

준탄소섬유

조 동 환 · 최 유 송 · 박 종 규 · 이 진 용

1. 서 론

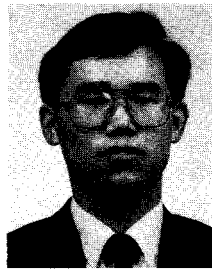
탄소섬유(carbon fiber)는 일반 유기섬유와는 달리 매우 독특한 구조적, 열적, 기계적 특성 뿐만 아니라 경량성을 지니고 있기 때문에, 지난 이십여 년 동안 학문적, 산업적 그리고 군사적 측면에서 많은 연구가 진행되어 왔으며, 현재도 새로운 응용 분야의 개발에 심혈을 기울이고 있는 첨단소재이다. 최근들어 스포츠 및 레저, 자동차 및 기타 산업의 요

소 요소에 탄소섬유와 관련된 소재가 널리 응용되고 있으며, 항공, 우주 산업 및 국방소재에서 그 중요성은 더욱 강조되고 있다.^{1,2} 탄소섬유는 지금까지 알려진 소재 중에서 가장 높은 비(specific) 기계적 물성을 보여주며, 레이온(rayon), 폴리아크릴로니트릴(PAN) 및 핏치(pitch) 같은 섬유원료, 공정 그리고 사용 조건에 따라 다른 물성을 얻을 수 있기 때문에 여러 등급으로 다양한 분야에서 이용될 수 있다. 탄소섬유는 단독으로 사용되기보다는 대부분이



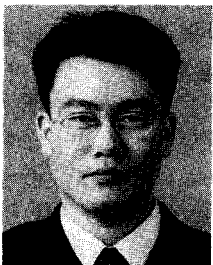
조동환

1984 인하대학교 고분자공학과(학사)
1987 미국 Akron대학교 Dept. of Polymer Science(석사)
1990 미국 Akron대학교 Dept. of Polymer Science(박사)
1991 미국 Akron대학교 Inst. of Polymer Science(Post-doc)
1991~1994 국방과학연구소(선임연구원)
1998 미시간주립대학교 방문교수
1994~현재 금오공과대학교 고분자공학과 부교수



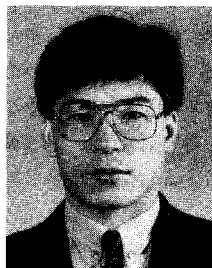
박종규

1987 서울대학교 섬유공학과(학사)
1990 서울대학교 섬유공학과(석사)
1990~현재 국방과학연구소(선임연구원)
1998~현재 서울대학교 섬유고분자공학과 박사과정



최유송

1998 금오공과대학교 고분자공학과(학사)
1998 (주)새한전자 사원
1999~현재 금오공과대학교 고분자공학과 석사과정



이진용

1986 충남대학교 재료공학과(학사)
1990 충남대학교 재료공학과(석사)
1999 충남대학교 재료공학과(박사)
1990~현재 국방과학연구소(선임연구원)

Quasi-Carbon Fiber

금오공과대학교 고분자공학과(Donghwan Cho and Yusong Choi, Department of Polymer Science and Engineering, Kumoh National University and Technology, Kumi, Kyungbuk 730-701, Korea)

국방과학연구소 복합재료연구실(Jong Kyoo Park and Jin Yong Lee, Composite Materials Lab., Agency for Defense Development, P. O. Box 35-5, Yuseong, Taejeon, Korea)

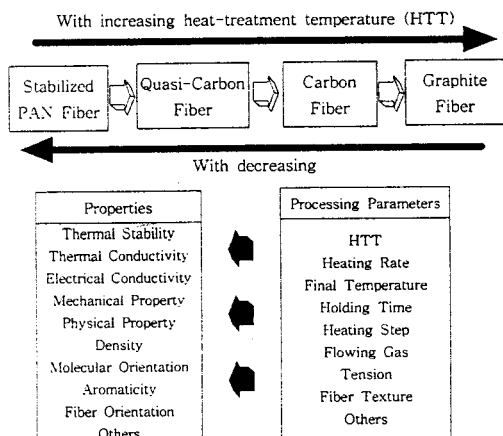


그림 1. Fiber properties depending on processing parameters during formation of carbonaceous fibers derived from stabilized PAN fibers.

고분자, 탄소, 세라믹 또는 금속계 매트릭스(matrix)와 함께 복합재료를 구성하는 보강재(reinforcement)로 사용된다.

일반적으로 탄소섬유의 제조는 우수한 기계적, 열적, 전기적 특성 등을 얻기 위하여 산업현장에서 불활성 조건하에 약 1400 °C 이상의 고온에서 열처리를 행한다. 안정화 PAN 섬유를 고온 열처리할 경우 섬유에 가해지는 여러 공정 조건에 따라 얻어지는 최종 섬유의 물성은 크게 달라질 수 있으며, 그 중에서도 최종 열처리온도가 가장 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 그리고 약 400 °C 이상 1,000 °C 전후의 온도에서 안정화 PAN 섬유는 급격한 화학적, 물리적 변화를 경험하며, 최종섬유의 물성에 직접적으로 영향을 미친다.^{3,4} 최근 준탄소섬유(quasi-carbon fiber)라고 불리는 부분 탄화섬유(partially carbonized fiber)에 대한 관심이 높아지고 있다.⁵⁻⁷ 그 이유는 그림 1에 표기된 바와 같이, 준탄소섬유가 안정화 PAN 섬유와 탄소섬유의 중간 물성 영역에서 독특한 물리적, 화학적 특성^{8,9} 열적 특성, 그리고 반전도(semi-conducting) 특성을⁸ 지니고 있으며, 그 물성의 조절은 준탄화(quasi-carbonization) 공정을 통해서 접근이 가능하고, 이에 따른 고온구조재료 분야에서의 응용 가능성이 기대되기 때문이다. 미국의 Jang 연구실에서는 400~950 °C 영역에서 부분 탄화된 PAN계 탄소섬유를 제조하고, 그들이 갖는 구조가 열적, 기계적 그리고 전기적 특성에 미치는 영향을 조사한 결과, 역시 열처리 온도가 가장 중요한 인자로 작용한다고 보고하

고 있다.^{5,11} 본 보고에서는 준탄화섬유의 제조와 물성에 중요한 영향을 미치는 안정화 PAN 섬유에 대한 이해와 그 중요성에 대하여 먼저 소개하고, 준탄소섬유의 핵심 인자인 준탄화공정과 물성의 상호관계 그리고 준탄소섬유 고분자복합재료의 응용 가능성을 제시하고자 한다.

2. 안정화 PAN 섬유와 그 중요성

탄소섬유를 제조하는데 가장 적절한 전구체(pre-cursor)로 알려진 PAN 섬유는 일련의 안정화 전처리(prestabilization treatment), 안정화(stabilization 또는 oxidation), 탄화(carbonization), 그리고 선택적으로 흑연화(graphitization) 공정 단계와 일련의 표면처리(surface treatment)와 사이징(sizing)제 처리 단계를 거쳐 최종적으로 탄소섬유 또는 흑연섬유(graphite fiber)로 전환된다.¹¹ 본 논문에서 다루고 있는 준탄소섬유는 안정화와 탄화공정의 중간 단계에서 최적화된 공정 변수의 조건하에서 얻어질 수 있다.

