

論文

열처리 온도와 분위기가 탄소섬유의 표면과 인장강도에 미치는 영향

이상훈* · 박혜련* · 박희동*

Effect of Heat-treatment Temperature and Atmospheres
on the Surface Character and Tensile Strength of Carbon Fibers

Sang-Hoon Rhee*, Hye Lyun Park* and Hee Dong Park*

ABSTRACT

Effect of heat-treatment temperature and environmental atmosphere on the surface character and tensile strength of carbon fibers has been studied. The carbon fibers were heat-treated at the temperature range of 200~500°C for 1h in the air and N₂ atmosphere, respectively. When carbon fibers were heat-treated in the air, the weight decreased to the range of 0.4~17.4% and ν Si-O-Si peak showed increasement in FT-IR spectrum. The tensile strength of them were decreased from 2857 MPa to the range of 2143~2482 MPa. In case of the N₂ atmosphere, however, the weight loss amounted to the range of 0.4~1.9%, ν Si-CH₃ peak showed increasement in FT-IR spectrum, and the tensile strength of them were in the range of 2900~3050 MPa.

초 록

열처리 온도와 분위기가 탄소섬유의 표면과 인장강도에 미치는 영향에 대해 조사하였다. 열처리는 200~500°C 구간에서 각각 1시간 동안 행하였고 분위기는 공기와 질소를 이용하였다. 탄소섬유를 공기 중에서 열처리하였을 때는 0.4~17.4%의 무게감량을 보였고, FT-IR 측정결과 ν Si-O-Si peak이 증가되었다. 인장강도는 열처리 전, 2857 MPa에서 열처리 후, 2143~2482 MPa으로 감소하였다. 질소 분위기 중에서 열처리 시에는 0.4~1.9%의 무게감량을 보였고, FT-IR 측정결과 ν Si-CH₃ peak이 증가하였다. 인장강도는 열처리 전, 2857 MPa에서 열처리 후 2900~3050 MPa의 강도 값을 보였다.

1. 서 론

탄소섬유의 밀도는 1.4~2.0 g/cm³으로 다른 재료에 비해 낮으면서도 Young's modulus는 240~800 GPa, 파괴강도는 2~4 GPa로서 매우 뛰어난 기계적 성질을 갖고 있을 뿐만 아니라 불활성 분위기

중에서는 3000°C까지 강도 저하가 없는 우수한 재료로 알려져 있다[1]. 탄소섬유는 섬유의 구조와 결정들의 배향성에 따라 type 1~3으로 분류되는데 type 1의 인장강도는 2.2 GPa, Young's modulus는 390 GPa, 밀도는 1.95 g/cm³으로 흑연화가 매우 잘 되었고 탄성계수가 크며 구조재료로 사용시 stiff-

* 한국화학연구소 무기소재연구부

ness가 매우 큰 특징을 갖고 있다. Type 2의 인장강도는 2.7 GPa, Young's modulus는 250 GPa, 밀도는 1.75 g/cm^3 으로 낮은 온도에서 열처리되어 탄성계수는 작으나 기계적 강도가 크다. Type 3은 결정들이 무질서하게 배열되어 있고 탄성계수와 기계적 강도는 작으나 가격이 저렴한 장점이 있다[2].

