

안정화 PAN 섬유로부터 준탄소섬유의 제조 및 물성

조동환[†] · 최유송 · 박종규*

금오공과대학교 고분자공학과, *국방과학연구소 기-5-4
(2001년 4월 4일 접수)

Preparation and Properties of Quasi-Carbon Fibers from Stabilized PAN Fibers

Donghwan Cho[†], Yusong Choi, and Jong Kyoo Park*

Department of Polymer Science and Engineering, Kumoh National University of Technology,
Kumi, Kyungbuk 730-701, Korea

*Agency for Defense Development, Polymer Composites Lab., P. O. Box 35-4, Yusong, Taejon, Korea

[†]e-mail: dcho@kmut.kumoh.ac.kr

(Received April 4, 2001)

요약: 안정화 폴리아크릴로니트릴(PAN) 섬유는 탄소섬유 제조에서 요구되는 온도보다 낮은 조건에서 여러 가지 열처리공정 인자에 따라 다른 물성을 갖는 준탄소섬유로 변환될 수 있다. 최근의 초기연구 결과에 의하면 약 1100 °C 부근에서 적절한 준탄화공정은 준탄소섬유의 물성과 준탄소섬유/고분자 복합재료의 물성에 매우 중요하게 작용하는 것으로 조사되었다. 따라서, 본 연구의 목적은 안정화 PAN 섬유를 이용하여 여러 준탄화공정을 통해 준탄소섬유를 제조하고 그 물성을 조사하는 것이다. 준탄소공정은 800 °C까지의 저온영역과 1000 °C 이상의 고온영역으로 나누어 행하였으며, 최종 준탄화온도, 승온속도, 체류시간, 승온단계, 분위기가스 등을 변화시켜가며 얻어진 준탄소섬유에 대한 화학조성, 물리적 특성, 열안정성, 미세구조, 기계적 특성 및 전기저항성을 조사하였다. 각 조건에서 얻어진 준탄소섬유에 대한 결과는 열처리된 안정화 PAN 섬유와 상업용 PAN계 탄소섬유의 물성과 비교 분석하였다. 본 연구의 결과는 조사된 물성이 주어진 여러 가지 준탄화공정 인자에 크게 의존하였음을 보여주었다.

ABSTRACT: Stabilized polyacrylonitrile (PAN) fibers can be transformed into quasi-carbon fibers with different properties depending on heat-treatment processing parameters at lower temperatures than temperature for the fabrication of carbon fibers. It has been investigated from the preliminary work that appropriate quasi-carbonization processes at about 1100 °C strongly influence various properties of quasi-carbon fiber/polymer composite as well as quasi-carbon fiber itself. The objective of the present work is to prepare quasi-carbon fibers from stabilized PAN fibers using various quasi-carbonization cycles and to examine their properties. Two temperature regions, up to 800 °C and above 1000 °C, were used for quasi-carbonization processes. The chemical composition, physical properties, thermal stability, microstructure, mechanical properties and electrical resistivity of the quasi-carbon fibers prepared with different final heat-treatment temperatures, heating rates, holding times, heating steps, and purging gas purity were extensively examined. The results were also compared with those from stabilized PAN fiber and commercial PAN-based carbon fiber. The present study showed that a variety of properties of quasi-carbon fibers significantly depended on several quasi-carbonization process parameters.

Keywords: stabilized PAN fiber, quasi-carbon fiber, quasi-carbonization, thermal stability, microstructure, tensile properties, electrical resistivity.

서 론

탄소섬유를 제조하는데 가장 적당한 전구체로 알려진 폴리아크릴로니트릴(PAN) 섬유는 일련의 안정화 전처리, 안정화, 탄화, 그리고 선택적으로 흑연화 공정과 표면처리 및 사이징처리 단계를 거쳐 최종적으로 탄소섬유 또는 흑연섬유로 전환된다.

안정화공정은 산화 분위기에서 장력을 가하면서 약 200~300 °C 온도범위에서 행하는 열처리과정을 의미하는 것으로, 이 공정에서 PAN 섬유는 화학적으로 큰 변화를 일으키며, 탄화조건과 같은 높은 열처리온도에도 열적으로 안정한 구조를 취하게 된다.¹ 그러므로 이 과정은 열산화 안정화공정이라고도 한다. 안정화공정은 생산업체 마다 자기들만의 축적된 노하우에 바탕을 둔 최적화된 공정조건을 가지고 있다. 안정화 반응이 진행되는 동안에 열가소성의 PAN 섬유 전구체는 노랑색, 갈색을 거쳐 마지막에는 검정색을 띠게 된다. 이와 같이 안정화 단계에서 얻어지는 불용불융의 열경화성 섬유를 산화반응에 의해서 얻어진다 하여 산화 PAN 섬유(oxidized PAN fiber: OXI-PAN fiber, OXI-PAN 또는 PANEX), 또는 섬유의 구조를 안정화시킨다는 측면에서 안정화 PAN 섬유(stabilized PAN fiber)라고 일반적으로 불려지고 있다.²⁻⁵

안정화 PAN 섬유는 탄소섬유의 제조공정 초기 단계에서 얻어질 수 있는 섬유이므로 탄소섬유에 비하여 공정이 단순하며 가격 면에서도 상대적으로 저렴하다. 안정화 PAN 섬유의 물성은 가해지는 장력, 열처리온도, 열처리시간, 승온속도, 처리 매개체, 그리고 전처리 단계와 같은 공정 변수에 의해 중요하게 영향을 받는다.⁶ 또한, 섬유표면에 산소와 질소를 포함하는 화학 반응기들이 많이 존재하고 있기 때문에, 폐놀수지를 이용하여 안정화섬유 강화 폐놀수지 복합재료 및 탄소-탄소 복합재료 제조할 경우 섬유와 매트릭스 계면에서 치밀한 미세구조를 보여 준다.⁵ 그러나, 이 섬유를 이용한 복합재료는 탄소섬유를 강화재로 사용한 것보다 취성이 있고, 강도가 약하며, 400 °C 이상의 열처리 온도에서 열수축이 크다는 것이 단점으로 지적되고 있다.⁷⁻⁹ 그러므로, 전체 열처리온도 구간 중 저온영역인 200~400 °C 구간과 중간온도 영역인 600~800 °C 구간, 그리고 상온영역인 800

~1200 °C 구간에서의 열처리온도에 따른 승온속도 및 열처리 체류시간 등의 열처리 공정에 조건에 대한 최적선택이 매우 중요하다. 1200 °C 이상의 온도는 그 이전의 온도과정에서 이미 형성된 탄소화섬유의 구조와 물성을 바꾸는데 크게 기여하지 못한다. 이때 얻어지는 섬유는 일반적인 탄소섬유 제조공정 온도보다 낮은 영역에서 행하며, 화학구조적으로도 탄소섬유보다는 불안정한 구조를 형성하고 있으므로 부분탄소섬유(partially carbonized fiber) 또는 준탄소섬유(quasi-carbon fiber)라 불리며,^{10,11} 그들의 물성이 준탄소섬유 강화 고분자 복합재료의 물성에 직접적으로 영향을 미친다.

