

탄소섬유강화 고분자 복합재료의 발전 방향과 연구 동향

Industry Development Direction and Research Trend of the Carbon Fiber Reinforced Polymer (CFRP) Composite

김민국 | Minkook Kim

Institute of Advanced Composite Materials, Korea Institute of Science and Technology (KIST),
92, Chudong-ro, Bongdong-eup, Wanju-gun, Jeollabuk-do 55324, Korea
E-mail: minkook@kist.re.kr

1. 서론

복합재료(composite)는 두 가지 혹은 그 이상의 소재를 복합하여 결합한 소재이다. 합금 혹은 화합물과 달리 혼합한 각각의 소재가 거시적으로 구조와 특성을 유지하며 소재 사이에 계면(interface)을 형성함으로써 이를 통해 혼합된 소재들의 약점을 보완하고 장점을 극대화할 수 있다. 복합재료는 기본 바탕이 되는 기지재(혹은 모재, matrix)와 물성을 향상시키고 기능성을 부여하는 보강재(reinforcement)로 구성된다. 기지재는 보강재 사이를 채우고 결합하여 응력을 전달하고 외부 환경으로부터 보강재를 보호한다. 초고온 환경 등의 특수 목적을 위해 금속, 세라믹 역시 기지재로 활용되나 대부분의 경우 제조가 용이한 고분자 수지를 기지재로 사용한다. 접착력과 물성, 내화학성이 뛰어나 에폭시(epoxy)가 널리 쓰이며 저렴한 폴리에스터(polyester), 비닐 에스터(vinyl esters), 페놀 수지(phenolic resin) 등도 사용된다. 보강재로는 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT), 그래핀(graphene)부터 콘크리트에 사용되는 철근까지 목적에 따라 다양한 크기와 형태의 소재가 이용된다. 기계적 물성 향상을 위해서는 유리섬유, 아라미드섬유, 탄소섬유 등의 섬유 형태의 보강재가 이용된다.

탄소섬유 보강재와 고분자 수지 기지재를 복합한 소재가 복합재료를 대표하는 탄소섬유강화 고분자 복합재료(carbon fiber reinforced polymer, CFRP)이다. 1970년대, 우주·항공 산업의 발전과 유류 파동을 거치며 경량, 고강성 재료의 필요성이 대두되었으며 철과 알루미늄으로 대표되는 금속에 비해 비강성과 비강도가 수에서 수십 배 높은 CFRP의 연구가 본격적으로 이루어졌다. ‘강철보다 강하고 알루미늄보다 가볍다’로 표현되는 CFRP는 현대에 이르러 우주·항공 산업뿐만 아니라 고속전철, 선박부터 건물의 내진보강구조, 해저 파이프 등의 건축 소재, 골프채, 스키, 라켓, 자전거 등의 스포츠 레저 용품에까지 경량 구조재로 여러 분야에서 이용되고 있다.

20세기 이후 지구온난화를 막기 위해 탄소 배출량 절감을 위한 경량화 기술이 어느 때보다 강하게 요구되고 있다. 이에 따라 가격이 비싸고 생산성이 떨어지는 단점에도 불구하고 금속을 대체할 유일한 경량 구조재로서 CFRP의 중요성은 더욱 증가하고 있다. 본 기고문에서는 탄소섬유 보강재, 고분자 기지재부터 제조 방법까지 CFRP의 전반적인 발전 방향과 연구 동향에 대해서 소개하고자 한다.

Author



김민국

2011 KAIST 기계공학과 (학사)
2013 KAIST 기계공학과 (석사)
2016 KAIST 기계공학과 (박사)
2016-2017 KAIST 기계기술연구원 (박사후 연구원)
2017-현재 KIST 복합소재기술연구소 선임연구원

2. 본론

2.1 탄소섬유 보강재

탄소섬유는 크게 가격경쟁력 확보와 성능 고도화라는 두 가지 방향성을 가지고 연구되고 있다. 금속보다 탄소섬유의 무게당 가격은 10배 이상이며 이는 CFRP 양산에 있어 가장 큰 걸림돌이다.

