



저작자표시-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

工學博士學位論文

炭素纖維 發熱體 제조 및 炭素
發熱體를 이용한 産業用 機器
開發에 관한 研究

指導教授 金 富 安

이 論文을 工學博士學位論文으로 提出함

2016年 12月

釜慶大學校大學院

材 料 工 學 科

姜 碩 俊

姜碩俊의 工學博士 學位論文을 認准함

2016年 12月 13日

主 審 工學博士 문 창 권 (印)

委 員 工學博士 남 기 우 (印)

委 員 工學博士 김 부 안 (印)

委 員 工學博士 김 진 욱 (印)

委 員 工學博士 문 용 재 (印)

목 차

Abstract

제 1장 서 론	1
1.1 연구의 배경	1
1.1.1 탄소섬유의 정의 및 물리적 특성	1
1.1.2 탄소섬유의 종류	4
1.2 연구의 목적 및 필요성	13
제 2장 탄소섬유 발열체의 개발	14
2.1 서 론	14
2.2 탄소섬유 발열체의 종류 및 특성	16
2.2.1 선상발열체	16
2.2.2 관상발열체	21
2.3 탄소섬유 발열체의 제조공정	23
2.4 결 론	39
제 3장 CFRP 기계적 성질에 미치는 나노입자의 영향	40
3.1 서 론	40
3.2 실험	42
3.2.1 재료 및 시험편 제작	42
3.2.1.1 재료	42
3.2.1.2 독본형 시험편 제작	45
3.2.1.3 스트란드형 시험편 제작	47
3.2.2 섬유 무게 함유율	49
3.2.3 인장 시험	50

3.2.4 현미경 관찰	52
3.3 결과 및 고찰	53
3.3.1 섬유 무게 함유율	53
3.3.2 인장 시험	54
3.3.2.1 CFRP 복합재료 파괴확률	54
3.3.2.2 독본형 시험편	59
3.3.2.3 스트랜드형 시험편	61
3.3.3 현미경 관찰	69
3.3.3.1 독본형 시험편	69
3.3.3.2 스트랜드형 시험편	74
3.4 결 론	79
제 4장 탄소섬유 발열체를 이용한 증기보일러 개발	80
4.1 서 론	80
4.2 탄소섬유 발열체의 특성시험	82
4.2.1 가열 특성 시험	82
4.2.2 수명 시험	85
4.2.3 표면온도 시험	87
4.2.4 방사율 시험	89
4.2.5 탄소섬유 발열체 반사 갯 최적설계	90
4.3 탄소섬유 발열체 증기보일러	92
4.3.1 저압용 증기보일러	94
4.3.2 분무식 과열증기보일러	98
4.4 소요 에너지 비교	101
4.5 결 론	102
제 5장 결 론	103

참고 문헌

Study on the Manufacturing of Carbon-fiber Heater and the Development of Industrial Equipment using Carbon-fiber Heater

Suk-Joon Kang

*Department of UR Interdisciplinary Program of
Mechanical Engineering Graduate School
Pukyong National University*

Abstract

TiO₂ nanoparticle can be used for the improvement of performance of the carbon fiber reinforced epoxy resin composites. In this study, the effect of the size of TiO₂ nanoparticle on the mechanical properties for the carbon fiber reinforced epoxy resin composites was investigated. The size of TiO₂ nanoparticle was easily controlled by heat treatment. The heat treatment of TiO₂ nanoparticle was conducted between 700 °C and 900 °C. The obtained size of TiO₂ nanoparticle was 20 nm, 100 nm and 200 nm respectively. Three types of carbon fiber with different diameter were also used for this study. As the diameter of carbon fiber is smaller, the strand type specimens showed

higher tensile strength. It was also found that the carbon fiber reinforced epoxy resin composites with 20 nm TiO_2 powder showed the highest tensile strength than the ones of any other types of CFRP regardless of fiber maker or fiber diameter. The size of TiO_2 powder and the diameter of carbon fiber affected strongly to the interfacial properties of all kinds of CFRP in this study.

