

## Oxi-PAN 섬유를 기반으로 제조한 탄소섬유의 탄화 조건에 따른 구조 및 물성의 변화

최경훈\* · 허소정\* · 황상하\* · 배수빈\*\* · 이형익\*\* · 채한기\*†

### The Effect of Heat Treatment Condition on the Mechanical Properties of oxi-PAN Based Carbon Fiber

Kyeong Hun Choi\*, So Jeong Heo\*, Sang-Ha Hwang\*, Soo Bin Bae\*\*,  
Hyung Ik Lee\*\*, Han Gi Chae\*†

**ABSTRACT:** In this study, carbon fibers were fabricated *via* carbonization of oxidized polyacrylonitrile (oxi-PAN) under different carbonization conditions. Carbonization of oxi-PAN fiber was performed under four different temperature (1300, 1400, 1500, 1600°C) with four different fiber tensions (14, 25, 35, 45 MPa). Effect of carbonization process on the structural development and mechanical properties of carbon fiber were characterized by single filament fiber tensile test and Raman spectroscopy. A clear correlation exists between the Raman spectrum and the tensile modulus of carbon fiber and effect of carbonization temperature on the tensile modulus showed increased tendency only at higher fiber tension ( $\geq 25$  MPa) while tensile strength showed decreased or random tendency. Therefore, it may be concluded that the optimization of carbonization temperature of oxi-PAN fiber also requires optimization of fiber tension.

**초 록:** 본 연구에서는 oxi-PAN 섬유를 이용하여 각각의 온도와 각 온도에서의 섬유에 추가되는 장력을 조절하여 탄소섬유를 제조하고 단섬유 인장실험과 라만 분광분석을 수행하여 결과를 바탕으로 oxi-PAN 섬유의 탄화 조건에 따른 구조적 변화와 그에 따른 물성의 변화를 관찰하고자 하였다. 라만 분광분석을 통해 계산된  $I_D/I_G$  측정값들은 탄소섬유의 탄성율과 동일한 변화양상을 보여주었으며 특히 탄화온도는 일반적으로 고온일수록 흑연구조가 발달하여 섬유의 탄성율이 증가하는 양상이 나타난다고 알려져 있으나 결과를 통해 분석한 바에 따르면 일정한 장력( $\geq 25$  MPa) 이상에서만 그러한 결과가 관찰되는 것으로 나타났다. 이와는 대조적으로 인장강도의 경우 라만분광분석 결과와의 연관성을 찾을 수 없었으며 또한 추가되는 장력에 의해 증가 혹은 감소하는 상반된 경향이 다양하게 나타나 특정 변수에 따른 영향을 판단하기 어려웠다. 따라서 본 연구의 결과를 통해 특히 고탄성율의 탄소섬유의 제조를 위한 oxi-PAN 섬유의 탄화 온도 최적화를 위해서는 최적의 섬유장력 조건 또한 중요하게 고려되어야 함을 알 수 있었다.

**Key Words:** 탄소섬유(Carbon fiber), 기계적물성(Mechanical properties), 구조분석(Structural analysis), 탄화온도(Carbonization temperature)

Received 20 August 2018, received in revised form 2 December 2018, accepted 7 December 2018

\*School of Materials Science and Engineering, Ulsan National Institute of Science and Technology, Korea

\*†School of Materials Science and Engineering, Ulsan National Institute of Science and Technology, Corresponding author (E-mail: hgchae@unist.ac.kr)

