

## 탄소섬유의 고온 연신 열처리에서의 변형 거동

김홍수

동경공업대학 유기재료학과, 일본 동경 目黒區 大岡山, 2-12-1  
(1998년 9월 26일 접수)

### Strain behavior 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

(Received september 26, 1998)

**요 약** PAN계 탄소섬유의 고온 연신에서의 변형 거동을 검토하기 위해서, 일정 하중하에서 내부저항가열법에 의해 1200°C부터 2200°C까지 열처리 온도를 변화시키며 섬유의 strain 변화를 측정하였다. 부하된 응력이 증가함에 따라서 strain 변화가 크게 발생하며 또한 열처리 온도 약 1700°C를 경계로 해서 그 온도 이상과 이하 사이에는 큰 차이를 보였다. 각 응력에 있어서의 strain 속도 변화로부터 얻어진 활성화 에너지는 70 MPa 및 322 MPa에 대하여 각각 67.46 및 52.27 kJ/mol로써, 큰 응력의 경우가 작은 응력을 부하하는 것 보다 섬유구조 발달에 있어서 더욱 효과적이라는 것을 알았다.

**Abstract** Polyacrylonitrile(PAN)-based carbon fiber tows were heat-treated by the internal resistance heating method under the certain load. To consider the strain behavior of the fiber tows during heat-treatments, 1200~2200°C, strain changes of those were measured. It was observed that the larger longitudinal strain was induced under the larger stretching stress. The changes in the strain are different from the temperature regions below and above 1700°C. Obtained apparent activation energies under the stretching stresses of 70 and 322 MPa from time-strain curves were 67.46 and 52.27 kJ mol<sup>-1</sup>, respectively. Therefore, it was known that the larger stretching stresses effectively reduce the apparent activation energy of the fiber structure development of the fiber tows.

#### 1. 서 론

PAN(Polyacrylonitrile)계 탄소섬유의 제조 공정은, 200~300°C의 공기 중에서 열처리하는 열안정화 과정 및 1000°C 이상의 불활성 기체 중에서 열처리하는 탄소화 과정의 주요한 단위 공정으로 구성되어 있다[1, 2].

탄소섬유는 탄소망면의 적층 구조로 구성된 결정으로 구성되어 있어 육방정 흑연의 역학적 성질에서 볼 수 있는 것처럼 탄소망면의 적층 구조는 역학적으로 현저하게 이방성을 갖고 있다[3, 4]. 따라서, 섬유로서 고성능 역학적 성질을 얻기 위해서는 탄소망면으로 구성된 결정이 섬유축 방향에 평행한 선택배향을 갖을 필요가 있다[5]. 선택배향은 열처리 온도와 연신에 주로 영향을 받으므로 고성능 탄소섬유를 얻기위하여 고온 연신 열처리는 가장 유효한 방법이라고 할수 있다[6-9].

탄소가 도전성의 성질을 갖고 있는 것을 주목하면 비교적 저온에서 제조한 탄소섬유에 직접 통전하면 그때 발생하는 자신의 Joule 열에 의해서, 섬유를 외부로부터 가열하지 않고 고온에서 열처리 할 수 있다. 이 열처리 방법은 단시간에 섬유를 소정의 온도까지 가열하는 것이 가능하므로 섬유 구조형성에 관한 속도론적인 검토에 편리하다[10, 11]. 또한, 이 방법은 고온에서의 탄소섬유의 변형 거동에 관한 실험을 비교적 용이하게 수행할 수 있는 이점이 있다. 그러나, 탄소섬유의 고온에서의 변형 거동에 대해서 연구한 보고는 거의 없는 상태이다.

본 연구는 내부저항 가열법에 의한 고온 연신 열처리 중에 발생하는 탄소섬유의 strain, 전기저항 그리고 결정 parameter 변화를 측정하여 탄소섬유의 고온에서의 변형 거동에 대한 인장응력의 의존성에 대해서 고찰하였다.

Table 1  
Characteristics of carbon fiber tows

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

## 2. 실험

### 2.1. 시료

출발시료는 1250°C에서 열처리된 PAN계 탄소섬유 tow를 이용했다. 이것에 5 cm에 한번 정도의 꼬임을 준 상태로 600°C에서 30분간 통전 가열해서 안정화시킨 것을 시료로써 사용했다. 그 탄소섬유의 주요한 특성을 Table 1에 나타낸다.