탄소섬유는 전구체(precursor) 섬유의 원료에 따라 크게 PAN계와 Pitch계 두 종류로 나뉜다. 탄소섬유 시장의 90% 이상을 차지하는 PAN계 탄소섬유는 polyacrylonitrile(PAN) 전구체 섬유를 열안정화 공정과 탄 공정을 거쳐 제조된다. 콜타르 혹은 석유 중질유분을 방사하여 만든 pitch 섬유로부터 제조되는 pitch계 탄소섬유는 열전달률과 전기전도도가 높아 특수한 목적으로 많이 사용된다(그림 1). 탄소섬유 가격의 50% 이상을 차지하는 전구체 섬유를 비교적 가격이 저렴한 리그닌(lignin),² polyethylene,³ 용융 PAN 섬유⁴ 등으로 대체하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 현재까지는 저가 전구체 섬유를 이용한 탄소섬유의 인장 강도는 PAN계 탄소섬유보다 훨씬 낮은 2 GPa 내외로 그 한계가 분명하나, 급격하게 증가하는 탄소섬유 수요를 고려할 때 반드시 성공해야 할 과제이다. 이 밖에도 안정화와 탄화 공정에 소모되는 에너지를 줄이기 위해 플라즈마, 전자빔, 감마선 등을 이용하는 공정이 개발되었다.

탄소섬유의 성능 고도화는 섬유의 인장 강도와 탄성률, 압축강도를 증가시키는 것이 주목적이다. 이를 위해서 탄소섬유의 탄소 순도를 높여 탄성률을 증가시키고 섬유 표면에 붕소 이온을 고전압으로 조사하여 결정구조를 미세화하는 이온 주입 연구 등도 수행되고 있다.⁵

최근에는 탄소섬유보다 이론적으로 기계적, 전기적 물성이 우수한 탄소나노튜브를 섬유 형태로 제조하여 보강재료 적용하는 연구가 활발히 진행되고 있다(그림 2). 탄소나노

튜브섬유(carbon nano tube fiber, CNTF)를 제조하는 방법은 습식방사법과 건식방사법 등이 있으며 길이가 긴 CNTF를 제조하기 위한 새로운 방법들이 제시되고 있다. CNTF의 전기적 성능은 기존 PAN계 탄소섬유보다 우수하나 기계적 강도는 이에 미치지 못하고 있다.⁶ CNTF의 강도를 향상시키기 위해 개별 CNT의 기능화를 통해 수소결합을 유도하는 방법,⁷ CNT 사이를 화학적으로 가교 하는 방법,⁸ 빈 공간에 고분자를 함침시키고 이를 탄화하는 방법⁹ 등이 연구되고 있다.

2.2 고분자 수지 기지재

탄소섬유강화 고분자 복합재료의 가격은 탄소 섬유 제조 비용이 대부분을 차지하기 때문에 고분자 수지의 연구 방향은 성능 및 생산성 향상에 초점이 맞춰져 있다.

기지재는 보강재 사이의 빈 공간을 채우고 보강재 표면과 강한 계면 결합을 형성해야 함으로 제조 공정 중 액상을 거쳐 함침도를 높여야 한다. 경화 전에는 점도가 낮은 열경화성 수지(thermoset resin)가 CFRP의 일반적인 기지재료 사용되는 이유이다. 열경화성 수지는 수분에서 수십 분의 경화 시간이 필요해 생산성이 낮으며 이를 개선하기 위해 수 초 내에 경화가 완료되는 고속 경화 수지에 대한 시장의 요구가 크다.

성능 측면에서는 자동차와 항공기 적용에 있어 필수적인 내열성과 난연성, 내충격성의 향상이 주된 연구 방향이다. 열경화성 수지에 난연제와 내충격 필러 등을 혼합하여 보완하려는 시도가 있으나 근본적인 해결책은 되지 못하고 있다.