탄소섬유는 제조 원료에 따라 PAN계, rayon계, pitch계가 있으며, 그 중 특히 PAN계는 원료 고분자가 비교적 저렴하고 제조공정이 간단하며 탄소수율이 높은 관계로 널리 사용되고 있다. PAN계 탄소섬유는 acrylonitrile을 중합시켜 polyacrylonitrile을 만들고 이를 습식이나 전식 방법으로 spinning하여 제조된다. 그 후, 200~300°C 공기 중에서 열처리하여 산화상태의 섬유를 만든 뒤 이를 1000~1500°C의 질소 분위기에서 열처리하여 탄화시킨다. 그 후, 표면처리를 한 뒤 sizing 공정을 거쳐 탄소섬유가 완성되는데[3], 이 때 sizing은 취급의 용이성을 위한 섬유 결합제 역할, guide eyes나 tensioning roller등의 마찰로부터 섬유를 보호하는 윤활제 역할, anti-static property로 부터의 보호 역할 등을 한다[4]. 그러나 탄소섬유를 이용하여 제품을 생산할 때에는 sizing제에 의한 기지상과 탄소섬유와의 결합성 저하나 탄소/세라믹 복합재료등의 제조시 불순물로의 작용을 억제하기 위하여 이를 제거 또는 표면처리를 통하여 표면 물성을 개선하여 사용하고 있다.

탄소/에폭시 복합재의 경우, 탄소섬유 자체의 강도 증진과 에폭시 수지와와의 계면 접착 향상을 위하여 다양한 탄소섬유 표면 처리법이 개발되고 있는데 그 대표적인 예로는 표면산화법[5~13], 아미노기 형성법[14, 15], 탄화물 코팅법[16~18], 브롬 처리법[19], whisker 형성법[20, 21]등이 있다. 표면산화법은 탄소섬유의 표면층만을 산화처리시켜주는 방법으로서 산 처리법과 열 처리법이 널리 사용되고 있다. 본 실험에서는 열 처리법을 사용시 열처리 온도와 분위기의 영향을 보기 위하여, 200~500°C 온도 구간에서 공기와 질소 분위기를 이용하여 열처리하였으며, 이들이 탄소섬유의 표면에 존재하는 작용기(functional group)와 미세구조,

그리고 인장강도에 미치는 영향을 관찰하였다.

2. 실험 방법

본 연구에 사용된 탄소섬유는 Toray사의 T-300 B계열(Torayca, 6000-50B, Toray Industries, Inc., Japan) 제품이었다. 탄소섬유의 열처리기는 5°C/min로 승온하여 200, 300, 400, 500°C에 각각 도달한 후 1시간 동안 행하였다. 공기중에서 열처리시에는 box furnace(Model 1700S-EBL, CM Furnaces Inc., U.S.A.)를 사용하였으며, 질소 분위기에서 열처리시에는 진공로(Multipurpose vacuum furnace, Ace Vacuum Furnace Co., Korea)를 사용하였는데, Ar gas를 이용하여 두 번 purging한 후 130 kPa의 질소 분위기하에서 행하였다.

열처리한 탄소섬유는 각 온도별로 무게감량을 조사하였고, SEM(Model JSM 840A, Jeol, Japan)을 사용하여 섬유 표면부를 관찰하였다. 표면에 존재하는 작용기의 조사를 위해서는 열처리가 되지 않은 탄소섬유와 공기중과 질소 분위기중 500°C에서 열처리된 탄소섬유를 아세톤을 매체로 하고 초음파

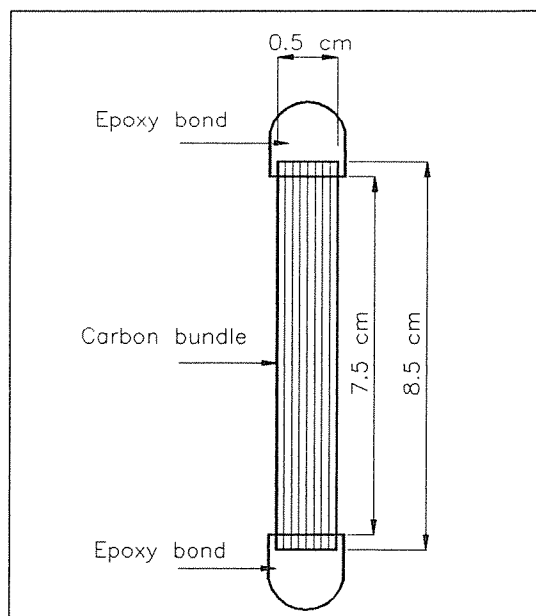


Fig. 1. Schematic diagram of carbon fiber for tensile test.