### 2.2. 내부저항가열법 열처리

Tow 상태의 탄소섬유의 내부저항가열법에 의한 열처리 장치의 개요를 Fig. 1에 나타낸다. 내열 glass관 내에 10 cm의 간격으로 흑연제 fully(직경 2 cm)를 전극으로 하여, 인가 전압을 제어함으로 양 전극 fully간의 tow를 소정의 온도에 발열시켜 열처리하였다. Tow에는 70, 148, 235 그리고 322 MPa의 인장 응력을 부가하였다. Glass관 내는 질소가스(5 l/min)를 유입함으로써 비산소 분위기를 유지하였다. 열처리 중에는 인가 전압과 전류를 계측해서 저항치를 구했다. Tow의 표면온도는 glass관 외부로부터 방사온도계(MINOLTA IR-630)를 이용해서 측정했다. 인가전압과 전류 그리고 표면온도의 측정값은 A/D 변환기를 이용해서, 소정의 시간 간격으로 컴퓨터에 의해서 취득하고 해석하였다. Strain의 측정은 각도 변위계를 이용해서 회전에 의한 각도 변화

량으로부터 계산했다[10]. 또한, 전극간 거리가 고정되어 있기 때문에 strain이 발생한 시료의 일부는 전극간을 벗어나게 된다. 그래서 정확한 strain을 산출하기 위하여 변환식을 도입해서 계산했다. 변환식에 대해서는 부록 1에 설명했다.

### 2.3. Strain 속도 측정

일정하중이 부하된 시료를 소정온도에서 10분간 열처리하면서 strain 변화를 측정했다. 각 하중에서 정상 상태 creep 현상이라고 할 수 있는 3~10분간의 strain 변화의 기울기로부터 각 하중에 대한 strain 속도를 구했다.

### 2.4. 광각X선 회절

Tow 7묶음을 평행하게 정렬해서 두께 약 0.5 mm의 평판 상태 시료를 만들어서 광각 X선 회절 측정을 하였다.  $\text{CuK}\alpha$ 선을 이용한 X선 발생장치(Rigaku denki)에 섬유 시료대를 부착한 goniometer를 설치하고 position-sensitive proportional counter(PSPC)에 의한, 회절각 방향 및 방위각 방향의 강도 분포를 대칭투과법에 의해서 측정했다.

탄소섬유를 구성하는 탄소망면의 적층면간격  $d_{002}$ 는 강도 분포의 peak 회절각을 이용해서 Bragg식[11, 12]을 이용해서 구했다.

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2\sin\theta_p} \quad (1)$$

여기에서,  $\lambda$ 는  $\text{CuK}\alpha$ 선의 파장,  $\theta_p$ 는 peak 회절각이다.

탄소망면의 섬유축 방향에 대한 배향도  $f$ (002)면 반사의 방위각 방향 강도 분포로부터 다음 식에[11, 12] 의해서 구했다.

$$f = 1 - \frac{\Delta\varphi}{\pi} \quad (2)$$

$\Delta\varphi$ 는 배향 분포함수의 半價幅이다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 등속승온열처리

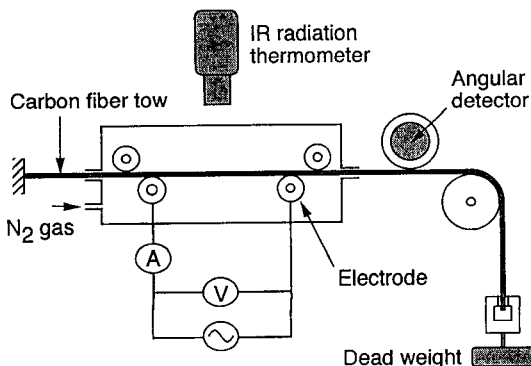


Fig. 1. Schematic illustration of apparatus used for internal resistance heating of carbon fiber tow.

시료에 하중 235 MPa의 인장응력을 가하고, 100°C의 승온 속도로 1200~2200°C까지 열처리했다. 열처리 온도와 tow 전기저항의 관계를 Fig. 2에, 그리고 열처리 온도와 strain의 관계를 Fig. 3에 나타낸다. Fig. 2와 3으로부터 승온 과정에서, 1700°C 부근에서 급격하게 저항이 감소함과 동시에 섬유 tow가 늘어나는 것을 알 수 있다.