안정화 공정은 산화 또는 공기 분위기에서 일정한 장력을 가하면서 약 200~300 °C 온도범위에서 행해지는 열처리 과정을 의미하는 것으로, 이 공정에서 PAN 섬유는 화학적으로 큰 변화를 일으키며, 준탄화 또는 탄화 조건과 같은 높은 열처리온도에도 열적으로 안정한 구조를 취하게 된다. 그러므로 이 과정은 열산화 안정화(thermo-oxidative stabilization)라고도 불린다. 이 과정이 산업적으로 매우 중요한 의미를 갖는 이유는 최종 탄소섬유의 화학구조는 물론 기계적 특성을 비롯한 여러 물성에 결정적인 역할을 하기 때문이다. 이러한 반응이 진행되는 동안에 열가소성의 PAN 섬유 프리커서는 노랑색, 갈색을 거쳐 마지막에는 검정색을 띠게 된다. 이와 같이 안정화 단계에서 얻어지는 불용불용의 열경화성 섬유를 산화반응에 의해서 얻어진다고 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 있으며, 내염섬유라고도 일컫는다.¹²⁻¹⁵ 안정화 PAN 섬유의 물성은 가해지는 장력, 열처리온도, 열처리시간, 승온속도, 처리 매개체, 그리고 전처리 단계와 같은 공정 변수에 의해 크게 영향을 받는다.^{3,4}

2.1 장력의 영향

안정화 공정 동안 가해지는 장력(tension)의 영향을 이해하기 위해 먼저 프리커서 섬유의 열수축 거동을 알아야 한다. PAN 섬유의 열수축은 일반적으로 물리적 수축과 화학적 수축 메커니즘에 의해 설명된다. 잡아당기고 급냉된 섬유의 엔트로피 회복에 근거한 물리적 수축은 나선형 입체구조를 띠고 있는 PAN섬유 분자에서 이웃하는 니트릴기의 쌍극자 사이에 작용하는 분자간 반발력에 기초를 두고 있다. Warner 등은 장력을 가하지 않은 PAN 섬유는 두드러진 수축을 보이지 않는 반면, 장력을 가한 섬유는 공기 중 약 230 °C에서 열처리 시 상당한 수축을 보인다고 보고하였다.¹⁶ 화학적 수축은 안정화 공정 동안 발생하는 화학반응으로부터 초래된다. 이 반응에서 PAN 섬유는 인접한 분자들의 산화가교 반응과 니트릴기들의 고리화 반응을 동반한다. 즉, $-C\equiv N$ 결합이 $>C=N-$ 결합으로 전환되면서 인접한 탄소와 결합하여 고리화합물인 사다리형 고분자를 형성한다.^{3,17} **그림 2**는 PAN 섬유 프리커서를 열산화시킬 때 고리화 반응과 탈수소 반응을 거쳐 안정화 PAN 섬유가 형성되는 과정에서 동반되는 화학구조의 변화를 보여주고 있다. 이 때 수축속도와 정도는 주위 분위기, 열처리온도, 가해진 힘, 승온속도와 같은 여러 인자에 의존한다.¹⁶ 이러한 수축 현상은 고리화 반응을 가능하게 하는 척도가 되기도 한다.

2.2 열처리온도의 영향

안정화 공정 중에 생성된 열은 섬유에 사슬절단과

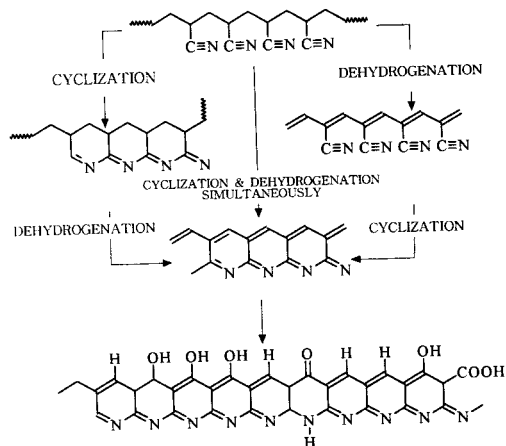


그림 2. Representation of chemical reactions occurring during thermo-oxidative stabilization that PAN precursor fiber transforms to stabilized PAN fiber.

같은 손상을 초래할 수 있다. 더 좋은 기계적 물성의 준탄소섬유 또는 탄소섬유를 얻으려면 과열은 피해야 한다.¹⁸ 과열 현상은 열처리온도를 낮추어 섬유에 미치는 승온속도를 감소시킴으로써 방지될 수 있다. Fitzer 등에¹⁹ 의해 보고된 승온속도와 최종 열처리온도의 영향을 살펴보면, 분당 1~3 °C의 승온속도에서 제조된 탄소섬유는 최대 인장강도를 갖는 것으로 조사되었다. 그리고 최대 인장강도는 최종 열처리온도가 290 °C일 때보다 오히려 260~280 °C 사이에서 더 높았다. 가교화 반응이 증가될 우려가 있기 때문에 초기 개시온도까지 승온속도는 분당 5 °C를 초과하지 않는 것이 바람직하다고 제시되었다.

2.3 열처리 매개체의 영향

PAN 섬유 전구체의 안정화는 공기, 산소, 이산화황, 염산 가스 및 염산과 산소의 혼합물 등을 열처리 시 매개체로 이용하여 행할 수 있다. 산화 분위기를 제공해 주는 매개체에서 안정화된 섬유는 불활성 분위기에서 안정화된 것보다 더욱 우수한 물성을 갖는 탄소섬유를 제공해 준다.¹⁷ 적외선분광 방법에 의하면 불활성 분위기에서보다 산화 분위기에서 제조된 PAN 섬유에서 $-CN$ 기가 사라지는 속도가 더 빠른 것으로 조사되었다. 이는 산소가 차후에 사다리형 고분자의 형성을 이끄는 니트릴기의 올리고머화에 큰 도움이 된다는 것을 의미한다. 또한, 섬유 전구체는 불활성 분위기에서보다 산화 분위기에서 더 큰 화학적 수축현상을 보여 주었다. 산화 분위기에서 안정화는 고리화 반응 외에도 부분적인 탈수소 반응을 포함하고 있다(**그림 2**). 이 탈수소 반응은 사다리형 고분자 사슬에 이중결합을 형성케 한다. 이중결합이 단일결합보다 길이가 짧기 때문에 화학적 수축은 산화 분위기에서 더욱 크다.