세척기를 이용 12h 동안 용해한 후 이를 4000~400cm⁻¹의 범위에서 FT-IR(Model FTS-80, Biorad Co., U.S.A.)로 분석하였다. 인장강도 시험을 위하여는 Fig.1과 같은 시편을 만들었으며 탄소 bundle의 양단은 epoxy(Araldite Rapid epoxy adhesive, CIBA-GEIGY Ltd., Swiss)를 사용하여 고정하였다. 인장강도는 2000N의 load cell을 이용(ELE International Co., U.S.A.), 0.5 mm/min 속도로 시편을 인장하며 측정하였으며, 각 시편당 6회의 인장강도를 측정하여 그 값을 평균하여 사용하였다.

3. 결과 및 토론

Fig.2는 본 실험에 사용한 탄소섬유의 미세구조로서 길이 방향으로 많은 골들이 존재하였으며 굵기는 약 7 μ m 정도였다. Fig.3은 탄소섬유를 공기와 질소 분위기 중 200, 300, 400, 500 $^{\circ}$ C에서 각각 1시간씩 열처리하였을 때의 무게변화이다. 공기중에서 열처리 시에는 200 $^{\circ}$ C에서 0.401 \pm 0.162%의 무게감량을 보이다가 500 $^{\circ}$ C에서는 17.451 \pm 0.463%로 급격한 무게 감소 현상을 보였다. 반면 질소 분위기 중에서 열처리 시에는 200 $^{\circ}$ C에서 0.374 \pm 0.154%의 무게감량을 보였고 500 $^{\circ}$ C에서는 1.876 \pm 0.353%로 공기중에서 열처리 시에 비해 아주 적은 양의 무게감소를 보였다. 탄소는 공기중 약 250 $^{\circ}$ C부터 산화가 시작되어 400 $^{\circ}$ C 부터는 본격적인 산화가 발생한다고 한다[3]. 따라서 공기중에서

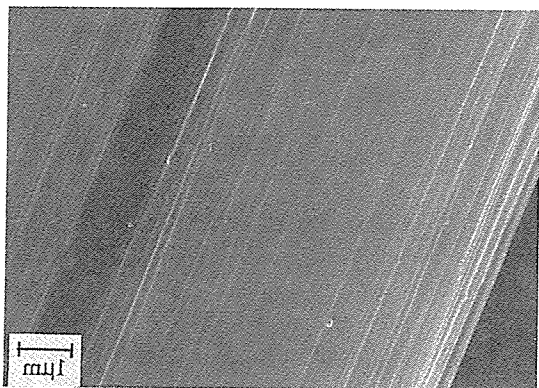


Fig.2. Microstructure of as-received carbon fiber.

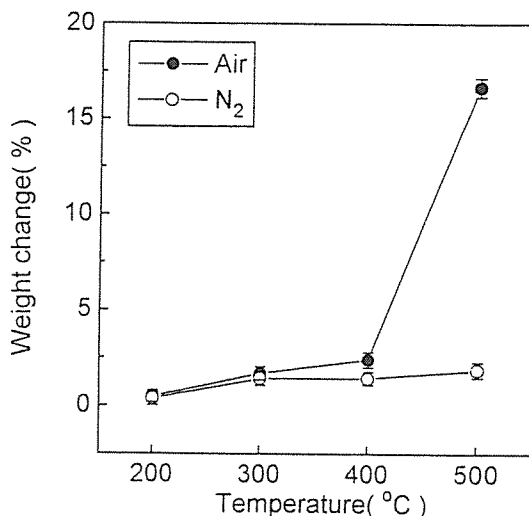


Fig.3. Weight changes of carbon fibers heat-treated in the air and N₂ atmosphere as a function of the heat-treatment temperatures.

