가능하다. 예로서, 전자받게로서 사용되는 브롬으로 Amoco사의 Thornel P-100과 P-75 탄소섬유를 intercalation 하면 무게증가가 18-20% 정도 일어난다. 그러나 P-55의 경우엔 무게증가가 없다. 이때 전기저항의 감소는 P-100 및 P-55의 경우 73-79% 가량 줄어드나 P-55의 경우엔 4%만이 감소한다. 브롬으로 intercalation된 P-100-4(P-100-4는 P-100보다도 더 흑연화되어 있음)의 경우 전기저항이 11.0  $\mu\Omega\text{cm}$ 로 보고되고 있다. 그러나 흑연구조의 섬유에서 intercalation을 심하게 하면 섬유의 결정이 파괴되어 기계적인 성질이나 산화 저항성이 감소한다. 이렇듯 intercalation에 의한 전기저항이 작아진 intercalated 탄소섬유는 전자기 간섭을 막기 위한 복합재용 섬유로 쓰인다.

전기저항 성능을 줄이고 열전도도의 향상을 위해서는 탄소섬유에 금속의 막을 형성하는 방법이 있다. 모든 종류의 탄소섬유는 금속보다 전기전도도가 작다. 그러므로 금속이 코팅된 탄소섬유는 코팅되지 않은 탄소섬유보다 전기전도도가 크다. 표 6은<sup>28</sup> 미국 Hercules사의 PAN계 AS-4(직경 7  $\mu\text{m}$ ) 고강도 탄소섬유에 0.35  $\mu\text{m}$  두께의 전기증착 니켈을 코팅한 후 측정된 성질이다. 니켈의 코팅은 섬유의 밀도를 향상시켰고, 전기저항을 감소시키며, 열전도도 및 열팽창계수의 증가를 가져왔다. 그러나 인장강도, 탄성 및 연신율(elongation)의 감소를 가져왔는데 여기서 가장 큰 효과는 전기저항의 감소였다.

#### 4.3 탄소섬유의 열적 성질

메조페이스계 탄소섬유의 길이방향의 열전도도, 열팽창

표 6. Effect of Nickel Coating on the Properties of PAN-based AS-4 Carbon Fiber

Property	Bare Fiber	Ni-Coated Fiber
Diameter(mm)	7.0	7.8
Density(g/cm <sup>3</sup> )	1.80	2.97
Electrical Resistivity(10 <sup>-6</sup> Ωcm)	1530	7
Thermal Conductivity(W/mk)	7.2	10.7
Thermal Expansion Coefficient (10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup> )	-1.7	-0.8
Tensile Modulus	234	210
Tensile Strength(MPa)	3582	2582
Tensile Elongation(%)	1.53	1.33

표 7. Thermal Properties of the Advanced Pitch-based Carbon Fibers

Material	Thermal conductivity* (W/mK)	CTE (10 <sup>-6</sup> /K)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Specific conductivity
Copper	400	17	8.9	45
P-100	520	-1.6	2.2	236
P-1200	640	-1.6	2.1	305
K1100X	1100	-1.6	2.2	500

\* Longitudinal direction (W/mK).

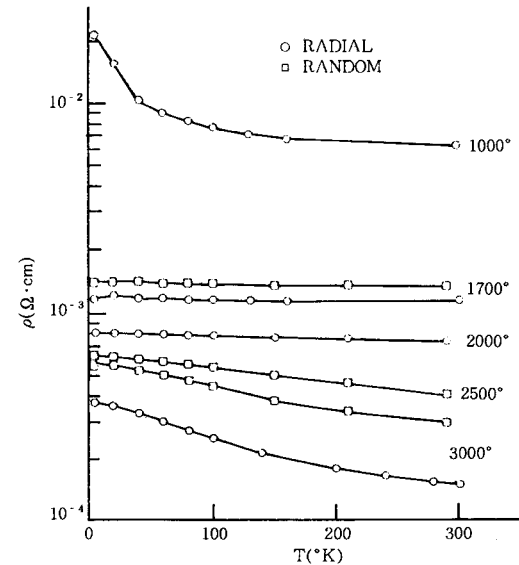


그림 6. Variation of resistivity with different structures for pitch-based carbon fibers heat treated to various temperatures.

