한국동력기계공학회지 제21권 제5호 pp. 13-19 2017년 10월 ISSN 1226-7813(Print) ISSN 2384-1354(Online)
Journal of the Korean Society for Power System Engineering http://dx.doi.org/10.9726/kspse.2017.21.5.013
Vol. 21, No. 5, pp. 13-19, October 2017

탄소섬유의 기계적 특성에 대한 열처리의 영향
Effect of Heat Treatment on the Mechanical Properties of Carbon Fiber

김부안* · 문창권*† · 최영민**
Bu-An Kim*, Chang-Kwon Moon*† and Young-Min Choi**

(Received 27 March 2017, Revision received 22 September 2017, Accepted 25 September 2017)

Abstract: The effect of heat treatment temperature (HTT) on the mechanical properties of polyacrylonitrile (PAN)-based carbon fiber had been investigated. The heat treatment on the carbon fiber was conducted under high vacuum atmosphere of 10^{-6} mmHg, and the range of temperature of 1,000℃ to 2,000℃. As a results, The tensile strength of carbon fiber and carbon fiber composites showed increasing tendency with the rise of heat treatment temperature. And, the shape parameter of Weibull distribution for the strength of carbon single fiber showed an increasing trend until 1,800℃. But the shape parameter of Weibull distribution for the strength of carbon fiber composites showed no clear tendency with the rise of heat treatment temperature. The cause of reinforcement effect of the carbon fiber by the heat treatment was regarded as the carbonization of carbon single fiber.

Key Words : PAN-based Carbon-fiber, Heat Treatment Temperature, Tensile Strength, Carbonization, Weibull distribution

1. 서 론

탄소섬유(carbon fiber)는 다른 섬유보다 강도 및 탄성률이 높을뿐더러 열·전기 전도성이 우수하고, 높은 내식성과 내화학성을 가지기 때문에 오늘날 가장 효과적인 보강재로 사용되고 있다. 이러한 탄소섬유는 항공 및 우주항공, 선박, 각종 기계류, 레저 스포츠용품 그리고 가전제품 등에 이르기까지 다양한 환경에서 활용된다. 일반적으로 원료 및 제조방법에 의해서 분류하고 있으며, 그 종류로 Rayon 계, Polyacrylonitrile(PAN) 계, Pitch 계 Vapor Growth Carbon Fiber(VGCF) 계가 있다. 본 연구에서 사용된 PAN 계 탄소섬유의 경우, 다시 탄소화 섬유와 흑연화 섬유로 분류되고, 탄소화 섬유는 탄소 함유율이 93~96%, 흑연화 섬유는 99% 이상이다. 탄소섬유의 제 2성분은 질소이며, 4~7%가 피리미딘(pyrimidine) 고리 구조를 취하여 존재한다. 질소 함유율은 소성온도가 높을수록 낮

*† 문창권(교신저자) : 부경대학교 재료공학과
E-mail : kimba@pknu.ac.kr, Tel : 051-629-6363
*김부안 : 부경대학교 재료공학과
**최영민 : 부경대학교 재료공학과 대학원

*† Chang-Kwon Moon(corresponding author) : Department of Materials Science and Engineering, Pukyong National University.
E-mail : moonck@pknu.ac.kr, Tel : 051-629-6356
*Bu-An Kim : Department of Materials Science and Engineering, Pukyong National University.
** Young-Min Choi : Department of Materials Science and Engineering, Pukyong National University. Graduate School.

고, 흑연화 섬유는 0.5% 이하이다[1].

한편, Andrey Galiguzov 등은 열처리 온도에 따른 PAN 계 탄소섬유의 마찰계수 등 기계적 성질에 미치는 영향에 대해서 조사하였으며, 탄소섬유 제조시의 최종 열처리온도가 섬유의 마찰 표면 구조와 마찰 매커니즘에 미치는 영향을 조사하였으며, 또한 열처리된 탄소섬유를 사용한 복합재료의 굽힘 강도 및 압축강도, 겉보기 밀도 그리고 열전도도와의 상관관계를 보고하였다[2].

