[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 9, No. 1 (1999)

고온 연신 열처리 탄소섬유의 구조 고찰

김 홍 수
동경공업대학 유기재료학과

Some Consideration on Structure of Carbon fibers during Hot Stretching

Hong Su Kim
Department of Organic and Polymeric Materials, Tokyo Institute of Technology
2-12-1 O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152, Japan

(1998년 8월 31일 받음, 1998년 11월 16일 최종수정본 받음)

초 록 PAN계 탄소섬유의 고온연신에 대한 효과를 검토하기 위해, 일정장력하에서 내부저항가열법 열처리에서의 전기저항, strain 변화 및 결정 parameter 변화를 1000~2400℃ 온도 범위내에서 측정하였다. 전기저항, strain 변화 및 탄소망면 적층두께, 섬유축 방향의 탄소망면 적층길이 그리고 배향도의 변화에 있어서 322MPa의 응력을 부가하는 것이 70MPa의 경우보다 더 효과적이였으며, 322MPa 응력의 경우 열처리온도 약 1700℃를 기준으로 해서 그 이상과 이하에서는 큰 차이를 보인다. 탄소섬유의 전기저항은 섬유축 방향의 탄소망면 적층크기에 크게 의존한 반면, strain 변화는 구조변화 이외의 microfibril 등과 같은 단위들의 미끄러짐에 의한 요소가 포함되어서 작용한다.

Abstract A polyacrylonitrile(PAN)-based carbon fiber tow was heat-treated by directly passing electric current through the tow. The effects of the stretching stress applied during high temperature heat-treatment of PAN-based carbon fibers were investigated by measuring the electric resistance changes taking place during the internal resistance heating. The structure parameters characterizing the stacks of carbon layer, such as interlayer spacing, sizes and orientation of the carbon fibers heat-treated with hot-stretching were evaluated as a function of surface temperature of tow during heat treatment in the range of 1000~2400℃. It is more effective in the crystallite parameter when the tow is applied with a larger stretching stress. The changes in the structure parameters are different from the temperature regions below and above 1700℃. Though the layer extent in the fiber axis direction depends strongly on the electric resistance, the changes in a crystallite parameter is independent of the longitudinal strain.
Keywords: Carbon fiber; Internal resistance heating; Hot stretching; Structure parameters

1. 서 론

현재 PAN (Polyacrylonitrile)계 탄소섬유의 주요한 사용 용도가 이전의 우주·항공 및 스포츠 분야로부터 토목, 건축 분야 등과 함께 일반산업 분야에까지 확대되고 있다. 그러나, 탄소섬유가 보다 더 넓은 분야에서 사용되기 위해서, 고성능화와 가격의 저렴화는 개선해야 할 가장 중요한 부분이라고 할 수 있다.

PAN계 탄소섬유의 제조 공정은 열안정화 처리와 탄소화 처리의 주요한 단위 공정으로 구성되어 있다. 열안정화 처리는 PAN섬유를 200~300℃의 공기중에서 열처리함으로 성립된다.[1] 이 처리에 의해서 PAN계 섬유는 nitrile기의 부가중합에 의한 환상구조가 생성되고, 결과적으로 그 이후의 고온 처리에 대하여 섬유의 불융화 성질을 갖게한다.[2] 탄소화는 열안정화 처리 섬유를 약 1000℃ 이상의 비산화 분위기에서 열처리함으로 이루어진다.

탄소섬유는 탄소망면의 적층 구조에 의해서 구성되어 있다. 육방정 흑연의 역학적 성질에서 볼 수 있는 것처럼 탄소망면의 적층 구조는 역학적으로 현저하게 이방성을 갖고 있다. 따라서, 섬유로서 고성능 역학적 성질을 얻기 위해서는 탄소망면이 섬유축 방향에 평행한 선택배향을 갖을 필요가 있다. 탄소망면의 선택배향은, precursor 섬유인 PAN 분자쇄의 분자배향 및 탄소화 과정에 있어서 최고 열처리 온도에 관계한다. 즉, PAN 분자쇄의 섬유축 방향의 배향도가 높을 수록,[3] 또는 최고 열처리 온도가 높을 수록 결과적으로 얻어지는 탄소섬유의 인장 탄성율은 높다.[4]

그러나 고온에서 열처리된 탄소섬유는 강도의 저하를 가져오는 문제를 수반한다.[5] 여기에서 고온 연신 열처리가 탄소섬유의 구조 및 역학적 성질에 있어서 탁월한 효과를 갖는다는 연구 보고는[6,7] 주목할 만한 결과라고 할 수 있다. 단, 전기로를 사용한 고온 연신처리는 상당한 장치와 비용이 소비되는 난점이 있다.

