

안정화 조건에 따른 석탄계 피치 탄소섬유의 물성

김정담 · 김명수[†]

명지대학교 화학공학과

(2017년 6월 29일 접수, 2017년 8월 1일 수정, 2017년 8월 1일 채택)

Properties of Coal-Tar Pitch Based Carbon Fiber with Different Stabilization Conditions

Jung-dam Kim and Myung-Soo Kim[†]

Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin, Gyeonggi-do, 17058, Korea

(Received June 29, 2017; Revised August 1, 2017; Accepted August 1, 2017)

초록: 피치계 탄소섬유의 제조공정은 방사, 안정화 및 탄화로 나뉘고, 그 중 안정화 공정은 긴 처리시간과 많은 비용을 필요로 한다. 안정화 공정의 최적조건을 결정하기 위하여 안정화가 진행된 정도를 나타내는 SI(stabilization index)를 도입하여 계산하였고, 안정화 조건에 따른 탄화섬유의 물성 변화를 조사하였다. 안정화 시간 0 및 1시간에서, 안정화 온도를 연화점+0~50 °C로 변화시키면서 안정화섬유 및 탄화섬유의 특성을 분석하였다. 탄화섬유의 기계적 물성 및 전기전도도 특성에 의해 안정화 유지시간 0시간에서 안정화 온도 SP+30 °C를, 안정화 유지시간 1시간에서 안정화 온도 SP+10 °C를 최적의 안정화 조건으로 결정하였다. 두 조건에서 안정화 정도에 따라 증가되는 안정화 섬유의 산소의 함량은 약 7.2%이었다.

Abstract: The manufacturing process of pitch-based carbon fiber was divided into spinning, stabilization and carbonization. Among them, the stabilization process requires long time and high cost. In order to determine the optimal stabilization conditions, we calculated the stabilization index (SI), which means the degree of stabilization, and investigated the correlation between SI and physical properties of carbonized fibers with changing the stabilization conditions. With the stabilization times of 0 h and 1 h, the stabilization temperatures were changed from SP+0 °C to SP+50 °C, and the resulting stabilized and carbonized fibers were characterized. For tensile properties and electrical conductivity, a stabilization temperature of SP+30 °C with 0 h duration and a stabilization temperature of SP+10 °C with 1 h duration were determined as the optimal stabilization conditions. At these conditions, the oxygen contents of stabilized fibers, which increased according to the degree of stabilization, were around 7.2%.

Keywords: coal-tar pitch, carbon fiber, stabilization, tensile properties, electrical conductivity.

서 론

탄소섬유란 일반적으로 탄소 원자의 질량함유율이 80% 이상으로 이루어진 탄소재료로써 알루미늄보다 가벼우며 철보다 강하기 때문에 충돌이나 경량화와 관련된 분야에 다양하게 사용된다.¹ 또한 기계적, 전기적 특성이 우수하여 단열재나 반도체 분야에서도 다기능 소재로써 사용되고 있다. 탄소섬유의 종류는 원료에 따라 PAN(poly-acrylonitrile)계 탄소섬유, 피치계 탄소섬유, rayon계 탄소섬유로 나뉜다. 현재 시장에서는 PAN계 탄소섬유가 고강도의 장점으로 90% 이상의

높은 점유율을 보이고 있지만, 스포츠 용품이나 단열재 및 절연체와 같은 대중적인 응용분야에서 높은 가격으로 인해 개발에 제한을 가지고 있다. 반면, 피치계 탄소섬유는 PAN계 탄소섬유보다 강도는 낮지만, 원가가 저렴하고 탄성률이 높은 특성을 가진다.² 피치계 탄소섬유의 원료는 내부 구조에 따라 이방성인 메조페이즈 피치와 등방성 피치로 나눌 수 있다. 등방성 피치를 이용한 탄소섬유는 기계적 물성이 떨어지지만, 가격이 저렴하기 때문에 PAN계 탄소섬유에서 제한이 되었던 대중적인 분야에서 대체재로 사용이 시도되고 있다.³⁻⁷

탄소섬유의 제조공정은 간단히 방사, 안정화 및 탄화로 나눌 수 있으며, 그 중 안정화 공정은 제조 과정에서 긴 시간을 소비하기 때문에 고비용이 요구된다. 따라서 이전의 연구들은 안정화 시간과 온도 및 승온속도에 따른 물성 변화를 분석하여 안정화 조건의 확립을 목적으로 연구가 진행되어왔

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: myungkim@mju.ac.kr

©2018 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

으며, 최근에서는 안정화가 진행된 정도를 의미하는 SI (stabilization index)를 도입하여 섬유의 주요 물성 중 기계적 물성과의 상관관계에 대한 연구가 진행되어 왔다.⁸⁻¹² 이러한 연구결과에 따르면 PAN계 탄소섬유에서는 SI와 기계적 물성이 비례적 상관관계를 보였으며, 이를 통해 다양한 안정화 조건들이 제시되었다.

