

탄소/탄소 복합재

주 혁 종 · 김 정 일

1. 서 론

숯이나 유연 형태의 탄소는 오래 전부터 알려진 물질로 6000년 이상 동안 금속 산화물의 환원에 사용되어 왔다. 그러나 흑연이 순수한 탄소로 구성된 물질이라는 것을 발견한 사람은 1779년 Scheele이었다. 그로부터 10년후 Lavoisier는 탄소가 화학원소의 일종임을 알게 되었고, 다이아몬드도 탄소의 또 다른 동소체의 한 형태라는 것을 밝혔다.

최근, 이러한 전통적인 탄소와는 다른 형태의 새로운 탄소물질이 발견되었다. Kroto, Smalley 그리고 Curl에 의해서 1985년 발견된 fullerenes은 1996년 노벨 화학상의 수상으로 널리 알려졌으며, nanotubes는 1991년 fullerenes의 합성의 부산물로 Iijima에 의해서 발견된 새로운 형태의 탄소 물질이다.¹⁻³ 이들 물질은 촉매, 의학재료, 평면스크린, 에너지 축적 기술, 복합재 등의 응용에 시도되고 있으나 아직 연구단계이다. 그러나 많은 탄소재료 중 지난 30년 동안 공업화에 가장 성공한 재료는 탄소섬유이다.

탄소섬유는 경량이면서 초고온에서까지 높은 강성과 강도를 가지고 있기 때문에 복합재의 형태로 다양한 구조재 및 비구조재에 널리 사용되고 있다. 특히 보강재가 탄소섬유이고 기지도 탄소질로 이루어진 것을 탄소/탄소 복합재(carbon/carbon composites, C/C)라고 한다. 이 복합재는 모두 탄소로 이루어졌기 때문에 흑연이 갖는 열적인 특성과 탄소섬유가 갖는 뛰어난 기계적 특성을 소유하게 된다.

일반적으로 고탄성을 갖는 재료는 취성을 보이지

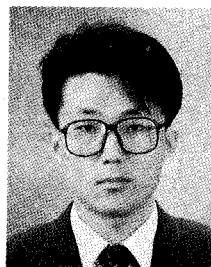
만, 이 재료의 경우는 고탄성인 동시에 내부에 많은 미세기공을 갖고 있기 때문에 높은 파괴인성과 pseudo-plasticity 거동을 나타낸다. 탄소/탄소 복합재는 polyacrylonitrile(PAN)이나 핏치로부터 보강재인 탄소섬유가 만들어지고 기지인 탄소질도 고분자 물질이나 핏치로부터 탄화 및 흑연화 공정을 통하여 얻어진다. 따라서 최종 열처리 온도에 따라 많은 물성의 차이가 나타난다.

그림 1은 고분자물질이나 유기물질을 불활성 분위기에서 열처리하였을 경우 처리온도에 따라 그 구조가 cokes와 같이 불규칙적인 상태에서 온도가 높아



주혁종

1970 충남대학교 화학공학과(학사)
1973 충남대학교 화학공학과(석사)
1981 충남대학교 화학공학과(박사)
1977~ 독일 Dortmund대학교,
1978 연구원
1984~ 독일 Karlsruhe대학교,
1985 Post-Doc.
1977~ 충남대학교 고분자공학과 교수
현재



김정일

1991 충남대학교 고분자공학과(학사)
1993 충남대학교 고분자공학과(석사)
1996~ 충남대학교 고분자공학과
현재 (박사과정)

Carbon/Carbon Composites

충남대학교 고분자공학과(Hyeok-Jong Joo and Jung-il Kim, Department of Polymer Sci. & Eng., Chungnam National University, #220 Gungdong, Yusunggu, Taejon 305-764, Korea)

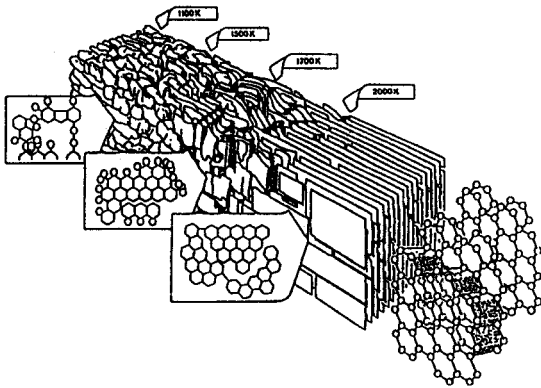


그림 1. Marsh-Griffiths model of carbonization/graphitisation process.