열처리된 시편이 400 $^{\circ}$ C 이상에서 급격한 무게감소 현상을 보이는 것은 sizing제의 분해와 함께 탄소 섬유 자체의 산화가 발생하였기 때문이라고 생각 한다. 한편 질소 분위기에서 열처리 시의 무게감량은 공기중에서 열처리시에 비해 상대적으로 그 양이 미미하므로 대부분이 sizing제의 분해에 의한 것이라고 생각된다.

Fig.4는 공기중 400과 500 $^{\circ}$ C에서 각각 1시간씩 열처리 한 후 탄소섬유의 미세구조로서, 열처리전의 미세조직인 Fig.2와 비교하여 볼 때 공기 중, 400 $^{\circ}$ C에서 열처리 후에는 탄소섬유 표면에 길이 방향으로 나있는 골들이 열처리 전과 동일하게 유지되었으나, 500 $^{\circ}$ C에서 열처리된 후에는 길이 방향으로 존재하던 골들이 대부분 사라졌다. 이는 Fig.3의 공기중, 500 $^{\circ}$ C에서 열처리 시 보여준 급격한 무게감소 현상과 연관하여 볼 때 탄소섬유의 산화에 의한 현상이라고 생각된다.

Fig.5는 질소 분위기 중 400과 500 $^{\circ}$ C에서 각각 1시간씩 열처리 후 탄소섬유의 미세구조로서, 공기중에서 열처리된 Fig.4의 결과와는 달리 500 $^{\circ}$ C에서 열처리된 후에도 길이 방향으로 존재하던 골들이 계속 유지되었으며 미세조직의 변화는 관찰 되지 않았다.

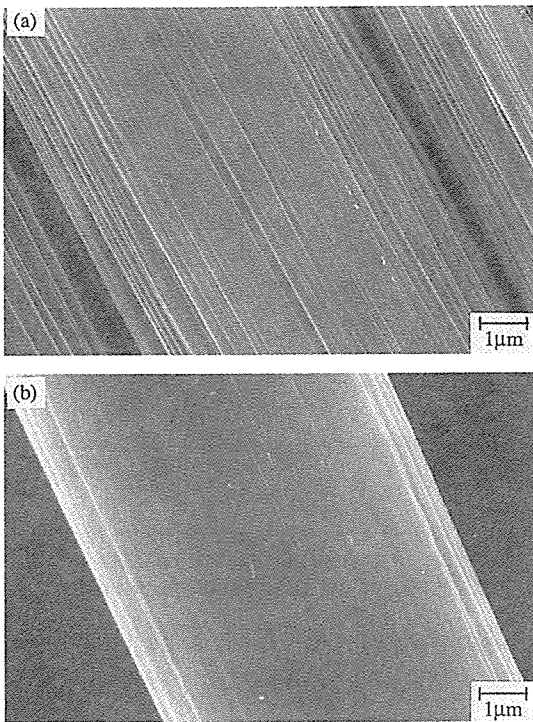


Fig. 4. Microstructures of carbon fibers heat-treated in the air at a) 400°C and b) 500°C for 1hr.

Fig. 6은 열처리전의 탄소섬유와 공기중 그리고 질소 분위기중 500°C에서 열처리한 탄소섬유를 아세톤을 용매로 하여 탄소섬유 표면의 작용기를 용해한 후 FT-IR를 측정한 결과이다. 세 시편 모두 3400cm^{-1} 에서 $\nu\text{Si-OH}$, 2940 과 2890cm^{-1} 에서 $\nu\text{C-H}$, 1723cm^{-1} 에서 C=O , 1260cm^{-1} 에서 $\nu\text{Si-OH}_3$, 1108 과 1034cm^{-1} 에서 $\nu\text{Si-O-Si}$ peak 등이 관찰되었다. 그 중 $\nu\text{Si-O-Si}$ peak은 공기중에서 열처리후 가장 크게 나타났으며, $\nu\text{Si-OH}_3$ peak은 질소 분위기에서 열처리후 가장 크게 나타났다.