본 연구에서는 석탄계 피치의 안정화 조건에 따른 탄소섬유의 물성 변화를 조사하였다. 안정화 온도와 시간을 변화시켜 도입된 산소 함량과 안정화 정도를 의미하는 SI 및 X-ray diffraction(XRD) 분석을 통해 석탄계 탄소섬유의 안정화 조건을 최적화하고자 하였다. PAN계 탄소섬유에서 보고된 SI와 기계적 물성과의 비례적 상관관계가 석탄계 피치 탄소섬유에 적용할 수 있는지 검토해 보았다.

실 험

원료. 공기 blowing방법을 통해 개질된 고연화점 석탄계 피치(SP 292 °C)를 (주)OCI에서 펠렛 형태로 제공받아 탄소섬유 방사에 사용하였고, 피치의 등방성을 편광현미경에 의해 확인하였다.

섬유제조. Melt spinning 방식에 의해 석탄계 피치를 one-hole 용융방사기(SNT사, Korea)를 이용하여 방사를 진행하였다. 방사기의 실린더에 곱게 간 피치 25 g을 넣은 후, 파우더 사이에 공간이 생기지 않도록 위에서 살짝 눌러주었다. 방사 온도는 피치의 SP(softening point, 연화점)보다 약간 높은 온도에서 진행하였으며, 온도의 안정화를 위해 방사기 내의 온도 변화가 1 °C 이내가 될 때까지 기다린 후 방사를 하였다. 자세한 방사조건은 Table 1에 제시되어 있다.

안정화 및 탄화. 방사된 섬유의 안정화는 박스형 퍼니스를 이용하여 진행하였으며, 퍼니스 위의 챔버를 개방하여 공기 분위기에서 실험하였다. 안정화 온도는 SP보다 0~70 °C 높은 범위에서 승온속도를 1 °C/min로 하고, 안정화 유지시간은 0~1시간으로 변화시켰다. 여기서 안정화 유지시간은 0시간은 승온과정에서만 안정화가 진행됨을 의미한다. 안정화가 끝난 후에는 상온까지 자연 냉각시켰다. 안정화 및 탄화 공정의 시간에 따른 온도 변화를 Figure 1에 나타내었다.

Table 1. Spinning Conditions for Coal-tar Pitch Fibers

	Spun fiber
Softening point (°C)	292
Nozzle size (mm)	0.2
Applied pressure (MPa)	0.3
Spinning temperature (°C)	334
Spinning time (min)	70
Winding speed (m/min)	500

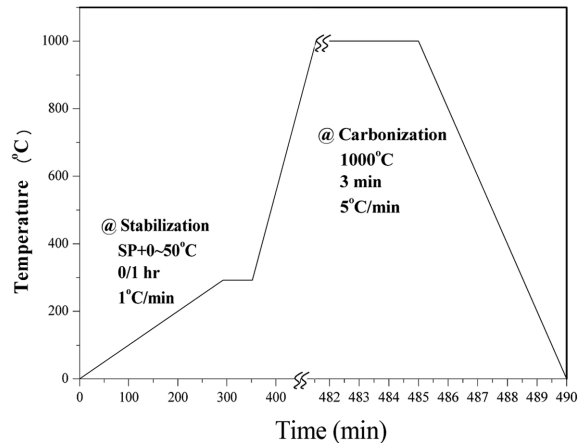


Figure 1. Stabilization and carbonization procedures for coal-tar pitch fibers.

안정화된 섬유를 SPF(stabilized pitch fiber)로 명명하였고, 뒤에 붙는 숫자는 안정화온도에서 연화점을 뺀 것이다. 섬유의 기계적 물성과 전기전도도를 측정하기 위해 안정화 섬유를 탄화시켰다. 탄화과정은 튜브형 퍼니스에서 진행하였으며, 질소를 흘려주면서 승온속도 5 °C/min로 1000 °C까지 가열하고 3분 동안 유지하였다. 질소의 유속은 100 cc/min이며, 안정화와 마찬가지로 탄화가 끝난 후에 상온이 될 때까지 자연 냉각시켰다. 탄화가 진행된 섬유를 CPF(carbonized pitch fiber)로 명명하였고, 마찬가지로 뒤에 붙는 숫자는 안정화온도에서 연화점을 뺀 것이다.

SEM 분석. Hitach사의 SU-70모델의 전계 방사형 주사전 기현미경(FE-SEM)을 사용하여 제조된 방사, 안정화 및 탄화 섬유들을 카본테이프를 이용하여 고정시킨 후, 섬유의 외관을 관찰하고 직경을 측정하였다. 해상도의 개선 및 섬유시료의 고정을 위해 60초 동안 백금으로 표면을 코팅한 후 분석을 진행하였다.

원소분석. 안정화 조건별 원소의 함량변화를 조사하기 위하여 피치, 방사, 안정화 및 탄화 섬유들을 곱게 갈아 원소분석기(EA1112, Thermo Fisher Scientific 사)를 사용하여 분석하였다. 분석 조건은 전기로의 온도 900 °C, 오븐의 온도는 65 °C로 유지하고 헬륨은 140 mL/min, 산소는 250 mL/min으로 흘려주었다. 분석 column은 QS(PTFE, 2 m, 6 × 6 mm)를, 검출기로는 TCD(thermal conductivity detector)를 사용하였다.