특히, 섬유강화 복합재료(fiber reinforced composites)는 기존의 금속 및 세라믹 재료에 비해 기계적 성질이 매우 우수하다는 사실은 잘 알려져 있다. 섬유의 복합화에 의한 물성강화의 기본 개념은 매트릭스에 탄성계수가 높고, 강도가 큰 섬유를 배열시킴으로써 재료 전체의 탄성계수를 높이고 외부에서 가해지고 있는 하중을 전적으로 섬유가 지탱하도록 하는 것이다. 이때 매트릭스는 외부하중을 섬유에 전달하는 역할을 하게 되고, 섬유의 표면손상을 방지하며, 파괴된 섬유로부터 전파되는 균열을 차단하는 역할을 한다. 즉, 섬유강화를 이용하면 어느 정도 인성을 가지면서 비강도 및 비 탄성률이 우수한 복합재료를 만들 수 있기 때문에 복합화를 위한 섬유자체의 탄성과 강도가 중요하다고 할 수 있다.

따라서 본 연구에서는 탄소섬유에 대해서 여러 가지 온도에서 진공열처리를 실시하여 열처리 온도에 따른 탄소섬유의 강도변화와 강도의 통계적 특성을 조사해 보았으며, 또한 여러 가지 온도에서 열처리한 탄소섬유의 표면변화가 복합재료의 계면 강도에 주는 효과를 알아보기 위하여 strand 형태의 탄소섬유강화 에폭시 수지 복합재료(carbon fiber/epoxy resin composites) 시험편을 제작하여 그 강도변화와 강도의 통계적 특성을 비교 검토하였다.

2. 실 험

2.1 재 료

본 연구에서 사용된 탄소섬유는 PAN 계 섬유(Hercules Co., AS4-W-12K)로서, 인장강도와 탄성률은 각각 5.7, 276.0 GPa이고, 연신율은 1.9%, 직경은 7.8 um, 밀도는 1.78 g/cm^3이다. 그리고 strand 형태의 시험편을 제조하기 위하여 사용된 매트릭스는 bisphenol-A 형의 에폭시(Epoxy) 수지로, 주재는 YD-128(Kukdo. Co.)을, 경화제는 고온경화재인 MNA(methyl nadic anhydride)를 사용하였다. 그리고 경화촉진제로 산무수물계인 BDMA(benzhyl dimethyl amine)가 사용되었다.

2.2 탄소섬유의 구조와 열처리

PAN계 탄소섬유의 고차구조를 다음 Fig. 1에 보인다. PAN 계 탄소섬유의 표면 부는 onion skin 형의 고차구조로 흑연화도나 배향성이 내부보다 높고, 내부는 불규칙 모자이크 형 또는 탄소 망면이 단면의 직교방향에 평행하게 배열한 방사선형으로 되어 있다. 이때 탄성률은 표피층이 최고로 높고, 중심으로 갈수록 저하하는 경향을 보인다. 따라서 탄소섬유를 진공상태에서 열처리를 실시하는 것에 의하여 탄소섬유 표면부의 탄소화(carbonization) 내지 흑연화(graphitization)에 의하여 탄소구조가 재배열되며 이에 따라 탄성률이나 인장강도 등의 물성변화를 기대할 수 있다고 생각 된다[3]. 그리고 탄소 망면 적층구조는 열처리 온도가 높을수록 크게 성장함과 동시에 배향성도 높아지는 것으로 알려져 있다[4].