산소는 두 가지 서로 상반된 측면에서 안정화 반응에 기여한다. 한 측면은 산소가 고리화 반응을 위한 활성화 중심자리의 형성을 개시하는 역할이고, 다른 한 측면은 산소가 활성화 에너지를 증가시킴으로써 반응을 더디게 한다는 것이다.¹⁷ 산화성 매개체에서의 안정화는 사다리형 고분자의 주사슬에 히드록실, 카보닐, 카복실기와 같은 몇몇 산소를 포함하는 반응기의 형성을 가능하게 한다. 이 반응기들은 나중에 준탄화 또는 탄화 과정 동안 사다리형 고분자 내에 방향족 사슬들을 융화(fusion)시키는데 기여한다. 일반적으로 안정화 PAN 섬유에는 산소가 약 10~12% 함유되어 있다. **표 1**은 PAN 전구체로부터 안정화 PAN 섬유를 거쳐 준탄소섬유 또는

표 1. Changes in Chemical Composition of Various PAN-based Fibers Depending on Heat-treatment Temperature

Fiber Chemical Composition(%)	PAN Precursor	Stabilized PAN Fiber	Quasi-Carbon Fiber	Carbon Fiber
Carbon	68	64	80~90	~95
Nitrogen	26	20	10~15	3~4
Oxygen	0	12	2~5	<1
Hydrogen	6	4	~1	<1

탄소섬유가 얻어지기까지 일반적인 화학조성의 변화를 보여 준다. 표에 요약된 값들은 근사치를 나타낸다. 준탄소섬유 내에 포함되어 있는 주요 성분인 탄소, 산소, 질소 및 수소의 함량은 안정화섬유와 탄소섬유 사이의 범위에서 준탄화과정 조건에 따라 조절될 수 있다.

3. 준탄소섬유

안정화 PAN 섬유는 탄소섬유의 제조과정 전반부 단계에서 얻어질 수 있으므로 탄소섬유에 비하여 공정이 단순하며 가격 면에서도 상대적으로 저렴하다. 또한, 섬유표면에 산소와 질소같은 반응기를 많이 가지고 있기 때문에 폐놀수지를 이용한 안정화 PAN 섬유강화 폐놀수지 복합재료 및 탄소-탄소 복합재료 제조 시 섬유와 매트릭스 계면에서 치밀한 미세구조를 보여 준다.¹⁵ 그러나, 이 섬유를 이용한 복합재료는 탄소섬유를 강화재로 사용된 것보다 취성(brittleness)이 있고, 강도가 약하며, 400 °C 이상의 열처리온도에서 열수축이 크다는 것이 단점으로 지적되고 있다.²⁰⁻²² 탄화과정 동안 안정화 PAN 섬유는 약 30~45% 까지 중량감소, 길이수축, 섬유직경 감소를 동반한 열수축이 발생하는 것으로 알려져 있다. 따라서, 전체 열처리온도 구간 중 저온영역인 200~400 °C 구간과 중간온도 영역인 600~800 °C 구간, 그리고 고온영역인 800~1,200 °C 구간에서의 열처리 단계, 승온속도, 열처리 체류시간 그리고 매개체의 순도 등의 최적 조건을 선정하기 위한 연구가 반드시 필요하다. 그 이유는 이때 얻어지는 탄소섬유 또는 준탄소섬유의 물성이 최종 복합재료의 물성과 직접적으로 관계되기 때문이다.

그림 3은 안정화 PAN 섬유로부터 준탄소섬유 또는 탄소섬유가 형성되기까지 탈수소와 탈질소 반응

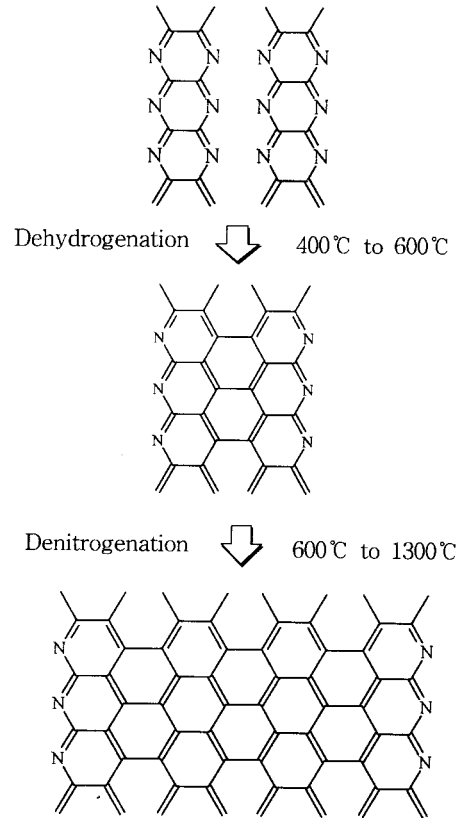


그림 3. Changes of chemical structure during transformation of stabilized PAN fiber to carbon fiber through quasi-carbon fiber.

에 의해 변화되는 화학구조를 묘사한 것이다. 고온 영역에서 치밀한 방향족 구조의 발달 정도는 준탄소섬유와 탄소섬유 사이에 차이가 있을 수 있다. 준탄소섬유는 탄소섬유보다 방향족성, 기본 면(basal plane)에서의 분자 배향, 섬유 배향도가 뒤떨어지고 불규칙하며, 섬유직경도 다소 크므로 탄소섬유보다는 제반물성이 부족하다는 단점이 있다. 그러나 방향족성의 불완전함은 오히려 열전도도 및 전기전도도를 감소시켜 복합재료의 열/전기 절연성의 향상에 크게 기여할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 따라서, 안정화 단계에서 PAN 섬유의 안정화 효율을 향상시키고, 1,200 °C 이하에서 준탄화공정을 최적화시킨다면, 중저가의 준탄소섬유(또는 부분탄화섬유, semi-carbon fiber, pseudo-carbon fiber, low conductivity carbon fiber라고도 일컬음)를 얻을 수 있을 것으로 예상된다. 그 응용 분야도 단열효과 향상이 요구되거나 고온저항성은 요구되나 구조재료로서

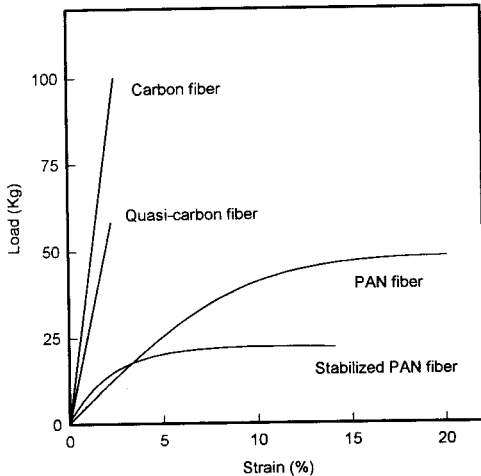


그림 4. A comparison of typical load-displacement curves among different PAN-based fibers.

의 강도는 요구되지 않아 반드시 고가의 탄소섬유를 사용할 필요가 없는 각종 부품이나 내열재 또는 열차폐(heat shielding 및 heat sink)재 그리고 반도체 분야 등으로 확대될 가능성이 있을 것으로 판단된다.

4. 준탄소섬유의 물성

4.1 기계적 특성

그림 4는 PAN 섬유 전구체로부터 탄소섬유에 이르기까지 여러 섬유에 대한 전형적인 인장-응력 곡선을 보여준다. 안정화 PAN 섬유는 비교적 낮은 Young 탄성률과 연성 거동을 나타낸 반면, 준탄소 섬유는 비교적 높은 탄성률과 취성 거동을 보여주었다. Liu 등에²³ 의하면, 안정화 PAN 섬유의 인장강도와 Young 탄성률은 준탄화온도가 300~1,200 °C 까지 증가함에 따라 증가되었다. 특히, 300~400 °C 구간에서 인장강도는 다소 낮아진 후, 1,200 °C 까지 계속 상승하였으며, Young 탄성률은 300~600 °C 구간의 증가율이 600~1,200 °C에서의 증가율보다 다소 낮았다.