XRD 분석. 곱게 간 피치, 방사, 안정화 및 탄화 섬유에 대하여 Cu-K α 방사선($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$), 40 kV, 30 mA의 조건으로 XRD(X-ray diffraction, Shimadzu, XRD-7000) 분석을 진행하였다. 그래프의 해석은 XRD 상의 피크에서 Origin 8.5 프로그램을 이용하여 베이스라인을 제거하고 평편하게 만든 후, $2\theta = 43^\circ$ 및 50° 부근에서 두 개의 Gaussian 피크로 분리하여(deconvolution) 분석하였다(Figure 2).¹³ 여기서 50° 부근

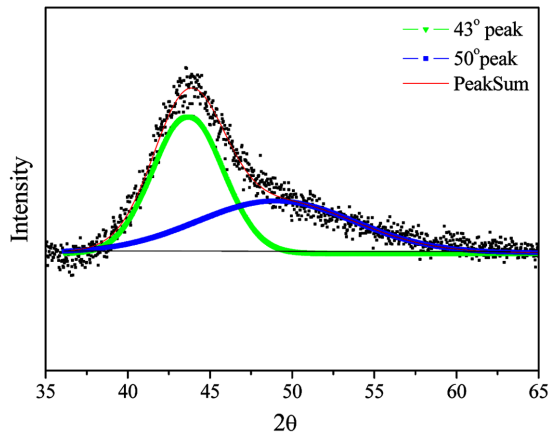


Figure 2. Curve-fitting of two Gaussian peaks in X-ray diffraction analysis.

의 피크의 분리는 background를 제거하기 위함이다. Spectra에서 $2\theta = 25^\circ(002)$ 및 $43^\circ(10l)$ 에서 피크가 나타났다. 여기서 $43^\circ(10l)$ 피크는 42.375° 에서 (100) 피크와 44.571° 에서 (101) 피크가 중첩된 것을 나타낸다.

면과 면사이의 거리, d -spacing(002)는 θ 값이 26° 일 때의 (002) 피크를, 육각 흑연 결정 사이의 거리, d -spacing(10l)은 43° 에서의 (10l) 피크를 사용하여 Bragg 식 (1)에 의해 계산하였다.

$$\lambda = 2 d \sin(\phi) \quad (1)$$

여기서, λ 는 X-ray의 파장이고, ϕ 는 (10l) 피크와 (002) 피크 값의 Bragg angle로써 산란각의 1/2의 값을 나타낸다.

길이의 수직 방향 결정크기 L_c 는 2θ 값이 26° 일 때의 나타난 (002) 피크를, 길이 방향 결정크기인 L_a 는 43° 에서 나타난 (10l) 피크를 사용하여 다음의 Scherrer 식 (2)와 (3)에 의해 계산하였다.

$$L_a = 1.84\lambda / B_a \cos(\phi_a) \quad (2)$$

$$L_c = 0.89\lambda / B_c \cos(\phi_c) \quad (3)$$

여기서, λ 는 X-ray의 파장이고, B_a 와 B_c 는 각각 (10l)과 (002) 피크의 50% 높이에서의 폭을 나타내며, ϕ_a 와 ϕ_c 는 (10l) 피크와 (002) 피크 값의 Bragg angle로써 산란각의 1/2의 값을 나타낸다.^{14,16}

기계적 물성 측정. 안정화 조건을 변화시킨 섬유를 같은 조건으로 탄화를 진행하여 각각의 기계적 물성을 측정하였다. Textechno 사의 단섬유 물성시험기(FAVIMAT+, Germany)를 사용하였으며, 시험 속도는 5 mm/min으로 진행하였다. 총 길이는 25 mm, 각 시료마다 20개의 시편을 측정하였으며 결과는 그 평균값으로 계산하였다.

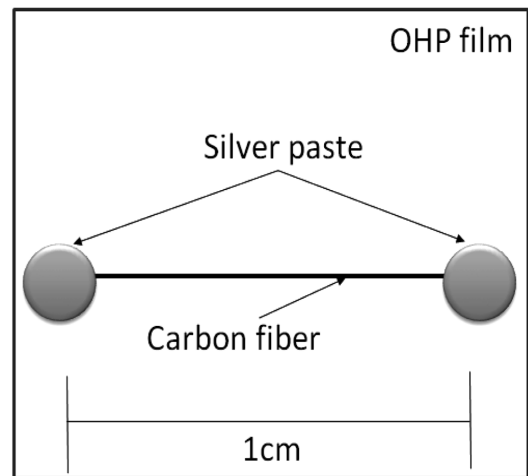


Figure 3. Measurement of electric conductivity analysis with carbonized fiber.