Carbon fiber also shows excellent heat generation value and thermal efficiency than the metallic materials because of its far infrared-rays and radiant heat. So, high performance and economic steam boiler system for the industry can be manufactured by using the carbon fiber heater. The far infrared ray radiation rate was more than 90 % of carbon fiber. Steam boiler system with carbon fiber heater in this study is made up of heating section, evaporation section and amplification section. In the proof test of steam boiler, the aimed temperature and dwelling time were 500 °C~8000 hours, 600°C~3000 hours, and 700°C~1000 hours. The temperature rise rate of steam boiler with carbon fiber heater was about 40 % faster than that of the conventional boiler.

제 1장 서 론

1.1 연구의 배경

1.1.1 탄소섬유의 정의 및 물리적 특성

탄소섬유는 탄소 및 섬유로서의 성질을 겸비한 다양한 특징을 나타내는 섬유재료이다. 탄소섬유의 주성분은 탄소이며, 탄소섬유의 조성은 선구물질의 종류와 소성온도에 의해 변한다. 탄소섬유의 본래 표면에는 관능기가 거의 존재하지 않으므로 제조 시 섬유표면을 산화 처리한다. 산화처리에 의해서 섬유표면에 카르복실기, 페닐기, 카르보닐기 등의 관능기가 생성된다. 이 산화처리의 종류에는 산에 의한 액상산화, 공기 또는 오존 등에 따른 기상산화 그리고 전해산화 등의 방법이 있는데 공업적으로는 전해산화가 일반적이다¹⁾.

그리고 탄소섬유는 복합화 공정에서 생기는 보풀을 방지하여 취급을 용이하게 하기 위해 sizing을 한다. sizing제로는 경화제를 포함하지 않는 에폭시 수지를 사용하는 것이 많다. 복합화의 과정에서 매트릭스 수지를 경화시킬 때에 경화제가 매트릭스에서 섬유표면의 sizing제로 충분히 확산되지 않는 경우에는 sizing제로 사용된 에폭시 수지와 경화제의 화학량론이 달성되지 않는다. 그 때문에 섬유표면의 sizing제는 탄성률이 높은 경화물로 된다. 이것은 섬유강화 복합재료 내부에서 섬유가 파단 되었을 때에 그 장소에서 매트릭스 수지에 취성 크랙(crack)이 발생하는 원인으로 된다²⁾.

탄소섬유의 특성을 간단하게 요약하면 비탄성률, 비강도, 내열성, 내식성, 전도성, 진동 감쇄성 및 마모 특성 등이 우수한 재료이다. 그리고 형태학적 특성으로 섬유직경이 7 μm 정도로 미세하므로 유연하고, 섬유로서의 직물 등의 여러 가지 가공성이 있으며, 섬유 축 방향과 직각 방향의 이방성을 나

타내는 것도 있다. 그리고 화학적·물리적 성질로는 거의 탄소로 구성되어 있으므로 불연성이며 화학적으로 매우 안정하여 산·염기 및 화학용매에 거의 침해되지 않지만 일부 산화성이 매우 강한 산에는 열화(degradation)된다. 또한 고온의 산화성 산에 대해서는 약하며, 용융금속에 잘 젖지 않고, 다공성으로 표면이 활성화된 탄소섬유(활성 탄소섬유)는 흡착 및 탈착 능력이 우수하다.

다음 기계적 성질로는 타 재료와 비교하여 강도 및 탄성률이 높고 가벼우며 내마모성 및 윤활성이 우수하다. 탄소섬유의 밀도는 $1.5 \sim 1.8 \text{ g/cm}^3$ 정도인데, 흑연은 2.26 g/cm^3 이고 다이아몬드는 3.51 g/cm^3 이다(탄소섬유와 흑연은 2 차원 망목구조인데 반하여 다이아몬드는 3 차원 망목구조를 하고 있으며, 탄소섬유와 흑연의 밀도차이는 탄소섬유에는 많은 void가 있기 때문이다.). 탄소섬유의 열적 성질로는 선팅창 계수가 작으므로 치수 안정성이 높으며, 불활성 가스 분위기에서 2000°C 까지 강도의 저하는 없지만 탄성률은 1000°C 부근부터 서서히 저하한다. 또 공기 중에서는 350°C 에서도 서서히 산화되어 질량감소와 강도저하를 일으키며, 금속과는 고온에서 탄화물 및 층간 화합물 등의 생성반응을 일으키지만, 수 100°C 정도에서는 안정하다. 그리고 전자기적 성질로는 도전성이 있으며, 전파를 반사하므로 전파 차폐성이 있고 X-선 투과성이 양호하다. 또한 생체 친화성이 우수하여 생체재료로 많이 이용되고 있다.