질수록 탄소의 구조를 거쳐 약 2,500 °C 이상에서는 흑연의 구조로 전환되고 있는 것을 나타내고 있다.

그러나 탄소질의 precursor가 열경화성 고분자인 경우는 탄화할 경우 char를 생성하고 cokes를 얻지 못한다. 따라서 고온처리 할지라도 흑연화는 기대할 수 없다.

탄소/탄소 복합재는 1960년대 후반에 공학용재료로서의 새로운 분야로 대두되기 시작하였다.⁴ 1970년대에는 미국과 유럽에서 이 재료를 구조재로 사용하기 위한 광범위한 연구가 이루어졌지만 이 때는 주로 군사분야로 한정되었다.⁶⁻⁹ 로켓의 노즐과 re-entry 부품의 소재로 사용된 원래의 탄소/탄소 복합재는 저장성의 레이온계 탄소섬유로 직조된 형태로 보강된 것이었다. 기지로는 페놀과 폴란수지 같이 열분해 시 char수율이 높은 열경화성 수지를 사용하였다.

최근에는 다양한 형태와 특성을 가진 탄소섬유를 사용할 수 있게 되었다. 섬유는 직조형태에 따라 woven, knitted, braided, filament wound 등으로 나누어지며, 이것들로 1차원, 2차원 그리고 다방향성(multi-directional)의 복합재를 구성하게 된다. 그 밖에 felt, fabric 그리고 단섬유계를 보강하여 저비용의 복합재를 제조할 수 있다.

탄소기지는 기상 증착 탄소, 열경화성 수지의 열분해로부터 얻어지는 유리질 탄소 또는 핏치의 액상 열분해로부터 얻어지는 cokes 등이 있으며, 탄화와 흑연화 정도에 따라 복합재의 다양한 특성을 얻을 수 있다. 기지 전구체의 특성과 제조공정은 탄소/탄소 복합재의 궁극적인 물성을 결정하는데 중요한 요소이다.

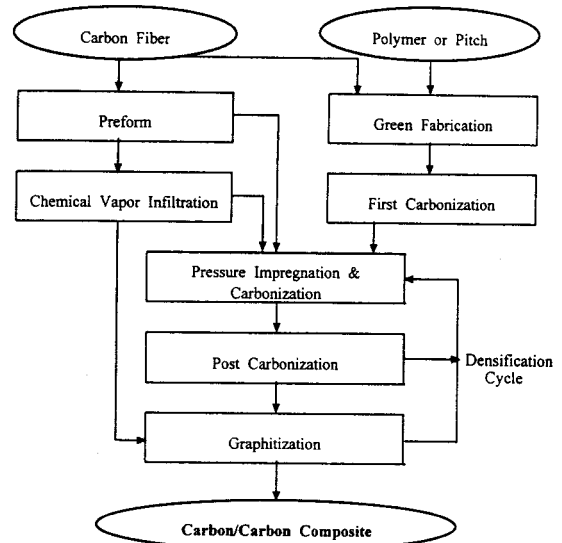


그림 2. Schematic diagram for the preparation of carbon/carbon composite.

2. 탄소/탄소 복합재의 제조 및 특성

탄소/탄소 복합재의 제조공정은 보강재의 기하학적 형태와 기지의 종류에 따라 다양한 공정이 있다.¹⁰ 이것을 요약한 제조공정이 그림 2와 같다.

보강재인 탄소섬유를 기지 precursor가 될 수 있는 즉, 탄화후 많은 탄소를 얻을 수 있는 페놀수지, 폴란수지 혹은 핏치와 함께 성형한다. 그리고 불활 성분위기에서 1,000 °C 까지 탄화한다. 이 때 기지 precursor의 탄화과정에서 많은 분해 기체가 휘발되며 기지는 다양한 크기의 기공을 형성시킨다. 이러한 기공을 탄소질로 채우기 위해서 기지 precursor를 액상으로 만든 함침체를 감압-가압 공정에 의해 다공성인 시편에 침투시킨다. 이 때 열경화성 수지가 함침체인 경우는 경화과정을 거쳐 상압 탄화시키고 핏치가 함침체인 경우는 가압 함침탄화(pressure impregnation carbonization; PIC)공정을 도입한다. 핏치의 경우는 탄화과정에서 높은 압력이 작용하게 되면 탄화 수율이 높아지기 때문에 기지내의 기공을 빨리 메울 수 있는 장점이 있다. 그리고 탄소기지를 흑연화시키기 위해 2,500 °C 이상에서 흑연화한다. 시편의 밀도를 상승시키기 위해 앞에서 설명한 함침공정 및 열처리 공정을 반복하게 되며 이 과정을 고밀도화 공정이라고 한다. 기지 precursor가 열경화성 수지인 경우에 탄소기지는 유리질