전기전도도 분석. 기계적 물성 측정과 마찬가지로 같은 조건에서 탄화섬유를 이용하여 저항을 측정하였다. Figure 3에 보인 것처럼 탄화섬유를 1 가닥씩 OHP 필름 위에 올려놓고, 1 cm의 간격으로 두 점에 silver paste로 코팅한 후, 완전 건조시켰다. 멀티미터(SAEHAN ST850A)를 이용하여 건조된 두 silver paste 점 사이의 저항을 측정한 후, 식 (4), (5)를 이용하여 전기전도도를 계산하였다.

$$R = \rho \times \frac{l}{A} \quad (4)$$

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad (5)$$

여기서, R 은 저항(Ω), ρ 는 비저항($\Omega \cdot \text{cm}$), l 은 섬유의 길이, κ 는 섬유의 전기전도도(S/cm)를 의미하며 ρ 의 역수이다.^{11,12}

결과 및 토론

SEM 분석. 방사, 섬유의 균질성 확인을 위해 안정화 및 탄화를 통해 변화되는 탄소섬유의 SEM image와 이를 통해 계산된 섬유 직경 평균치를 계산하여 Figure 4에 나타내었다. 방사섬유의 직경은 $21.3 \pm 2.4 \mu\text{m}$ 로 얻어졌고, 안정화 후에는 $23.0 \pm 0.5 \mu\text{m}$ 로 직경이 증가하였다. 이러한 직경의 변화는 안정화 시 섬유의 결정 사이에 산소가 침투하여 피치 내의 활성성분과 축합반응에 의해 섬유의 직경이 증가하는 것으로 판단된다. 또한 탄화 후에는 $15.4 \pm 1.8 \mu\text{m}$ 로 직경이 크게 감소하는 것을 볼 수 있었다. 이는 탄화 시 산소를 비롯한 탄소 이외의 원소들이 가스형태로 제거되어 직경이 감소하는 것으로 설명할 수 있다.

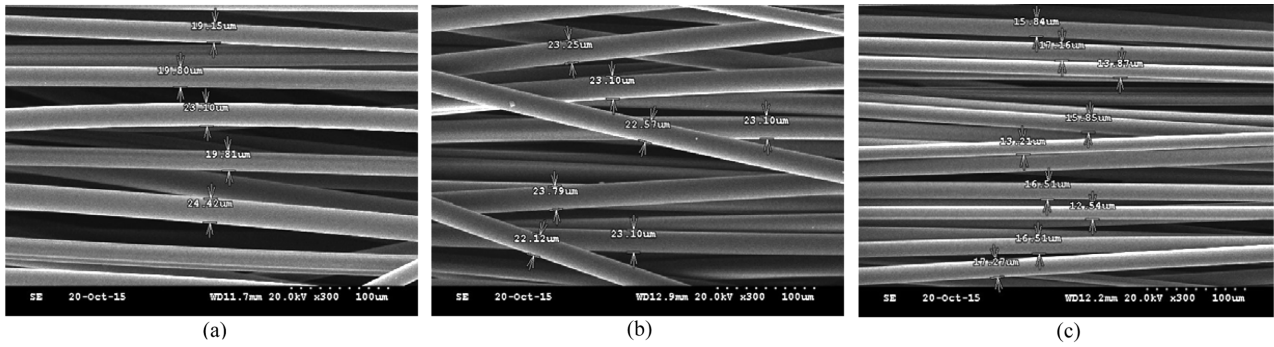


Figure 4. SEM images of spun fiber, stabilized fiber and carbonized fiber. (a) spun fiber: $21.3 \pm 2.4 \mu\text{m}$; (b) stabilized fiber: $23.0 \pm 0.5 \mu\text{m}$; (c) carbonized fiber: $15.4 \pm 1.8 \mu\text{m}$.

Table 2. Elemental Analysis of Coal-tar Pitch, Spun Fiber, Stabilized Fiber, and Carbonized Fiber

Preparation condition		Elemental analysis (%)				
		Carbon	Hydrogen	Sulphur	Nitrogen	Oxygen
Pitch		95.51	3.95	0.32	0.23	0.0
Spun fiber		95.52	3.92	0.46	0.10	0.0
0 hr	SPF 0	89.90	3.13	0.14	0.75	6.08
	SPF 10	89.51	3.18	0.30	0.75	6.27
	SPF 30	88.67	3.05	0.43	0.74	7.16
	SPF 50	87.61	2.86	0.41	0.68	8.55
1hr	SPF 0	89.21	3.13	0.29	0.53	6.84
	SPF 10	88.75	3.03	0.30	0.67	7.25
	SPF 30	87.62	2.84	0.31	0.56	8.68
	SPF 50	89.94	2.71	0.29	0.65	9.41
CPF		99.29	0.54	0.14	0.03	0.0

원소 분석. 안정화 유지시간 0시간 및 1시간에서 안정화 온도범위 SP+0 °C~SP+50 °C로 안정화된 섬유들의 원소분석 결과를 피치, 방사 및 탄화 섬유와 비교하여 Table 2에 나타내었다. SP+70 °C의 경우에는 과도한 산소의 도입으로 안정화 섬유가 꼬불꼬불한 형태로 얻어져 모든 분석에서 배제되었다.