PAN 계 탄소섬유의 열처리는 산화 등에 의한 재질의 변화를 최대한 억제하기 위해서 고진공로

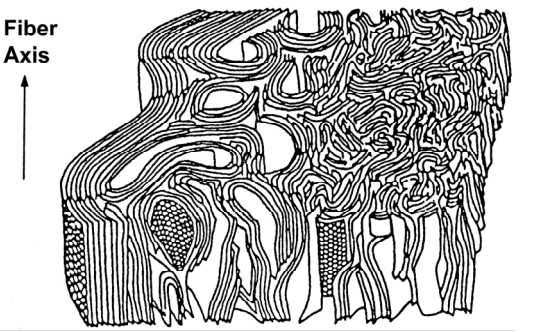

Fig. 1 Schematic diagram of higher order structure of PAN-based carbon fiber

에서 실시하였으며, 진공도는 1×10^{-6} torr 정도로 유지한 다음 열처리를 진행하였다. 열처리 온도는 1,000, 1,200, 1,400, 1,600, 1,800 및 2,000℃로 하였으며, 승온 시간은 1,000℃는 10분, 1,200℃에서 1,800℃의 경우는 약 1시간, 그리고 2,000℃의 경우에는 약 1시간 30분 정도 소요되었으며, 탄소섬유는 각각의 열처리온도에서 2시간 유지한 후 자연 냉각시켰다. Fig. 2는 열처리 온도의 개략도이다.

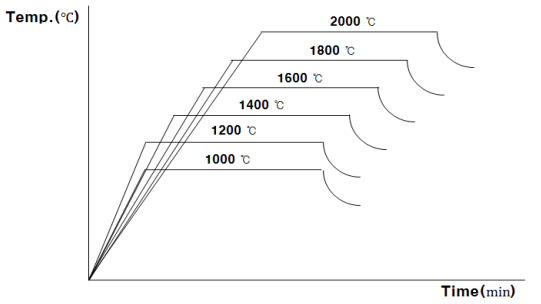

Fig. 2 Heat treatment temperature on carbon fiber

2.3 단섬유 인장시험편 제작

열처리에 의한 탄소섬유의 강도변화 특성을 조사하기 위하여 단일 탄소섬유 시험편을 제작해야 하는데, 본 실험에서 사용한 단일 탄소섬유 인장시험편은 섬유다발에서 1가닥씩 분리한 filament를 Fig. 3에 보이는 바와 같이 중앙에 gauge length만큼 홈을 판 받침종이 위에 섬유가 중앙선을 따라 똑바로 배열된 상태에서 접착제를 사용하여 고정시킨다. 그리고 인장시험 시, 받침종이 중앙부의 양쪽을 절개하여 섬유만이 인장력을 받게 하여 하중을 측정하였다. 그리고 단섬유 인장강도를 구하기 위하여 섬유직경을 측정해야 하는데, 이때 섬유직경은 현미경에 의하여 측정하였다. 시험편의 개수는 60개로 하였다.

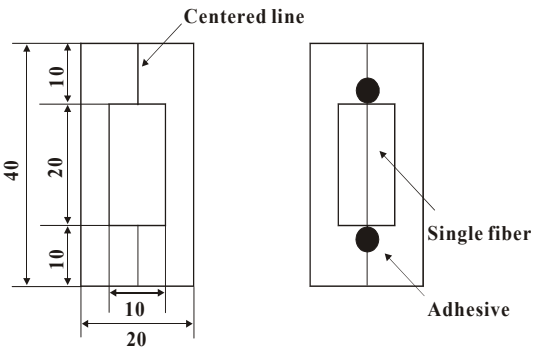

Fig. 3 Schematic diagram of single fiber specimen (unit : mm)

2.4 Strand 형 인장시험편 제작

Fig. 4는 탄소섬유 에폭시 복합재료 시험편을 제작하는 과정을 보인 것이다. 그림과 같이 탄소섬유를 액상의 에폭시 수지 내에 충분히 침지시킨 후 유리 재질의 오리피스(orifice)로 통과시켜, 섬유 주위로 묻은 잉여수지를 제거함과 동시에 일정한 직경을 가지도록 조절하여 틀(wire frame)에 고정시킨다. 이후, 80℃에서 2시간 동안 선 경화 처리 후, 120℃에서 3시간 동안 후 경화 처리하여 완전 경화시켜 strand형 인장시험편을 제작하였다[5,6]. 그리고 strand형 인장시험편으로 인장시험을 실시한 후, 인장강도를 구하기 위한 시험편 단면적은 시험이 끝난 시험편의 에폭시를 제거한 후, 선밀도를 밀도로 나누어 계산하였다.