계수, 밀도 및 비열전도도(conductivity/density)가 표 6에 실려있다.<sup>28</sup> P-100, P-120 및 K1100X 탄소섬유의 열전도도는 구리보다도 크다. 그러나 열팽창계수 및 밀도는 구리보다 적고, 비열전도도가 탄소섬유에서는 상당히 높음을 알 수 있다. 일반적으로 탄소섬유의 열팽창계수는 탄성이 커짐으로서 감소함을 알 수 있다.<sup>28</sup>

#### 4.4 탄소섬유의 산화저항성

불활성 분위기나 진공에서는 탄소재료는 지금까지 알려진 어떤 재료보다도 고온에서의 기계적인 성질이 우수하다. 흑연구조에서 edge site는 basal plane site보다 쉽게 산화되고, 불순물들은 탄소의 산화반응을 촉진한다. 산화반응은 CO와 CO<sub>2</sub> 가스를 배출하며 무게의 감소를 가져오고 탄소섬유나, 탄소섬유강화 복합재의 강도를 감소시킨다. 따라서 탄소재료는 산소와의 반응을 제한할 수 있다면 고온구조 재료로 매우 유용하게 사용될 수 있어 고온산화를 억제 또는 막기 위한 코팅 또는 표면의 변형

에 많은 연구를 하고 있다. 비록 소수의 논문이 탄소섬유의 산화저항성에 대하여 발표되었지만, Donnet과 Voet에<sup>1,28</sup> 의하면 결정구조가 잘 발달될수록 산화가 쉽지 않다고 발표하였다. 탄소섬유의 산화저항성에 대해 Eckstein에 의해 코팅방법의 사용이 고찰되었다. 많은 요업물질의 코팅이 개발되었으나, 흑연구조와 요업체간의 열팽창 차이로 인해 계면에서의 문제가 많았다. McMahon에 의하여 여러가지 상업용 탄소섬유의 산화저항성이 조사되었다. 400 °C에서 고강도 탄소섬유는 거의 다 소진되었는데, 고탄성의 경우 그 소진율이 작았다. 또한 알칼리 금속이 많이 탄소섬유에 존재하는 경우도 산화저항성이 감소하였다. 이는 알칼리 금속이 산화를 촉진시키는 촉매 역할을 하는 것을 알려주는 것이다. Eckstein은 탄소섬유 안에 존재하는 불순물의 감소와 함께, 탄소의 함유량이 커지면 산화저항성이 커지고 230 °C부터 375 °C 사이에서는 매조페이스 핏치섬유, 핏치계 섬유, 레이온계, 끝으로 PAN계 순으로 산화저항성이 커짐을 알아냈다. 또한, 결정이 잘 발달된 탄소섬유가 고온에서 산화저항성이 우수함을 보여주는데, 이는 결정구조의 완전성과 탄소섬유의 탄성과는 밀접한 관계가 있기 때문이다.

### 5. 국내의 탄소섬유 수요와 응용분야

국내에서 탄소섬유는 94년도에 약 670톤 정도를 사용하였고 세계 4대 소비국일 정도로 그 규모가 크다. 그러나, 탄소섬유가 산업에 응용되기 시작한 것은 1980년 한국화이버사가 탄소섬유/에폭시 프리프레그를 본격적으로 생산하여 스포츠 제품에 이용하기 시작한 때부터이다.<sup>14</sup> 프리프레그는 현재 한국화이버와 선경인더스트리가 양분하고 있고, 태광산업이 이들의 뒤를 쫓아가고 있다. 최초 수입에 의존하던 탄소섬유는 1980년대 후반 태광산업이 PAN계 탄소섬유를 생산함으로써 실제적인 생산이 시작되었고, 많은 수요와 응용분야가 만들어졌다. 현재 탄소섬유는 일본(Toho, Mistubishi, Toray)이 세계 시장의 약 70%를 점유하고 있으며, 나머지를 미국 및 기타 국가들이 판매하고 있다. 국내에서의 탄소섬유 응용분야는 85% 이상이 스포츠 및 레저용품에 치중되어 구조적인