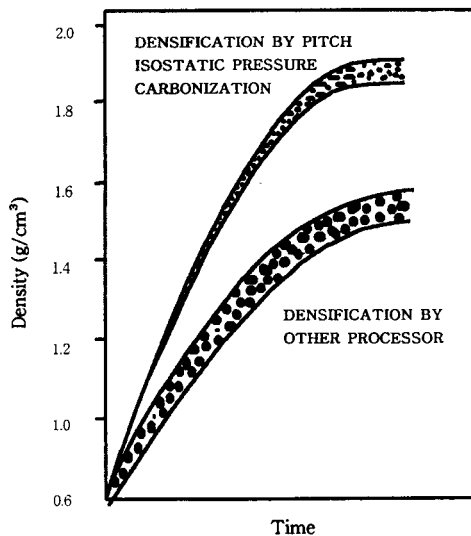


그림 3. Global presentation of the results obtained during the densification study.

탄소가 되며 고온 처리하여도 흑연화가 될 수 없다. 그리고 함침제가 열경화성 수지인 경우 함침과정을 반복하다 보면 기공을 blocking하여 닫힌 기공을 만드는 경향이 있기 때문에 탄소/탄소 복합재의 밀도를 높이는데 어려움이 있다.

이와는 달리 핏치의 경우는 2,500 °C 이상 처리하게 되면 기지는 흑연화되고 함침과정에서도 열린 기공을 계속 만들기 때문에 밀도가 높은 탄소/탄소 복합재를 얻을 수 있다.

그림 3에서 보는 바와 같이 고밀도화 과정에서 함침제가 핏치의 경우는 시편의 밀도를 1.9 g/cm³ 이상 높일 수 있지만 다른 방법으로는 불가능하다는 것을 알 수 있다.

다른 한편 탄소섬유를 가지고 preform을 만든 다음 화학증기증착법 (chemical vapor infiltration ; CVI)에 의해 고밀도화시키는 방법이 있다. 이 방법도 증착과정에서 닫힌 기공을 만드는 경향이 있어 높은 밀도의 탄소/탄소 복합재를 만드는 데는 한계가 있다. 따라서 고밀도의 시편을 얻기 위해서는 대략 CVI방법에 의해 약 1.6 g/cm³ 정도까지 증착시킨 다음 핏치를 함침제로 하여 PIC방법으로 시편의 밀도를 높이는 것이 좋다.

탄소와 흑연 재료는 우수한 고온재료이다. 그림 4에서 보는 바와 같이 탄소/탄소 복합재료는 상온에서 갖는 높은 강도와 강성을 2,500K 이상까지 유지할 수 있는 재료이다. 흑연의 구조는 탄소-탄소 sp²

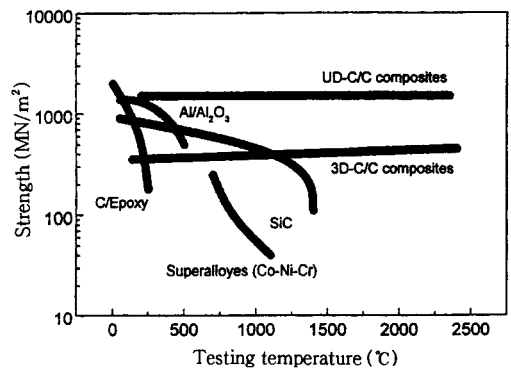


그림 4. Short-term strength of carbon/carbon composite compared with carbon/epoxy and metal.

결합에 의한 육각형의 다환 평면구조로서 서로 층상을 이루고 있다.