고온영역에서 치밀한 방향족 구조의 발달 정도는 준탄소섬유와 탄소섬유 사이에 두드러진 차이가 있다. 준탄소섬유는 탄소섬유보다 방향족성, 기본면(basal plane)에서의 분자 배향, 섬유 배향도가 뒤떨어지고 불규칙하며, 섬유직경도 다소 크므로 탄소섬유보다 물성이 낮다는 단점이 있다. 그러나 방향족성의 불완전함은 오히려 열전도도 및 전기전도도를 감소시켜 복합재료의 열/전기 절연성의 향상에 기여할 수 있는 장점을 가지고 있다. 그러므로 1200 °C 이하에서 연속공정으로 행하여지는 열분해 과정을 최적화시킨다면, 중저가의 탄소화섬유 또는 준탄소섬유를 얻을 수 있을 것으로 예상된다. 그 응용 분야도 단열 효과 향상이 필요하면서 탄소섬유 수준의 고온저항성도 요구되나, 구조재료로서의 강도는 요구되지 않아 반드시 고가의 탄소섬유를 사용할 필요가 없는 각종 부품이나 내열재 및 열차폐재 또는 반도체 분야 등으로 확대될 가능성이 있을 것으로 판단된다.¹⁰

그동안 안정화 섬유를 이용한 고분자 복합재료 및 준탄소섬유의 제조 가능성과 물성에 대한 연구가 몇몇 그룹에서^{5,11-14} 진행되어 왔으나, 탄소섬유와 비교할 때, 국내·국외적으로 준탄소섬유에 대한 정보는 매우 드문 편이다. 따라서, 본 연구의 목적은 안정화 PAN 섬유를 이용하여 여러 준탄화공정을 통해 준탄소섬유를 제조하고 그 물성을 조사하는 것이다. 준탄소공정은 800 °C 이하의 저온영역과 1000 °C 이상의 고온영역으로 나누어 행하였으며, 최종 준탄화온도, 승온속도, 체류시간, 승온단계, 분위기가스 등을 변화시켜가며 얻어진 준탄소섬유에 대한 물리적 특성, 열안정성, 미세구조, 기계적 특성, 전기저항성 및 원

소분석 실험을 행하였다. 각 조건에서 얻어진 준탄소 섬유에 대한 결과는 열처리된 안정화 PAN 섬유와 상업용 탄소섬유의 물성과 비교 분석하였다.

실 험

재 료. 본 연구에서는 태광산업(주)에서 공급받은 안정화 PAN 섬유를 준탄소섬유 제조를 위한 출발재료로 사용하였다. 안정화 PAN 섬유는 PAN계 탄소 섬유 제조를 위한 연속공정 중 200~300 °C의 초기 열처리온도에서 행하는 안정화 단계에서 얻어진 것이다. 섬유는 임의의 필라멘트 수로 구성된 여러 bundle 형태이며 표면처리나 사이징처리는 되지 않은 상태로 제공되었다. 필라멘트의 평균직경은 약 10.9 μm 이었다. 안정화 PAN 섬유는 공급받은 상태 그대로 열처리공정에 사용되었다.

준탄화공정. 안정화 PAN 섬유는 장력이 가해지지 않고 자유롭게 놓인 상태로 세라믹 도가니 (crucible)에 말아 넣어 약 78 mm 직경의 mullite 튜브가 장착된 튜브형 Siliconit 탄화로를 사용하여 여러 온도영역과 승온속도에서 열처리되었다. 대부분의 열처리공정은 99.999%의 고순도 질소분위기 하에서 수행하였다. 아울러, 섬유의 직경과 표면 및 인장강도와 전기저항성에 미치는 불활성 가스 순도의 영향을 비교 관찰하기 위하여 99.9% 순도의 일반 질소가스도 사용하였다. 본 실험에 사용한 열처리공정 조건은 다음과 같다.

1. 저온 준탄화 영역

최고 열처리온도 600 °C까지 20 °C/h와 40 °C/h로 각각 열처리한 후 자연냉각
최고 열처리온도 800 °C까지 20 °C/h와 40 °C/h로 각각 열처리한 후 자연냉각

2. 고온 준탄화 영역

Cycle 1 : 1075 °C까지 40 °C/h로 열처리한 후 자연냉각

Cycle 2 : 1075 °C까지 20 °C/h로 열처리한 후 자연냉각

Cycle 3 : 800 °C까지 40 °C/h, 10분간 유지, 1075 °C까지 20 °C/h로 열처리한 후 자연냉각

Cycle 4 : 800 °C까지 20 °C/h, 60분간 유지, 1075 °C까지 20 °C/h로 열처리한 후 자연냉각

고온 준탄화 영역에서 1075 °C를 최종 열처리온도

로 선정 한 이유는 1982년에 Schmidt와 Craig에¹⁵ 의해서 보고된 연구 결과를 토대로 하였다. 그 결과에 의하면, 1075 °C 조건에서 제조된 PAN계 탄소 섬유로 구성된 페놀수지 복합재료는 실제 탄소섬유 제조온도에 근접하는 1350 °C에서 제조된 탄소섬유 페놀수지 복합재료보다 열전도도가 약 40% 낮아 우수한 절연성과 삭마 (ablation) 특성을 보이는 것으로 조사되었다.

물리적 특성. 각 열처리 공정을 행하기 전과 후에 대한 섬유의 중량 변화 및 열수축 정도를 측정하였다. 중량 변화는 소수점 4째 자리까지 측정이 가능한 분석저울을 사용하였으며, 열처리 전에 미리 표시해 둔 지점 사이의 길이 변화를 캘리퍼스 측정하여 열처리 전·후의 열수축 변화를 계산하였다.

열안정성. 공급받은 안정화 PAN 섬유와 각 열처리 공정에 따라 얻어진 준탄소섬유에 대한 열안정성을 각각 불활성분위기 (99.999% N₂)와 공기분위기에서 열중량분석기 (DuPont TGA 951)를 사용하여 관찰하였다. 승온속도는 10 °C/min이었고, 질소가스의 주입속도는 약 80 cc/min이었다.

섬유관찰. 열처리 전·후의 시편에 대하여 주사전자현미경 (SEM, Hitachi S-2400)을 이용하여 열처리 공정에 따른 섬유직경의 변화와 표면상태를 측정하였다. 섬유의 평균직경은 10~15개 필라멘트로부터 길이방향과 두께방향에서 관찰된 섬유의 직경을 평균하여 계산하였다.

단섬유의 인장 특성. 안정화 PAN 섬유, 각 열처리공정에서 얻은 준탄소섬유 및 상업용 탄소섬유에 대한 기계적 물성을 조사하기 위하여 ASTM D3379-75에¹⁶ 의거한 단섬유 인장실험을 Instron사의 만능시험기 (UTM 4467)를 사용하여 행하였다. 이때 cross-head 속도는 1 mm/min이었으며, 250 g의 load cell을 이용하였다.

단섬유의 전기저항성 측정. 안정화 PAN 섬유, 각 열처리공정에서 얻은 준탄소섬유 및 상업용 탄소섬유에 대한 전기저항성을 측정하였다. 광학현미경용 glass slide에 약 50 mm의 단섬유 필라멘트를 일직선이 되도록 펴서 놓고 접착제로 고정시킨 다음, 단섬유 양단에 전류를 흘려 보내면서 전위차계를 이용하여 전기저항성을 측정하였다. 전기저항성 값 ($\Omega\text{-cm}$)을 계산하기 위하여 사용된 각 섬유의 직경은 동

일한 섬유에 여러 필라멘트에 대하여 섬유로부터 전 자현미경으로부터 측정된 평균값을 적용하였다.