열처리에 의해서 전기가 흐르기 쉽게 되는 것은 filament 내에서 자유전자가 이동하기 쉬워진다는 것을 의미한다. 그 원인으로서는 탄소망면이 섬유축 방향으로 성장하는 것과 탄소망면간 거리가 가까워지는 것 등을 생각할 수 있다[13]. 그것은 strain 발생에 의해서 섬유 tow의 단면적이 작아짐에도 불구하고 저항이 감소하는 것을 보아도 알 수 있다.

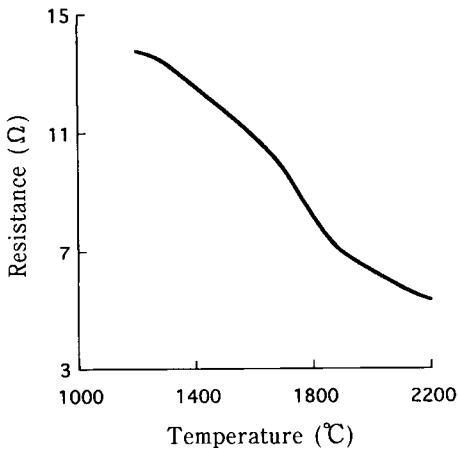


Fig. 2. Plot of resistance against heat-treatment temperature of carbon fiber tow. Applied stress is 235 MPa.

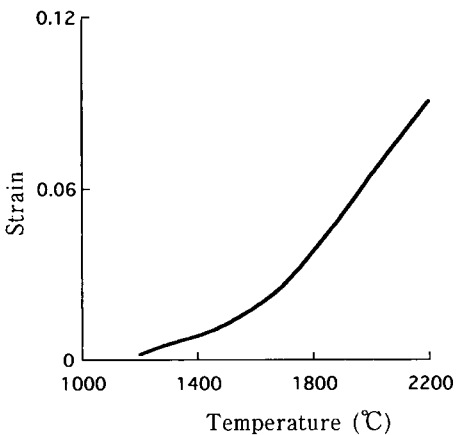


Fig. 3. Longitudinal strain against heat-treatment temperature of carbon fiber tow. Applied stress is 235 MPa.

### 3.2. 열처리 탄소섬유의 구조

열처리 탄소섬유에 있어서, 광각 X선 회절에 의해서 얻어진 탄소망면거리,  $d_{002}$ 을 Fig. 4(a)에 나타낸다. 322 MPa와 70 MPa의 인장응력을 가한 모든 시편에서 열처리 온도가 증가함에 따라  $d_{002}$ 가 감소하며 322 MPa의 인장응력을 가한 시편의 경우가 70 MPa를 가한 시편보다 0.002 nm 이상 적은 값을 보여준다. Fig. 4(b)에 배향도,  $f$ 를 나타낸다. 열처리 온도와 하중이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내는 것을 알 수 있다. 배향도가 크다는 것은 PAN 분자고리가 섬유축에 대하여 배향성이 높아지는 것을 말하며 그것은 곧 탄소섬유의 역학적 성질의 향상에 밀접한 관계를 갖는다고 할 수 있다 [6-9]. 우리는 이미 각 하중에서의 처리 온도 변화에 따른 밀도, void 체적분률 그리고 결정 parameter 변화를 측정하여, 하중이 증가함에 따라 각 parameter가 크게 향상됨을 보고한 바 있다 [10, 11]. 그것은 strain 변화에 의해서 섬유 구조발달이 진행된다는 점에서 본 실험 결과와 잘 일치함을 알 수 있다.