방사섬유는 피치의 분말 형태에서 섬유 형태로 변화되었을 뿐, 피치의 용융방사 과정에서 원소들의 함량 변화는 거의 없었다. 안정화 과정에서 산소는 6~10% 범위에서 도입되었고, 결과적으로 탄소의 함량이 감소되었다. 안정화 유지시간 0시간 및 1시간에서 안정화 온도가 SP+0 °C에서 SP+50 °C로 증가될 때, 탄소의 함량은 각각 89.9% 및 89.2%에서 87.6% 및 86.9%로 감소되었고, 수소의 함량도 3.1% 수준에서 각각 2.9% 및 2.7%로 감소되었다. 반면, 산소의 함량은 각각 6.1% 및 6.8%에서 8.6% 및 9.4%로 증가하였다. 따라서 안정화 온도 및 유지시간이 길어질수록 산소의 도입량이 많아지고, 결과적으로 탄소 및 수소의 함량이 줄어드는 것을 확인하였다. 기

존의 연구논문에 따르면,^{11,17} 안정화 단계에서 산소 함량에 따라 탄소섬유의 물성이 달라지며, 산소 함량이 10% 이상이 되면 탄소섬유의 구조에 손상이 가서 기계적 물성에 부정적 영향을 끼치는 것으로 보고되었다. 따라서 안정화 유지시간 1시간 초과 및 안정화 온도 SP+50 °C 초과는 과도한 안정화에 의한 높은 산소함량으로 바람직하지 않은 안정화 조건으로 판단하였다.

결정성 변화. XRD 분석에서 얻은 spectra를 안정화 섬유 및 탄화섬유에 대해 Figure 5 및 Figure 6에 나타내었고, Yu 등이 제안한 식 (6)을 이용하여 안정화가 진행된 정도를 나타내는 SI(stabilization index)를 계산하여 Table 3에 나타내었다.

$$SI = \frac{I_o - I_i}{I_o} \times 100(\%) \quad (6)$$

여기서, I_o 는 방사된 피치 섬유의 (002) 피크 intensity이며, I_i 는 각각의 안정화 섬유의 (002) 피크 intensity를 의미한다.

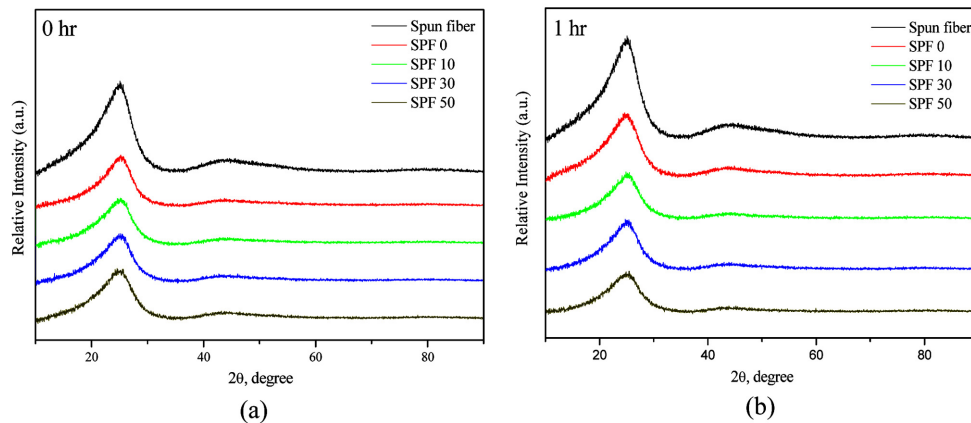


Figure 5. X-ray diffraction spectra of spun fiber and stabilized fibers with different stabilization conditions. (a) 0 hr; (b) 1 hr.

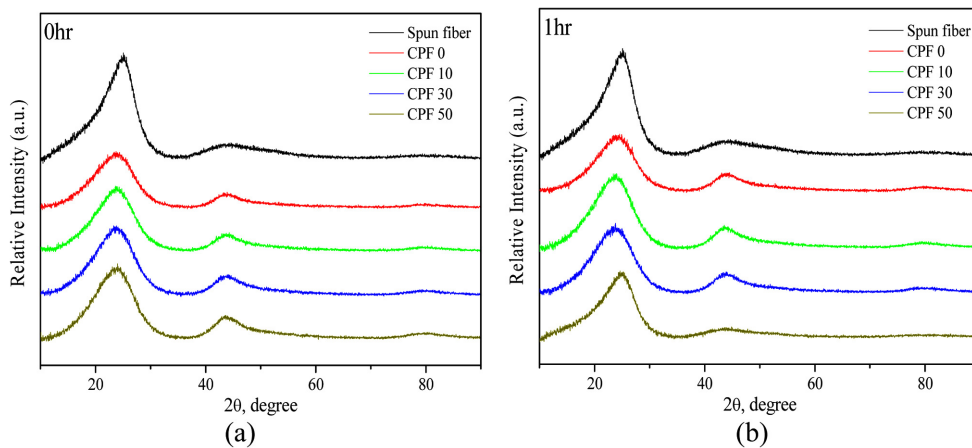


Figure 6. X-ray diffraction spectra of spun fibers and carbonized fibers at different stabilization conditions. (a) 0 hr; (b) 1 hr.