탄소의 구조는 평면 층상에서 완전 육각형을 이루지 못한 결합이 상당히 존재할 뿐만 아니라, 층상이 평행을 이루지 못하고 불규칙하게 겹쳐져 있다. 그러므로 이들 재료는 분자구조의 배열에 따라 다양한 특성을 지닐 수 있다. 극도로 강하고 견고하고 높은 강성을 소유하도록 만들 수 있으며, 다른 한편에서는 부드럽고 인성을 갖도록 만들 수 있다.¹¹ 이것은 탄소재료의 구조적 결합의 정도나 결정 크기 등의 영향에 의해 나타난다.

탄소/탄소 복합재의 대표적 특성은 다음과 같다.

- 2,500K까지 상온에서 나타내는 높은 강도와 강성을 그대로 유지한다.
- 낮은 열팽창 계수와 높은 열전도 특성을 갖기 때문에 열충격 저항성이 탁월하다.
- 높은 승화열과 용발 특성을 갖는다.
- 경량(밀도 : 1.7~2.0 g/cm³)이며, 화학약품에 대한 저항성이 우수하다.
- 형상 안정성이 우수하고 pseudo-plastic 파괴 거동을 보인다.
- 생체조직과 친화성이 우수하다.

이와 같은 유리한 공학적 특성을 갖고 있는 반면, 500 °C 이상에서 공기중에 노출되면 산소와 반응하여 CO₂를 발생하므로 재료의 침식이 일어난다.

그러므로 응용에 앞서 산화에 대한 높은 저항성을 갖추는 것이 절대적으로 필요하다. 산화 저항성을 개선하는 방법에는 크게 두 가지가 있다. 한 방법은 산화 억제제를 탄소/탄소 복합재 제조 공정시 첨가하는 방법이고,¹²⁻¹⁶ 다른 방법은 이 재료 표면에 산소가 통과하기 어려운 층을 형성시키는 방법이다.¹⁷⁻¹⁹

최근에는 Thrower, Inagaki, Hüttinger, Joo 등이 탄소재료에 보론 화합물을 도핑하여 흑연화하르으로써 흑연화도 촉진되고, 산화저항성도 개선되었음을 보고하였다.²⁰⁻²⁴

3. 탄소/탄소 복합재의 응용

3.1 항공기 브레이크

탄소/탄소 복합재의 세계생산량의 60% 이상을 항공기 브레이크 재료로 사용된다. 탄소/탄소 복합재 브레이크는 원래 미국의 B. F. Goodrich사의 Super Temp. Division에 의해서 개발되었다. 그리고 영국의 Dupont사가 이들 제조 공정의 특허를 얻어내 처음 탄소/탄소 복합재 브레이크를 생산하는 회사가 되었다. 1973년 이 브레이크는 VC-10 항공기에 장착하여 처음 시험하였으며, 1년후 Concorde기에 적용되었다. 오늘날에는 대부분의 군용전투기와 Concorde기, Air-bus 등의 여객기에도 사용되고 있다.

그림 5는 항공기에 장착된 탄소/탄소 복합재 브레이크의 사진이다. 항공기 브레이크는 그림에서 보는 바와 같이 stator들 사이에 rotor들이 샌드위치처럼 여러 겹의 disc로 이루어져 있다. 제동은 유압 시스템에 의해서 rotor와 stator에 압력을 가하여 수행된다. 이때 disc의 표면은 2000 °C까지의 높은 온도로 가열된다. 이러한 환경에 적용될 수 있는 재료는 우수한 열충격 저항성과 높은 열전도도 그리고 매우 낮은 열팽창계수를 갖는 재료가 요구되므로 탄소/탄소 복합재는 항공기 브레이크 재료로서는 아주 이상적인 선택이 아닐 수 없다. 또한 고온에서의 고강도, 내마모성이 우수하므로 브레이크 재료로서 가장 중요하다고 할 수 있는 friction moment가 landing에서 제동시까지 일정하게 유지되는 장점을 가지고 있다.

3.2 로켓 노즐

노즐은 로켓모터의 기본구성 중에 하나이며, 고체 추진 로켓모터 안에서 추진체가 연소중에 계속적으로 초고온, 고속의 연소기체에 직접적으로 노출되는 유일한 부분이다. **그림 6**은 탄소/탄소 복합재를 노즐로 장착한 프랑스의 Stratégique M44 미사일을 보여주고 있다.