\*\*Agency for Defense Development, Korea

1. 서 론

탄소섬유(carbon fiber)는 극한 조건의 온도와 압력에서 구조적 물성을 유지할 수 있으며, 여러 종류의 모재(matrix) 들, 즉 고분자, 세라믹 그리고 금속과 함께 복합재를 제조할 수 있다[1,2]. 이렇게 제조된 탄소섬유강화 복합재료(carbon fiber reinforced composite material)들은 우수한 열적, 기계적, 물리적 특성으로 인해 수십년간 우주항공분야를 포함한 다양한 분야에서 연구가 이루어지고 중요한 역할을 맡아 왔다. 특히 다양한 탄소섬유의 전구체(precursor)들 중에서 고성능 탄소섬유를 제조하는데 적당한 것으로 알려진 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile, PAN) 섬유가 주요하게 다뤄졌다[3-6]. PAN 섬유는 일반적으로 안정화(stabilization 혹은 oxidation), 탄화(carbonization) 그리고 선택적으로 흑연화(graphitization) 공정의 유무에 따라 최종적으로 탄소섬유(carbon fiber) 혹은 흑연섬유(graphite fiber)로 전환된다. 안정화 단계에서 PAN 단일중합체 혹은 공중합체 섬유는 일정한 장력을 섬유에 부가한 상태에서 산소 분위기의 250°C 내외의 온도범위에 노출되는데 해당과정을 통해 PAN 섬유의 인접한 분자간 산화가고 반응 및 nitrile 반응기들의 고리화 반응을 통해 사다리형의 ladder polymer를 형성하여 내열성과 내화학특성이 크게 증가된 비교적 안정적인 특성의 섬유가 형성된다[7,8]. 해당 섬유를 일반적으로 산화 PAN 섬유(oxidized PAN fiber, oxi-PAN)이라 지칭하며 안정화 섬유 혹은 내염섬유로도 불린다. 특히 우주항공분야에 응용되는 탄소-탄소 복합재료는 지금까지 평직 및 주자직의 직물을 적층한 형태의 탄소 섬유를 많이 활용해 왔기 때문에, 기계적 및 열적 충격에 의해 발생하는 층간 분리 현상이 재료의 기계적 성질과 삭마저항성을 저하시키는 주요원인으로 지적되어 왔다. 이러한 단점을 극복하기 위해 3차원 구조의 프리폼(preform)을 제조하여 복합재료에 적용하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다[9]. 3차원 탄소섬유 프리폼을 제조하는 방법에는 3D weaving 이나 3D braiding 등의 다양한 방법들이 있으나 이러한 방법들 중 니들펀칭(needle punching)은 장비와 구조 및 제조공정이 간단하기 때문에 생산성과 작업성 및 경제성이 우수하다는 장점을 가지고 있다. 이러한 제조상의 공정을 효율화하기 위해 특히 취성이 높아 공정중 손상이 우려되는 완전히 탄화가 끝난 탄소섬유 보다는 oxidized-polyacrylonitrile (oxi-PAN) 섬유로 이루어진 섬유를 이용하여 프리폼을 형성하고 이후 탄화 및 밀도화 하여 탄소-탄소 복합재를 형성하는 방법이 고려되었다. 그러나 해당 방법은 탄화 중 섬유의 화학적 변화과정과 그에 따른 구조적변화 및 수치상의 변화, 특히 공정조건이 최적화 되어있지 않다는 점이 문제로 지적되어 왔다[10]. 일반적으로 섬유의 탄화공정에서 가장 중요한 변수들은 섬유에 부가되는 장력, 탄화온도, 승온조건 그리고 탄화 시 이용되는 불활성 기체의 종류와 그

유량이다. 이러한 다양한 요소들 중 가장 중요한 공정변수로 생각되는 섬유에 부가되는 장력과 탄화온도의 영향을 조사하고 최적화하고자 그 외의 공정조건들은 일정하게 하고 다양한 장력(14, 25, 35, 45 MPa)과 탄화온도(1300, 1400, 1500, 1600°C)에 따라 Oxi-PAN섬유를 탄화하여 탄소섬유를 제조하였으며, 공정조건들에 따른 탄화거동의 변화와 이에 따른 탄소섬유의 구조 및 물성의 상관관계를 라만분광법과 단섬유 인장실험 결과들을 이용하여 규명하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 실험에 사용한 oxi-PAN 섬유

Oxi-PAN은 국내 탄소섬유 업체((주) 태광산업)에서 확보하였으며, Fig. 1에 나타난 바와 같이 tow형태로 제공되었다. 섬유직경은  $11.7 \pm 0.9 \mu\text{m}$ , 인장강도  $0.34 \pm 0.02 \text{ GPa}$ , 인장탄성을  $10.4 \pm 0.4 \text{ GPa}$  그리고 파단신율  $16.7 \pm 1.4\%$ 로 측정되었고 별도의 물리적 혹은 화학적 처리를 거치지 않고 사용하였다.

2.2 탄화공정

Oxi-PAN 섬유의 탄화과정은 일반적으로 최저 1000°C 이상에서 최대 1600°C 정도의 범위에서 행해지는 것으로 알려져 있다[11,12]. 또한 흑연 결정구조의 섬유방향으로의 배향을 최대화하여 최대 물성을 발현할 수 있도록 탄화 공정 중 섬유에 장력을 가해주는 것이 일반적이다. 이에 따라 Table