탄소가 도전성의 성질을 갖고 있는 것을 주목하면 비교적 저온에서 제조한 탄소섬유에 직접 통전하면 그때 발생하는 자신의 Joule열에 의해서, 섬유를 외부로부터 가열하는 것 없이 고온에서 열처리 하는 것이 가능하다. 이 열처리 방법의 이점으로는 통상의 전기로를 이용한 열처리 방법보다 더 적은 소비 전력으로 용이하게 고온 연신 열처리가 가능하

Table I. Characteristics of carbon fiber tows.

Number of filaments	Linear density ($g \cdot m^{-1}$)	Diameter of filament (μm)	Tensile modulus (GPa)	Tensile strength (GPa)
3000	0.202	6.9	255	3.92

다.[8] 그러나, 내부저항가열법에 의한 고온연신 열처리, 또는 얻어진 섬유의 구조와 성질에 대해서 연구한 보고는 거의 없는 상태이다.

본 연구는 고성능화와 가격의 저렴화가 가능한 내부저항가열법에 의한 고온 연신 열처리에서의 탄소섬유의 전기 저항과 strain을 측정하고, 열처리한 섬유의 구조에 대해서 광각X선 회절을 이용해서 고찰했다.

2. 실 험

2.1 시료

출발시료는 1250℃에서 열처리된 Hitco社製 Hitex(상품명) PAN계 탄소섬유 tow를 이용했다. 그 탄소섬유의 주요한 특성을 Table 1에 나타낸다.

2.2 내부저항가열법 열처리

Tow 상태의 탄소섬유의 내부저항가열법에 의한 열처리 장치의 개요를 그림 1에 나타낸다. 내열 유리관 내에 10cm의 간격으로 흑연제 fully(직경 2cm)를 전극으로서, 인가전압을 제어함으로 양 전극 fully간의 tow를 소정의 온도에 발열시켜 열처리한다. Tow에는 70과 322MPa의 일정장력을 부가하였다. 유리관내는 질소가스(5 l/min)를 유입함으로서 비산소 분위기을 유지한다. 열처리중에는 인가 전압과 전류를 계측해서 소비전력과 저항치를 구했다. Tow의 표면온도는 유리관 외부로부터 방사온도계(MINOLTACAMERA, IR-630)를 이용해서 측정했다. 방사온도계 측정파장은 0.8~1.1㎛이며, 유리관의 측정파장 투과율은 0.81, 탄소섬유 tow의 방사율은 0.9로 계산했다. 인가전압와 전류 그리고 표면온도의 측정값은 A/D변환기를 이용해서, 소정의 시간 간격으로 컴퓨터에 의해서 취득하고 나중에 해석을 행했다. Strain의 측정은 각도 변위계를 이용해서 회전에 의한 각도 변화량으로부터 식(1)[9]을 이용해서 계산했다.

$$\varepsilon = \left(\frac{\triangle L}{L}\right) - 1 \tag{1}$$

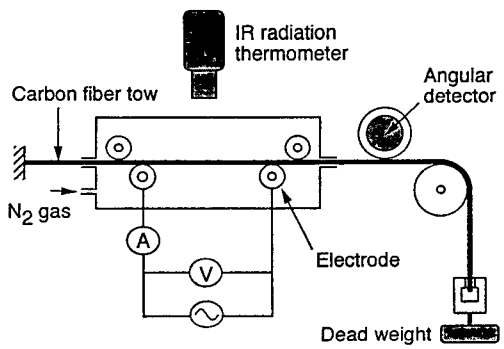

Fig. 1. Schematic illustration of apparatus used for internal resistance heating of carbon fiber tow.