원소분석. 안정화 PAN 섬유, 여러 공정 조건에서 얻어진 준탄소섬유 및 상업용 탄소섬유에 대한 원소 분석은 Thermoquest사의 원소분석기(EA1110)를 사용하여 행하였다. 준탄화공정 조건에 따라 변화되는 탄소, 질소, 산소 그리고 수소의 함량 변화를 조사하였다.

결과 및 고찰

탄소섬유의 제조에 사용되는 전체 온도영역에서 저 분자량 성분의 휘발, 화학구조 변화, 중량감소, 열수축 등 화학적 그리고 물리적 변화에 가장 민감한 영역은 대략 800-1000 °C인 것으로 알려져 있다.^{1,6} 800 °C 이하의 저온영역이 준탄소섬유의 물리적 특성 및 열안정성에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 비탄소(non-carbon) 성분의 휘발이 예상되는 600 °C와 800 °C 영역을 최종 열처리온도로 선정하여 시편을 준비하였다. 그리고 잔여 질소 성분이 추가적으로 휘발되는 것으로 보고되고¹ 있는 1000 °C 이상을 고온영역으로 설정하여 준탄소섬유를 제조하였다.

준탄화공정이 섬유의 화학조성에 미치는 영향. Table 1은 안정화 PAN 섬유로부터 준탄소섬유를 제조하는 과정에서 발생하는 탄소, 질소, 산소 및 수소 성분의 변화를 요약한 결과이다. 안정화 PAN 섬유와 상업용 탄소섬유에 대한 화학조성은 전형적인 C, H, O 및 N 함량을 보여준다. 표에 요약된 값들은 C, H, O 그리고 N 이외의 극소량의 화학성분은 무시한 상태에서 원소분석기를 사용하여 측정된 근사치를 나타낸다. 준탄화공정에 의해 질소, 산소, 수소의 함량은 크게 줄어든 반면에 탄소 함량은 크게 증가하였다. 준탄소섬유의 탄소 함량은 사용된 준탄화공정에 따라 차이가 있으며 기존 탄소섬유보다 약 10% 가량 낮은 것으로 조사되었다. 안정화 PAN 섬유의 표면에는 히드록실, 카보닐, 카복실 같은 몇몇 산소를 포함하고 있는 반응기들이 존재하므로 상대적으로 산소 함량이 많다.¹⁷ 이 반응기들은 나중에 준탄화 또는 탄화공정 동안 사다리형 고분자 내에 방향족 사슬들을 융화시켜 섬유의 방향족 구조를 증가시키는 데 기여한다. 또한, 승온속도가 느릴수록 그리고 체

Table 1. Variation of Chemical Composition from Stabilized PAN Fiber to Carbon Fiber through Quasi-carbon Fiber

chemical composition (%)	stabilized PAN fiber (As-received)	quasi-carbon fiber		commercial PAN-based carbon fiber
		cycle 2	cycle 3	
carbon	62	83	86	95
nitrogen	22	10	11	4
oxygen	11.8	6.4	2.5	0.9
hydrogen	4.2	0.6	0.5	0.1

류시간이 길수록 질소, 산소, 수소로부터 탄소로 전환되는 비율이 증가하였다. 원소분석 결과는 준탄소 섬유 내에 포함되어 있는 주요 성분인 탄소, 산소, 질소 및 수소의 함량이 안정화 PAN 섬유와 탄소섬유 사이에서 준탄화공정의 조건에 따라 조절될 수 있음을 제시하여 준다. 특히, 1000 °C 이상에서도 진행되는 질소 성분의 휘발을 조절하는 것은 준탄소섬유 및 탄소섬유의 전기저항성과 전기전도도를 제어하는데 중요한 역할을 하는 것으로 판단된다.

준탄화공정이 섬유의 물리적 특성에 미치는 영향.

Table 2는 최종 열처리온도가 600 °C와 800 °C이고, 승온속도가 각각 시간당 20 °C와 40 °C일 때 안정화 PAN 섬유의 중량, 길이, 그리고 직경의 변화를 요약한 결과이다. 600 °C 정도의 열처리공정에서도 안정화 PAN 섬유의 물리적 특성은 크게 변화되었다. 최종 열처리온도가 높을수록 섬유의 중량과 길이가 더 크게 감소하였으며, 섬유직경도 다소 줄어들었다. 또한, 승온속도가 느릴수록 그 영향은 더욱 컸다. 이는 안정화 PAN 섬유가 주어진 열처리온도에 노출되는 시간이 길어져 600 °C 이전에서 H₂O, CO₂, CO 및 CH₄ 등이 1차적으로 제거되고, 800 °C 이전에서 휘발되기 시작하는 HCN, NH₃ 및 일부 N₂ 등 저분자량 물질이 제거되면서 2차적인 중량감소 및 수축이 발생하는 것으로 판단된다.

Figure 1은 안정화 PAN 섬유를 각 싸이클에서 1075 °C까지 준탄화공정을 행한 후 측정된 중량감소의 변화를 보여준다. 승온속도 뿐만 아니라 공정 중간 단계에서 체류의 유·무도 준탄소섬유의 중량감소에 중요한 영향을 미치는 것으로 조사되었다. Cycle 3에서와 같이 800 °C에서 10분 동안의 체류에도 동일 섬유의 중량감소는 약 10% 이상 증가되었다. Table 1

Table 2. Comparison of Weight Loss, Longitudinal Shrinkage, and Average Fiber Diameter in the Quasi-Carbon Fibers Prepared under Different Heat-treatment Conditions

specimen	final HTT ^a (°C)	heating rate (°C/h)	weight loss (%)	longitudinal shrinkage (%)	fiber diameter (μm)
1	600	40	24	6	8.46
2	600	20	29	8	8.40
3	800	40	39	9	8.35
4	800	20	42	10	8.31

^a HTT means heat-treatment temperature.

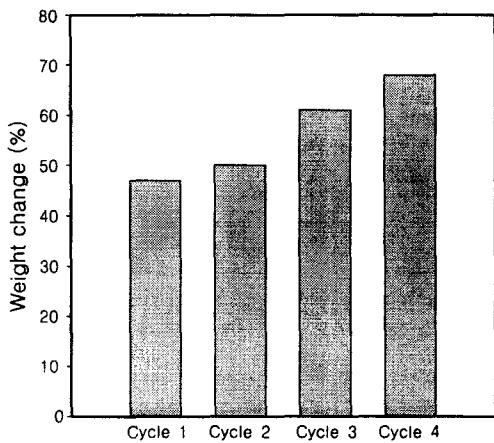


Figure 1. The weight loss measured for quasi-carbon fibers prepared from stabilized PAN fibers using different heat-treatment cycles at 1075 °C.