노즐의 성능은 재료의 특성에 의존하게 되므로 재료의 변천과정을 보면 알 수 있다. 1960년대에는 이

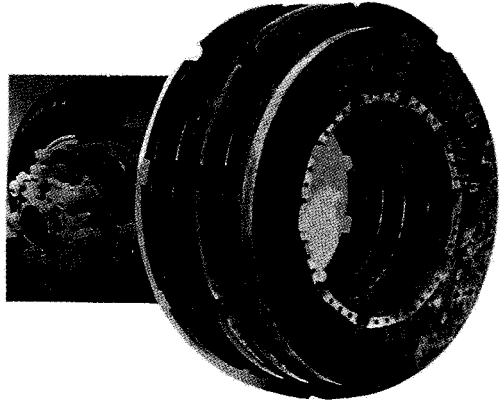


그림 5. The brake disk using carbon/carbon composites for aircraft.

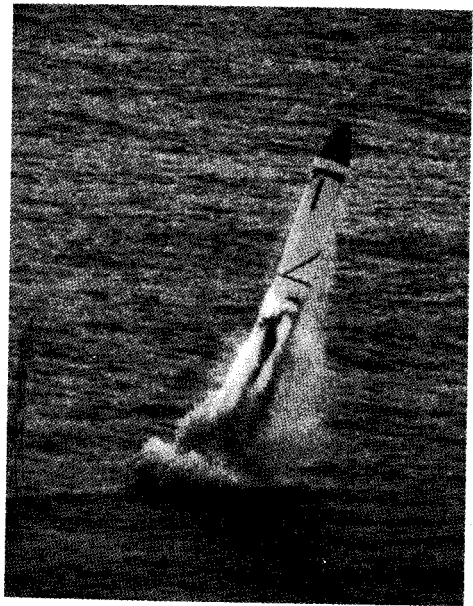


그림 6. Stratégique M44 missile in France.

분야에 텅스텐을 사용하였다. 텅스텐은 온도의 제한성, 설계의 복잡성 그리고 경제적으로 고가이고 중량이 무겁기 때문에 1970년대에는 열분해흑연을 이용하였다. 이 재료 역시 신뢰도가 낮고 설계의 복잡성 그리고 경제적 문제 등으로 1980년대 이후부터는 탄소/탄소 복합재가 이 분야에서 적용되기 시작했다. 이 복합재는 신뢰성이 높고 설계가 단순하며 경량이다.

대부분의 로켓모터는 30초정도 연소를 하게 된다. 이때 노즐에서 받는 온도는 1,800~2,000 °C에 이르

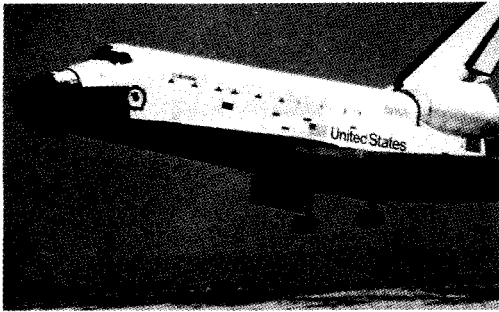


그림 7. The applications of C/C composite for wing leading edge and nose cap of space shuttle orbiter.

며 연소기체의 속도는 음속이상으로 가혹한 분위기이다.

최근의 고성능 노즐 구조물은 탄소섬유의 배향이 4D(4방향성)와 같은 다방향성의 형태로 되어있으며, 탄소/탄소 복합재에 SiC를 코팅하여 우수한 산화저항성과 마모저항성을 부여하고 있다.

3.3 우주왕복선의 열차단재

그림 7에 보이는 Columbia호와 같은 우주왕복선이 발사되어 우주로 발진될 때의 속도는 27,000 km/hr이며, 이때 leading edge에 마찰에 의해 발생하는 열은 1,400 °C 정도에 이른다. 우주왕복선이 다시 지구로 재돌입(re-entry)시 발생하는 열은 1,700 °C 까지 가열된다.

더구나 이들은 영하 160 °C 정도의 극저온의 외기로부터 1,700 °C의 고온까지 순간적으로 전환되기 때문에 재료의 열충격 저항성이 뛰어나지 않으면 안된다. 탄소/탄소 복합재는 지금까지 개발된 재료중에서 그 어떠한 ablative(용발)재료보다 장시간 견딜 수 있는 재료이다. 그러므로 영국·프랑스 그리고 미국에서 전략 핵 미사일의 열차단재료로 탄소/탄소 복합재가 사용되고 있다. 이때 사용되는 복합재는 탄소섬유가 다방향성(nD)으로 보강되었고, 그의 밀도도 2.0 g/cm³에 접근하고 있다.