여기에서, L은 처음 시료길이, $\triangle L$은 늘어난 길이, 그리고 ε은 longitudinal strain을 의미한다.

2.3 광각X선 회절

Tow 7본을 평행하게 정리해서 두께 약 0.5 mm의 평판상태 시료를 만들어서 광각X선 회절 측정에 제공했다. CuKα선을 이용한 X선 발생장치(理學電機)에 섬유 시료대를 부착한 goniometer를 설치하고 위치 민감형 비례 계수관에 의한, 회절각 방향 및 방위각 방향의 강도 분포를 대칭투과법에 의해서 측정했다.

탄소섬유를 구성하는 탄소망면의 적층길이, La는 자외선 방향의 10면 반사로부터 다음 식(2)으로부터 구한다.[10]

$$La// = \frac{0.56\lambda}{\triangle(2\theta)_h \cos\theta_p} \tag{2}$$

여기에서, λ는 CuKα선의 파장, θ_p는 peak 회절각, 그리고 $\triangle(2\theta)_h$는 θ_p과, 그것보다 저각도쪽의 강도분포가 peak 회절각의 1/2가 되는 회절각과의 차이를 의미한다.

탄소망면 적층두께, Lc는 002면반사의 적도방향의 강도 분포로부터 Scherrer식을 이용해서 구했다.

$$Lc = \frac{0.94\lambda}{\triangle(2\theta)\cos\theta_p} \tag{3}$$

여기에서, (2θ)는 강도 분포의 半價幅이다.

그리고, 적층면간격 d_{002}는 강도 분포의 peak 회절각을 이용해서 Bragg식을 이용해서 구했다.

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2\sin\theta_p} \tag{4}$$

탄소망면의 섬유축 방향에 대한 배향도 f는 002면반사의 방위각방향 강도 분포로부터 다음 식에[9] 의해서 구했다.

$$f = 1 - \frac{\triangle\varphi}{\pi} \tag{5}$$

$\triangle\varphi$는 배향 분포관수의 半價幅이다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Tow 표면 온도와 전기저항 및 전력의 관계

Tow상태의 탄소섬유에 전압을 부가하면 도전성을 갖기 때문에 섬유 자신의 Joule열에 의해서 가열된다. 내부저항가열법에 의해서 매분 100℃의 승온 속도로 1000~2400℃ 까지 열처리를 하는 동안 tow표면 온도에 대한 전기저항 및 공급 전력의 변화를 그림 2 (a),(b)에 나타낸다. 저항은, 열처리에 의한 탄소섬유의 구조변화를 반영하는 척도로서 고려될 수 있으며 표면 온도가 증가함으로 저항이 저하하는 것은 PAN 분자쇄가 섬유축에 대하여 배향성이 높

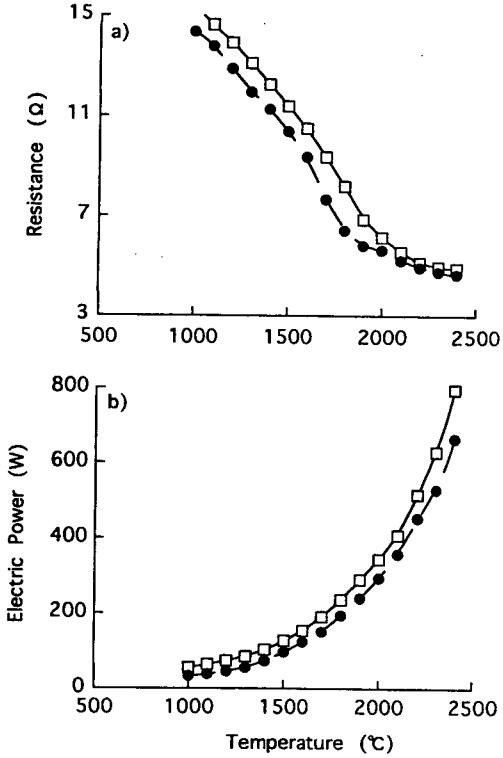

Fig. 2. Plots of (a) resistance and (b) electric power against heat-treatment temperature of carbon fiber tow. Applied stresses are 70MPa(□) and 322MPa(●).