Zhao와 Jang의 연구결과에⁵ 의하면, 준탄소섬유에서 흑연과 유사한 미세구조의 형성은 약 650 °C 부근에서 발달하기 시작하므로 이 온도가 준탄소섬유의 물성을 급변시키는 전환점 역할을 한다고 설명하고 있다. 준탄소섬유의 Young 탄성률은 400~1,200 °C 영역에서 열처리온도에 따라 거의 선형 증

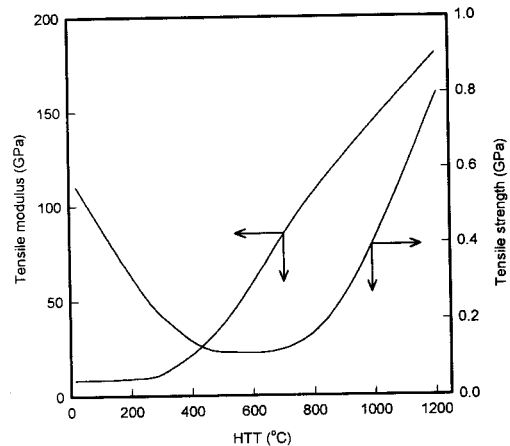


그림 5. Variations of tensile modulus and strength of quasi-carbon fiber with heat-treatment temperature.

가를 보이나, 인장강도와 파단신도는 650 °C까지 감소하다가, 그 이상의 온도에서부터 다시 서서히 증가하는 현상을 보인다. 그 결과는 그림 5에 소개되어 있다. 이러한 탄성률의 변화는 결정크기와 섬유축을 따라 용화된 방향족 구조의 배열이 증가되고 우선배향성(preferred orientation)도 향상되었기 때문이다. 또한, 인장강도 변화에 대한 설명으로, 준탄화과정 동안 형성된 사다리형 고분자 구조는 발달이 덜 된 기본 면 사이에 위치하면서 열처리 시 미세결합을 야기시키면서 서서히 응축한다. 이것이 강도의 감소를 초래할 수 있다. 열처리온도가 650 °C에 다다를 때, 구조가 비교적 규칙적으로 발달하기 시작하며, 탄소의 기본 면에 수직방향으로 놓여 있는 방향족 층을 연결시켜 줄 많은 공유결합이 형성된다. 이것이 후반의 강도 상승에 기여한다. 따라서, 약 500~650 °C 영역에서 열처리된 준탄소섬유는 가장 낮은 강도를 갖는 것으로 해석된다.

1차 고리화된 안정화 섬유는 탄화과정의 초반부인 600~700 °C 구간에서 고리화되지 않은 부분의 후속 고리화를 형성하면서, 더욱 사다리형 고분자 구조를 취하면서 가고되고, 어느 정도의 사슬절단 반응도 동반된다. 동시에 물, 수소 및 그 외 휘발성분 같은 저분자 물질을 방출한다. 준탄화온도가 상승함에 따라 방향족화된 구조로부터 형성된 탄소 기본면이 형성되고 확대되면서, 섬유를 구성하는 분자들은 구조적으로 재배열되고 밀집되며 그림 6에서와 같이 섬유밀도도 상승한다. 따라서 준탄화온도가 증가함에 따라 섬유직경은 감소하고 강도와 탄성률은 증가한다. 신장률은 약 400 °C까지 급속히 감소하다

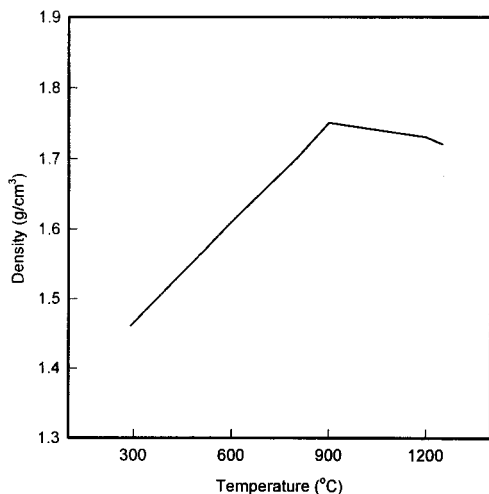


그림 6. Variation of fiber density of stabilized PAN fiber as a function of heat-treatment temperature.

가 그 이후에는 서서히 감소한다. 그림 7은 준탄소 섬유에 대한 열수축 현상을 함축하는 결과로서, 안정화 PAN 섬유는 열처리온도가 높아짐에 따라 섬유직경 뿐만 아니라 섬유길이 방향에서의 수축도 함께 일어난다는 것을 잘 입증해 주고 있다.⁵ 또한, 섬유직경은 각 열처리온도에서 체류시간에 크게 의존하지 않았음을 알 수 있다. 즉, 준탄소섬유의 직경과 밀도에는 열분해온도가 체류시간보다도 더욱 중요한 역할을 하였음을 의미한다.

준탄소섬유의 기계적 물성에 미치는 승온속도와 열처리단계 연구에 대한 결과도 보고된 바 있다. 분당 10 °C 미만의 승온속도에서 두 섬유의 인장강도와 인장탄성률은 큰 영향을 받지 않으나, 분당 20 °C 이상에서는 섬유의 물성이 저하되었다. Tsai는^{24,25} 산화안정화 공정 시 회분식과 연속공정이 탄화섬유에 미치는 영향을 비교하였으며, 또한 탄화공정을 한 단계 또는 두 단계로 하는 것이 탄소섬유의 기계적 물성에 어떠한 영향을 미치는 가를 고려하였다. 결과는 최종 1,200 °C에서 탄화를 행하기 전에 600~900 °C 영역의 중간단계에서 1차적인 탄화를 행하는 것이 더 좋은 기계적 물성을 갖는 탄소섬유를 제공하였다. 최근 연구에서 Cho 등은²⁶ 1,075 °C까지 서로 다른 승온속도와 체류시간에서 장력을 가하지 않은 상태에서 제조된 준탄소섬유의 기계적 물성을 안정화 PAN 섬유와 상업화된 탄소섬유와 함께 비교하였다. 준탄소섬유의 Young 탄성률이 안정화 PAN 섬유의 약 26배, 인장강도는 약 7배 상승하였

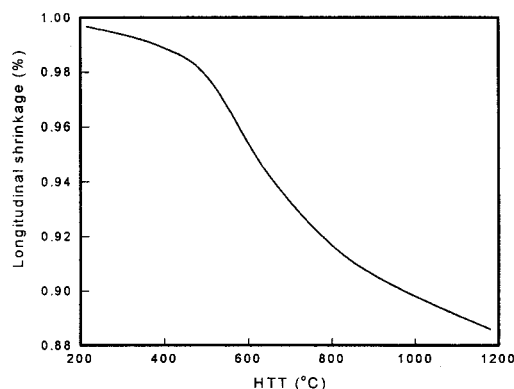
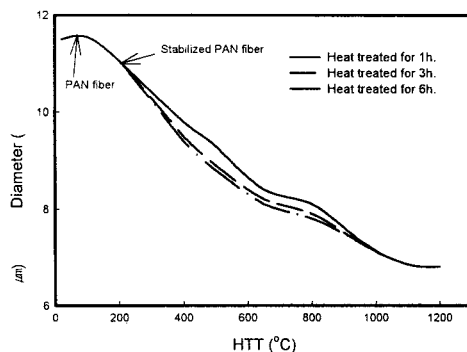


그림 7. Transverse (up) (~diameter change) and longitudinal (down) shrinkages observed in stabilized PAN fiber and quasi-carbon fiber with heat-treatment temperature.