3.4 일반적 공업용 재료로의 응용

세라믹이나 그들의 내화금속들은 750 °C 이상에서 인장강도가 급속히 떨어지기 때문에 고온에서 사용시 한계가 있다. 그러나 탄소/탄소 복합재는 3,000 °C 까지 기계적인 강도에 전혀 문제가 없다. 따라서 고온용 turbine wheel, screw, 너트 그리고 볼트를 탄소/탄소 재료로 사용한다. **그림 8**에 고온용 turbine wheel과 너트·볼트를 나타냈다.

고품질 세라믹과 금속들은 높은 기계적 압력에

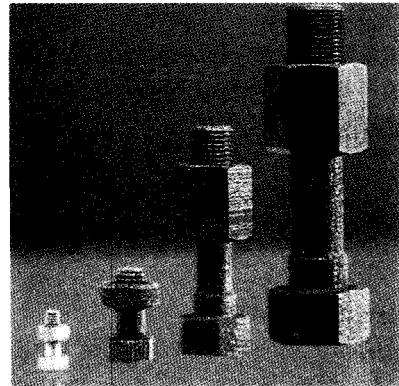
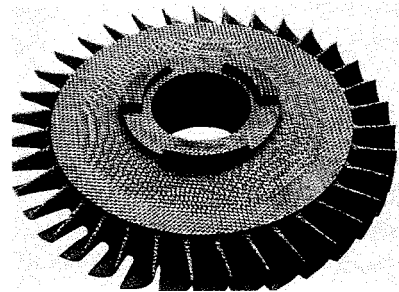


그림 8. High temperature C/C turbine wheel and Fasteners.



서 소결방법으로 생산된다. 이때 사용되는 전통적인 die는 다결정흑연으로 만든다. 그러나 이 흑연의 경우 기계적 물성이 낮아 die의 두께가 충분히 두껍지 않으면 안된다. 그러나 die를 탄소/탄소 복합재로 만든다면 이러한 단점을 보완할 수 있으며, 그로 인하여 가열cycle을 단축시킬 수 있고, 비교적 균일한 온도 분포로 제품을 생산할 수 있는 장점이 있다.

1,500 °C 이상의 전기저항률의 가열 element는 흑연으로 사용하고 있다. 그러나 흑연은 취약하고, 강도가 비교적 낮기 때문에 취급시 손상을 받지 않도록 상당한 주의가 요구되는 문제점이 있다. 이런 경우 탄소/탄소 복합재를 가열 element로써 사용하면 3,000 °C 까지 무난히 사용될 수 있기 때문에 점차 응용성이 확대일로에 있다.

그 밖에 탄소/탄소 복합재료로 jet엔진부품을 개발하면 같은 성능을 가지면서도 보다 작고, 가볍고, 연료 효율이 우수한 엔진을 만들 수 있다. 이 복합재는 세라믹보다 수습배에서 수백배 정도의 충격저항성과 인성을 갖기 때문에 jet엔진 모터를 single-piece로 만들 수 있다. 이미 몇몇 선진국에서는 탄소/탄소 복합재를 이용하여 마하 5까지 속도를 낼 수 있는 극초음속 비행체를 개발하기 위한 연구에 착수

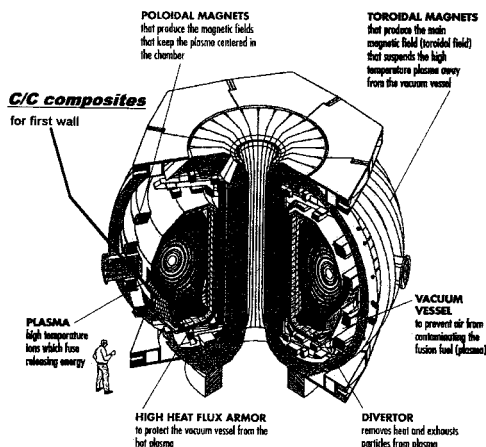


그림 9. Schematic drawing of major features of a tokamak.

하고 있다.