에서 보는 바와 같이, 안정화 PAN 섬유는 중량감소의 상당 부분이 약 800 °C 이전에서 발생하고, 1000 °C 이하에서 발생하는 중량감소는 상대적으로 크지 않으며 준탄화과정 중간에서의 체류시간에 더욱 의존함을 알 수 있다. 그 이유는 안정화 PAN 섬유가 준탄소섬유 또는 탄소섬유로 전환될 때, 대부분의 비탄소 휘발 성분들이 1000 °C 이하에서 발생하면서 형성되는 화학구조의 변화 때문이라 여겨진다. 또한, 탈수소화 반응과 일부의 탈질소화 반응을 거쳐 탄화 현상이 활발하게 진행되는 것으로 알려져 있는 800 °C 부근 영역에서 일정 시간 동안의 체류는 섬유의 질량 변화에 매우 민감하게 작용하며, 체류시간이 길어질수록 질량 감소는 더욱 큰 것으로 판단된다.

Figure 2는 최종 열처리온도가 1075 °C인 네 가

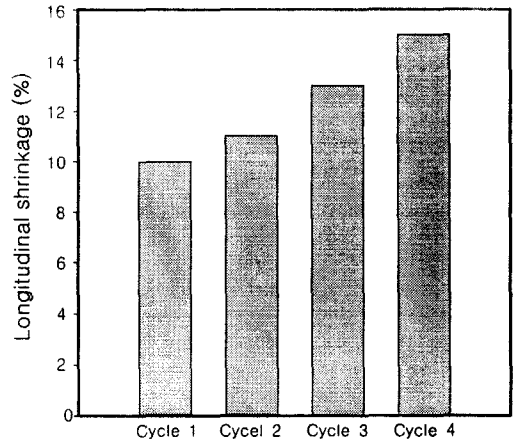


Figure 2. The longitudinal shrinkage measured for quasi-carbon fibers prepared from stabilized PAN fibers using different heat-treatment cycles at 1075 °C.

지 사이클로부터 제조된 준탄소섬유에 대한 섬유길이 방향에서의 열수축 정도를 보여주는 결과이다. 중량 감소 결과와 유사하게, 승온속도 뿐만 아니라 승온과정 중간의 체류시간이 안정화 PAN 섬유로부터 준탄소 섬유로 변환되면서 발생하는 열수축에도 중요한 영향을 주었다. 그 원인은 앞에서 설명한 중량 변화의 결과와 밀접한 관계가 있다. 준탄화과정 사이클과 열수축 현상에 대한 이해는 안정화 PAN 직물을 준탄화 또는 탄화할 경우 발생할 수 있는 열수축에 따른 warp와 fill 방향에서의 길이 변화를 예상하는데 도움이 된다. 이러한 열수축 정도의 차이는 열처리 시 직물의 주름이나 필라멘트들에 가해진 국부적인 열응력의 영향으로 직물에 굴곡이 생기거나 파손이 초래될 수 있기 때문이다. 열처리온도가 증가할수록 섬유의 열수축률은 증가하기 때문에 섬유길이는 감소한다. 이상의 결과로부터 안정화 PAN 섬유로부터 얻어진 준탄소섬유의 물리적 특성은 최종 열처리 온도, 승온속도 그리고 체류시간에 크게 의존한다고 결론 지을 수 있다.

준탄화공정이 섬유의 열안정성에 미치는 영향.

Figure 3은 준탄소섬유 제조 시 열처리온도가 상대적으로 낮은 600 °C와 800 °C의 저온영역에서 제조된 준탄소섬유의 열안정성을 질소분위기에서 측정된 결과이다. 100 °C 이전에서 최종온도와 승온속도에 관계없이 약 6~9%의 중량감소를 나타내었다. 이는

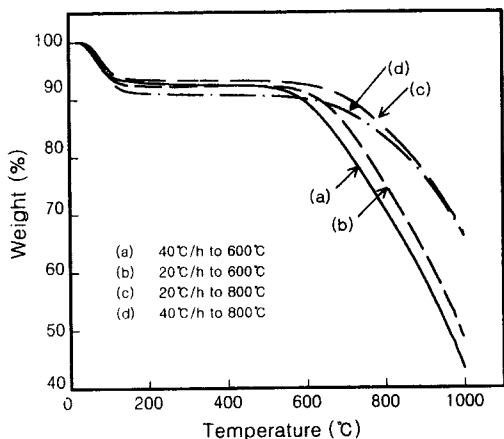


Figure 3. TGA thermograms for stabilized PAN fibers heat-treated with different heating rates at 600 °C and 800 °C, measured in 99.999% N₂.

열처리과정 중에 공급해 주는 질소가스가 안정화 PAN 섬유 표면에 흡착되면서 섬유표면에 존재하는 관능기와 반응하여 제거되면서 중량감소를 초래하였을 것으로 해석된다. 이러한 현상은 OXI-PAN 섬유에 대한 이전의 연구 결과와 일치하는 것이다.⁵ 안정화 PAN 섬유의 표면에는 사용된 PAN 전구체의 종류에 따라 다소 차이는 있지만, 약 20~28%의 질소와 히드록실, 카보닐, 카복실기와 같은 산소를 함유하고 있는 반응기들로 이루어진 약 10~12%의 산소 성분이 포함되어 있다.^{1,6,17}

800 °C까지 열처리한 안정화 PAN 섬유가 600 °C까지 열처리한 것보다 600 °C 이상에서의 열안정성이 우수하였으며 승온속도가 느린 것이 열안정성 향상에 더욱 효과적인 것으로 조사되었다. 이는 열처리 온도가 느릴수록 섬유가 경험하는 열처리조건에 노출되는 시간이 길어 이 온도에서 휘발 가능성이 있는 저분자량 성분들이 제거되면서 화학적으로도 더욱 안정한 구조로 전환될 가능성이 크기 때문이다. 그러나, 승온속도는 최종 열처리온도가 800 °C인 경우에는 thermogram에서 600 °C 이상보다 600 °C 이하에서 열안정성에 더욱 영향을 미치며, 최종 열처리온도가 600 °C로 낮을 경우에는 600 °C 이전보다 오히려 600 °C 이상에서의 열안정성에 영향을 주었다. 최종 열처리온도 600 °C는 안정화 PAN 섬유를 탄화시키기에는 아주 낮은 온도이므로, 열처리온도보다도

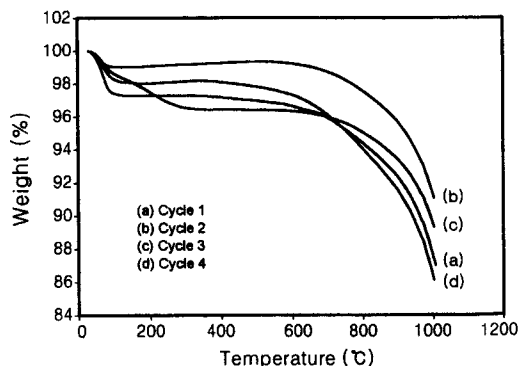


Figure 4. TGA thermograms for quasi-carbon fibers prepared with different heat-treatment cycles, measured in 99.999% N₂.

체류시간과 직접 관계가 있는 승온속도가 더욱 중요한 영향을 주었을 것으로 사료된다. 안정화 PAN 섬유는 800 °C 부근에서 탈질소 반응을 동반하면서 방향족성이 증가하고 더욱 탄화섬유에 가까운 구조로 변환될 수 있으므로, 이때는 시간당 20 °C와 40 °C 승온속도 사이에 두드러진 차이가 관찰되지 않았다.