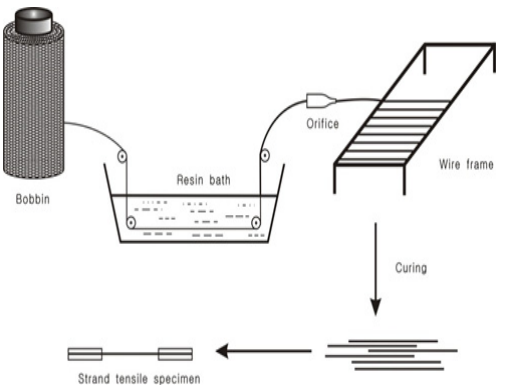

Fig. 4 Making processes of strand type specimens

2.5 인장시험장치 및 방법

탄소섬유의 인장강도 및 strand형 탄소섬유 복합재료의 인장강도 시험은 Testometric사의 만능재료시험기인 M350-10CT 장비로 실시하였다. 이때 하중의 측정은 1,000 kg의 road cell을 사용하였으

며, cross head speed는 2 mm/min으로 시험을 행하였다.

단섬유 인장시험은 ASTM D3379-75를 참고하여 섬유의 bundle에서 filament 한 가닥을 분리하여 평가하였다. 그리고 액상의 에폭시 수지에 탄소섬유를 침지시켜 만든 strand형 복합재료의 인장시험의 강도 평가에 있어서 시험편의 단면적은 수지가 섬유에 비해 그 인장강도가 매우 작으므로 수지의 기여분은 무시하고 strand 섬유의 선밀도와 밀도로부터 환산한 섬유 단면적을 이용하였다[7].

3. 결과 및 고찰

3.1 단섬유 인장강도

여러 가지 온도에서 진공 열처리한 탄소섬유의 인장시험 결과를 Fig. 5에 보인다. 이에 의하면, 열처리를 하지 않은 탄소섬유에 비해 열처리를 한 탄소섬유의 인장강도가 더 높게 나타나는 경향을 보이고 있음을 알 수 있다. 그리고 열처리 온도가 1,600℃까지는 열처리 온도의 증가에 따라 탄소섬유의 강도가 증가하다가 그 후부터 감소하는 특징을 보이고 있음을 알 수 있다.

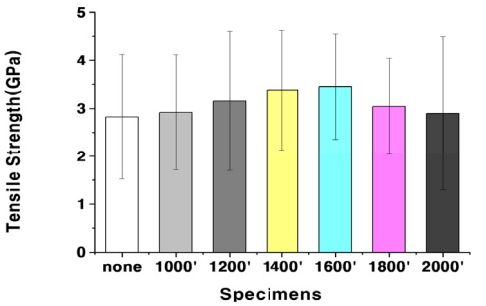

Fig. 5 Tensile strength of single fiber according to the heat treatment in vacuum

일반적으로 탄소섬유는 고온처리에 의하여 높은 수율의 탄소구조로 변환되기도 하는데 이를 탄소화 또는 흑연화라고 부른다. 따라서 비산화성 분위기에서 고온의 열처리에 의하여 탄소 이외의 원자가 거의 제거된 탄소섬유가 얻어지며, 이에 의하여 탄소섬유의 표면부가 높은 수율의 탄소구조로 변환되게 된다. 그 결과, 탄소섬유에는 탄성률의 증가가 나타나고 그것이 탄소섬유의 인장강도에 어느 정도 영향을 주기 때문에 탄소섬유의 강도가 전반적으로 상승하는 경향을 보인 것으로 판단 된다[8]. 그리고 1,600℃ 이상의 온도에서는 열처리 한 시험편의 인장강도는 오히려 약간씩 저하하는 현상을 보이는데, 이것은 1,600℃ 이상의 열처리 온도에서는 탄소섬유의 과도한 탄소화로 인하여 재료 전체적으로 취성이 오히려 증가한 결과로 인한 것으로 생각되어 진다.