Table 3. Stabilization Index of Stabilized Fiber with Different Stabilization Conditions

Sample name		Stabilization index (%)
0 hr	SPF 0	44.6
	SPF 10	45.6
	SPF 30	48.3
	SPF 50	46.0
1 hr	SPF 0	48.8
	SPF 10	55.0
	SPF 30	51.0
	SPF 50	62.1

Bragg 식을 통한 d -spacing(002 및 10l) 및 Sherrer 식을 통한 crystalline size(L_c 및 L_a)를 계산하여 Table 4 및 Table 5에 나타내었다.

안정화섬유의 결정성은 안정화 유지시간 0시간의 경우 섬

유의 길이 수직 방향의 결정크기를 의미하는 L_c 는 낮은 안정화 온도에서는 방사섬유보다 높았지만, SPF 30 이상에서는 급격하게 감소하였다. 안정화 유지시간이 1시간의 경우, L_c 는 안정화 온도에 따른 큰 변화는 없었으나 SPF 30에서 가장 높았고 다시 낮아지는 경향을 보였다. 초기에 다소 증가된 결정크기는 안정화가 진행됨에 따라 일정해 지는 경향을 나타내었다.

식 (6)에 의해 계산된 SI는 안정화 유지시간이 0시간일 때는 안정화 온도에 따라 45~48%에서 큰 차이 없이 일정한 수준에서 다소 증가하는 경향을 나타냈다. 반면, 안정화 유지시간 1시간일 때는 안정화 온도가 증가할수록 SI가 49%에서 62%까지 증가하는 경향을 보였다. 전체적으로 안정화 온도 및 유지시간이 길어질수록 산소의 도입량이 많아지면서 SI는 증가하는 경향을 나타내었다.

PAN계 및 석유계 피치에 대한 안정화 섬유의 경우, SI 값은 70~95%로 높게 얻어졌고, SI가 클수록 탄화섬유의 기계적 물성이 높게 얻어져 비례적 상관관계가 보고되었다.¹⁰⁻¹² 석

Table 4. Crystalline Sizes of Spun Fiber and Stabilized Fibers from Figure 4

		X-ray diffraction parameter (nm)	
		L_c	
Spun fiber		1.127±0.012	
0 hr	SPF 0	1.351±0.027	
	SPF 10	1.343±0.028	
	SPF 30	1.104±0.016	
	SPF 50	1.107±0.003	
1 hr	SPF 0	1.114±0.012	
	SPF 10	1.091±0.015	
	SPF 30	1.173±0.031	
	SPF 50	1.114±0.021	

단계 피치에 대한 안정화 섬유의 SI 값이 상대적으로 낮은 것은 석탄계 피치의 높은 방향족화도 및 좁은 분자량 분포로 인해¹⁸ 안정화 단계에서 산소의 침투와 축합반응에도 불구하고, 높은 방향족 성분으로 형성된 결정성이 많이 파괴되지 않고 유지되기 때문으로 추론된다.

각각의 안정화 조건에서 안정화된 섬유를 1000 °C에서 3 분 동안 일정한 조건에서 탄화시켜 탄화섬유의 결정성을 조사하였다(Table 5). 안정화 조건이 0시간일 때, 흑연 결정면의 층간 거리를 나타내는 d -spacing(002)는 CPF 30까지 증가하다가 그 이상의 온도에서는 감소하였고, L_c 는 안정화 온도의 증가에 따른 큰 변화는 없었으나 서서히 증가하는 경향을 보였다. d -spacing(100)은 안정화 온도의 변화에 따른 변화가 없었으며, L_a 는 안정화 온도의 변화에 비례하여 증가하였다. 안정화 조건이 1시간일 때, d -spacing(002)는 0시간과 비슷하게 CPF 30까지 증가하다가 그 이상의 온도에서는 감소하였고, L_c 는 안정화 온도가 증가할수록 서서히 증가하는 경향을 보였다. d -spacing(100) 및 L_a 는 일정 수준을 유지하다가 CPF 50에서 증가하는 경향을 보였다. 대체적으로 안정화 온도가

증가할수록 탄화섬유의 L_a 및 L_c 결정 크기는 증가하는 경향을 보여 안정화섬유의 SI와 상관성이 있었지만, 비례적 상관관계가 명확하지는 않았다.

기계적 물성 측정. 안정화 유지시간 및 온도에 따른 탄화섬유의 기계적 물성변화를 알아보기 위해서 단섬유 물성시험기를 이용하여 측정된 값을 Table 5에 나타내었다. 안정화 유지시간 0시간의 경우, 안정화 온도 CPF 30에서 인장 강도는 0.761 GPa, 인장탄성률은 45.3 GPa으로 가장 높은 기계적 물성들을 나타냈고, 그 이상의 온도에서는 감소하는 경향을 보였다. 한편, 안정화 유지시간이 1시간에서는 최적의 안정화 온도가 낮아져 CPF 10에서 인장강도 0.760 GPa으로 가장 높은 기계적 강도를 구현하였고, 그 이상의 온도에서 감소하였다.