Figure 4는 1075 °C 고온영역에서 열처리공정을 행하였을 때 준탄소섬유의 열안정성에 미치는 영향을 불활성분위기에서 관찰한 결과이다. Cycle 1과 cycle 2를 비교하면, 준탄화공정시 승온속도가 느린 cycle 2 경우의 열안정성이 높게 나타났다. 이는 cycle 1보다는 cycle 2 공정에서 시편이 더 오랜 시간 동안 열처리온도에 노출되어 비탄소 휘발분이 더 많이 제거되므로 각 온도에서 잔존하는 성분의 양이 상대적으로 많기 때문이다. Cycle 4가 cycle 3보다도 약 700 °C 구간까지 중량감소가 적게 발생되었다. 그 이유도 준탄화공정시 열처리온도에 노출된 시간이 cycle 4 경우가 더욱 길기 때문이다. 그러나, 700 °C 이상에서는 오히려 cycle 4가 cycle 3보다도 열안정성이 떨어지는 것을 알 수 있다. 네 종류의 싸이클 중에서도 700 °C 이상에서의 열안정성은 cycle 4가 가장 낮았다. 그 이유는 아마도 800 °C에서 1시간의 체류가 다른 조건보다 준탄소섬유의 표면층상이나 미세결합의 형성을 초래하여 열안정성을 저하시켰을 것으로 사료된다. 따라서, 40 °C/h의 승온속도와 800 °C에서의 장시간 동안의 체류는 열적으로 안정한 준탄소섬유를 얻는데 바람직하지 않은 것으로

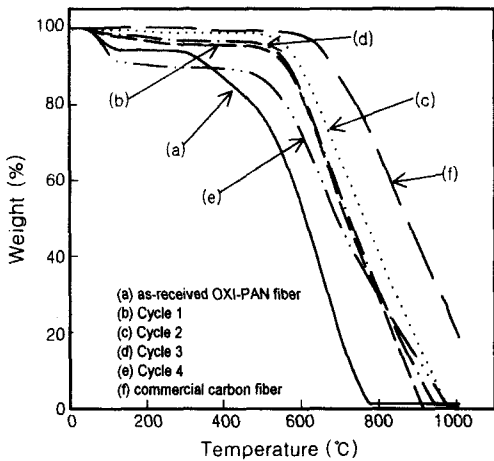


Figure 5. A comparison of the thermal stability among a stabilized PAN fiber, quasi-carbon fibers, and a carbon fiber, measured in air.

판단된다.

Figure 5는 안정화 PAN 섬유 (a), 준탄소섬유 (b-e), 그리고 상업용 탄소섬유 (f)에 대한 공기중에서 1000 °C까지의 열안정성을 조사한 결과이다. Curve (a)에서 보여주는 바와 같이, 안정화 PAN 섬유는 100 °C 이전부터 중량감소가 시작되어 약 150 °C에서 약 6%의 중량이 감소되었다. 이러한 초기 중량감소 현상은 Figure 3과 4에서 관찰된 결과와 유사하다. 1차 중량감소는 안정화 PAN 섬유 표면에 존재하는 산소를 포함하고 있는 관능기와 공기 중에 포함되어 있는 산소원자들과 상호작용에 의해 저분자 휘발물질로 이탈되면서 발생한 것으로 해석된다.⁹ 이러한 1차 중량감소는 준탄소섬유에 대한 cycle 1, 2, 3의 경우에는 거의 발생되지 않았고 온도가 증가함에 따라 중량감소가 서서히 진행되었다. 질소분위기에서 조사된 결과와 같이, 공기분위기에서도 cycle 2가 준탄소섬유 중에서 가장 우수한 열안정성을 보여주었다. 이는 탄화과정 중 약 600 °C까지 휘발물질에 의한 질량이동이 천천히 진행되는데, 승온속도가 빠르면 질량 이동도 빠르게 발생하기 때문인 것으로 판단된다. 그러나, cycle 4의 경우, 100 °C 이전에 약 10% 가량의 1차 중량감소가 발생하였으며, 수분흡수의 영향을 고려하여 충분한 건조 후에 재측정을 하였으나 동일한 결과를 얻었다. 이에 대한 정

확한 원인은 밝혀지지 않았다. 2차 중량감소는 안정화 PAN 섬유의 경우 약 300 °C부터 본격적으로 시작하였고, 준탄소섬유는 약 500 °C 부근부터 빠르게 진행하였으며, 그리고 상업용 탄소섬유는 약 600 °C부터 발생하였다. 이러한 2차 중량감소는 공기 중에 포함되어 있는 산소의 도입에 의한 산화반응에 의한 영향이 지배적이다. 중량감소 속도는 일반적인 산화분위기에서 관찰되는 탄소섬유의 경향을 따르고 있다. 결과적으로 적절한 준탄화공정 조건에서 제조된 준탄소섬유의 열안정성은 기존의 탄소섬유보다는 다소 떨어지거나 비교적 우수한 것으로 조사되었으며, 열안정성 역시 준탄화공정 조건의 최적화에 의하여 제어될 수 있음이 제시되었다.

준탄화공정이 섬유의 미세구조에 미치는 영향.

Figure 6은 안정화 PAN 섬유에 대하여 준탄소공정을 행하였을 때 평균 섬유직경의 변화를 보여주는 결과이다. 모든 열처리공정 후 섬유직경은 약 30% 정도 감소되었다. 이것은 안정화 PAN 섬유를 구성하고 있는 화학구조가 사다리형 고분자사슬 형태로 고리화되면서 방향축 구조가 더욱 증가하였기 때문이다. 또한, 1075 °C까지 상승하는 동안 경험하는 저온 영역에서 탄소와 일부 질소성분을 제외한 대부분의 성분들이 물, 암모니아, 일산화탄소, 이산화탄소, 질소, 그리고 탄화수소 형태의 휘발물질로 제거되는 과정에서 발생하는 열수축의 결과이다. 최종 열처리 온도 1075 °C에서 제조된 준탄소섬유의 직경은 1400 ~1500 °C에서 제조된 것으로 알려져 있는 상업용 탄소섬유의 것보다는 다소 큰 것으로 조사되었다. 이는 섬유의 열수축과 직경감소를 초래하는 저분자량 성분의 대부분이 1075 °C 이전에 제거되었음을 나타낸다. 또한, 섬유직경의 변화는 동일 온도까지의 열처리공정 사이클보다는 최종온도에 더욱 의존하였다. 800 °C 부근에서 1시간의 체류는 준탄소섬유의 직경을 더욱 감소시켰다. 이는 앞에서 언급한 중량감소나 열수축 현상이 cycle 4에서 두드러진 것과 일치하는 결과이다.

열처리에 사용한 불활성 가스의 순도가 단섬유의 기계적 물성 뿐만 아니라 전기저항성에도 역시 중요하게 기여하였다. 이는 가스의 순도는 준탄소섬유 또는 탄소섬유의 표면결함에 결정적인 역할을 할 수 있기 때문이다. 순도가 낮을수록 준탄화공정 동안 탄화

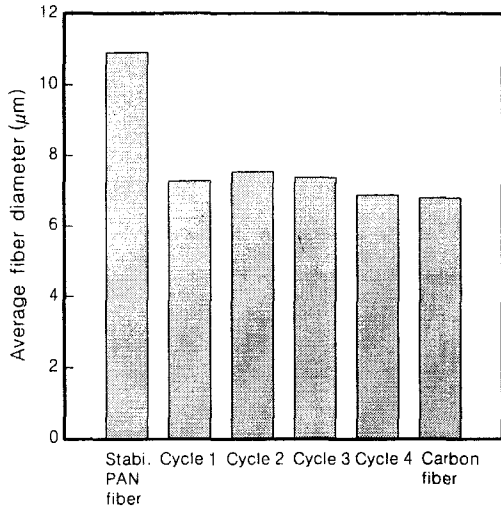


Figure 6. Variations of the average fiber diameter measured for a stabilized PAN fiber, quasi-carbon fibers, and a carbon fiber.