Fig. 7은 각 온도와 분위기에서 열처리 후 인장강도를 측정된 결과이다. 열처리전 탄소섬유의 인장강도는 2857MPa 으로서 공기중에서 열처리 후에는 점차 감소함을 보여 500°C에서 열처리 후에는 2132MPa 로 열처리 전의 값에 비해 약 20% 감소하였다. 이는 Fig. 3의 공기중 열처리시의 무게감소 열처리시의 무게감소를 감안할 때 탄소섬유 자체의 산화에 의한 현상이라고 생각된다. 급격한 무

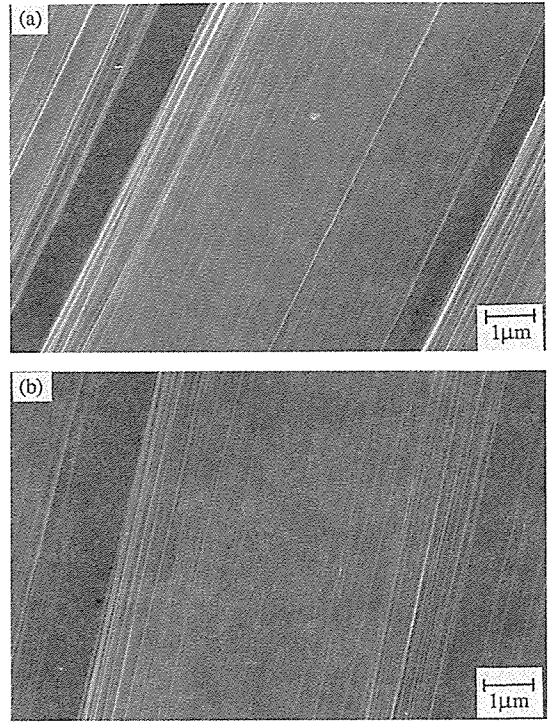


Fig. 5. Microstructures of carbon fibers heat-treated in the N_2 atmosphere at a) 400°C and b) 500°C for 1hr.

게감량과 함께 표면에 존재하던 길이 방향으로의 골들이 사라졌던 공기중, 500°C에서 열처리된 탄소섬유의 인장강도는 400°C에서 열처리됐던 시편에 비해 큰 감소현상이 관찰되지 않았는데, 이는 500°C에서의 산화량이 인장강도에 큰 영향을 미치지

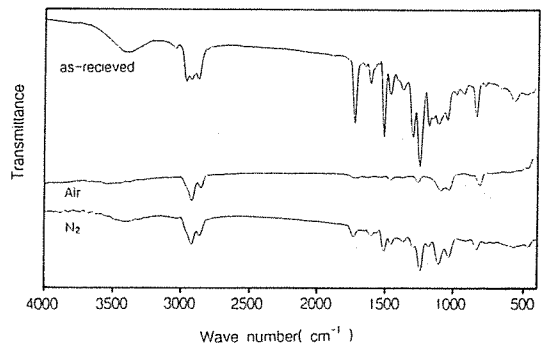


Fig. 6. FT-IR spectrum of carbon fibers 1) as-received, heat-treated b) in the air, and c) in the N_2 atmosphere at 500°C for 1hr.

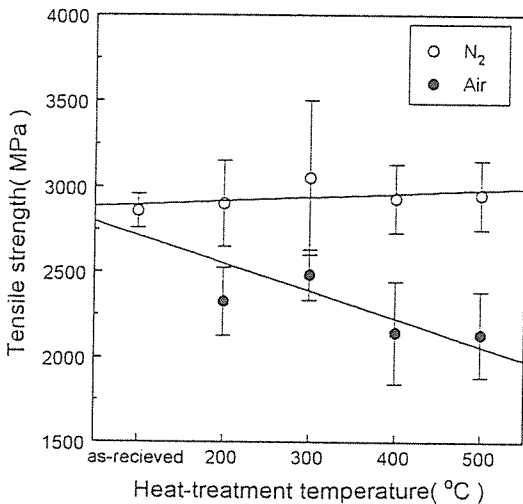


Fig. 7. Tensile strengths of carbon fibers heat-treated in the air and N₂ atmosphere as a function of the heat-treatment temperatures.