안정화 온도 및 유지시간이 길어질수록 산소의 함량과 SI는 증가하는 경향을 보였고, 탄화섬유의 기계적 물성은 중간 단계의 안정화에서 높게 얻어졌다. 기존의 연구결과에서¹⁰⁻¹² PAN계 및 석유계 피치 탄소섬유의 경우, 안정화섬유의 SI와 탄화섬유의 기계적 물성의 비례적 상관관계가 보고되었다. 하지만, 석탄계 피치의 경우, 안정화 섬유의 SI와 탄화섬유의 기계적 물성이 비례적 상관관계를 나타내지 않았고, 안정화 섬유의 SI가 약 48~55% 범위에서 물성이 높게 얻어졌다. 이러한 차이는 PAN 및 석유계 피치와 달리 석탄계 피치의 방향족화도가 높아 탄화과정에서 열처리에 의한 메조페이즈 형성이 용이한 때문인 것으로 추론된다.

Lee 등은^{9,19} 안정화가 최적조건 이상 과도하게 진행되어 산소의 함량이 너무 높을 때, 탄화 시 산소 원자가 다량 가스 형태로 빠져나가면서 섬유의 밀도가 작아져 기계적 성질에 부정적인 영향을 준다고 설명하였다. 따라서 안정화섬유의 적절한 산소 함량에서 탄화섬유의 기계적 물성을 최적화시킬 수 있을 것이다. 본 연구에서는 안정화 조건에 따른 산소 함량이 약 7.2%일 때 가장 높은 기계적 물성을 구현하였다. 이러한 안정화섬유의 산소의 함량과 기계적 물성의 변화 추이는 Lee 등의¹⁹ 결과와 일치하였다.

전기전도도 측정. 안정화 시간 및 온도에 따른 탄화섬유의

Table 5. X-ray Diffraction Parameters of Carbonized Fiber from Figure 5

		X-ray diffraction parameter (nm)			
		d -spacing ₍₀₀₂₎	d -spacing ₍₁₀₀₎	L_c	L_a
0 hr	SPF 0	0.375±0.001	0.207±0.028	0.932±0.027	3.18±0.01
	SPF 10	0.374±0.002	0.207±0.001	0.890±0.048	3.31±0.06
	SPF 30	0.380±0.001	0.208±0.001	0.911±0.016	3.38±0.06
	SPF 50	0.370±0.004	0.209±0.001	0.911±0.003	3.49±0.03
1 hr	SPF 0	0.368±0.002	0.208±0.001	0.931±0.049	3.07±0.05
	SPF 10	0.373±0.002	0.208±0.001	0.993±0.011	3.23±0.04
	SPF 30	0.376±0.002	0.210±0.001	1.07±0.028	3.03±0.02
	SPF 50	0.358±0.001	0.208±0.001	1.15±0.019	2.03±0.05

Table 6. Mechanical Properties and Electrical Conductivity of Carbon Fiber with Different Stabilized Conditions

Preparation condition		Mechanical properties (GPa)		Electrical conductivity (S/cm)
		Tensile strength	Tensile modulus	
0 hr	CPF 0	0.573±0.147	41.2±6.4	207±52
	CPF 10	0.576±0.164	43.6±3.9	225±54
	CPF 30	0.761±0.197	45.3±4.6	231±65
	CPF 50	0.760±0.139	45.0±5.5	183±50
1 hr	CPF 0	0.741±0.169	48.3±5.2	215±67
	CPF 10	0.760±0.161	44.0±6.2	224±65
	CPF 30	0.741±0.188	47.6±6.6	174±64
	CPF 50	0.711±0.098	42.9±4.9	161±52
PAN fiber T-300 (Toray)		-	-	278(560)

T-300: Electrical conductivity in parentheses is provided by Toray Co.

전기전도도를 측정하여 Table 6에 나타내었다. 안정화 유지 시간이 0시간일 때, CPF 30이 231 S/cm로 가장 높은 값을 보였으며, 그 이상의 온도에서 감소하는 경향을 보였다. 안정화 유지시간이 1시간일 때, CPF 10이 224 S/cm로 가장 높은 값을 보였으며, 그 이상의 온도에서는 계속 감소하는 경향을 보였다. 전체적으로 탄화섬유의 전기전도도는 기계적 물성과 비슷하게 변화하였다. 범용 PAN계 탄소섬유(T-300)와 비교 하였을 때, 탄화섬유의 전기전도도가 다소 낮은 수준을 나타내었다. 탄화섬유의 전기전도도가 기계적 물성과 마찬가지로 중간 수준의 안정화에서 높게 얻어진 것은 다음과 같이 설명할 수 있었다. 낮은 수준의 안정화에서는, 안정화가 진행될수록 피치 내로 산소가 다량 침투하여 활성성분과 축합반응에 의해 치밀한 구조를 형성하며 탄화 섬유의 결정성 및 전기전도도가 증가된다. 하지만, 안정화가 최적조건 이상 과도하게 진행되면, 산소의 함량이 너무 높아 탄화 시 산소 원자가 다량 가스 형태로 빠져나가면서 섬유의 전기전도도에 부정적인 영향을 끼친 것으로 추론된다.