로 내부와 시편 주위가 불완전한 불활성분위기에 노출될 가능성이 크므로, 고온에서 안정화 PAN 섬유

의 표면이 준탄화 또는 탄화되는 과정에서 불균일해 지거나 미세결함이 형성될 수 있고, 섬유직경에도 결정적인 영향을 주는 것으로 조사되었다. Figure 7의 주사전자현미경 결과에서 보여주는 바와 같이, 동일한 cycle 2의 조건하에서 99.9% 순도의 질소가스를 사용하여 제조한 준탄소섬유의 직경이 99.999% 순도의 질소가스를 사용하였을 때보다 약 26% 정도 감소되었으며, 표면 상태도 양호하지 않았음이 관찰되었다.

준탄화공정이 섬유의 기계적 물성에 미치는 영향. Table 3은 각 시편에 대한 단섬유 인장시험 결과를 요약한 것이다. 안정화 PAN 섬유는 매우 낮은 인장탄성률 ($790 \text{ kg}_f/\text{mm}^2 \approx 7.67 \text{ GPa}$)과 인장강도 ($31.7 \text{ kg}_f/\text{mm}^2 \approx 0.308 \text{ Pa}$)를 나타내며 신장률이 16.7%인 연성변형 (ductile deformation) 거동을 보여주었다. 1075 °C에서 준탄화공정을 거친 섬유는 상대적으로 높은 탄성률과 인장강도, 그리고 신장률이 약 2% 정도인 취성변형 (brittle deformation) 양상을 나타내었다. 인장시험시 단섬유 시편은 항복점을 지나서 곧 바로 failure가 발생하였으며, 이때 측정된 파단강

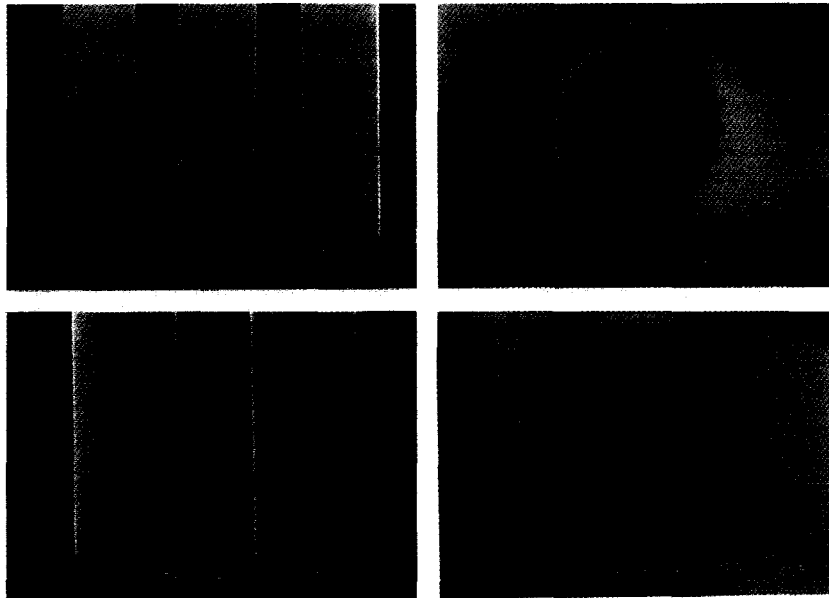


Figure 7. Scanning electron microscopic observations in the longitudinal and transverse directions for quasi-carbon fibers prepared under the same heat-treatment cycle using N_2 gases with different purity (top: 99.9%, bottom: 99.999%).

Table 3. A Summary of the Single Filament Mechanical Properties of a Stabilized PAN Fiber, Quasi-carbon Fibers, and a Commercial Carbon Fiber

fiber	property	tensile strength		Young's modulus		elongation at break (%)
		kg _f /mm ²	GPa	kg _f /mm ²	GPa	
stabilized PAN Fiber		31.70	0.308	790.0	7.67	16.68
quasi-carbon fiber	Cycle 1	206.40	2.004	20386.0	197.922	2.10
	Cycle 2	164.70	1.599	12355.0	119.951	2.08
	Cycle 3	198.40	1.926	18667.0	181.232	1.91
	Cycle 4	133.80	1.291	16710.0	162.232	2.21
commercial carbon fiber		408.5	3.966	25932.5	251.771	2.22

도 값이 최대강도 값과 거의 유사하였다.

준탄소섬유가 안정화 PAN 섬유보다 월등히 높은 인장특성을 갖는 이유는 준탄화과정 동안 안정화 PAN 섬유의 화학구조는 탈수소화 반응, 탈질소화 반응 등에 의해 비탄소 휘발분이 제거되고, 점점 결정층의 영역이 확대되면서, 섬유축 방향을 따라 방향족 구조가 발달되고, 분자배향성이 크게 증가하였기 때문이다. 그러나, 탄소섬유의 기계적 물성과 비교할 때, 준탄소섬유의 인장강도는 cycle 1과 3의 경우에는 기존 탄소섬유의 약 50%, cycle 2에서는 약 40%이고, cycle 4에서는 약 33%로 가장 낮은 것으로 조사되었다. 한편, 인장탄성률은 cycle 1과 3은 각각 탄소섬유의 약 79%, cycle 4는 약 64%, 그리고 cycle 2에서는 약 48% 밖에 미치지 못하였다. 탄소섬유의 인장강도는 408.5 kg_f/mm² (3.966 GPa), 인장탄성률은 약 25933 kg_f/mm² (252 GPa), 그리고 신장률은 약 2%인 것으로 측정되었다. 따라서, 준탄소섬유의 인장특성의 향상을 위해서 승온속도는 40 °C/h 그리고 800 °C에서의 체류시간은 가능하면 짧게 하거나 전혀 하지 않는 것이 바람직한 것으로 판단된다. 탄소섬유의 인장탄성률은 연속 탄화과정 동안 가해지는 장력에 의한 분자들의 우선배향 및 결정체들의 규칙적인 배열같은 물리적 변화에 크게 의존하는 반면, 인장강도는 반응가스, 휘발가스 등 화학적 변화에 의한 섬유표면에 존재하는 불완전 구조, 보이드 또는 미세균열같은 미세결함이나 표면손상에 의해 크게 저하될 수 있다. 그러므로 600~1200 °C

의 열처리온도 영역에서는 그 영향이 더욱 고려되어야 한다.