3.2 Strand형 시험편 인장강도

탄소섬유를 액상의 에폭시 수지 내에 침지시켜 만든 strand 형 탄소섬유 복합재료 시험편에 대한 인장시험 결과를 Fig. 6에 보인다. 전체적으로 보아, 열처리를 하지 않은 탄소섬유로 만든 복합재료의 인장강도에 비해서 열처리를 한 탄소섬유로 제조한 복합재료의 인장강도가 약간 높게 나타나고 있는 것을 볼 수 있다. 그러나 열처리 온도에 따른 탄소섬유 복합재료의 인장강도는 뚜렷한 경향을 나타내지는 않았다. 특히 앞의 단섬유 인장강도의 경우에는 1,600℃에서 열처리를 한 탄소섬유의 강도가 가장 높게 나타난 반면, strand 형 탄소섬유 복합재료에서는 1,200℃에서 가장 높게 나타났다. 하지만 모든 열처리 온도 범위에서 단섬유의 인장강도의 분포 보다는 탄소섬유 복합재료의 인장강도의 분포가 좁게 나타나는 특징을 볼 수 있다.

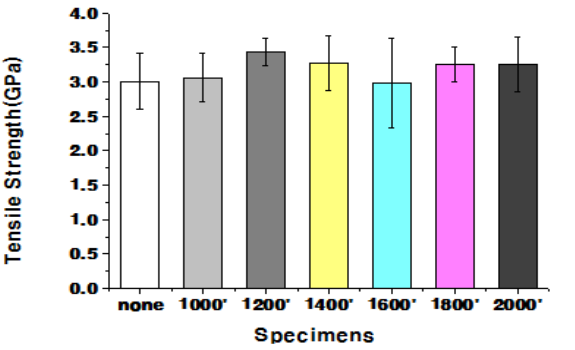

Fig. 6 Tensile strength of specimens according to the heat treatment in vacuum

현재 상용화 되어 있는 탄소섬유는 유기재료로 표면이 코팅이 되어 있다. 따라서 본 실험에서 실시한 열처리에 의해 코팅 층인 유기재료가 제거되면서 탄소섬유가 낱개의 filament 형태로 분리되었을 가능성이 크다. 그리고 strand 형 시험편 제작 시에도 의도하지 않은 섬유의 절단에 의한 소실과 같은 현상이 발생하게 되고, 이러한 요인들이 strand 형 탄소섬유 복합재료강도에 영향을 미쳤을 가능성이 큰 것으로 생각된다.

3.3 웨이블 분포

탄소섬유 단섬유와 strand 형 탄소섬유 에폭시 복합재료는 인장강도 시험 시, 취성적인 파괴거동을 나타내므로 이들 강도의 통계적 성질 평가에는 아래와 같은 최약 링크설(weakest link theory)에 의해 유도된 2모수 와이블 파괴확률 분포식(two parameter weibull fracture probability distribution)에 의한 강도특성의 통계적 해석(Statistical analysis) 또는 신뢰성 평가(reliability analysis)가 유효하다고 생각된다.

$$\ln\ln(1-F)^{-1} = m\ln\sigma - m\ln\zeta \quad (1)$$

여기서, m은 형상모수(shape parameter), ζ는 척도모수(scale parameter)이다.

그리고 강도 데이터의 누적파괴확률은 다음과 같은 메디안 랭크법(median rank)법으로 구하였다[9].

$$F_i = (i-0.3)/(n+0.4) \quad (2)$$

여기서, n은 시험편 수, i는 순번 수이다.