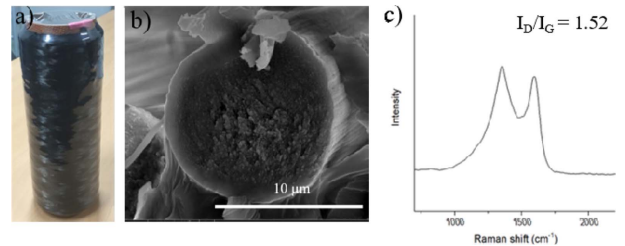
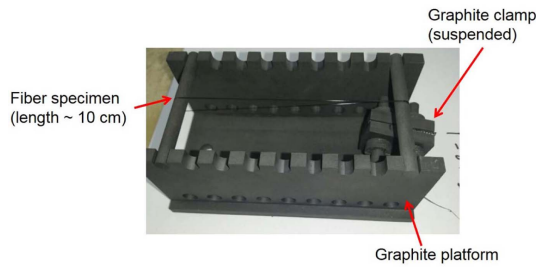


Fig. 1. (a) Digital image of OxiPAN tow and (b) SEM image of its fractured surface. (c) Raman spectrum of oxiPAN shows  $I_D/I_G$  of 1.52

Table 1. Carbonization temperatures and fiber tensions applied for carbonization of OxiPAN

Temp (°C)	1300	1400	1500	1600
Fiber tension (MPa)	14	14	14	14
	25	25	25	25
	35	35	35	35
	45	45	45	45

\*Identification codes were given to each carbon fibers from CF 1300-14 to CF 1600-45 based on the carbonization temperature and applied fiber tension



**Fig. 2.** A digital image of graphite platform and clamp used for applying tension to oxiPAN fiber during the carbonization

1에 나타난 바와 같이 본 연구에서는 1300°C, 1400°C, 1500°C 그리고 1600°C에서 탄화공정을 진행하였으며, 섬유에 부가되는 장력은 온도별로 각각 14 MPa, 25 MPa, 35 MPa 그리고 45 MPa의 4 단계로 조절하였다.

Table 1에 계획된 조건에 따라 iso-stress 조건하에서 oxi-PAN 섬유의 탄화를 진행하기 위해 Fig. 2에 나타난 바와 같은 흑연 플랫폼 및 클램프를 제조하여 사용하였다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이 장력은 섬유 tow에서 한 가닥의 단면적과 부가해야 하는 장력을 기준으로 계산하여 클램프의 무게를 조절하였으며 튜브형 furnace를 이용하여 질소 분위기 하에서 3°C/min의 승온속도로 각각의 최종온도를 가하여 탄화를 진행하였다.

### 2.3 탄화조건에 따른 섬유의 구조-물성 분석

각기 다른 조건에 따라 진행된 탄화실험을 통해 얻어진 섬유들의 단섬유 인장물성 측정 평가를 Texttechno사의 Favimat+ 인장측정 장비를 이용하여 수행하였다. 각 시편은 인장시험을 50회 반복 실험하여 평균값을 측정하였다. 라만분광분석에는 WITec 사의 alpha300R 공초점 라만 분광기를 이용하였다. 1회 측정시 5초의 노출시간을 적용하였으며 동일 지점에 대하여 50회 측정결과를 누적하였다. 이러한 실험은 실험조건 별로 10개의 시편에 대하여 행해졌으며, 결과로부터 얻어진 스펙트럼에서 D Band에 대한 G Band의 intensity 비율( $I_D/I_G$ )을 구하였다. 최종적으로 FEI 사의 Nova Nano SEM 주사전자현미경(field emission scanning

electron microscope FE-SEM)을 이용하여 파단면 분석을 진행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

각 조건별로 얻어진 섬유들의 인장특성 측정결과를 장력조건에 따라 정리하여 표로 정리하고 최대값이 얻어진 온도 및 장력조건들에서의 물성변화를 도표로 정리하였다. Table 2에는 14 MPa의 장력을 가하여 탄화한 섬유의 인장물성을 탄화온도 별로 정리하였다. 탄화중의 섬유 절사 현상이 탄화온도 1600°C에서 일부 발견되었으며 해당 온도에서 인장 강도가 약 0.7 GPa로 나타나 모든 섬유들 중 가장 낮은 값을 확인하였다. 1300-1500°C 구간에서 탄화된 섬유들의 인장강도는 최소 1.1 GPa에서 최대 1.2 GPa로 나타났으나 오차 범위 내에서의 편차를 보였고, 인장탄성율의 경우 최소 233 GPa에서 최대 260 GPa로 1400°C에서 가장 높게 나타나는 것으로 측정되었다. 파단신도의 경우 1300°C에서 1400°C까지는 0.53%에서 0.57%로 약 7.5% 상승하여 섬유인성이 전반적으로 상승하는 경향을 보였으나 이후 1500°C에서 1600°C에 이르기까지 0.44%, 0.28%로 급격히 감소하는 경향을 보였다. 또한 전 온도구간에서 섬유의 수축률은 4% 내외로 비슷하게 나타나는 것을 알 수 있다. 해당 실험결과를 통해 14 MPa의 장력을 가해준 경우, 1400°C가 최적의 탄화온도인 것을 확인하였다.