으나, 상업화된 탄소섬유(태광산업)에 비해 Young 탄성률이 약 80%, 인장강도는 약 51% 밖에 미치지 못하였다. 만약, 연속공정에서 장력을 가하면서 준탄소섬유를 제조하면 기계적 물성이 더욱 향상될 것으로 판단되었다.

4.2 열적 특성

그림 8은 PAN 섬유, 안정화 PAN 섬유 및 여러 준탄소섬유에 대하여 온도 변화에 따른 공기 중에서의 중량감소를 보여주는 결과이다.⁵ PAN 섬유에서 중량감소는 PAN 구조상의 고리화 반응 때문에 약 260 °C 부근에서 발생한다. 안정화 PAN 섬유는 330 °C에서 중량감소가 시작되고 이는 산화반응에 의한 분해와 관계된다. 준탄소섬유의 경우 450 °C 이상에서 중량감소가 시작되며, 열처리온도가 증가함에 따라 분해는 더 높은 온도에서 일어난다. 그 이유는 높은 열처리온도에서 준탄소섬유는 더욱 많은 방향족 구조를 포함하고 보다 규칙적인 구조를 형성하기 때문이다. 준탄소섬유에서 비록 최종 열처

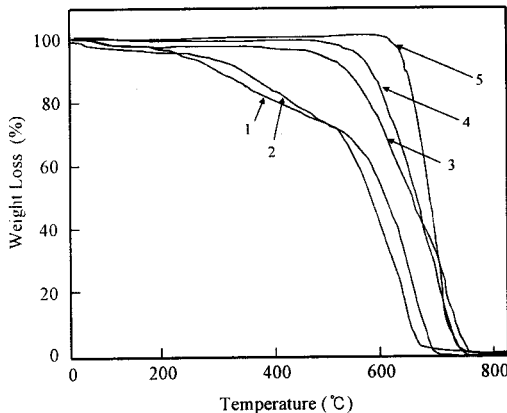


그림 8. TGA thermograms of PAN precursor fiber (1), stabilized PAN fiber (2) and quasi-carbon fibers with different heat-treatment temperatures (at 400 °C: 3, at 500 °C: 4, and at 950 °C: 5).

리온도가 일반적으로 상업화된 탄소섬유 제조에 사용되는 온도에는 미치지 못하지만 우수한 고온 열안정성을 보여주었다. 또한, Zhao와 Jang은¹⁰ 동적 및 등은 열분석법을 사용하여 준탄소섬유의 산화거동에 미치는 열처리온도의 영향을 동력학적인 관점에서 해석하였다. 결론적으로, 준탄소섬유의 열안정성은 열처리온도가 증가함에 따라 증가하며, 산화거동은 준탄소섬유의 미세구조에 크게 의존한다고 보고하였다. Wu 등은 안정화 PAN 섬유로부터 탄소섬유를 제조하는 준탄화 및 탄화과정 동안 열처리온도 변화에 따른 열수축 거동을 장력을 변화시켜가면서 관찰하였다. 열수축에 영향을 미칠 수 있는 온도를 세 영역으로 구분하여 설명하였다. 즉, 500 °C 이하의 제 1영역, 500-800 °C 사이의 제 2영역, 그리고 800 °C 이상의 제 3영역. 이 세 온도영역은 섬유가 서로 다른 미세구조를 형성하는 것과 밀접한 관계가 있으며, 제 1영역은 고리화된 사다리형 고분자구조의 형성, 제 2영역은 어느 정도 기본 면을 형성하는 평면구조, 그리고 제 3영역은 turbostratic 흑연구조와 관련이 있다고 제시하고 있다. Cho 등은²⁶ 준탄화 공정 사이클이 섬유의 중량변화와 열수축에 미치는 영향을 조사하였다. 또한, 저온영역(600~800 °C)과 고온영역(1,075 °C)에서 제조된 준탄소섬유의 열안정성을 비교하였다.

4.3 열전도도 및 전기저항성

준탄소섬유 및 탄소섬유의 열전도도와 전기저항성은 섬유의 미세구조에 크게 의존한다. 또한 이들 섬유의 Young 탄성률과 열팽창계수와도 상호 관계가

있다. 일반적으로 안정화 PAN 섬유에 가해진 열처리온도가 높을수록 섬유의 직경이 감소되고 밀도는 증가한다. 또한, 기계적 물성 역시 증가하고 열팽창이 작아져 내열성이 증가하고 신장률은 감소하며 열전도도는 상승하고 전기저항성은 감소하는 것으로 알려져 있다. 이러한 사실은 열처리온도가 높아질수록 섬유축을 따라 더 크고 배열이 잘된 흑연구조에 가까운 결정을 형성하기 때문이며, 아울러 전하 이동 밀도도 커지기 때문이다. 그리고 섬유의 열팽창계수는 인장탄성률이 커짐에 따라 감소하고, 탄성률이 증가함에 따라 열전도도는 증가하고 전기저항성은 감소한다. 즉, 열전도도와 전기저항성은 그 값의 증감에 있어 서로 유사한 관계가 있다. 그림 9(a)는 Runnacles 등이²⁸ Thronel 펄치계 탄소섬유에 대하여 제시한 열전도도와 전기저항성의 상호 관계를 묘사한 것이다. 그림 9(b)는 Cho 등이²⁹ 단섬유 필라멘트로부터 구한 전기저항성과 일방향섬유 복합재료에 존재하는 단섬유에 대하여 유추된 열전도도 값으로부터 PAN계 준탄소섬유와 탄소섬유에서의 열전도도와 전기저항성 사이의 상호 관계를 제시한 것이다. 일반적으로 탄소섬유의 열전도도는 직접 측정하기가 어려우므로, 일방향 섬유강화 고분자복합재료의 열전도도 값을 측정하여 계산할 수 있다. 이 때 매트릭스와 섬유의 부피분율 그리고 복합재료와 매트릭스의 열전도도가 고려된다.³⁰

준탄소섬유의 전기저항성은 열처리온도에 따라 전형적인 반도체 영역에 포함되는 넓은 범위를 보인다.⁵ 그 이유는 고온 영역에서 방향족 구조가 더 확장되고 판상 형상의 기본 면이 형성되므로 흑연과 같은 구조에서 전자가 이동할 수 있는 자유경로가 확장되기 때문인 것으로 설명된다. 그러나, 전기저항성은 1,000 °C 이상의 열처리온도에서 크게 줄어든다. Pan 등의⁸ 보고에 의하면, 반도체 성격을 띤 PAN계 탄소섬유를 550~800 °C 사이의 열분해온도에서 제조할 때 약 $10^4 \sim 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ 의 전기저항도를 갖는 것으로 조사되었다. 또한, 전기저항성은 열분해온도 뿐만 아니라 열분해시간과 다른 공정 파라미터에도 의존한다. 열전도도와 전기저항성에 영향을 줄 수 있는 원인 중의 하나가 준탄화 또는 탄화 공정을 거치면서 변화되는 섬유의 화학조성이다. 화학원소 분석 결과로부터²⁶ 열분해온도가 증가함에 따라 준탄소섬유 내에 함유되어 있는 질소와 수소의 농도는 감소하고 탄소성분의 증가와 함께 기본 면을 갖는 구조는 더욱 발달한다.