열가소성 수지 탄소섬유복합재료(carbon fiber reinforced thermoplastic polymer, CFRTTP)는 열경화성 수지를 사용한 CFRP에 비해 내충격성이 수 배 뛰어나고 다시 녹이는 것이 가능해 재활용이 가능한 장점이 있다. 특히 우주·항공기 적용을 위해서 200 °C 이상의 내열성을 가지는 PEEK(polyetheretherketone), PPS(polyphenylene sulfide) 등의

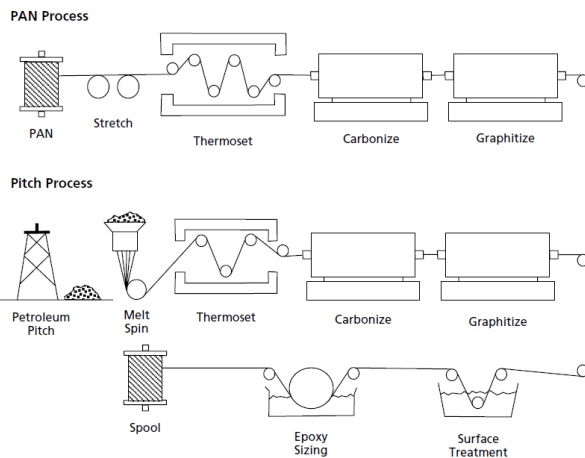


그림 1. PAN & Pitch계 탄소섬유 제조공정.¹

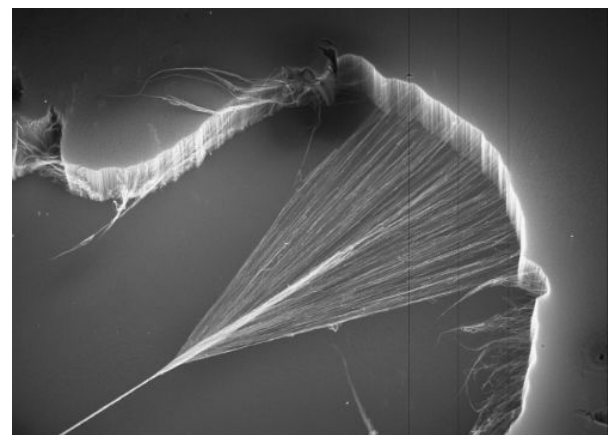


그림 2. 건식방사를 통해 제조된 CNTF.¹⁰

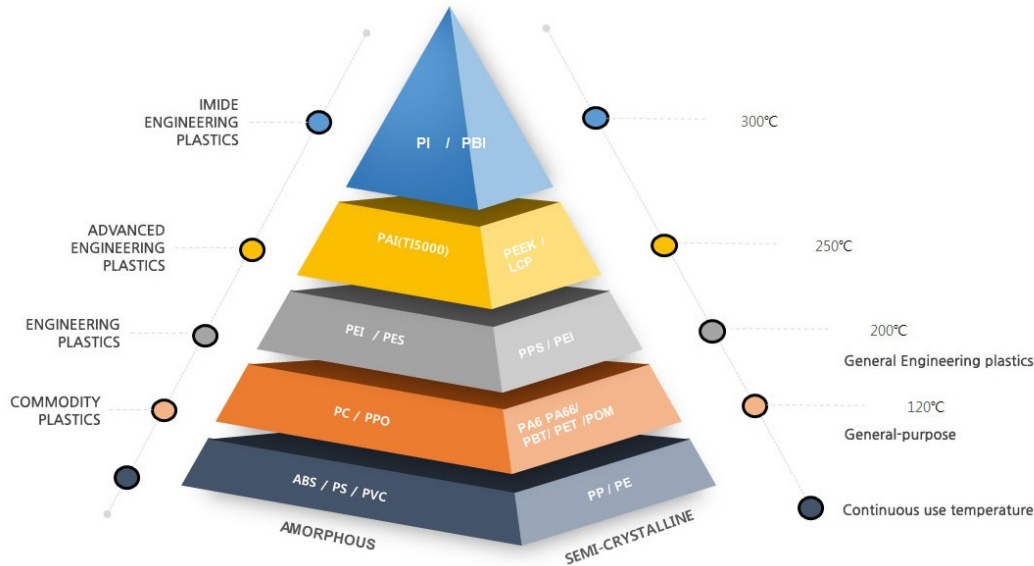


그림 3. 엔지니어링 플라스틱의 연속사용온도. Copyright (2020) ANTRO Co. Ltd.