Table 3에는 25 MPa의 장력을 가하여 각 온도별로 탄화한 섬유들의 인장물성을 정리하여 나타내었다. 해당 조건에서는 14 MPa의 장력조건과는 달리 섬유가 탄화시키고 난 후 수축되는 것이 아닌 오히려 조건에 따라 1.5%에서 2.2%까지 연신이 된 것을 알 수 있다. 또한 1500°C 이상의 온도에서는 섬유다발 중 일부 섬유들이 절사되는 현상이 나타나며 1600°C의 경우 탄화과정 중 섬유가 모두 끊어져 해당 조건이 가공한계점 이상임을 확인하였다. 이러한 현상의 원인으로서는 일반적으로 PAN계 고분자 섬유들의 탄화과정에서 발생하는 구조변화가 질소와 산소 등의 원소를 제거하고 그래핀 구조를 형성하는 메커니즘으로 이루어지며 따라서 부피의 감소 즉, 섬유의 경우 섬유방향으로의 수축이 일어나는 것이 필연적인데 수축에 대한 한계수축력 이상

**Table 2.** Tensile properties of carbon fiber carbonized at various temperature with 14 MPa of fiber tension

Sample	Shrinkage (%)	Tensile strength (GPa)	Young's modulus (GPa)	Elongation (%)	Diameter ( $\mu\text{m}$ )
CF1300-14	4.1	1.1 $\pm$ 0.2	233 $\pm$ 11	0.53 $\pm$ 0.09	7.4 $\pm$ 0.5
CF1400-14	3.7	1.2 $\pm$ 0.2	260 $\pm$ 22	0.57 $\pm$ 0.08	6.7 $\pm$ 0.3
CF1500-14	4.3	1.1 $\pm$ 0.3	243 $\pm$ 5	0.44 $\pm$ 0.11	7.2 $\pm$ 0.2
CF1600-14	4	0.7 $\pm$ 0.2	237 $\pm$ 12	0.28 $\pm$ 0.08	6.0 $\pm$ 0.7

**Table 3.** Tensile properties of carbon fiber carbonized at various temperature with 25 MPa of fiber tension

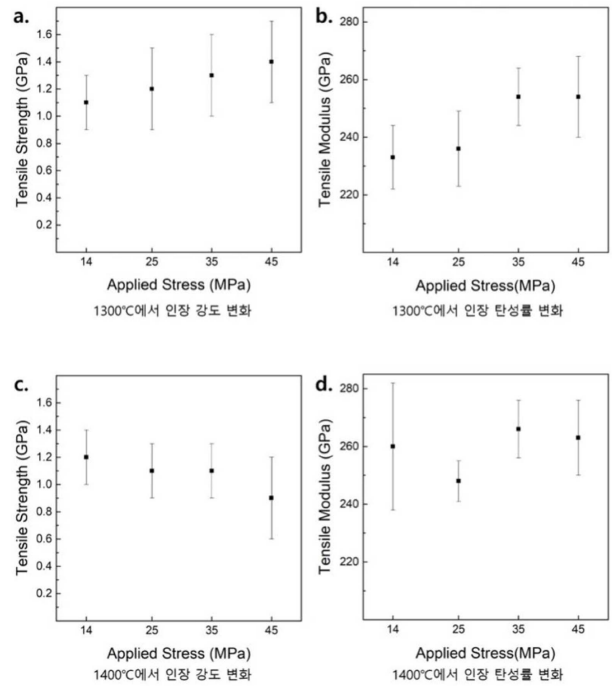
Sample	Shrinkage (%)	Tensile strength (GPa)	Young's modulus (GPa)	Elongation (%)	Diameter (μm)
CF1300-25	2.1% increased	1.2 ± 0.3	236 ± 13	0.48 ± 0.12	6.8 ± 0.4
CF1400-25	2.2% increased	1.1 ± 0.2	248 ± 7	0.43 ± 0.07	6.9 ± 0.4
CF1500-25	1.5% increased, partially broken	0.9 ± 0.3	254 ± 8	0.34 ± 0.10	7.1 ± 0.4
CF1600-25	Fibers broken				