탄소섬유의 수분에 대한 성질은 HP 등급과 GP 등급 및 소성온도에 따라 차이가 난다. HP 등급은 수분의 영향을 거의 받지 않는데 비해 GP 등급은 많은 영향을 받는다. 그리고 소성온도가 2000°C 인 것은 수분의 영향을 거의 받지 않지만, 소성온도 1000°C 인 것은 10 % 이상의 수분 흡수율을 보인다. 참고로 수분 흡수율이 높아지면 치수가 변화하여 치수 안정성이 나빠져 정밀기계의 부품 등의 성능에 치명적인 영향을 미친다. Table 1.1은 탄소섬유의 등급과 탄소화 온도가 수분흡수에 미치는 영향에 대해 나타낸 것이다.

Table 1.1 Carbon fiber grade and the rate of water absorbtion

Grade	GP grade				HP grade		
Precursor	PAN	PAN	Pitch	Pitch	PAN	PAN	Pitch
C. G	C	G	C	G	C	G	G
water absorbtion	~10	~1.5	12	≤ 0.5	0.03 ~ 0.05	0.03 ~ 0.05	≤ 1

C ; Carbonization, G ; Graphite, GP ; General Purpose,
HP ; High Performance

1.1.2 탄소섬유의 종류

일반적으로 탄소섬유는 선구물질(precursor), 제조조건 및 섬유의 성능 등에 따라 분류되고 있는데, 관용적인 분류는 아래와 같다.

(1) 원료/제조방법에 의한 분류

- a. Rayon계
- b. PAN계(polyacrilonitrile)
- c. Pitch계
- d. VGCF(vapor growth carbon fiber)

(2) 제조조건 및 탄소질에 의한 분류

- a. Carbon grade
- b. Graphite grade
- c. Activative carbon fiber

(3) 역학특성에 의한 분류

- a. GPCF
- b. HPCF-HT type, HM type, UHT type, UHM type

탄소섬유는 강도 및 탄성률 등의 역학적 특성을 주로 이용하기 때문에 역학적 특성을 기준으로 많이 분류되고 있다. 그러나 각각의 특징이 명확하게 정의된 것은 아니고, 범용 및 고성능형의 구별에서도 정량적인 경계가 정확하게 정해진 것은 없다. 위의 분류와 상관없이 현재 많이 사용되고 있는 것은 일본의 Toray 사에서 사용하는 분류를 실제로 학계나 산업계에서 많이 사용하고 있다. 예를 들면 고강도 타입은 T-300, T-400, T-800으로,

고탄성 타입은 M-30, M-40 등으로 T는 인장강도를, M은 탄성률을 나타낸다. 여기서 T-300이라면 인장강도가 3.0 GPa 정도라는 의미이고, M-30이라면 탄성률이 300 GPa 정도라는 의미이다.

PAN계 탄소섬유의 경우 탄소화 섬유의 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 낮고, 흑연화 섬유는 0.5 % 이하이다. 피치계는 선구물질인 피치 자체의 탄소 함유율이 90 % 이상이고, 탄소화 및 흑연화 섬유 모두가 99 % 이상의 탄소로 구성되어 있다. 그리고 레이온계의 경우에는 고강도, 고탄성을 얻기 위해 2000 °C 이상에서 연신하면서 열처리하고 흑연화 시키기 때문에 탄소 함유율은 99 % 이상이다.