취약성을 보여주고 있다. 세계의 탄소섬유 응용 추세를 볼 때 스포츠 및 레저용품의 탄소섬유 수요는 현 상태를 계속 유지하고 있어, 국내 탄소섬유 응용산업의 발전을 위해서는 레저용품을 제외한 공업용품 개발이 활성화되어야 할 것이다. 특히 향후 많은 수요가 예상되는 분야가 항공우주 산업인데 군사용 항공기에는 상당량이 이미 사용되고 있고, 민수용에 적극적인 검토가 이루어지고 있어 채택이 유력하다. 탄소프리프레그 산업은 많이 발달되고 수준이 향상되어 한국화이버와 같은 회사는 보잉회사로부터 인증을 받고 있다. 현재 국방과학연구소, 항공우주연구소, 삼성항공, 대우중공업, 대한항공 등에서 자체 연구 및 외국과의 기술제휴를 통해 항공기 관련 탄소복합재를 많이 연구하고 있다. 특히 항공기의 날개부품 및 외부 보조연료탱크 등에 관련된 연구가 진행 중에 있다. 그러나, 탄소섬유 자체에 관한 연구는 많이 이루어지지 못하고 있고, 연구가 산발적으로 이루어져 좀더 체계적인 연구가 필요하다. 특히, 현재의 탄소섬유 가격보다 저렴하면서도 대량생산이 가능한 공법과 현재의 탄소섬유는 취성을 나타내는데 이를 유리섬유 정도의 연신율을 가질 수 있는 섬유의 연구개발이 필요하다.<sup>14</sup> 어쨌든, 아직도 국내의 전반적인 탄소섬유 및 이의 응용 산업은 초보 단계를 벗어나지 못하고 있다고 해도 과언이 아니다. 향후 많은 수요가 예상되는 분야는 건축용 보강재료와 가스통류 및 철도차량 제조분야이다.<sup>14</sup> 21세기를 눈앞에 두고 탄소섬유 산업의 취약성을 이겨내기 위해서는 일반 산업용품뿐만 아니라 항공우주 산업에 많은 투자와 노력이 절실히 요구되고 있다.

## 참 고 문 헌

1. J.-B. Donnet and R. C. Bansal, "Carbon Fibers", International Fiber Science and Technology, vol. 10, chap. 1, Marcel Dekker, N. Y., 1990.
2. D. M. Riggs, R. J. Shuford, and R. W. Lewis, "Graphite Fibers and Composites", Handbook of Composites, ed. by G. Lubin, chap. 1, Van Nostrand Reinhold Company,

- N.Y., 1982.
3. E. Fitzer, "Carbon Fiber-present State and Future Expectation", Carbon fibers Filaments and Composites, NATO ASI Series E; Applied Science, p. 3, Eds. by, J. L. Figueiredo, C. A. Bernardo, R. K. T. Baker, and K. J. Huttinger, vol. 177, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, London, 1990.
4. W. Soltes, U. S. Patent 3,011,981 (1961).
5. W. Abbott, U. S. Patent 3,053,775 (1962).
6. G. E. Cranch, "Unique Properties of Flexible Carbon Fibers", Proceedings of 5th Conference on Carbon, vol. 11, p. 589, Pergamon Press, N. Y., 1962.
7. C. E. Ford and C. V. Mitchell, U. S. Patent 3,107,152 (1963).
8. R. Bacon et al., U. S. Patent 3,305,315 (1967).
9. Y. Tsunoda, U. S. Patent 3,285,969 (1966).
10. A. Shido, *J. Ceramic Assoc. Japan*, **69**, C195 (1961).
11. W. Watt and W. Johnson, *Nature*, **220**, 835 (1968).
12. A. Standege and R. Prescott, Belgian Patent 690,072 (1966).
13. S. Otani, *Carbon*, **3**, 213 (1965).
14. 탄소재료의 개발과 응용에 관한 워크샵, 탄소재료연구회 (1997).
15. D. M. Riggs, Ph. D. Dissertation, Rensseler Polytechnic Institute, Troy, NY, (1976).
16. H. M. Ezekiel and R. G. Spain, *J. Polym. Sci., Part C*, **19**, 386 (1967).
17. D. J. O'Neil, *Int. J. Polym. Mat.*, **7**, 203 (1979).
18. J. N. Hay, *J. Polym. Sci.*, **A1(6)**, 2127 (1968).
19. A. J. Clark and J. F. Bailey, *Nature*, **243**, 146 (1973).
20. E. Fitzer and D. J. Muller, *Carbon*, **13**, 163 (1975).
21. Troy Co. Inc., German Patent 1, 958, 361 (1970).
22. V. Raskovic and S. Marinkovic, *Carbon*, **16**, 351 (1978).
23. J. L. Figneiedo, et al., "Carbon Fibers Filaments and Composites", Kluwer Academic Publisher, 1989.
24. J. B. Donnet and R. C. Bansal, "Carbon Fibers", 2nd ed., Marcel Dekker Inc., NY, 1990.
25. J. D. Buckley and D. D. Edie, "Carbon-Carbon Materials and Composites, Notes", 1995.
26. R. Bacon, "Chemistry and Physics of Carbon", vol. 9, chap. 1, P. L. Walker, Jr., and P. Thrower eds., Marcel Dekker, NY, 1973.
27. G. Savage, "Carbon-Carbon Composites", Chapman & Hall, 1993.
28. D. D. L. Chung, "Carbon Fiber Composites", Butterworth-Heinemann, 1994.