않은 범위였기 때문이라고 생각된다. 반면 질소 분위기 중에서 열처리 후에는 공기중에서 열처리 시에 비해 인장강도 값의 저하가 관찰되지 않았다. 이는 공기중에서 열처리 시와는 달리 질소 분위기 중에서 열처리 시 산소에 의한 탄소섬유의 열화 (degradation)가 발생하지 않았기 때문이라고 생각한다.

일반적으로 복합재료의 파괴인성은 주로 crack bridging과 fiber pull-out에 의해 결정되는데, 이는 계면에서의 화학적 결합력, 잔류응력, fiber의 표면 형태 등에 의해 큰 영향을 받는 것으로 알려져 있다[22] 특히 복합재료에 있어서의 계면 상태는 중요하여 Al₂O₃/SiC_w 계에서, SiC whisker를 환원 분위기에서 열처리하여 whisker 표면에 탄소를 피막시킨 경우와 SiC whisker를 산화 분위기에서 열처리하여 SiO₂를 피막 시킨 경우를 비교하여 보면, SiO₂를 피막 시킨 경우의 파괴인성 값이 급격히 저하되었는데 이는 SiC whisker의 표면에 존재하는 SiO₂와 기지상인 Al₂O₃의 반응에 의한 강한 계면 결합 때문인 것으로 보고되었다[23]. 즉, 복합재료에 있어서 균열의 전파시 fiber와 기지상간의 debonding이 발생후 crack bridging과 fiber pull-out이 발생하는데 이 때 기지상과 fiber 간의 강한

결합이나 fiber 표면의 요철로 인해 기계적으로 기지상과 강한 결합을 하고 있다면 debonding이 원활하지 않아서 입내파괴를 일으키게 되고 파괴인성의 증가는 기대할 수 없게 된다. 따라서 탄소섬유를 어느 목적에 사용하는가에 따라 섬유 표면 상태를 결정하여야 한다. 탄소/세라믹 복합재료와 같이 세라믹 기지상과의 debonding이 쉽게 이루어져야 하는 경우에는 공기중, 400°C 이하에서 열처리되어 섬유 표면에 골들이 남아있는 경우보다는 500°C에서 열처리 되어 표면이 평탄한 것이 유리할 것이다. 반면 탄소/에폭시 복합재료와 같이 기지상과의 결합력이 문제되는 경우라면, 공기중 400°C 이하나 질소 분위기 중에서 열처리한 시편과 같이 표면에 길이 방향으로 골이 있고 적절한 작용기가 탄소섬유 표면에 존재하여 에폭시와의 결합력이 강한 편이 바람직 할 것으로 생각된다.

4. 결 론

열처리 온도와 분위기가 탄소섬유의 표면과 인장강도에 미치는 영향에 대해 조사하였다. 열처리는 200~500°C 구간에서 각각 1시간 동안 행하였고 분위기는 공기와 질소를 이용하였다. 공기중에서 열처리 시에는 200°C에서의 무게감량이 0.4%에서 500°C에서는 17%로 43배 증가하였으며 탄소섬유 표면에 존재하던 골들도 사라져 평탄하게 되었다. 이때 FT-IR 측정결과 열처리 후 νSi-O-Si peak이 증가하였으며 인장강도 값은 2857 MPa에서 2143~2482 MPa으로 감소하였다. 질소 분위기에서 열처리 시에는 200°C에서의 무게감량이 0.4%에서 500°C에서는 1.9%로 5배 증가하였으며 열처리 후에도 표면에 존재하는 길이 방향의 골들이 유지되었다. FT-IR 측정결과, 열처리 후 νSi-CH₃ peak이 증가 되었으며 인장강도 2900~3050 MPa이었다.