본 연구에서 제조된 준탄소섬유의 기계적 물성이 탄소섬유의 것에 비해 전반적으로 낮은 값을 보이는 이유로는 다음과 같이 세 가지 원인을 고려해 볼 수 있다. 첫째, 공정 방법에서의 차이이다. 상업용 탄소섬유는 장력이 계속 가해지는 연속 공정하에서 얻어진 것인 반면, 본 연구에서 제조된 준탄소섬유는 생산공정 초기에 발취된 안정화 PAN 섬유를 장력없이 불연속으로 처리한 것이다. 둘째로, 최종 열처리온도가 탄소섬유는 약 1400~1500 °C인 것에 반하여, 본 연구에서는 섬유의 전기전도도를 낮추기 위하여 1075 °C까지만 열처리하였기 때문에 부분탄화된 섬유에서 분자의 배향이 불완전하거나, 최종 온도가 낮은 관계로 일부의 질소원자가 탈질소화 반응에 참여하지 않고 구조 상에 잔존하고 있을 가능성이 크다. 더우기, 업체에서 상업화를 위하여 그동안 최적화된 공정에 의해 물성이 극대화되었을 것으로 예상된다. 셋째로, 기존의 탄소섬유는 표면처리와 사이징처리가 된 상태로 생산하고 있다. 그러나, 준탄소섬유는 최종 열처리 후 표면처리나 사이징처리를 하지 않은 것이다. 세 원인 중에서 첫 번째와 두 번째 이유가 가장 지배적인 것으로 판단된다. 본 연구의 목적 중의 하나는 탄소섬유의 전기저항성을 높이기 위한 것이다. 그러므로 이를 위하여 앞으로 가장 적절한 준탄화공정 조건을 찾는 것이 해결해야 할 과제이다.

준탄화공정이 섬유의 전기저항성에 미치는 영향.

Table 4는 각 섬유에 대하여 열처리온도 변화에 따라 측정된 섬유직경과 단섬유 전기저항성 결과를 나타낸 것이다. 본 실험에 사용한 상업용 PAN계 탄소섬유의 전기저항성 값은 1.5×10⁻³ Ω·cm로, 제조업체에서 제공한 값과¹⁸ 정확하게 일치하는 것으로 보아 측정이 잘 이루어진 것으로 확인되었다. 이 결과는 상업화된 국외의 다른 유사 등급의 PAN계 탄소섬유의 전기저항성 값 (1.0~1.8×10⁻³ Ω·cm)과 일치한다.

안정화 PAN 섬유의 전기저항성은 1.59 Ω·cm로 탄소섬유 값의 약 1000배 이상에 해당하는 매우 높은 값을 보여 주었다. 그 이유는 안정화 PAN 섬유는 구조적으로 방향족 특성이 매우 낮기 때문이다. 전기저항성은 섬유축 방향으로 방향족 구조가 일정하

Table 4. Result of the Electrical Resistivity of a Single Filament for a Stabilized PAN Fiber, Quasi-carbon Fibers, and a Commercial Carbon Fiber

specimen	fiber diameter (μm)	electrical resistivity ($\Omega \cdot \text{cm}$)
stabilized PAN fiber	10.9	1.59
cycle 1	7.27	2.84×10^{-3}
quasi-carbon fiber	7.53	3.81×10^{-3}
cycle 2 99.999%	5.10	37.2×10^{-3}
cycle 2 99.9%	7.37	2.98×10^{-3}
Cycle 3	6.88	5.90×10^{-3}
Cycle 4	6.88	5.90×10^{-3}
commercial PAN-based carbon fiber	6.50	1.50×10^{-3}

게 발달된 흑연구조에 가까울수록 낮은 전기저항성을 갖는다. 즉, 이들 구조에서는 흑연 결정체들이 섬유 축방향으로 우선배향을 하고 있으며, 화학구조적으로도 단일결합과 이중결합이 번갈아 가면서 존재하는 공액 (conjugation) 구조를 이루고 있어 전자를 운반하는 역할을 하는 전하운반체들이 축 방향을 따라 이동하기가 수월하기 때문이다. 그 결과 전기를 전도할 수 있는 능력은 좋아지고 전기저항성은 낮아진다. 그러므로, 탄소섬유의 전기저항성은 섬유가 얼마나 흑연구조에 가깝게 잘 형성하고 있는가에 크게 의존한다. 즉, 섬유 축 방향으로 방향족 구조가 얼마나 잘 발달하였는가에 따라 섬유의 전기저항성은 크게 달라질 수 있다. 이러한 현상은 안정화 PAN 섬유가 탄화되기까지 노출된 열처리온도에 크게 의존한다.

Table 4에서 보는 바와 같이, 준탄소섬유의 전기저항성은 탄소섬유보다 약 2~4배 정도 크며, 그 값은 사용된 준탄화공정 사이클에 크게 의존하였다. 준탄소섬유의 전기저항성이 탄소섬유보다 낮은 이유는 열처리온도 차이로부터 야기된 화학구조 상의 차이 때문이다. 즉, 준탄소섬유의 방향족 구조에 제거되지 않고 남아 있는 질소 위치에 이동 전하가 entraping되어 전기전도의 연속성을 떨어뜨리기 때문이다. 최종 열처리온도가 1075 °C로 동일한 네 cycle 중 cycle 4를 제외하고는 세 경우가 약 $3 \times 10^{-3} \sim 4 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 전기저항성을 나타내었다. Cycle 4는 약 $6 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 다소 높은 결과를 보여 주었다. 전기저항성 결과에 대한 설명은 Table 3에서 언급된

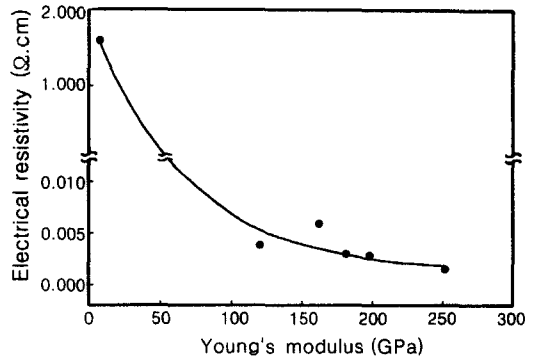


Figure 8. Relationship between Young's modulus and electrical resistivity proposed from the present study.

열처리온도에 따른 인장특성의 경향과 설명과 매우 밀접한 관계가 있다. Figure 8은 안정화 PAN 섬유, 준탄소섬유, 그리고 탄소섬유로부터 측정된 값으로부터 예상되는 영탄성률과 전기저항성 사이의 상호관계를 제시한 결과이다. 안정화 PAN 섬유는 상대적으로 매우 높은 전기저항성을 갖는 절연섬유이기 때문에 그림에서 Y축의 좌표 중간 스케일은 생략하였다. 준탄소섬유 영역에서도 영탄성률이 증가할수록 전기저항성이 감소하는 결과를 보여주었다. 이는 PAN계 여러 등급의 탄소섬유와 메조페이즈 핏치계 탄소섬유에 대하여 이전에 제시된 영탄성률과 전기저항성 사이의 상호관계 결과와¹⁹ 유사한 경향을 따른다.