결 론

석탄계 피치섬유의 안정화 조건에 따른 탄화섬유의 물성변화를 조사하기 위해 안정화 유지시간 0 및 1시간에서 안정화 온도를 SP+0~70 °C로 변화시켰다. 방사 후 안정화 과정에서 산소의 투입으로 인해 안정화섬유의 직경이 방사섬유보다 증가하였고, 탄화섬유는 산소를 비롯한 탄소 이외의 원소들이 가스형태로 제거되면서 직경이 감소하였다.

안정화 유지시간 및 온도가 증가할수록 산소의 함량은 증가하였다. 적정한 조건 이상의 과도한 안정화는 산소가 지나치게 투입되어 탄화 시에 산소 관련 가스가 빠져나가면서 섬유의 밀도를 감소시키고 탄화섬유의 기계적 물성에 부정적인 영향을 주는 것으로 판단되었다. 안정화 온도가 증가할수록

탄화섬유의 L_a 및 L_c 결정 크기는 증가하는 경향을 보여 안정화섬유의 SI와 상관성이 있었지만, 비례적 상관관계가 명확하지는 않았다.

탄화섬유의 기계적 물성 및 전기전도도 특성에 의해 안정화 유지시간 0시간에서 안정화 온도 SP+30 °C를, 안정화 유지시간 1시간에서 안정화 온도 SP+10 °C를 최적의 안정화 조건으로 결정하였고, 인장강도와 전기전도도는 각각 0.761 GPa와 231 S/cm 및 0.760 GPa와 224 S/cm로 가장 높게 얻어졌다. 최적의 조건에서 안정화 정도에 따라 증가되는 안정화섬유의 산소의 함량은 약 7.2%이었다.

석탄계 피치 탄소섬유에서 안정화섬유의 결정성을 통해 계산된 SI와 탄화섬유의 기계적 특성간의 관계는 PAN계 탄소섬유 및 석유계 탄소섬유에서 보고된 비례적 상관관계를 나타내지 않았다. 석탄계 피치는 PAN 및 석유계 피치와 달리 방향족도화도가 높아 탄화과정에서 열처리에 의한 메조페이즈 형성이 용이한 때문인 것으로 추론된다.

감사의 글: 본 연구는 2016년도 명지대학교 교내연구비 지원 사업에 의해 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. M. C. Kim, S. Y. Eom, S. K. Ryu, and D. D. Edie, *Korean J. Chem. Eng.*, **43**, 745 (2005).
2. M. K. Seo and S. J. Park, *Polym. Sci. Tech.*, **21**, 130 (2010).
3. X. Huang, *Materials*, **2**, 2369 (2009).
4. B. J. Kim, Y. H. Eom, O. Kato, M. Jin, B. C. Kim, I. Mochida, and S. H. Yoon, *Carbon*, **77**, 747 (2014).
5. J. Zhanh, P. Brazis, D. Gamota, K. Kalanasundaram, S. Scheifers, J. Wielgus, and A. R. Chowdhuri, PCT/US020650 (2003).
6. J. S. Hwang, C. H. Lee, H. K. Cho, M. S. Kim, C. J. Kim, and

- S. K. Ryu, *Korean J. Chem. Eng. Res.*, **33**, 551 (1995).
7. M. S. Kim, S. Y. Kim, and J. S. Hwang, *J. Korean Oil Chem. Soc.*, **14**(1), 77 (1997).
8. H. Kumar, *Int. J. Eng. Sci. Invention*, **3**, 23 (2014).
9. J. Zhu, S. W. Park, H. I. Joh, H. C. Kim, and S. H. Lee, *Macromol. Res.*, **23**, 79 (2015).
10. M. J. Yu, Y. J. Bai, C. G. Wang, Y. Xu, and P. Z. Guo, *Mater. Lett.*, **61**, 2292 (2007).
11. M. S. Park, M. J. Jung, and Y. S. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.*, **37**, 277 (2016).
12. H. K. Shin, M. R. Park, P. H. Kang, H. S. Choi, and S. J. Park, *J. Ind. Eng. Chem.*, **20**, 3789 (2014).
13. B. Manoj and A. G. Kunjumana, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **7**, 3127 (2012).
14. Z. Q. Li, C. J. Lu, Z. P. Xia, Y. Zhou, and Z. Luo, *Carbon*, **45**, 1686 (2007).
15. H. Fujimoto, *Carbon*, **41**, 1585 (2003).
16. O. O. Sonibare, T. Haeger, and S. F. Foley, *Energy*, **35**, 5347 (2010).
17. C. Lu, S. Xu, Y. Gan, S. Liu, and C. Liu, *Carbon*, **43**, 2295 (2005).
18. P. R. Choi, S. G. Kim, J. C. Jung, and M. S. Kim, *Carbon Lett.*, **22**, 70 (2017).
19. S. Y. Jang, S. H. Ko, Y. P. Jeon, J. S. Choi, N. K. Kang, H. C. Kim, H. I. Joh, and S. H. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.*, **45**, 316 (2017).