아지는 것을 말해준다. 그림 2 (a)로 부터 322MPa의 응력을 부가하는 경우가 70MPa의 경우보다 저항 변화가 급격하게 일어남을 알 수있다. 또한 약 1700℃ 부근에서 저항변화 폭이 증가하다가 약 2000℃ 부근에서 다시 감소하는 것을 알 수있다. 그림 2 (b)에 있어서 표면 온도가 높아지면 질수록 공급 전력에 대한 표면 온도의 상승도가 저하하고 있다. Stefan-Boltzman의 법칙에 의하면 열방사 에너지는 온도의 4승에 비례한다. 한편 열전달에 의한 tow 표면과 분위기간의 열류량은 양자의 온도차에 비례한다. 따라서 본 실험과같은 높은 온도에서는 공급 전력의 대부분이 열방사에 의해서 소비되는 것을 알 수 있다. 즉 그림 2 (b)에 있어서 표면 온도-소비전력 관계가 표면 온도의 4차 곡선에 가까운 형태를 나타내고 있다.

3.2 Longitudinal Strain 변화

시료에 70MPa과 322MPa의 일정장력으로 인장 하중을 걸고 1000~2400℃ 까지 열처리을 하는 동안 각 온도에서의 strain 변화를 그림 3에 나타낸다. Strain는 열처리 온도가 증가함과 더불어 증가하지만, 약 1700℃를 경계로 해서 그것 보다 저온과 고온과는 큰 차이를 보인다. 그리고 70MPa의 경우 미세한 증가만을 나타내지만 322MPa의 경우는 큰 폭으로 증가하는 것을 알 수 있다. 일반적으로 PAN계 탄소섬유에서는 precursor인 PAN이 선형 분자로부터 불융화 처리 및 탄소화 처리의 초기 단계에서 3차원적인 가교 결합을 생성하기 때문에, 고온에서 열처리할 경우 결정 성장이 방해된다고 할 수 있다. 그러나 고온에서 인장응력을 부가할 경우 섬유에 소성변형이 발생한다.[9,11] 그것

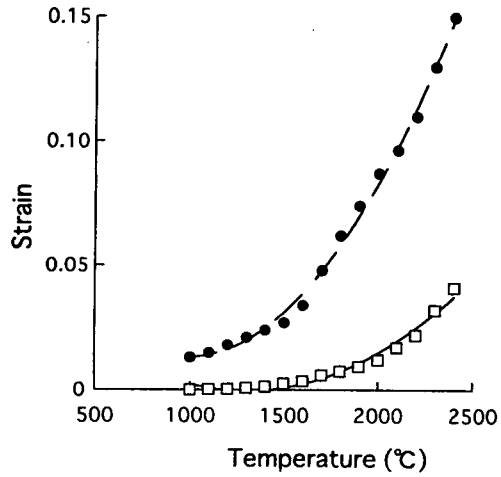

Fig. 3. Longitudial strain against heat-treatment temperature of carbon fiber tow. Applied stresses are 70MPa(□) and 322MPa(●).

은 무질서한 상태의 탄소망면 적층 및 microfibrils 등의 섬유측 방향에 대한 배열 뿐만 아니라 결정사이의 미조직부분(주로 작은 방향족환, 지방족결합등의 결합으로 구성된 부분) 및 큰 인장응력에 의한 힘의 작용으로 발생한 변형에 의해서 결정성장을 방해하는 가교구조 등이 파괴되어 보다 안정한 상태로 재결합, 결정화되는 과정이라고 할 수 있다.[11~16] 그것은 열처리 섬우의 구조변화 측정 결과로부터 더욱 분명해질 수 있을 것이다.