본 연구에서 측정한 탄소섬유 단섬유와 strand 형 탄소섬유 에폭시 복합재료의 강도를 와이블 파괴확률 분포식에 적용하고 최소자승법에 의해서 구한 와이블 분포식의 형상모수(shape parameter)를 Fig. 7, 8에 보인다.

우선 Fig. 7에서 탄소섬유 단섬유의 강도에 대한 형상모수의 변화를 보면, 열처리를 하지 않은 경우에 비해 열처리를 한 시험편의 형상모수가 전반적으로 높은 값을 보이고 있어 열처리에 의한 강도 및 강도의 신뢰성이 향상되었다고 생각된다. 그러나 1,000℃와 1,800℃에서 열처리한 시험편의 형상모수가 가장 높게 나타나 강도의 와는 다른 유의차적인 경향을 보이고 있어 이에 대한 정밀한 조사가 필요하다고 판단된다. 또한 2,000℃의 열처리에서 급격한 형상모수의 저하를 보이고 있는데, 이것은 열처리 온도가 2,000℃일 때 탄소화 등에 의한 탄소섬유의 탄성률의 증가에 따른 취성의 증가 그리고 탄소섬유 직경변화 등에 의한 복합적인 인자가 탄소섬유의 강도에 영향을 미쳤기 때문으로 생각되어진다.

다음으로 Fig. 8에서 strand 형 탄소섬유 에폭시 복합재료의 강도에 대한 형상모수를 살펴보면, 전체적으로는 단섬유 강도의 형상모수에 비해 상당히 높은 경향을 보이고 있다. 그러나 1,600℃의 열처리에서의 평균적인 인장강도(Fig. 6)는 다른 온도에서의 강도 결과와 그다지 큰 차이를 보이고 있지 않지만, 형상모수의 경우는 가장 낮게 나타나고 있음을 알 수 있다. 이것은 전술한 바와 같이 열처리에 의한 탄소섬유 코팅 층의 손상, 시험편 제작시의 탄소섬유의 절단 내지 소실 등으로 인한 제작 상 발생한 결함이 일부 시험편의 강도에 매우 큰 영향을 미쳐 그 결과, 와이블 강도분포식의 형상모수를 낮게 한 것으로 판단되어진다. 따라서 보다 정확한 strand 형 탄소섬유 에폭시 복합재료 시험편의 강도 및 그 신뢰성 평가를 위해서는 제작방법의 개선이 반드시 필요할 것으로 생각된다.