의 응력이 반대방향으로 가해지거나 그래핀 구조가 형성되는 영역의 boundary 사이에서 혹은 승온과정에서 그래핀 구조 형성온도에 도달하기 전에 일정수준이상의 변형이 일어나 그래핀 형성과정에서의 수축을 상쇄 시키는 경우 등이 복합적으로 작용하여 이러한 현상을 발생시킨 것으로 가정할 수 있다[13]. 이러한 현상을 고려하여 Table 3에서 탄화온도의 영향을 확인해보면 인장 강도의 경우 1300°C에서 1.2 GPa, 1400°C에서 1.1 GPa로 오차범위 내에서 감소하지만 인장 탄성률의 경우 1300°C에서 236 GPa, 1400°C에서 248 GPa, 1500°C에서 254 GPa로 탄화온도에 대하여 지속적으로 증가하는 것을 볼 수 있다. 이러한 인장강도와 탄성률의 탄화온도에 따른 증감 추세의 차이는 PAN계 탄소 섬유 온도에 따른 탄화과정에서 일반적으로 관찰되는 것으로 알려져 있으며 그 원인은 탄성률의 경우 탄화온도에 따라 증가하는 그래핀 결정구조의 크기, 배향에 따른 영향이며 특정 온도를 기점으로 감소하는 인장강도의 경우 가해진 섬유장력에 의해 감소한 분자의 mobility와 이로 인해 형성된 pore 및 defect 구조의 영향이라고 알려져 있다[13]. 이러한 영향으로 25 MPa의 장력에서는 최대 인장강도를 얻기 위한 탄화온도 조건과 최대 탄성률을 얻기 위한 탄화온도조건이 큰 차이를 보임을 확인하였다.

Table 4에는 35 MPa와 45 MPa의 장력 조건에서 제조된 탄소 섬유들의 물성을 정리하였다. 일부 섬유에서 25 MPa 조건과 동일하게 탄화공정 이후 섬유의 연신이 발생하였음을 알 수 있으며 연신을 또한 증가하였음을 확인할 수 있다. 각각의 장력조건에 최대 탄화가능온도는 모두 1400°C가 최대이며 탄화온도에 따라 인장강도의 감소와 인장탄성률의 증가가 25 MPa의 장력조건과 마찬가지로 나타남을 확인할 수 있다. 최대 인장강도는 1300°C에서 1.3 GPa로

나타났으며 최대 탄성률은 1400°C에서 266 GPa로 나타났다. 이러한 현상은 45 MPa의 장력조건에서도 반복적으로 나타나는데 1300°C 탄성률과 인장강도 또한 오차범위에서 거의 동일한 값을 보이는 것을 확인할 수 있다.

위에서 관찰한 결과들을 탄화조건에 따라 종합적으로 정리하기 위해 Fig. 3에 탄화온도 1300°C와 1400°C에서 장력에 따른 섬유들의 인장강도와 인장탄성률을 정리하였다.



**Fig. 3.** Tensile strength and modulus of fibers carbonized at (a-b) 1300°C and (c-d) 1400°C with various fiber tension

**Table 4.** Tensile properties of carbon fiber carbonized at various temperature with 35 and 45 MPa of fiber tensions

Sample	Shrinkage (%)	Tensile strength (GPa)	Young's modulus (GPa)	Elongation (%)	Diameter (μm)
CF1300-35	4.5% increased	1.3 ± 0.3	254 ± 10	0.52 ± 0.10	7.0 ± 0.7
CF1400-35	3.3% increased	1.1 ± 0.2	266 ± 10	0.41 ± 0.07	6.6 ± 0.6
CF1300-45	2.7% increased	1.4 ± 0.3	254 ± 14	0.58 ± 0.09	6.9 ± 0.4
CF1400-45	5.3% increased partially broken	0.9 ± 0.3	263 ± 13	0.37 ± 0.10	7.1 ± 0.5

Fig. 3의 (a)와 (b)를 보면 1300°C의 탄화 온도에서 섬유장력의 증가에 따라 인장강도와 인장탄성율이 모두 오차범위 내에서 증가함을 볼 수 있다. Fig. 3의 (c)와 (d)에서 나타난 1400°C의 탄화 온도에 대해서는 인장 강도는 오차범위 내에서 감소하는 반면 인장탄성율은 25 MPa에서 감소하고 나머지 조건에서 일정한 수준을 유지하며, 탄화온도 증가에 대하여서는 인장강도는 14 MPa 조건을 제외하면 모두 감소하는 반면 인장 탄성율은 모든 조건에서 온도 증가에 대하여 증가함을 확인할 수 있다. 탄화온도에 따른 인장강도의 감소율은 섬유장력조건에 대하여 점차적으로 증가하는데 25 MPa에서 8.3%, 35 MPa에서 15.4% 감소하고 45 MPa에서 35.7%의 급격한 감소세를 보인다. 인장탄성율의 증가율은 이와는 반대의 경향을 보이는데 14 MPa에서 11.6% 증가한 반면 이후로는 섬유장력이 증가함에 따라 5.1%, 3.5%로 순차적으로 증가율이 감소하는 경향을 보이는 것을 확인할 수 있었다.