참 고 문 헌

1. H.M. Syoller, J.D. Theis, B.L. Butler, and M.L. Liberman, State of Art, p.69, The Metallurgical Society of AIME, N.Y. 1984.

2. J.B. Donnet and R.C. Bansal, Carbon Fibers, Chapter 2, Marcel Dekker, Inc., N.Y. 1984.
 3. A.R. Bunsell, "Ceramic Fibres for Reinforcement", pp.12~34 in Ceramic-Matrix Composites, Ed. by R. Warren, Chapman and Hall, Inc., N.Y. 1992.
 4. D. Hull, An Introduction to Composite Materials, Chapter 2, Cambridge University Press, 1981.
 5. I.D. Aitken, G. Rhodes, and R. Spencer, "Carbon Fiber Treatment," U.S. Pat. 3,746,506, July(1973).
 6. J.B. Barr, "Treatment of Carbon Fibers to Improve Shear Strength in Composites," U.S. Pat. 3,791,840, Feb. 12 (1974).
 7. L.J. Miller, "Treated Carbon Cloth for the Preparation of Composite Structures and Method of Treatment," U.S. Pat. 3,637,424, Jan. 25 (1972).
 8. N.J. Wadsworth and W. Watt, "Treatment of Carbon Fibers and Composite Materials Including Such Fibers," U.S. Pat. 3,476,703, Nov.4 (1969).
 9. I.L. Kalnin, "Surface Modification of Carbon Fibers," U.S. Pat. 3,723,607, Mar. 27 (1973).
 10. D.A. Scola, "Treatment of Carbon Fibers," U.S. Pat. 3,720,536, Mar.13 (1973).
 11. J.B. Donnet and G. Guilpain, "Surface Characterization of Carbon Fibers," *Composites*, 22[1] 59-62 (1991).
 12. D.W. McKee, "Method of Treating High Strength Carbon Fibers," U.S. Pat. 3,876,444, April 8 (1975).
 13. J.C. Goan and L.A. Joo, "Oxidized Carbon Fibers," U.S. Pat. 3,746,560, July 17 (1973).
 14. S. Steingiser, R.J. Philips, and R.A. Cass, "Heat-Treatment of Graphite Fibers," U.S. Pat. 3,627,466, Dec. 14 (1971).
 15. H. Fujimaki, F. Kodama, R. Takabe, K. Asano, and K. Seguchi, "Process for surface Treatment of Carbon Fibers," U.S. Pat. 4,009,305, Feb. 22 (1977).
 16. J.L. Randon, "Method of Coating Carbon Filaments with Silicon Carbide," U.S. Pat. 4,131,697, Dec. 26 (1978).
 17. C.L. Gutzeit, "Metal Carbide Formation on Carbon Fibers," U.S. Pat. 3,356,525, Dec. 5 (1967).
 18. H.E. Debolt, "Process for Modifying Amorphous Carbon Filaments," U.S. Pat. 4,045,597, Aug. 30 (1977).
 19. V.R. Deitz, "Enhancement of Ultimate Tensile Strength of Carbon Fibers," U.S. Pat. 3,931,392, Jan. 6 (1976).
 20. J.V. Milewski and J.J. Shyne, "Method of Treating the Surface of a Filament," U.S. Pat. 3,580,731, May 25 (1971).
 21. J.V. Milewski and J.J. Shyne, "Surface-Treated Lamination Structures," U.S. Pat. 3,808,087, April 30 (1974).
 22. P.F. Becher, "Microstructural Design of Toughened Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 [2] 215-69 (1991).
 23. P.F. Becher, C.H. Hsueh, P. Angelini, T.N. Tiegs, "Toughening Behavior in Whisker-Reinforced Ceramic Matrix Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, 71[12] 1050-61 (1988).
-