### 3.3. 각 처리온도에서의 creep 현상

각 처리온도에서 10분간 일정 하중하에서의 strain 변

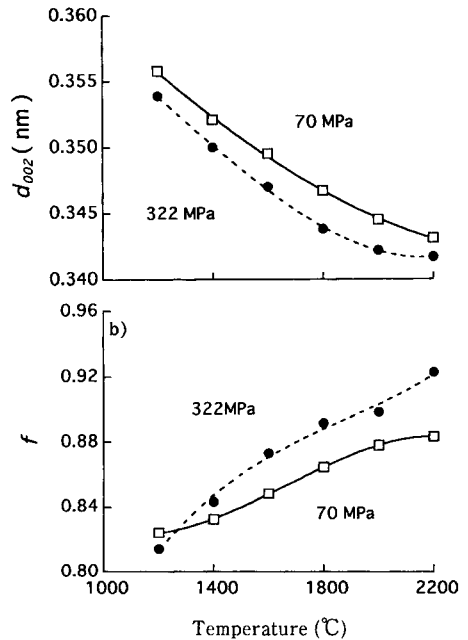


Fig. 4. Interlayer spacing,  $d_{002}$  (a), and orientation parameter,  $f$  (b), against heat-treatment temperature of carbon fiber tow. Stretching stresses are 70 and 322 MPa.

화를 측정했다. Fig. 5(a-d)는 시료에 70, 148, 235 그리고 322 MPa의 인장응력을 가하고 1200~2200°C까지 열처리 하는 동안의 각 온도에서의 시간 변화에 따른 strain 변화를 나타낸다. 섬유신장의 대부분은 하중을 걸었을 때 순간적으로 일어나며 부가하중이 커짐에 따라 strain이 크게 증가하는 것을 알 수 있다. 이것은 일반적으로 탄소섬유의 신도가 약 2%인 점을[14] 고려하면 주목할 만한 결과라고 할 수 있다.

#### 3.4. 각 처리온도에서의 탄소섬유의 변형 거동

Fig. 5로부터 초기 1분간 변화가 creep 과정에서 발생한 소성변형에 의한 strain 이외에 탄성변형 및 열팽창에 의한 변형 요소가 포함되어 있기 때문에, 정상 상태

creep 현상을 나타내는 구간(3~10분간)에서의 strain 변화율을 각 하중에 대한 strain 속도라고 했다.

여기에서 섬유의 변형 거동을 고찰하기 위해서 다음과 같은 경험식[15, 16]을 도입했다.

$$\dot{\epsilon} = A\sigma^n \exp(-\Delta H/RT) \quad (3)$$

여기에서  $\dot{\epsilon}$ 는 strain 속도, A는 정수, n은 응력지수,  $\Delta H$ 는 활성화 에너지, R은 기체정수, 그리고 T는 절대온도이다. 또 양변에 log를 취하면 (4)식과 같아진다.

$$\log \dot{\epsilon} = \log A + n \log \sigma - (\Delta H/2.303RT) \quad (4)$$

각 처리온도에 있어서  $\log \sigma$ 에 대하여 log를 plot한 것이 Fig. 6이다. 각 처리온도에 대해서 최소자승법으로 그은 직선의 기울기가 n 값이 된다. Fig. 7은 각 처리온

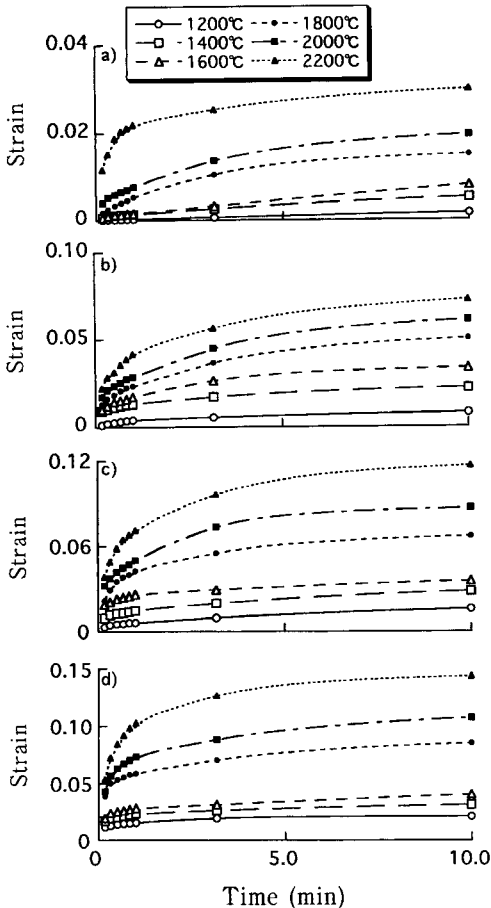


Fig. 5. Longitudinal strain of carbon fibers induced during isothermal heat-treatment vs. heat-treatment time. Stretching stresses are 70 (a), 148 (b), 235 (c) and 322 MPa (d). Heat-treatment temperatures are shown in the figure.