탄화실험과 인장물성 측정을 통해 가장 안정적인 탄화 조건으로 확인된 1300°C와 1400°C에서 섬유장력에 따라 얻어진 섬유들을 라만분광법을 이용하여 구조분석을 진행하였다. 측정된 라만스펙트럼의 결과를 장력조건에 따라 표로 정리하고 섬유내의 상대적인 Graphite 구조의 형성비율을 조사하고자 G-band에 대한 D-band의 비율( $I_D/I_G$ )을 각 스펙트럼으로부터 계산하여 표로 정리하였다. 본 연구에서 각 peak의 fitting에 사용된 peak은 1200  $cm^{-1}$  부근의 D4 Band와 1350  $cm^{-1}$  부근에서 관찰되는 D Band, 1580  $cm^{-1}$  부근의 G Band, 그리고 비정질 탄소로부터 기인하는 1500  $cm^{-1}$  부근의 peak이 사용되었다[13]. 해당 peak 구성요소를 이용하여 fitting된 라만스펙트럼의 예시를 Fig. 4에 나타내었다.

비록 탄소섬유의 라만 스펙트럼은 섬유내의 graphite 구조의 상대적 비율과 구조적 완결성 분자단위의 상대적인 defect의 비율을 반영하기 때문에 섬유의 기계적인 물성과 완전한 연관성을 설명하기에는 무리가 있으나 인장탄성율의 경우 graphene 결정구조의 크기와 결정구조내의 defect

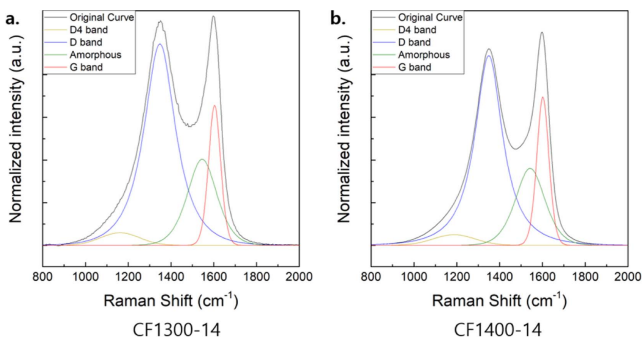


Fig. 4. Raman spectrum of fiber carbonized at (a) 1300°C and (b) 1400°C with 14 MPa fiber tension. Five most representative peak components were used to analyze each spectrum

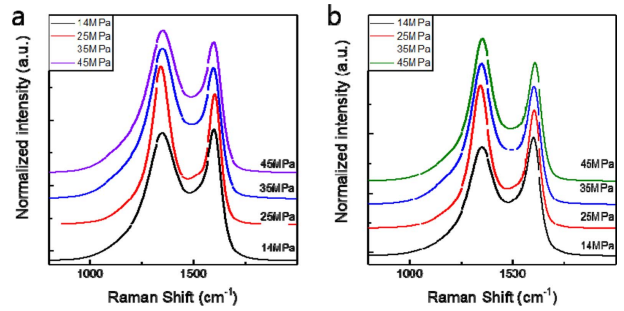


Fig. 5. Raman spectra of fibers carbonized at (a) 1300°C and (b) 1400°C with various fiber tension

Table 5.  $I_D/I_G$  of carbon fibers carbonized at 1300°C and 1400°C with various fiber tension

Sample	$I_D/I_G$	Sample	$I_D/I_G$
CF1300-14	1.42	CF1400-14	1.26
CF1300-25	1.66	CF1400-25	1.58
CF1300-35	1.51	CF1400-35	1.50
CF1300-45	1.46	CF1400-45	1.54