Fig. 1.1은 PAN계 탄소섬유의 고차구조 모형을 나타낸 것으로 2 차원 망상구조가 섬유 축 방향으로 배향되어 이방성을 나타내고 있는 것을 알 수 있다. 즉 섬유 축 방향은 강하고 섬유 축과 직각의 방향은 약하다.

PAN계 HPCF의 고차구조는 탄소 망면이 섬유 축에 직교하는 단면의 원주방향에 배열한 onion skin형을 기본으로 하지만, 실제에 만들어지는 섬유는 Fig. 1.1과 같이 표면부분은 onion skin형의 구조로 흑연화도나 배향성이 내부보다 높고, 내부는 불규칙 모자이크 형 내지 탄소 망면이 단면의 직경방향에 평행하게 배열한 방사선형으로 되어 있는 구조가 지배적이다. 탄성률은 표피층이 최고로 높고, 중심으로 갈수록 저하한다는 연구결과는 위의 고차구조의 그림과 잘 대응하고 있다.

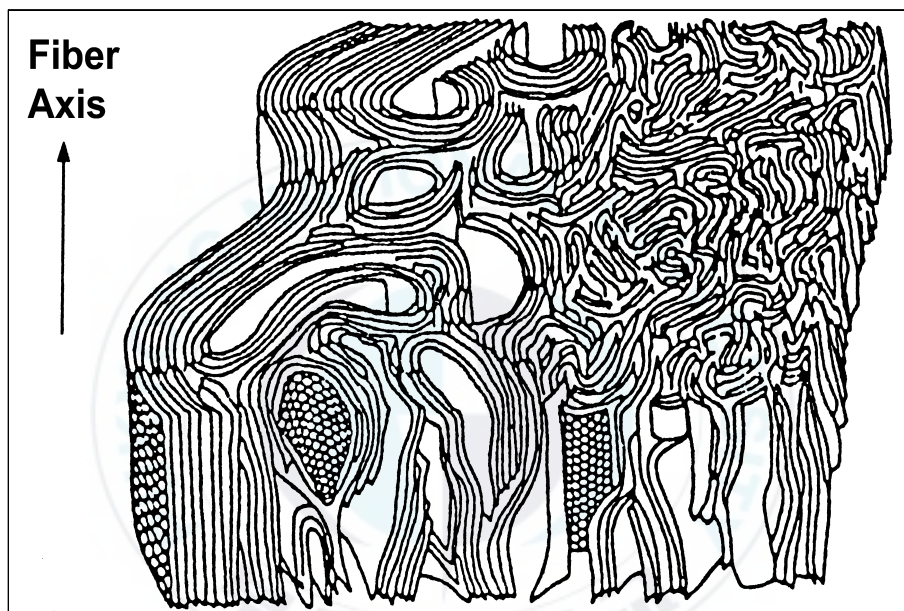


Fig. 1.1 Structure model of PAN based carbon fiber

보통 탄소섬유는 지름 7~8 μm 의 원형 또는 타원형 단면의 단섬유가 1000 가닥에서 수만 가닥이 나란히 보빈(bobbin)에 감겨져 사용되고 있다. 보빈 1 개에 감는 양은 보통 섬유다발을 구성하는 단섬유(single fiber)의 수와 섬유의 취급상 난이도에 따라 다르다. 보통 HM형 섬유는 HT형 섬유보다도 감는 양이 적고 감는 길이도 짧다.

한 가닥 한 가닥의 단섬유를 현미경으로 관찰하면 여러 가지 형태로 보인다. 출발원료에 따라서 달라지지만 보통 PAN계는 거의 원형을 유지하고, 레이온 계는 표면에 얇은 도랑을 가지는 복잡한 단면을 가지며, Pitch계는 원형 및 타원형 등으로 방사노즐에 따라 중공형까지 제작 가능하다. 단면의 형상 및 표면의 평활성 등은 탄소섬유의 기계적 성질에 영향을 미칠 것이다. 단섬유의 섬유직경은 선구물질의 치수에 따라 결정되는 것 외에, 소성 온도가 높아질수록 가늘게 된다. PAN계의 경우, 지름 12~13 μm 인 선구물질이 열안정화 처리 및 탄소화에 의해 지름이 7~8 μm 으로 된다. 탄소섬유의 인장강도는 직경이 작을수록 높아지나, 탄성률에는 영향을 미치지 않는다고 알려져 있다.