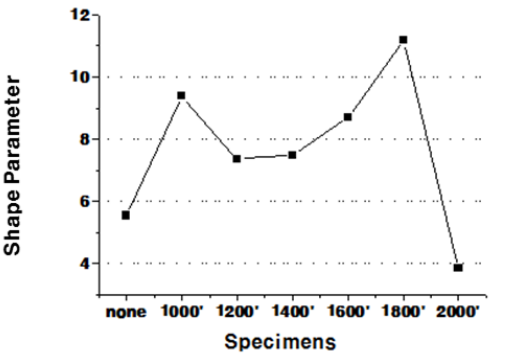

Fig. 7 Weibull distribution of single fiber specimens

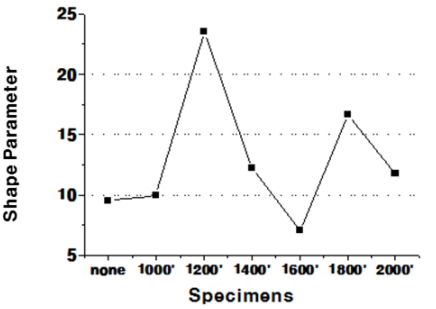

Fig. 8 Weibull distribution of strand type specimens

3.4 탄소섬유 표면 현미경 관찰

열처리에 따른 탄소섬유의 표면 형상을 관찰한 결과를 Fig. 9에 보인다. 전술하였듯이, 보빈(bobin) 형태로 판매되고 있는 탄소섬유는 bundle 제작 시 마찰로 인한 손상을 줄이기 위하여 유기재료로 코팅을 하는데, Fig. 9 (a)에서 그 모습을 확인할 수 있다. 그리고 탄소섬유를 1,000℃와 1,800℃에서 열처리를 한 경우에는 그 표면이 더욱 깨끗해져 가고 있는 것을 볼 수 있다[Fig. 9 (b)와 (c)]. 따라서 탄소섬유를 열처리 함에 따라 탄성률의 상승과 함께 강도 상승의 효과를 기대할 수 있는 점도 있지만 동시에 열처리에 의한 탄소섬유의 표면의 유기재료 코팅층이 제거됨에 따라 표면의 마찰력이 증가하게 되고, 그 결과 복합재료 제조 시에, 탄소섬유가 orifice를 통과할 때 탄소섬유의 마찰력의 증가로 인하여 탄소섬유가 끊어지거나 손상을 받았을 가능성이 있었던 것으로 생각된다. 또한 Fig. 9는 같은 배율로 관찰한 탄소섬유의 전자현미경 사진이다. 열처리에 따른 섬유 직경의 변화는 명확하게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이렇게 열처리 온도에 따른 탄소섬유의 직경변화를 전자현미경에 의하여 측정한 결과를 Fig. 10에 보인다. 이에 의하면, 전체적으로는 탄소섬유에 열처리를 실시함에 따라 직경이 감소하고 있는 경향을 보이고 있는 것을 확인할 수 있다. 그러나 열처리온도와 탄소섬유의 직경 변화와의 뚜렷한 상관관계는 보이지 않고 있는 것을 알 수 있다. 이것은 탄소섬유의 열처리를 온도에 상관없이 모두 동일한 고진공 분위기에서 실시하였기 때문으로 판단된다.

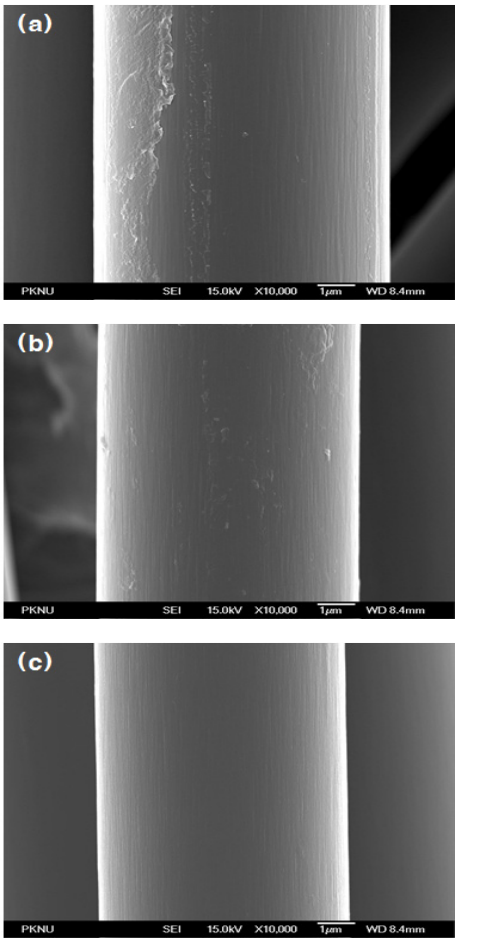

Fig. 9 FE-SEM images of carbon fiber filament. (a) no heat treatment (b) heated at 1,000℃ (c) heated at 1,800℃