3.3 열처리 탄소섬유의 구조

PAN계 탄소섬유에 있어서, 광각X선 회절에 의해서 얻어진 탄소망면거리, d_{002}을 그림 4에 나타낸다. 322MPa과 70MPa 모두 열처리 온도가 증가함에 따라 d_{002}가 감소하며 322MPa의 경우가 70MPa의 경우보다 훨씬 더 적은 값을 보여준다. 그림 5에 탄소망면 적층두께, *Lc* 및 섬유축 방향의 탄소망면 적층길이, *La*// 그리고 배향도, *f*를 나타낸다. 열처리 온도가 증가함에 따라 *Lc*, *La*// 및 *f*가 모두 증가하는 경향을 나타내는 한편 *Lc*, *La*//의 변화 경향이 다소 차이를 보이는 것을 알 수 있다. 그 이유는 Kuroda[17]가 少數로 구성된 탄소망면들이 하나로 합쳐지는 단계가 먼저 주로 일어나므로 *La*//의 증가폭이 커지고, *La*//가 약 10nm이상이 되면 적층망면들이 서로 겹쳐지는 배열이 일어나는, *Lc*의 증가가 주로 관측된다고 기술한 것에서 찾을 수 있다. 또한 그는 *Lc*의 성장은 *La*//와 밀접한 관계가 있다고 보고했다.[18] 그림 6은 *Lc* 변화에 대한 *La*//의 변화를 나타낸다. 인장응력 크기에 관계없이 일정한 관계를 가지고 변화하는 것을 확인할 수 있다. 그림 5에서 인장응력 322MPa의 경우의 구조 parameter 증가 변화가 70MPa보다 훨씬 크다는 것은 주목할 만한 사실이다. 이 결과로부터 탄소섬유의 탄소화 과정에서의 구조형성에 있어서 처리 온도 뿐만아니라 응력에도 크게 영향을 받는다는 사실을 알 수 있다. 그림 5에서 *Lc*, *La*// 그리고 *f*의 온도 변화에 따른 증가변화가 전기 저항 변화 거동과 유사함을 알 수 있다. 그러므로 70MPa과 322 MPa의 *Lc*, *La*//

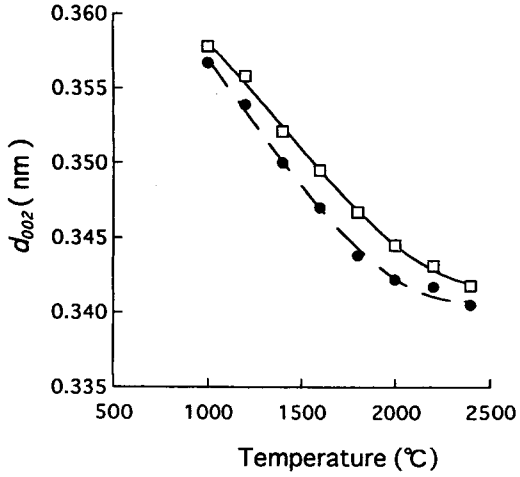

Fig. 4. Plots of interlayer spacing, d_{002}, against heat-treatment temperature of carbon fiber tow. Applied stresses are 70MPa (□) and 322MPa(●).

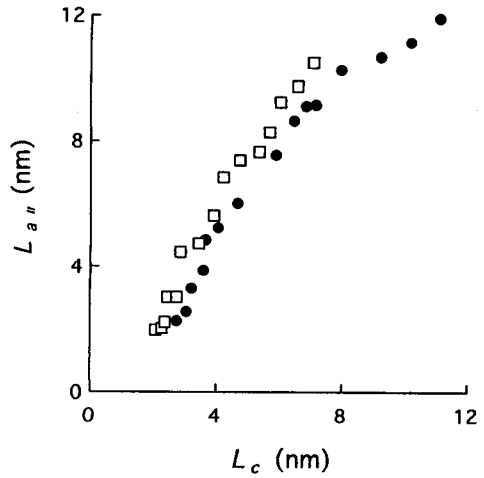

Fig. 6. Plots of layer extent, *La* against layer thickness, *Lc*. Applied stresses are 70MPa(□) and 322MPa(●).