슈퍼엔지니어링 플라스틱(그림 3)을 기지재로 이용한 초고 성능 CFRTP 개발이 활발히 이루어지고 있다.¹¹ 그러나 열가소성 수지는 용융점 이상으로 공정 온도를 높여야 복합재료 제조가 가능하고 점도가 높아 보강재에 효과적으로 함침하기 매우 어렵다. 내열성과 물성이 증가할수록 용융점과 점도 역시 증가하여 현재는 PA6, PA66 등의 Nylon 수지가 제품개발에 사용되고 있다.¹²

열가소성 수지는 탄소섬유와 계면 결합력이 상대적으로 낮으며 이는 CFRTP의 물성 저하로 이어진다. 이를 개선하기 위해 탄소섬유 표면에 plasma 처리¹³나 화학적 처리¹⁴를 하거나 열가소성 수지를 위한 사이징제(sizing agent) 연구¹⁵가 활발하게 수행되고 있다.

2.3 제조 공정

고분자 복합재료의 제조 공정은 기지재의 특성에 의해 결정되며 적절한 열과 압력을 가해 보강재와 함침도를 높이고 내부에 잔류하는 수분과 기공을 최소화해야 한다. 가장 일반적으로 사용되며 높은 품질을 보여주는 성형 방법은 autoclave vacuum bag degassing 공정(그림 4)으로 성형하고자 하는 소재를 진공 포장하고 이를 가압이 가능한 오픈인 오토클레이브에서 경화하는 공정이다. 항공기, 고성능 자동차, 스포츠용품 등은 높은 완성도가 필요한 대부분 제품은 본 공정을 통해 제조되나 최소 공정 시간이 3~4시간으로 생산성이 크게 떨어진다.

복합재료 제조 공정 연구는 생산성 향상을 위해 오토클레이브를 사용하지 않는 공정(out-of-autoclave, OOA)을 통해 동일한 품질의 복합재료를 생산하는 것을 목표로 한다.

최초로 CFRP 차체가 도입된 양산 차인 독일 BMW 사의

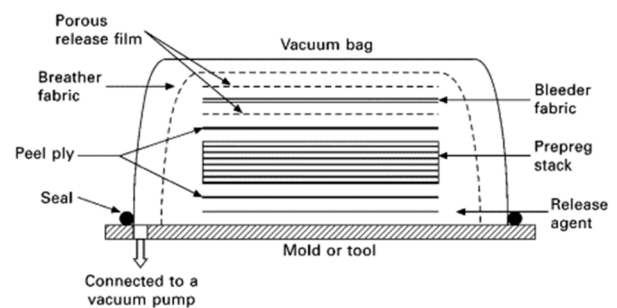


그림 4. 진공백 성형 공정.¹⁶

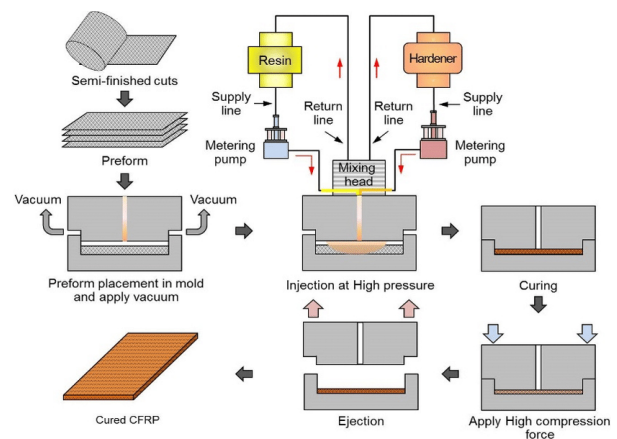


그림 5. HP-RTM 공정 개략도.¹⁷

i3와 i8 모델 생산에 이용된 HP-RTM(high pressure resin transfer molding) 공정(그림 5)이 대표적이다. 이는 액상 수지를 섬유 사이에 주입하는 기존의 RTM 공정에 고속 경화 수지와 고압 수지 혼합 및 주입 방식을 도입하였다. 동일

한 방식으로 열경화성 수지 대신 ϵ -caprolactam과 촉매를 주입하여 음이온 중합 반응을 통해 polyamide 6 기지재 열가소성 복합재료를 제조하는 T-RTM(thermoplastic resin transfer molding) 공정 역시 개발되었다.