를 반영하는 것으로 알려져 있어  $I_D/I_G$ 의 변화를 연관지어 설명할 수 있는 부분이 있다고 판단된다[14]. 본 연구에서 얻어진 결과 또한 탄성율과  $I_D/I_G$ 의 결과 사이에 연관성이 있는 것으로 판단되는데 Fig. 5에 나타난 장력에 따른 라만 스펙트럼의 변화를 통해 CF1300-25에서 가장 높은  $I_D/I_G = 1.66$ 이 확인되었으며 Fig. 5에서는 CF1400-25에서 가장 높은  $I_D/I_G = 1.58$ 이 나타남이 확인되었다. 해당 섬유들은 인장탄성율 결과에서 확인된 바와 같이 동일한 탄화온도의 다른 섬유들에 비해 상대적으로 낮은 탄성율을 가지는 것을 확인할 수 있어 낮은 구조적 완결성이 섬유의 탄성율에 반영된 것으로 생각해 볼 수 있다. 이에 비해 인장강도는 실험결과를 통해서 라만 스펙트럼의 변화추세와의 연관성을 발견하기 어려웠는데 이는 탄소섬유의 인장강도에 있어서는 1차적으로 void나 pore 등이 큰 영향을 미치기 때문인 것으로 생각된다. 일반적으로 탄소섬유의 인장탄성율의 경우 결정화도 및 결정의 크기 등과 관련한 해석이 정설로 받아들여지고 있으나 인장강도의 경우에는 영향을 미치는 구조적 요소를 복합적이라고 보거나 새로운 요인을 분석하는 등 현재까지도 다양한 연구가 진행 중이다[15].

#### 4. 결론

Oxi-PAN 섬유를 기반으로 한 탄소섬유 제조공정의 다양한 공정요소들 중 가장 중요한 변수로 생각되는 섬유에 부가되는 장력과 탄화온도의 영향을 조사하고 최적화하고자 다양한 장력과 탄화온도에 따라 섬유의 탄화실험을 진행하였다. 탄화온도를 증가시키기에 따라 가공 가능한 최대 부

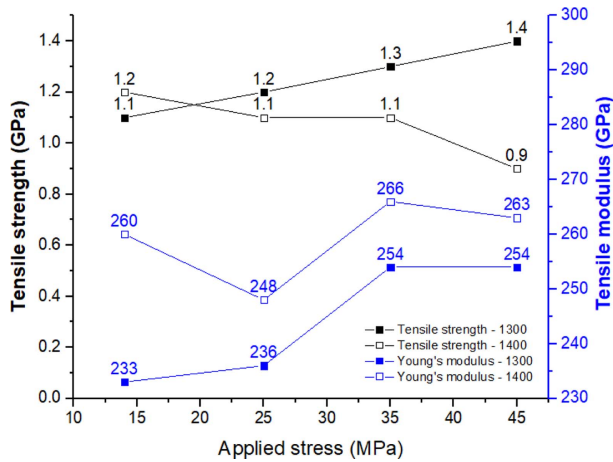


Fig. 6. Overall change in tensile properties caused by carbonization temperature and fiber tension

가장력은 감소하여 1300°C와 1400°C에서 최대 45 MPa, 1500°C에서 최대 25 MPa, 1600°C에서 최대 14 MPa까지로 나타났다. 제조된 섬유의 인장실험은 탄화공정이 가장 안정적인 1300°C와 1400°C를 중심으로 분석하였으며, 그 결과를 Fig. 6에 정리하여 나타내었다. 1300°C의 탄화 온도에서 섬유장력의 증가에 따라 인장강도와 인장탄성율이 부가된 장력에 대하여 모두 오차범위 내에서 증가함을 볼 수 있었고 1400°C의 경우 부가된 장력에 대해 인장 강도는 오차범위내에서 감소하는 반면 인장탄성율은 25 MPa에서 감소하고 나머지 조건에서 일정한 수준을 유지하는 것으로 나타났다. 탄화온도 증가에 대하여서는 인장강도는 14 MPa 조건을 제외하면 모두 감소하는 반면 인장 탄성률은 모든 조건에서 온도 증가에 대하여 증가함을 확인하여 기존의 발표된 결과들과 동일한 경향을 보였다[16,17]. 탄화온도에 따른 인장강도의 감소율은 섬유장력조건에 대하여 점차적으로 증가하여 45 MPa에서 최대 35.7%의 급격한 감소세를 보였고 인장탄성율의 증가율은 섬유장력이 증가함에 순차적으로 감소하여 45 MPa에서 3.5%의 최저 증가율을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 특히 인장탄성율 결과는 라만 스펙트럼 분석을 통해 얻어진  $I_D/I_G$  결과와 연관지어 구조-물성의 상관관계를 생각해볼 수 있었으며, 이에 비해 인장강도는 라만 스펙트럼의 변화추세와의 연관성을 발견하기 어려웠는데 이는 일반적으로 탄소섬유의 인장강도에 있어서는 1차적으로 void나 pore 등이 큰 영향을 미치기 때문인 것으로 생각되며 또다른 복합적 요소가 작용하기 때문인 것으로 분석된다.