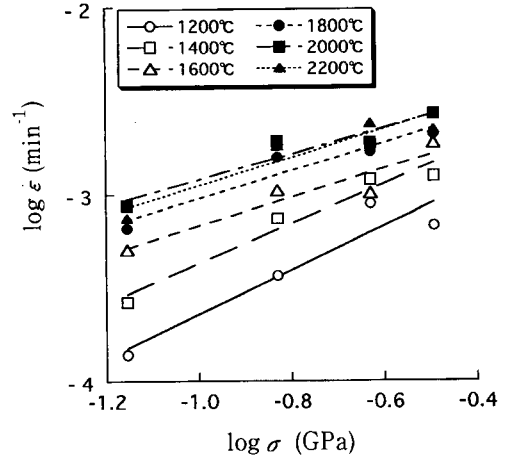


Fig. 6. Logarithm of strain rate with applied stresses. Heat-treatment temperatures are shown in the figure.

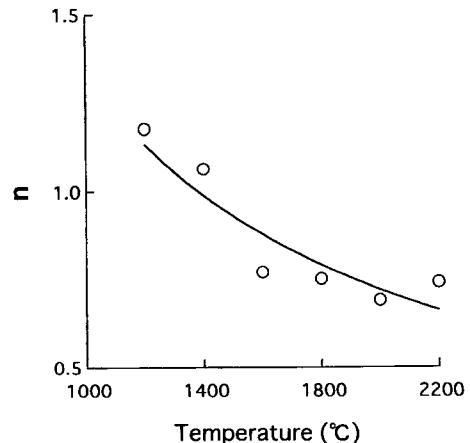


Fig. 7. Stress exponent against heat-treatment temperature.

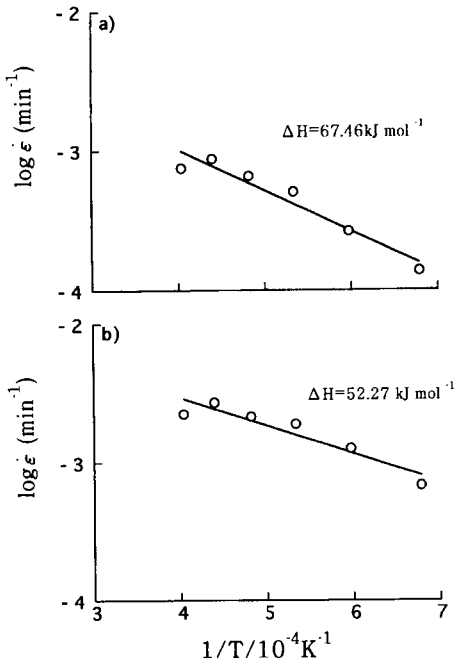


Fig. 8. Logarithm of strain rate against reciprocal of heat-treatment temperature. Stretching stresses are 70 (a) and 322 MPa (b).

도에서의  $n$  값이다.  $1200^{\circ}\text{C}$ 에서 그 값이 가장 크고 고온에서 감소하는 경향을 보인다.  $n$  값이 크다는 것은 strain 속도의 응력 의존성이 크기 때문이며 고온에서  $n$  값이 감소하는 원인은 열처리 온도가 높아짐에 따라 섬유 구조가 부드러워지면서 작은 응력에 의해서도 탄소망면이 움직이기 쉬워지기 때문이라고 생각된다. Fig. 8(a)와 (b)은 각각 70 그리고 322 MPa의 인장응력을 가한 시편에 strain 속도를 arrhenius plot한 것이다. 그림으로부터 70 MPa와 322 MPa의 인장응력을 가한 시편의 활성화 에너지는 각각 67.46 kJ/mol 그리고 52.27 kJ/mol임을 알았다. 322 MPa의 인장응력을 가하는 경우가 70 MPa를 가한 경우보다 활성화 에너지가 작은 것은 전기저항 및  $d_{002}$ ,  $f$ 의 결과에서와 같이 가해지는 인장응력이 커지면 섬유구조 발달이 촉진된다는 것을 의미한다.

4. 결 론

PAN계 탄소섬유를 일정 하중하에서 내부저항가열법에 의해 열처리함으로써 다음과 같은 사실을 얻었다.