현재 사용되고 있는 탄소섬유의 형태는 filament yarn, staple yarn, chopped fiber, milled fiber, woven fabric(cloth), braid, felt, mat 및 paper 등이 있다. 필라멘트 안(filament yarn)은 다수의 필라멘트로 구성된 실로서 꼬임(twist)을 준 실을 말하고, 꼬임을 주지 않은 실을 토우(tow)라고 한다. 유리섬유의 경우 탄소섬유의 토우를 스트랜드(strand)라고 부르고 있지만, 어느 경우든 꼬임을 준 필라멘트는 안이고 꼬임을 주지 않은 필라멘트는 토우 또는 스트랜드(strand)라고 불러도 무방하다고 생각된다.

Staple yarn은 양털이나 목면 같은 스테이플 사를 방적해서 얻은 실로 단사와 쌍사가 있다. 탄소섬유 토우(tow)에서 스테이플 안을 제조하는 경우와 스테이플 안 형태의 선구물질을 소성해서 제조하는 경우가 있다.

Chopped fiber는 토우 또는 안을 1~100 mm 정도의 길이로 절단해서 만

은 단섬유(short fiber)이며, 표 1.2에 절단섬유의 길이와 용도를 나타냈다³⁾.

Table 1.2 Chopped fiber length and application

Fiber length(mm)	Application Parts
100	Felt
75	Mat
50~25	Staple
15~10	Cement
6	Paper, CFRTP
3	Sheet mold compound
1~2	Filler

Milled fiber는 절단섬유 또는 스테이플 사를 분쇄하여 10~수 100 um으로 만든 분말상 섬유이다. 분쇄섬유는 강도를 향상시키기보다는 전도성, 정전방지, 내마모성, 치수 안정성, 단열, 낮은 열팽창, 내열성 및 경도 등의 여러 가지 특성을 부여할 목적으로 수지, 고무 및 Carbon 등에 첨가재로 이용된다.

Woven fabric은 필라멘트 사 또는 스테이플 사를 제직해서 만든 것과 직물상의 선구물질을 소성해서 만든 것이 있다. 직물은 다른 섬유와 혼합화한 것도 생산되고 있으며 주로 유리섬유와의 혼합직물이다. Fig. 1.2는 탄소섬유의 직물을 나타낸 사진이다. 보통 직물에서는 날실(warp)과 씨실(weft)이라는 말을 많이 사용하는데 날실은 세로의 실을, 씨실은 가로로 실을 나타낸다.

Braid는 필라멘트 사 또는 스테이플 사를 관상으로 조합해서 만든다. 특히, 편물상의 선구물질을 소성해서 만든 것도 있다. 브레이드는 속이 빈 파이프 모양의 것과 원기둥 또는 각기둥 모양으로 속까지 충전되어 있는 것도 있다. 속이 빈 파이프 모양의 브레이드는 주로 HPCF가 사용되고 있는데, 이것은 보강을 목적으로 한 것이다. Fig. 1.3은 탄소섬유로 된 여러 가지 형상의 브레이드를 보여 주고 있다.