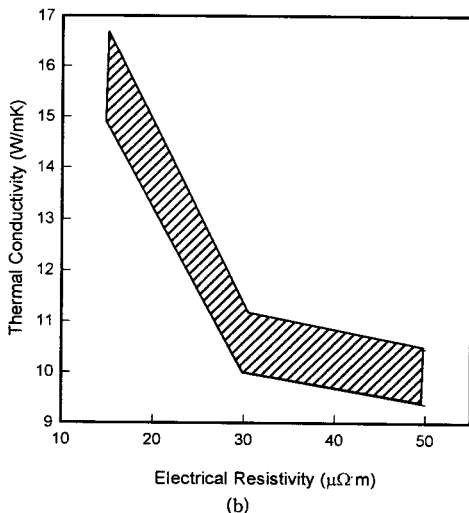
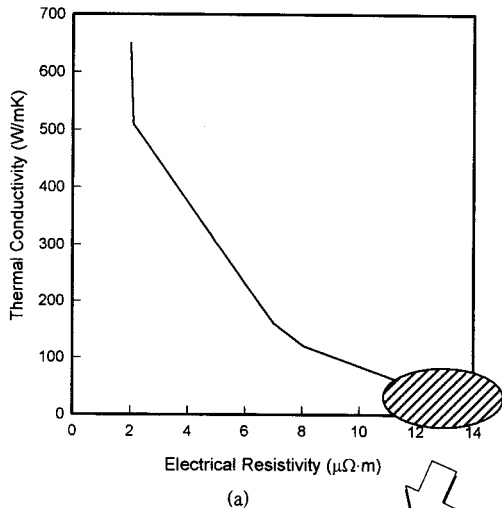


그림 9. Relationship between thermal conductivity and electrical resistivity of quasi-carbon fibers and carbon fibers. High (a) and low (b) conductivity regions.

5. 준탄소섬유 복합재료

탄소섬유는 그들 만이 갖는 독특한 열적 특성과 고온에서의 기계적 특성 때문에 절연 및 삭마저항성이 요구되는 복합재료의 보강재로서 페놀수지 매트릭스와 함께 널리 사용되어 왔다.³¹⁻³⁴ 국내에서도 상업적으로 이용 가능한 고강도/중탄성률 PAN계 탄소섬유(type II 등급) 또는 탄소직물은 주로 1,400~1,500 °C에서 제조되어 진다. 탄소섬유는 열적, 기계적 그리고 화학적 특성이 우수할 뿐만 아니라

이들 섬유가 요구되는 대부분의 응용분야에 필요한 물성을 복합적으로 만족시켜주고 있다. 그러나, 탄소섬유는 열전도도 및 전기전도도 특성이 우수하므로 고온에서 절연 특성이 요구되는 분야에는 사용이 제한되고 있는 실정이다. Schmidt와 Craig은³⁵ 탄소섬유 복합재료의 절연 성능을 향상시키기 위한 연구에서 1,100 °C 이하에서 제조된 준탄소섬유와 1,350 °C에서 제조된 탄소섬유를 보강재로 하는 페놀수지 복합재료를 tape wrapping 방법으로 제조하여 그들의 기계적, 열적 그리고 삭마 특성을 조사하였다. 최종 준탄화온도 1,075 °C에서 제조된 PAN계 탄소직물을 사용하여 제조된 탄소섬유-페놀수지 복합재료가 1,350 °C의 탄화온도에서 제조된 것을 사용한 복합재료와 비교할 때, 기계적 물성은 다소 감소되었으나 절연 특성과 삭마 특성은 향상된 것으로 조사되었다. 최근의 연구에서 Cho 등은²⁹ 안정화 PAN섬유를 탄소섬유 공정을 보다 낮은 온도에서 여러 열처리 사이클에 따라 준탄소섬유를 제조한 후, 준탄소섬유 및 탄소섬유로 강화된 위사-일방향(UD) 및 이방향(2D) 페놀수지 복합재료의 열전도도와 열팽창 거동을 비교하였다.

5.1 기계적 특성

그림 10(a)는 상온에서 500 °F까지 온도에 노출된 조건에서의 인장강도를 비교한 것이다. 1,075 °C에서 제조된 준탄소섬유를 사용한 복합재료가 1,350 °C에서 제조된 탄소섬유를 사용한 것보다 낮은 인장강도를 나타내었다. 인장강도는 온도가 증가함에 따라 선형 감소하였다. 그림 10(b)는 층간전단강도(interlaminar shear strength: ILSS)에 대한 것으로 온도 상승에 따라 감소하는 경향을 보여주었다. 특히, 300 °F 이하에서는 1075 °C에서 처리된 준탄소섬유 복합재료의 ILSS가 다소 높았으며, 300 °F 이상에서는 1,350 °C에서 처리된 탄소섬유 복합재료가 다소 높았다. 500 °F에서 PAN계 준탄소섬유는 약 1,600 psi의 ILSS 값을 나타내었다. 이 값은 약 3,000 psi를 보이는 레이온계 탄소섬유 복합재료보다는 낮은 값이나 비구조물 삭마용 재료에 응용하기에는 가능한 수준이다. 그러나 복합재료의 층간전단강도가 높을수록 바람직하므로 준탄소섬유 제조 후에 표면처리 공정이나 사이징 처리 공정을 거쳐 준탄소섬유와 매트릭스 계면에서의 결합력을 높이는 연구는 반드시 병행되어야 한다. 사실 안정화 PAN 섬유를 1,000 °C 이상에서 열처리할 때, 계면결합력의 향상에 기여하는 표면에 존재하는 관