1) PAN계 탄소섬유에 인장응력을 가하고 온도를 상승시키면  $1700^{\circ}\text{C}$  부근에서 변형속도가 빨라지며 이러한

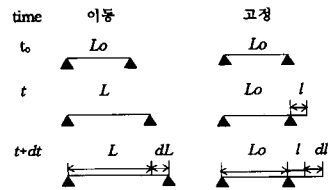
변화는 탄소섬유의 전기저항, 탄소망면간거리 ( $d_{002}$ ), 및 탄소망면의 배향도  $f$  값의 변화와 대응하는 것을 확인했다.

2) 고온 연신 처리시 탄소섬유의 전기저항,  $d_{002}$ , 및  $f$  값이 처리 온도가 증가함에 따라서 큰 폭으로 변화하며 322 MPa의 인장응력을 가한 경우가 70 MPa를 가한 경우보다 훨씬 크게 변화했다.

3) 고온 연신 처리시의 strain 속도,  $\dot{\epsilon}$  응력지수 그리고 활성화 에너지를 구한 결과, 낮은 온도에서 strain 속도의 응력 의존성이 크다는 것보다 큰 응력하에서 활성화 에너지가 작아지며, 섬유의 신장 및 구조발달이 더욱 활발하게 일어난다는 것을 알았다.

부록 1. 변형의 보정

시료길이를  $L_0$ 라고 하고 시료가  $l$  만큼 늘어났다고 하면 전극간을 벗어난  $l$ 은 열처리되지 않은 것이 된다. 그러므로 전극간의 거리도  $l$  만큼 이동한다고 가정할 경우의 참 신장 거리를 구할 필요가 있다. 여기에서 다음과 같은



전극간을 고정할 경우와 이동하는 경우를 상정했다.

신장의 변화율, 즉 strain은 양쪽 경우가 같다고 볼 수 있기 때문에 다음과 같이 표현 할 수 있다.

$$\frac{dL}{L} = \frac{dl}{L_0}$$

양변을 적분하면

$$\ln|L| = \frac{l}{L_0} + c'$$

$$L = c \exp\left(\frac{l}{L_0}\right)$$

$$l=0 \text{ 일때 } L = L_0$$

$$\therefore L = L_0 \exp\left(\frac{l}{L_0}\right)$$

따라서, 참 신장 거리는 다음과 같이 표현된다.

$$\frac{L - L_0}{L_0} = \exp\left(\frac{l}{L_0}\right) - 1$$

## 참고 문헌

- [ 1 ] A. Shindo, Rept. Gov. Ind. Res., Osaka (1961) 317.
- [ 2 ] S. Chwastiak, J.B. Barr and R. Didchenko, Carbon 17 (1979) 49.
- [ 3 ] H.M. Hawthorne, C. Baker, R.H. Bentall and K. R. Linger, Nature 227 (1970) 946.
- [ 4 ] I. Tomizuka, Y. Isoda and Y. Amamiya, Tanso 106 (1981) 93.
- [ 5 ] W. Watt and W. Johnson, Appl. Polym. Symposia 9 (1969) 215.
- [ 6 ] R. Bacon and W.A. Schalamon, Eighth Bienn. Conf. on Carbon, Buffalo, N. Y. (1967).
- [ 7 ] W. Johnson, Proc. 3rd Conf. on Ind. Carbon and Graphite, Soc. Chem. Ind., London (1971) p. 447.
- [ 8 ] W. Johnson, J. R. Marjoram and P.G. Rose, Nature 221 (1969) 357.
- [ 9 ] S. Ozbek, D.H. Isaac Material and Manufacturing Processes 9, 2 (1994) 199.
- [10] H.S. Kim, M. Shioya and T. Takaku, J. Mater. Sci. submitted.
- [11] H.S. Kim, M. Shioya and T. Takaku, J. Mater. Sci. accepted.
- [12] M. Shioya and T. Takaku, Tanso 139 (1989) 189.
- [13] T. Yamaguchi, Carbon 2 (1964) 95.
- [14] W.N. Reynolds and R. Moreton, Philos. Trans. R. Soc. A294 (1980) 451.
- [15] D.B. Fischbach, Carbon 9 (1971) 193.
- [16] H.M. Hawthorne, J. Mater. Sci. 11 (1976) 97.