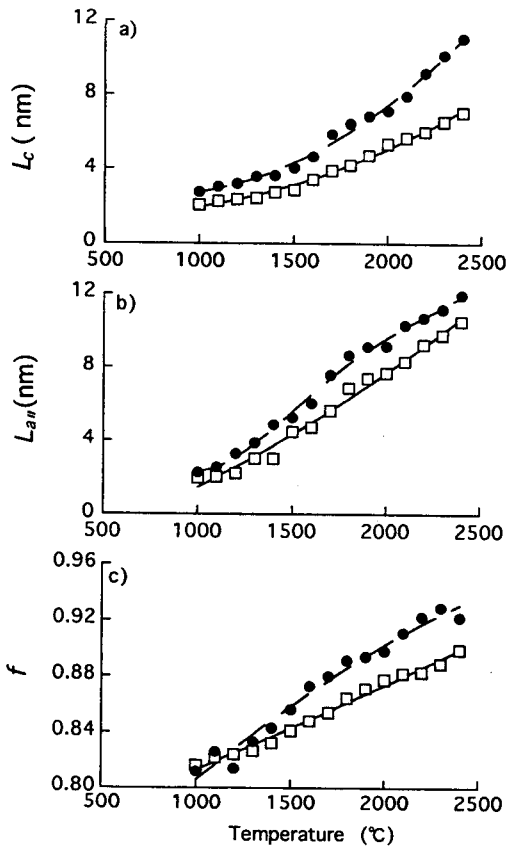

Fig. 5. Plots of (a) layer thickness, *Lc*, (b) layer extent, *La*, (c) orientation parameter, *f*, against heat-treatment temperature of carbon fiber tow. Applied stresses are 70MPa(□) and 322MPa(●).

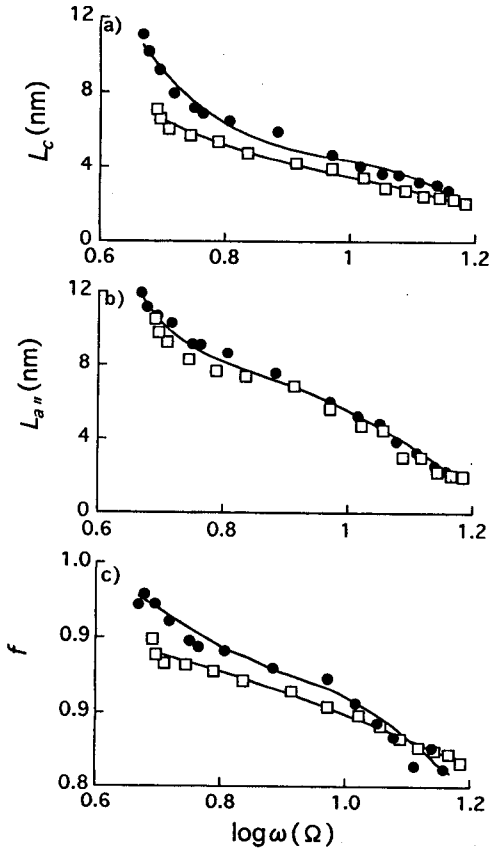

Fig. 7. Plots of (a) layer thickness, *Lc*, (b) layer extent, *La*, (c) orientation parameter, *f*, against logarithm of resistance, *ω*, of carbon fiber tow. Applied stresses are 70MPa(□) and 322MPa (●).

그리고 *f*와 전기 저항과의 관계를 조사했다. *Lc*, *La*// 그리고 *f*에 대하여 전기저항의 대수와의 관계를 plot한 결과를 그림 7에 나타낸다. *La*// 와 전기 저항과의 관계는 처리조건에 관계없이 하나의 곡선으로 표현됨을 알 수 있다. 이것은 탄소섬유의 전기저항이 탄소 망면 적층두께 보다도 섬유축 방향의 탄소망면 적층길이에 강하게 의존한다고 생각할 수 있다. 즉, 섬유축 길이 방향의 결정길이가 길면 길수록 섬유축 방향의 전기저항이 저하한다는 것을 의미한다. 같은 방법으로 *La*// 와 strain 변화와의 관계를 그림 8에 나타낸다. 322MPa과 70MPa, 각각의 변화가 하나의 곡선으로 표현되지 못함을 알 수 있다. 그것은 strain 변화가 섬유축 방향의 탄소망면 적층길이와 같은 구조변화에 의한 것