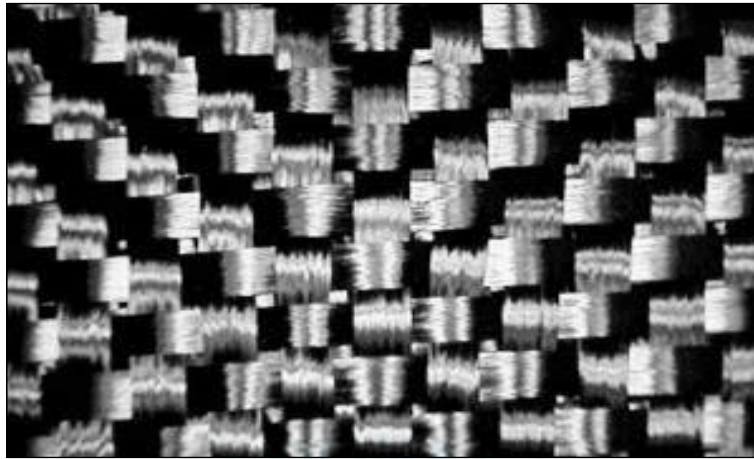


Fig. 1.2 Carbon fiber fabric

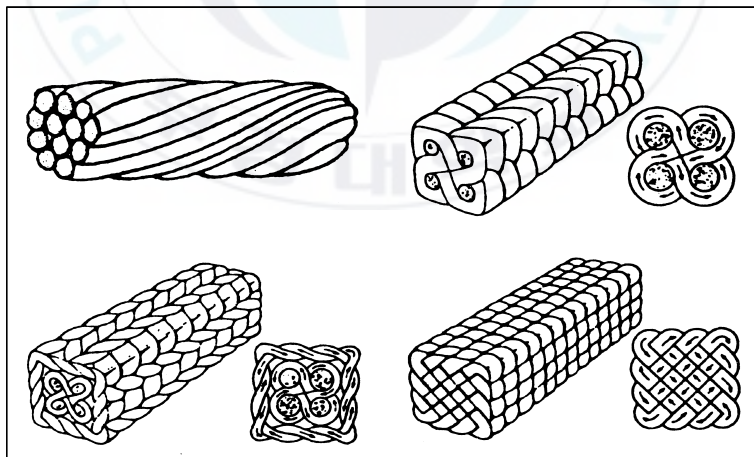


Fig. 1.3 Various carbon fiber braid

탄소섬유의 펠트(felt)에는 절단섬유로 만든 것과 미리 펠트화한 유기물질의 선구체를 소성 탄소화한 것이 있다. 양자 모두 needle punch 방식에 의한 펠트로서 바인더 없이 섬유 자신들이 결합하여 펠트 모양을 유지하고 있는 것으로 100 % 탄소섬유 제품이다. 이 펠트는 밀도가 0.1 g/cm^3 정도로 아주 작으면서 탄력성이 풍부하다. 단열재와 고온용 쿠션재료에 사용되거나 전도성, 정전방지, 내열성, 내크리프성 및 내마모성 등의 특성을 부여할 목적으로 복합재료의 강화재로도 이용되고 있다.

탄소섬유를 포함한 일반의 탄소재료는 탄소 원자간이 sp^2 혼성궤도를 형성하고 결합된 망목상의 거대분자로 구성되어 있다. 탄소결정의 한 종류인 흑연은 Fig. 1.4와 같이 탄소 망목이 van der waals 힘에 의해 적층된 구조를 갖고 있다. 이 때문에 흑연의 탄성률은 탄소망면에 평행한 방향으로 1.06 TPa로 극도로 높지만, 망면에 수직인 방향으로 36.5 GPa로 낮다. 따라서 고탄성률·고강도의 탄소섬유를 제조하기 위해 탄소망면이 섬유 축과 평행으로 되도록 배향한 구조를 형성시키는 것이 중요하다⁴⁾.