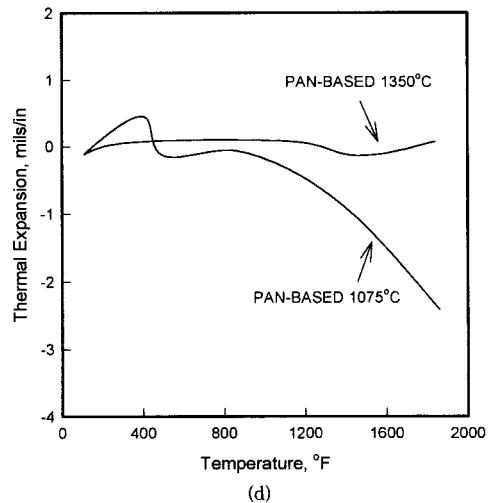
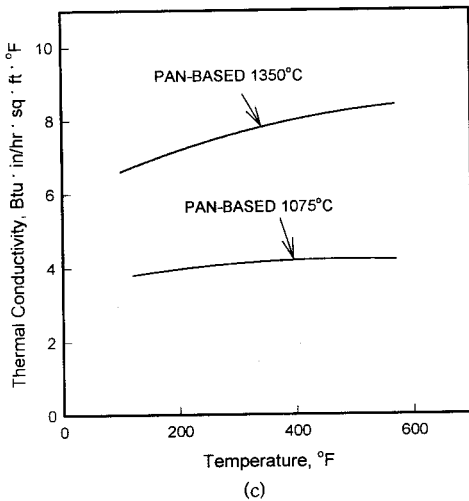
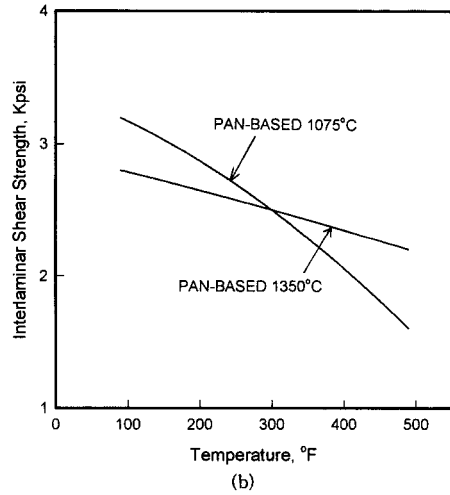
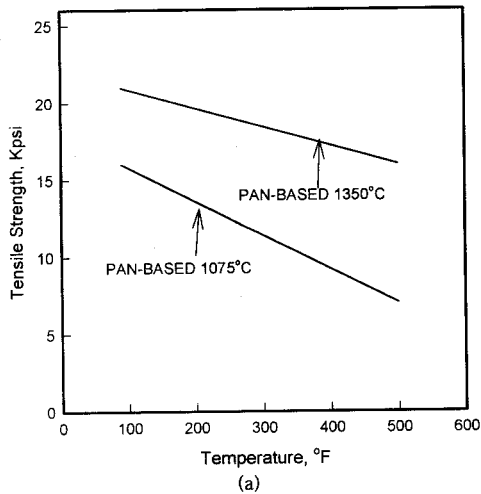


그림 10. Variations of tensile strength (a), interlaminar shear strength (b), thermal conductivity (c), and thermal expansion behavior (d) as a function of measuring temperature for quasi-carbon fiber (at 1,075 °C) and carbon fiber (at 1,350 °C) reinforced phenolic composites.

능기들이 거의 제거되므로 열처리온도에 상관없이 최종 준탄화 또는 탄화공정이 완료된 후에는 표면처리와 사이징 공정이 반드시 필요하다.¹¹ 일반적으로 준탄소섬유 고분자 복합재료가 탄소섬유 고분자 복합재료보다 기계적 물성이 떨어진다는 문제점이 있으나, 이는 계면결합력의 향상을 통해 어느 정도 보완될 수 있다. 그동안 섬유강화 고분자 복합재료에서 섬유-매트릭스 사이의 계면 결합력을 향상시키기 위한 많은 연구가 수행되어 왔으며, 그것이 복합재료 물성 및 성능 향상에 크게 기여해 왔다.³⁶⁻⁴⁰

5.2 열적 특성

일반적으로 안정화 PAN 섬유는 준탄화공정 또는 탄화공정을 행할 때 높은 온도에서 열처리할수록 열전도도가 증가한다. **그림 10(c)**에서 보여주는 바와 같이, 1,075 °C에서 열처리된 준탄소섬유 복합재료의 열전도도는 1,350 °C에서 제조된 탄소섬유 복합재료보다 약 40%가 감소되는 것으로 조사되었다.³⁵ 측정온도가 증가함에 따라 열전도도는 점차적으로 상승하였다. 그리고, 고분자 복합재료는 일반적으로 매트릭스 수지 때문에 높은 열수축 거동을 보인다. 특히 고분자 매트릭스가 분해되는 온도 이상에서는 그 현상이 두드러지며 심각한 물성감소가 발생한다.

그림 10(d)는 동일한 조건에서 성형된 준탄소섬유와 탄소섬유 복합재료에 대한 열팽창과 열수축을 보여주는 결과이다. 열적으로 1,350 °C에서 처리된 탄소섬유를 사용한 페놀수지 복합재료는 약 1,600 °F까지 비교적 안정한 열팽창과 수축 거동을 보여주었다. 반면, 1,075 °C에서 처리된 준탄소섬유를 사용한 복합재료는 약 1,200 °F 이상에서 수축 현상이 크게 발생하였다.

또한 일방향 섬유 및 직물형태의 안정화 PAN 섬유, 준탄소섬유 그리고 탄소섬유로 구성된 페놀수지 복합재료의 열전도도와 열팽창 거동을 종축과 횡축 방향에서 측정된 결과도 보고되었다.²⁹ 종축 방향에서 열전도도는 더 높고 열팽창은 더 낮았음이 관찰되었고, 이러한 열적 특성은 복합재료를 구성하고 있는 직물 배향 형태와 준탄화공정 싸이클에 따라 다소 차이가 있었다.

5.3 삭마 특성

삭마(ablation)란 순간적인 고온, 고압의 연소가스가 물질 표면으로부터 물질의 일부를 떼어내는 현상으로 산화, 열전달 및 질량전달 메카니즘이 이와 관계된다. 그러므로 삭마저항성은 고온구조재료의 성능 및 수명을 높이는데 요구되는 특수 물성이다. 삭마재료의 특성을 조사하는데는 두께 변화 기준의 삭마율, 질량 변화 기준의 삭마율, 전소시간, 분해된 목탄 층 표면의 상태, 표면의 삭마거동 패턴 등이 주요 관심사가 된다.^{32,41-43} 1,350 °C에서 처리된 탄소섬유로 구성된 복합재료는 1,075 °C에서 처리된 준탄소섬유로 구성된 복합재료보다 약 21% 정도의 높은 삭마율을 보여주었다. 삭마율이 높다는 것은 주어진 고온 삭마 조건에 대한 시편의 저항성이 낮다는 것을 의미한다. 삭마저항성에 영향을 미칠 수 있는 주요 재료 물성 중의 하나는 열전도도 또는 단열특성이다. 준탄소섬유의 낮은 열전도도가 복합재료의 삭마저항성의 향상에 기여한 것으로 판단된다. 따라서, 적절한 준탄화공정에서 제조된 섬유를 사용한 복합재료는 기존에 삭마용 재료로 많이 쓰여 왔던 레이온계 탄소섬유 복합재료보다는 약 6% 정도 다소 높은 삭마율을 보이나, 적절한 응용분야가 도출된다면 향후 고가의 PAN계 탄소섬유를 대체할 재료로서 가능성이 예상된다.