## ACKNOWLEDGEMENT

This work was supported by the Korean Government (Ministry of Trade, Industry and Energy, MOTIE, and

Defense Acquisition Program Administration, DAPA) through Institute of Civil-Military Technology Cooperation.

## REFERENCES

1. Chung, D.D.L., and Chung, D., *Carbon Fiber Composites*, Elsevier, USA, 2012.
2. Chawla, K.K., *Composite Materials, Chapter 8 Carbon Fiber Composite*, Springer Science & Business Media, LLC, USA, 1987.
3. Rahman, M.S.A., Ismail, A.F., and Mustafa, A., "A Review of Heat Treatment on Polyacrylonitrile Fiber", *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 92, No. 8, 2007, pp. 1421-1432.
4. Fitzer, E., "PAN-based Carbon Fibers—Present State and Trend of the Technology from the Viewpoint of Possibilities and Limits to Influence and to Control the Fiber Properties by the Process Parameters", *Carbon*, Vol. 27, No. 5, 1989, pp. 621-645.
5. Eddie, E., "The Effect of Processing on the Structure and Properties of Carbon Fibers", *Carbon*, Vol. 36, No. 4, 1998, pp. 345-362.
6. Wangxi, Z., Jie, L., and Gang, W., "Evolution of Structure and Properties of PAN Precursors during their Conversion to Carbon Fibers", *Carbon*, Vol. 41, No. 14, 2003, pp. 2805-2812.
7. Johnson, D.J., "Structure-Property Relationships in Carbon Fibres", *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 20, No. 3, 1987, pp. 286-291.
8. Lee, S.H., Kim, J.H., Ku, B.C., Kim, J.K., and Joh, H.I., "Structural Evolution of Polyacrylonitrile Fibers in Stabilization and Carbonization" *Advances in Chemical Engineering and Science*, Vol. 2, No. 2, 2012, pp. 275-282.
9. Mouritz, A.P., Bannister, M.K., Falzon, P.J., and Leong, K.H., "Review of Applications for Advanced Three-dimensional Fibre Textile Composites", *Composite Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 30, No. 12, 1999, pp. 1445-1461.
10. Chen, T., Liao, J., Liu, G., Zhang, F., and Gong, Q., "Effects of Needle-punched Felt Structure on the Mechanical Properties of Carbon/Carbon Composites", *Carbon*, Vol. 41, No. 5, 2003, pp. 993-999.
11. Ko, T., "Influence of Continuous Stabilization on the Physical Properties and Microstructure of PAN-based Carbon Fibers", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 42, No. 7, 1991, pp. 1949-1957.
12. Nunna, S., Naebe, M., Hameed, N., Fox, B.L., Creighton, C. "Evolution of Radial Heterogeneity in Polyacrylonitrile Fibres during Thermal Stabilization: Overview", *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 136, 2017, pp. 20-30.
13. Newcomb, B.A., "Processing, Structure, and Properties of Carbon Fibers", *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 91, No. 1, 2016, pp. 262-282.
13. Sadezky, A., Muckenhuber, H. Grothe, H., and Pöschl, U., "Raman Microspectroscopy of Soot and Related Carbonaceous Materials: Spectral Analysis and Structural Information", *Carbon*, Vol. 43, No. 8, 2005, pp. 1731-1742.
14. Huang, Y., and Young, R.J., "Effect of Fibre Microstructure

- upon the Modulus of PAN- and Pitch-based Carbon Fibres”, *Carbon*, Vol. 33, No. 2, 1995, pp. 97-107.
15. Naito, K., Tanaka, Y., Yang, J.M., and Kagawa, Y., “Tensile Properties of Ultrahigh Strength PAN-based, Ultrahigh Modulus Pitch-based and High Ductility Pitch-based Carbon Fibers”, *Carbon*, Vol. 46, No. 2, 2008, pp. 189-195.
  16. Salim, N.V., Blight, S., Creighton, C., Nunna, S., Atkiss, S., and Razal, J.M., “The Role of Tension and Temperature for Efficient Carbonization of Polyacrylonitrile Fibers: Toward Low Cost Carbon Fibers”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 57, No. 12, 2018, pp. 4268-4276.
  17. Jang, D., Joh, H.-I., Ku, B.-C., Kim, S.R., Bang, Y.H., and Lee, S., “Effect of Heating Rate in Carbonization on Mechanical Properties of Polyacrylonitrile Based Carbon Fibers”, *Polymer (Korea)*, Vol. 41, 2017, pp. 196-202.