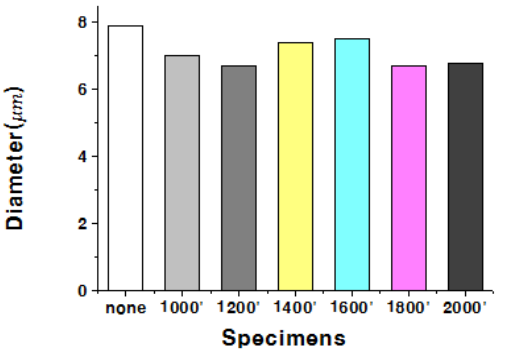

Fig. 10 Variation of carbon fiber diameter

4. 결 론

본 연구에서는 여러 가지 온도에서 고진공 열처리 한 탄소섬유 단섬유 및 열처리한 탄소섬유를 이용하여 탄소섬유강화 에폭시 수지 복합재료 시험편을 제조하고 그 강도 및 강도의 통계적 성질을 검토해 본 결과, 다음과 같은 주요한 결론을 얻었다.

1) 탄소섬유 단섬유의 경우, 열처리 온도가 1600℃까지는 열처리 온도의 증가에 따라 탄소섬유의 강도가 증가하다가 그 후부터 감소하는 특징을 보였다.

2) 열처리 온도에 따른 탄소섬유 에폭시 복합재료의 인장강도는 뚜렷한 경향을 보이지는 않았지만 탄소섬유 단섬유의 인장강도의 분포보다는 탄소섬유 에폭시 복합재료의 인장강도의 분포가 좁게 나타났다.

3) 탄소섬유 단섬유의 경우, 열처리에 의한 강도는 어느 정도 향상되었지만 형상모수의 경우에는 강도의 경우와는 다른 유의차적인 경향을 보였다.

4) 열처리에 의한 탄소섬유 코팅 층의 손상, 시험편 제작시의 탄소섬유의 절단 내지 소실 등으로 인한 제작 상 발생한 일부의 결함이 탄소섬유 복합재료 전체의 강도 신뢰성에 영향을 미치는 것으로 생각된다.

후 기

이 논문은 부경대학교 자율창의학술연구비(2016)에 의하여 연구되었음.

References

1. C. K. Moon and A. Takaku, 2005, "Polymer Matrix Composites", Sigmapress, pp. 83-89.
2. A. Galiguzov, A. Malakho, V. Kulakov, A. Keingfest, E. Kramarenko and V. Avdeev, 2013, "The Influence of Carbon Fiber Heat Treatment Temperature on Carbon-Carbon Brakes Characteristics", Journal of The Carbon Letters, Vol. 14, No. 1, pp. 22-26.
3. C. K. Moon and A. Takaku, 2005, "Polymer Matrix Composites", Sigmapress, pp. 81-82.
4. Z. Dai, B. Zhang, F. Shi, M. Li, Z. Zhang and Y. Gu, 2011, "Effect of Heat Treatment on Carbon Fiber Surface Properties and Fibers/Epoxy Interfacial Adhesion", Journal of The Applied Surface Science, 257, pp. 8457-8461.
5. B. A. Kim, H. Y. Hwang, S. J. Kang and C. K. Moon, 2016, "Effect of Nitrogen Gas Pressure on the Mechanical Properties of Polymer Composites Materials", Journal of the Korea Society Power System Engineering, Vol. 20, No. 5, pp. 14-19.
6. C. K. Moon and B. A. Kim, 2015, "Nanoparticle Effect on the Mechanical Properties of Polymer Composites", Jounal of the Korea Society Power System Engineering, Vol. 19, No. 5, pp. 12-16.
7. S. Y. Lee, 2006, "Study on Durability of E-Glass fiber/Vinylester Resin Composites for Specific Environment", Department of Materials Science and Engineering Graduate School. pp. 16-18.
8. D. Li, H. Wang and X. Wang, 2007, "Effect of Microstructure on the Modulus of PAN-based CFs during High Temperature Treatment and Hot Stretching Graphitization", Journal of The Materials Science, Vol. 42, p. 4642.
9. B. A. Kim and D. W. Shin, 2012, "Fracture Properties of Ceramics", Wonchangsa, pp. 41-60.