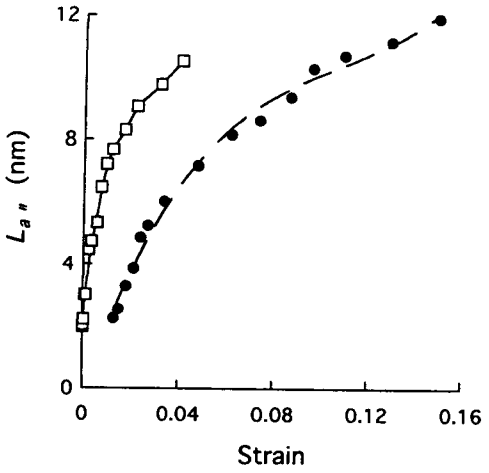

Fig. 8. Plots of layer extent, *La*, against strain of carbon fiber tow. Applied stresses are 70MPa(□) and 322MPa(●).

이외에 microfibril 등과 같은 단위들의 미끄러짐에 의한 영향도 포함되어 있기 때문이라고 생각된다.

4. 결 론

PAN계 탄소섬유를 일정장력하에서 내부저항가열법으로 열처리 함으로서 전기저항, strain 변화 및 결정 parameter의 변화를 1000~2400℃ 범위에서 측정했다. 전기저항 변화에 있어서 표면 온도가 증가함으로 저항이 저하하는 것은 PAN 분자쇄가 섬유축에 대하여 배향성이 높아지는 것을 말해준다. 322MPa의 인장 응력을 부가함으로서 70MPa의 경우 보다 전기저항, strain 변화 및 결정 parameter의 변화가 훨씬 크게 발생했다. 특히, 약 1700℃를 경계로 해서 그 이상과 이하에서 큰 차이가 있음으로서, 그 온도 부근에서 섬유 구조상의 큰 변화를 생각할 수 있다. 탄소섬유의 전기저항은 섬유축 방향의 탄소망면 적층길이에 크게 의존한 반면 strain 변화는 구조변화와 낮은 상관관계를 갖는다.

이 논문에 이어, 고온연신 열처리에 있어서 strain 변화가 탄소섬유의 역학적 성질에 미치는 영향에 대하서 보고하고자 한다.

참 고 문 헌

1. A. Shindo, Rept. Gov. Ind. Res., Osaka, 317 (1961)
2. P. J. Goodhew, A. J. Clark and J. E. Bailey, Mater. Sci. Eng., **17**, 3 (1975)
3. W. Watt and W. Johnson, Appl. Polym. Symposia, **9**, 215 (1969)
4. R. Moreton, W. Watt and W. Johnson, Nature, **213**, 690 (1967)
5. J. W. Johnson, Appl. Polym. Symposia, **9**, 229 (1969)
6. W. Johnson, J. R. Marjoram and P. G. Rose, Nature, **221**, 357 (1969)
7. S. Ozbek, D. H. Isaac, Material and Manufacturing Processes, **9**, 2, 199 (1994)
8. U. S. Patent, **3**, 313, 597
9. H. S. Kim, M. Shioya and T. Takaku, J. Mater. Sci., submitted.
10. M. Shioya, A. Takaku, Tanso, **139**, 189 (1989)
11. D. B. Fischbach, Chemistry and Physics of Carbon, **7**, 71 (1971)
12. S. Mizushima, Proceedings of the 4th Conference on Carbon p. 417 (1961)
13. Y. Komatsu, Tanso, Japan, **62**, 88 (1970)
14. H. N. Murty, D. L. Biederman and E. A. Heinz, Carbon, **7**, 667 (1969)
15. R. E. Franklin, Proc. Roy. Soc., **A209**, 196 (1951)
16. H. Kuroda, Bull. Chem, Soc., Japan, **32**, 728 (1959)
17. H Kuroda, Tanso, Japan, **28**, 18 (1961)
18. H Takahashi, H. Kuroda and H. Akamatsu, Carbon, **2**, 432 (1965)