이 밖에도 단면 형상이 일정할 경우 연속 제도가 가능한 pultrusion 공정, 열가소성 수지를 용융하여 고압으로 사출하는 TIM(thermoplastic injection molding) 공정, 기존 압축 성형의 퀄리티를 향상시키기 위해서 진공 포장을 도입한 vacuum assisted compression molding 공정 등이 연구되고 있다.

궁극적으로는 3D 프린터를 통한 복합재료 제조 연구가 시도되고 있다. 현재는 결음마 수준에 불과하나 3D 프린팅 소재의 약점인 물성과 섬유강화 복합재료의 약점인 생산성을 상호보완하고 FRP 소재의 비등방성 특성을 고려한 제조를 가능케 할 성형 방법으로 평가받고 있다.

3. 결론

본 기고문에서는 탄소섬유강화 고분자 복합재료의 연구 동향과 발전 방향을 탄소섬유, 고분자 수지, 제조 공정의 관점에서 분석하였다. 가격경쟁력 확보를 위한 저가 탄소섬유의 개발 연구와 생산성 향상을 위한 OOA 제조 공정 연구가 활발히 이루어지고 있으며 항공기, 자동차 등에 적용하기 위한 열가소성 수지 기반 고성능 복합재료가 개발되고 있다. 경량화를 위해 각종 구조물에 CFRP의 수요가 크게 증가함에 따라 파손된 복합재료 구조를 수리하는 Repairing 기술과 현재에는 수명이 다해 버려지는 CFRP를 재활용하는 기술 역시 다양한 방법으로 연구되고 있다. 이러한 지속적인 연구를 통해 탄소섬유강화 고분자 복합재료가 금속을 대체하는 경량 소재로서 탄소배출 제로 시대의 마중물이 되길 기대해본다.

참고문헌

1. A. R. Bunsell, *Composite Materials Series-2: Fibre Reinforcements for Composite Materials*, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1988.
2. A. A. Ogale and M. Zhang, J. Jin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **133** (2016).
3. J. W. Kim and J. S. Lee, *Carbon*, **94**, 524 (2015).
4. T. Mukundan, V. A. Bhanu, K. B. Wiles, H. Johnson, M. Bortner, D. G. Baird, A. K. Naskar, A. A. Ogale, D. D. Edie, and J. E. McGrath, *Polymer*, **47** (2006).
5. S. M. Jo and S. Y. Jang, *Polym. Sci. Tech.*, **21**, 2, (2010).
6. D. Y. Manishkumar, D. Kinshuk, W. P. Ashwin, and B. J. Jyeshtharaj, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **56**, 44 (2017).
7. Y. O. Im, S.H. Lee, T. Kim, J. Park, J. Lee, and K. H. Lee, *Appl. Surf. Sci.*, **392**, 342 (2017).
8. G. Yunxiang, C. Hongwei, G. Jun, Z. Jingna, L. Qingwen, T. Jianxin, C. Yi, and C. Liwei, *Nano Lett.*, **16**, 10 (2016).
9. J. Lee, T. Kim, Y. Jung, K. Jung, J. Park, D. M. Lee, H. S. Jeong, J. Y. Hwang, C. R. Park, K. H. Lee, and S. M. Kim, *Nanoscale*, **8**, 45 (2016).
10. M. Zhang, K. R. Atkinson, and R. H. Baughman, *Science*, **306**, 1358 (2004).
11. S. S. Yao, F. Jin, K. Y. Rhee, D. Hui, and S. J. Park, *Compos. Part B Eng.*, **142**, 1 (2018).
12. X. Zhang, X. Pei, and Q. Wang, *Euro. Polym. J.*, **44**, 2551 (2008).
13. H. S. Lee, S. Kim, Y. J. Noh, and S. Y. Kim, *Compos. Part B Eng.*, **60**, 621 (2014).
14. X. Zhang, Y. Huang, T. Wang, L. Liu, *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.*, **38**, 936 (2007).
15. C. Ozkan, N. G. Karsli, A. Aytac, V. Deniz, *Compos. Part B Eng.*, **62**, 230 (2014).
16. P. K. Mallick, Editor, *Materials, Design and Manufacturing for Lightweight Vehicles*, Woodhead Publishing Series, Cambridge, 2010.
17. R. W. Kim, C. M. Kim, K. H. Hwang and S. R. Kim, *Appl. Sci.*, **9**, 1795 (2019).