6. 맺 음 말

수십 년 동안 항공우주와 국방소재 분야는 물론 민수분야에도 첨단 복합재료로서 탄소섬유의 중요성은 강조되어 왔다. 탄소섬유를 제조하기 위한 초기 섬유인 안정화 PAN 섬유와 탄소섬유에 대한 정보는 많이 축적되어 왔으나, 준탄소섬유에 대한 보고는 거의 없는 실정이다. 공정이 쉽지 않고 생산가격도 매우 높은 탄소섬유를 한정된 용도에서라도 준탄소섬유로 대체할 수 있는 가능성을 본 보고에서는 제시하고 있다. 특히, 단열효과의 향상이 요구되거나 고온저항성은 필요하나 1차 구조재료로서의 기계적 특성은 요구되지 않는 2차 고온구조재나 고온단열재 및 내열재, 열차폐를 목적으로 하는 각종 부품 또는 반도체 분야 등에서 가격 대비 물성과 성능을 고려할 때 그 대체 효과는 클 것으로 예상된다. 이를 위해서는 약 800~1,200 °C 온도 영역에서 열처리 단계, 각 온도에서의 체류시간, 승온속도, 분위기 가스, 장력 등 여러 가지 준탄화공정 파라미터의 변화에 따른 연구가 요구된다. 아울러 공정에 영향을 받는 물리적, 화학적, 열적, 기계적, 전기적 특성과 미세구조 또는 필요에 따라서는 삭마특성에 대한 폭넓은 분석을 통해 구조-공정-물성의 상호 관계에 대한 이해가 필요하다.

참 고 문 헌

1. E. Fitzer, A. Gkogkidis, and M. Heine, *High Temp.-High Press.*, **16**, 363 (1984).
2. G. Savage, "Carbon-Carbon Composites", Chapman & Hall, London, 1993.
3. A. K. Gupta, D. K. Paliwal, and P. Bajaj, *J. Macromol. Sci.-Rev., Macromol. Chem. Phys.*, **C31**(1), 1 (1991).
4. J.-B. Donnet, T. K. Wang, J. C. M. Peng, and S. Rebouillat, "Carbon Fibers", 3rd Ed., Marcel Dekker, Inc., New York, 1998.
5. L. R. Zhao and B. Z. Jang, *J. Mater. Sci.*, **30**, 4535 (1996).
6. 조동환, "고단열성 탄소섬유 페놀수지 복합재료의 공정 개선", ADD 연구보고서, 금오공과대학교, 1997.
7. 조동환, "내열섬유의 탄소와 공정 실험 및 물성 분석", ADD 연구보고서, 금오공과대학교, 1999.
8. G. Pan, N. Muto, M. Miyayama, and H. Yanagida, *J. Mater. Sci.*, **27**, 3497 (1992).
9. G. Pan, N. Muto, and M. Yanagida, *J. Mater. Sci. Lett.*, **12**, 666 (1993).

10. L. R. Zhao and B. Z. Jang, *J. Mater. Sci.*, **32**, 2811 (1997).
11. D. J. Thorne, in "Handbook of Composites, Strong Fibers", eds. by W. Watt and B. V. Perov, vol. 1, chapter 12, Elsevier, Amsterdam, 1985.
12. O. P. Bahl and L. M. Manocha, *Carbon*, **12**, 417 (1974).
13. V. Markovic and H. Marsh, *Carbon*, **19**, 209 (1981).
14. T. H. Ko, H.-Y. Ting, and C.-H. Lin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **35**, 863 (1988).
15. J. Y. Lee, D. Cho, D. G. Kim, I. S. Park, H. S. Ha, and B. I. Yoon, *Polymer(Korea)*, **17**(1), 59 (1993).
16. S. B. Warner, L. H. Peebles Jr., and D. R. Uhlmann, *J. Mater. Sci.*, **14**, 565 (1979).
17. E. Fitzer and D. J. Muller, *Carbon*, **13**, 63 (1975).
18. J.-S. Tsai, C.-J. Wu, and S. Chou, *SAMPE J.*, **29**(3), 23 (1993).
19. E. Fitzer, W. Frohs, and M. Heine, *Carbon*, **24**, 387 (1986).
20. V. Markovic and S. Marinkovic, *Carbon*, **18**, 329 (1980).
21. T.-H. Ko and K.-W. Hone, *Polym. Comp.*, **14**, 247 (1993).
22. D. Cho, Y. S. Ahn, and J. Y. Lee, *Polymer(Korea)*, **20**, 1024 (1996).
23. J. Liu, P. H. Wang, and R. Y. Li, *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 945 (1994).
24. J.-S. Tsai, *J. Mater. Sci. Lett.*, **16**, 361 (1997).
25. J.-S. Tsai, *J. Mater. Sci. Lett.*, **12**, 1114 (1993).
26. 조동환, 최유송, 박종규, 윤병일, "탄소재료 심포지움 논문", p. 60, 명지대학교, 2000.
27. Z. Wu, D. Pan, X. Fan, and B. Qian, *J. Appl. Polym. Sci.*, **33**, 2877 (1987).
28. J. Runnacles, M. Tangen, and T. Walker, *Material Technology Center 8th Annual Conference*, SIU at Carbondale, p. 33 (1992).
29. 조동환, 최유송, 박종규, 이진용, 윤병일, 제3회 국방소재 학술대회 논문집, p. C56-60 (2000).
30. W. Johnson and W. Watt, *Nature*, **215**, 384 (1967).
31. A. B. Strong, "Fundamentals of Composites Manufacturing: Materials, Methods, and Applications", chapter 9, SME, Dearborn, 1989.
32. D. Cho, J. Y. Lee, and B. I. Yoon, *J. Mater. Sci. Lett.*, **12**, 1894 (1993).
33. D. Cho, *J. Mater. Sci. Lett.*, **15**, 1786 (1996).
34. A. Gardziella, L. A. Pilato, and A. Knop, "Phenolic Resins", 2nd Ed., chapter 6, Springer-Verlag, Berlin, 2000.
35. D. L. Schmidt and R. D. Craig, *AFWAC-TR-81-4136*, Air Force Wright Aeronautical Lab., 1-67 (1982).
36. J.-B. Donnet, T. K. Wang, J. C. M. Peng, and S. Rebouillat, "Carbon Fibers", 3rd Ed., chapter 3, Marcel Dekker, Inc., New York, 1998.
37. W. W. Wright, *Comp. Polym.*, **3**(4), 231 (1990).
38. P. J. Herrera-Franco and L. T. Drzal, *Composites*, **23** (1), 2, (1992).
39. W.-T. Whang and W.-L. Liu, *SAMPE Quart.*, Oct., 3 (1990).
40. L. T. Drzal, N. Sugiura, and D. Hook, *Comp. Interfaces*, **4**(5), 337 (1997).
41. G. F. D'Alelio and J. A. Parker, "Ablative Plastics", Marcel Dekker, Inc., New York, 1971.
42. D. Cho, J. Y. Lee, and B. I. Yoon, *Polymer(Korea)*, **17** (5), 521 (1993).
43. D. Cho and B. I. Yoon, *Comp. Sci. Tech.*, in press.