준탄소섬유의 전기저항성은 승온속도나 사용한 불활성 가스의 순도에도 상당한 영향을 받는 것으로 조사되었다. Cycle 2와 cycle 1 및 3을 비교해 볼 때, 승온속도는 20 °C/h보다는 40 °C/h가 섬유의 전기저항성을 낮추는데 다소 기여하였다. 이는 800 °C 이하의 저온영역에서 열처리온도에 노출되는 전체 시간이 길수록 섬유의 표면이 손상될 가능성이 클 수 있다는 것을 의미하고 있다. 사용가스의 순도는 준탄소섬유 또는 탄소섬유의 표면결합에 영향을 미치므로 단섬유의 전기저항성 뿐만 아니라 인장특성에도 중요하게 기여한다. 이는 순도가 낮을수록 준탄화공정 시 탄화로 내부와 시편 주위가 불완전한 불활성분위기에 노출될 가능성이 크므로 고온에서 안정화 PAN 섬유의 표면이 준탄화 또는 탄화되는 과정에서 불균일해지거나 미세결합이 형성될 수 있기 때문이다. 동일한

cycle 2의 조건하에서 순도가 99.9%인 질소가스를 사용하여 제조한 준탄소섬유의 전기저항성이 99.999% 순도의 질소가스를 사용하였을 때보다 약 10배 가까이 증가되었다. 탄소섬유의 인장특성, 전기저항성 및 열전도도의 상호관계를^{20,21} 고려해 볼 때, 본 연구 결과는 준탄화공정 조건뿐만 아니라 불활성 가스의 순도가 나아가서는 섬유의 열전도도에도 중요한 영향을 주리라는 것을 제시하고 있다. 특히, 탄소 또는 흑연 구조로의 전환이 불완전한 600~1300 °C 같은 준탄화 영역에서 그 중요성은 더욱 강조된다.

결 론

탄소섬유 제조에 사용되는 온도영역에서 비탄소 성분의 휘발, 화학구조의 변화, 중량감소, 열수축 등 화학적 그리고 물리적 변화에 민감한 열처리온도를 800 °C 이하의 저온영역과 1000 °C 이상의 고온영역으로 나누어 여러 준탄화공정 조건에서 준탄소섬유를 제조하고 그 물성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 안정화 PAN 섬유와 탄소섬유 사이에서 준탄화공정 조건에 따라 제조된 준탄소섬유에 함유되어 있는 탄소, 산소, 질소 및 수소의 함량이 조절될 수 있다. 이들 주요 성분의 변화가 본 연구에서 관찰된 여러 물성에 매우 중요한 영향을 주었다.

2. 준탄소섬유의 중량감소 및 열수축같은 물리적 특성뿐만 아니라 열안정성도 준탄화공정의 최종 열처리온도, 승온속도, 열처리 단계 그리고 체류시간에 의존하였다. 상대적으로 빠른 속도와 800 °C에서의 체류는 열적으로 안정한 준탄소섬유를 얻는데 바람직하지 않은 것으로 사료되었다. 준탄소섬유의 열안정성은 최종 열처리온도가 증가함에 따라 향상되었으며 온도가 낮을수록 승온속도에 더욱 민감하였다.

3. 안정화 PAN 섬유로부터 제조된 준탄소섬유의 평균직경은 준탄화공정에 따라 약 31~38% 까지 크게 감소하였으며, 승온속도나 체류시간보다는 최종 열처리온도에 더욱 의존하였다. 또한, 준탄화공정 시 불활성분위기를 제공해 주는 질소가스의 순도는 준탄소섬유 직경과 표면에 중요한 영향을 주었다.

4. 본 연구에 사용된 준탄화공정 사이클에 근거하여, 준탄소섬유의 인장강도와 인장탄성률은 기존 탄

소섬유의 각각 약 50%와 79%까지 접근이 가능하며, 최적화된 공정 조건의 확립을 통하여 더욱 향상될 수 있을 것으로 판단되었다.

5. 준탄소섬유의 전기저항성은 절연성의 안정화 PAN 섬유에 비하여 크게 떨어졌으며 전도성의 탄소 섬유보다는 2~4배 정도 큰 것으로 확인되었다. 그리고 이들의 전기저항성은 탄화공정 조건에 따라 조절이 가능한 것으로 판단되었다. 또한, 사용된 질소가스의 순도가 전기저항성에 큰 영향을 주었으며, 그 원인을 미세구조 측면에서 해석하였다. 특히, 1000 °C 이상에서도 비탄소 성분 중 가장 늦게 휘발되는 질소 함량의 조절이 준탄소섬유의 전기저항성을 제어하는데 중요한 역할을 하는 것으로 판단되었다. 아울러, 안정화 PAN 섬유로부터 준탄소섬유를 거쳐 탄소섬유까지의 인장탄성률과 전기저항성 사이의 상호 관계가 제시되었다. 또한, 본 연구 결과는 준탄화공정 조건뿐만 아니라 불활성가스의 순도가 준탄소섬유의 열전도도에도 중요한 영향을 주리라는 것을 제시하고 있다.

참 고 문 헌

1. J.-B. Donnet, T. K. Wang, J. C. M. Peng, and S. Rebouillat, "Carbon Fibers", 3rd Ed., chapter 1, Marcel Dekker, Inc., New York, 1998.
2. O. P. Bahl and L. M. Manocha, *Carbon*, **12**, 417 (1974).
3. V. Markovic and H. Marsh, *Carbon*, **19**, 9 (1981).
4. T. H. Ko, H.-Y. Ting, and C.-H. Lin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 863 (1988).
5. J. Y. Lee, D. Cho, D. G. Kim, I. S. Ha, and B. I. Yoon, *Polymer(Korea)*, **17**(1), 59 (1993).
6. A. K. Gupta, D. K. Paliwal, and P. Bajaj, *J. Macromol. Sci.-Rev., Macromol. Chem. Phys.*, **C31**(1), 1 (1991).
7. V. Markovic and S. Marinkovic, *Carbon*, **18**, 329 (1980).
8. T.-H. Ko and K.-W. Hone, *Polym. Compo.*, **14**, 247 (1993).
9. D. Cho, Y. S. Ahn, and J. Y. Lee, *Polymer(Korea)*, **20**, 1024 (1996).
10. D. Cho, Y. Cho, J. K. Park, and J. Y. Lee, *Polym. Sci. Tech.*, **11**(6), 717 (2000).
11. L. R. Zhao and B. Z. Jang, *J. Mater. Sci.*, **30**, 4535 (1995).
12. T.-H. Ko and K.-W. Hone, *SAMPLE J.*, **28**, 17 (1992).

13. L. R. Zhao and B. Z. Jang, *J. Mater. Sci.*, **32**, 2811 (1997).
14. G. Pan, N. Muto, M. Miyayama, and H. Yanagida, *J. Mater. Sci.*, **27**, 3497 (1992).
15. D. L. Schmidt and R. D. Craig, *Air Force Wright Aeronautical Laboratories Technical Report*, **AFWAL-TR-81-4136**, 1 (1982).
16. ASTM D3379-75.
17. D. D. L. Chung, "Carbon Fiber Composites", chapter 6, Butterworth-Heinemann, Boston, 1994.
18. B. I. Yoon, D. Cho, H. S. Ha, J. Y. Lee, I. S. Park, D. G. Kim, Research Report, MRDD-411-91622, Agency for Defense Development, Part IV, p 142 (1991).
19. L. H. Peebles, "Carbon Fibers: Formation, Structure, and Properties", chapter 6, CRC Press, Boca Raton, 1995.
20. C. R. Thomas, "Essentials of Carbon-Carbon Composites", chapter 1, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1993.
21. J. Runnacles, M. Tangen, and T. Walker, *Material Technology Center 8th Annual Conference*, SIU at Carbondale, p. 33 (1992).