또한 이 복합재료는 구성원소가 탄소이므로 원자 번호가 낮고, 높은 열충격저항성, 높은 승화온도 그리고 우수한 열전도도를 갖고 있으므로 그림 9에서 보는 것과 같이 핵융합로의 플라즈마 facing component에 적합한 재료로 보고되고 있다.

4. 결 론

탄소/탄소 복합재는 많은 공학적 특성을 지니고 있는데 특히, 높은 비강도 및 비강성을 나타내며, 수분에 의한 팽창이 전혀 일어나지 않으며, 방출기체가 없고, 우주에서 자연적인 복사선에 영향을 받지 않기 때문에 항공우주산업 분야에 계속적인 응용분야가 개척될 것이며 멀지 않은 장래에 air breathing engine 부품, 극초음속 비행체 구조에 적용될 것이다.

그러나 이 재료를 생산하는데는 많은 에너지와 시간이 요구된다. 특히 많은 시간이 요구되는 것은 고밀도화 공정을 반복하기 때문인데 이 공정을 단축할 수 있는 새로운 공정이나 개선이 요구된다. 또한 산화저항성 문제도 완벽히 해결되지 못한 상태이므로 이 분야의 연구도 계속 진행되어 산화저항 문제가 해결되었을 때 탄소/탄소 복합재의 초고온재료로서

의 응용성은 더욱 확대될 것이다.

참 고 문 헌

1. P. Sharff, *Carbon*, **36**, 481 (1998).
2. V. A. Davydov, L. S. Kashevarova, A. V. Rakhmania, V. N. Agafonov, R. Ceolin, and H. Szwarc, *JETP Lett.*, **63**, 778 (1996).
3. S. Iijima and T. Ichihashi, *Nature*, **381**, 678 (1993).
4. D. L. Schmidt, *SAMPE J.*, **8**, 9 (1972).
5. E. Fitzer and A. Burger, *Int. Conf. on Carbon Fibers, Their Composites and Applications*, London paper No. 36 (1971).
6. P. Lamieq, *Proce. AIAA/SAE 13th Propulsion Conf.*, paper No. 77-882, Orlando (1977).
7. E. Fitzer, K. H. Geigle, and W. H. ttner, *Proc. 5th London Int. Carbon and Graphite Conf.*, vol. 1, p. 493 (1978).
8. H. Girard, *Proc. 5th London Int. Carbon and Graphite Conf.*, vol. 1, p. 483 (1978).
9. C. R. Thomas and E. J. Walker, *Proc. 5th London Int. Carbon and Graphite Conf.*, vol. 1, p. 520 (1978).
10. E. Fitzer, A. Gkogkidis, and M. Heine, *High Temp.-High Pressure*, **16**, 362 (1984).
11. M. Sharon, K. Mukhopadhyay, K. Yase, S. Iijima, Y. Ando and X. Zhao, *Carbon*, **36**, p. 507 (1998).
12. P. Ehrburger, P. Baranne, and J. Lahaye, *Carbon*, **24**, 495 (1986).
13. D. W. Mckee, *Carbon*, **24**, 741 (1986).
14. D. W. Mckee, *Carbon*, **10**, 491 (1972).
15. D. W. Mckee, *Carbon*, **26**, 664 (1988).
16. E. J. Hippo, N. Murdie, and W. Kowbel, *Carbon*, **27**, 331 (1991).
17. E. L. Courtright and J. T. Prater, U. S. DOE Rep. PNL-SA-20302 (1992).
18. G. S. Pierre, *Proc. 7th Annual Conf. Catr. Tech./Composite Tech.*, 181 (1991).
19. M. D. Alvey and P. M. George, *Carbon*, **29**, 523 (1991).
20. P. A. Thrower and L. R. Radovic, *23rd Biennial Conf. on Carbon*, Penn. State Univ., USA, 452 (1997).
21. C. G. Pantano, et al., *23rd Biennial Conf. on Carbon*, Penn. State Univ., USA, 488 (1997).
22. M. Inagaki, et al., *23rd Biennial Conf. on Carbon*, Penn. State Univ., USA, 22 (1997).
23. K. J. Httinger, *23rd Biennial Conf. on Carbon*, Penn. State Univ., USA, 20 (1997).
24. H. J. Joo, *98 Eurocarbon Conf.*, Strasbourg, France, X. 13 (1998).