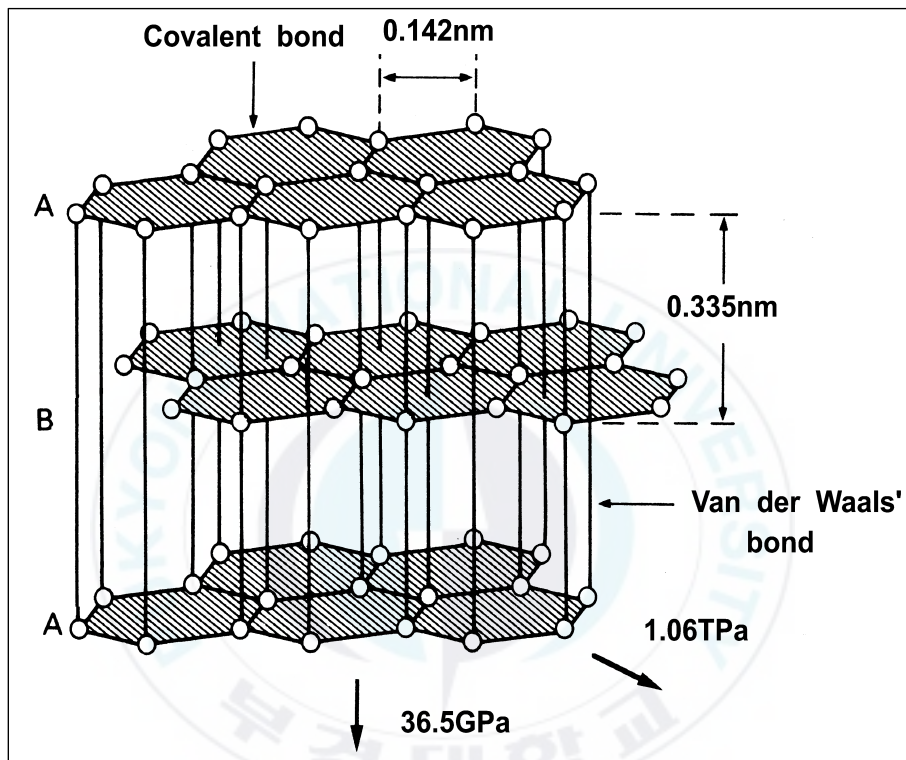


Fig. 1.4 Model of graphite structure

1.2 연구의 목적 및 필요성

열(heat)은 모든 분야에서 필수 에너지원으로 사용되고 있다. 인간의 생활에서, 산업의 현장에서, 동식물의 성장 등에 중요한 역할을 한다. 특히 현대 사회에서는 친환경 에너지 자원개발에 많은 연구개발과 투자를 하고 있다. 최근 에너지 절약과 환경문제에 대한 새로운 인식과 기기의 소형화, 경량화 및 고성능화를 위하여 환경오염을 유발시키지 않으면서도 고효율의 에너지를 얻을 수 있는 탄소, 이규화 물리브덴 등 고성능 2 차 전지에 대한 요구가 증가되고 있다. 특히 시설채소 재배 시 난방비 부담이 가중되어 경영 악화의 근본 원인이 되고 있고 이로 인하여 고품질 농산물 생산도 어려운 실정에 처해 있어 현재 사용하고 있는 기름난방기기 보다 연료비를 줄일 수 있는 대책마련이 시급한 실정이다. FTA 시행에 따라 세계 각국의 농산물이 값싼 가격으로 시장 점유율을 높여 가고 있는 실정은 자국의 농, 수산 산업은 물론 생활용품 깊숙이 수입품에 의존해야 하는 현실은 자국 산업이 엄청난 위기에 몰리고 있음도 외면할 수 없는 현실이라 하겠다. 이러한 관점에서 다량 열 소비 생산 기반 시설의 열원을 일반 금속열선 할로겐 히터 보다 열 효율성 내지 에너지 절감효과가 좋은 탄소 소재의 고효율 발열체를 개발할 필요성이 있다.

전기를 사용하여 발열하는 발열소재는 니크롬 열선과 세라믹히터, PCT 히터 등 다양한 소재를 사용하고 있으나 최근에는 탄소섬유를 사용하여 발열체를 만드는 기술이 점점 개발되고 있다. 그리고 금속 열선은 모든 분야에 오랜 세월동안 적용되어온 소재이지만, 탄소섬유 발열체는 아직 다양한 검증이 필요하다.

따라서 본 연구에서는 탄소섬유를 모재로 한 발열체와 그 발열체를 이용하여 친환경적이며 보다 경제적인 에너지 절감효과를 기대할 수 있는 각종 산업기기를 개발하는 것을 목적으로 한다.

제 2장 탄소섬유 발열체의 개발

2.1 서 론

각종 산업체에 사용되는 발열체는 용융점이나 산화 온도가 높고 내열, 내식성이 크며 고유 저항이 비교적 크고 가공성이 우수하고 값도 저렴한 것이 좋다. 일반적으로 공업적으로 사용되는 발열체에는 금속 발열체와 비금속 발열체가 있다. 금속 발열체는 니크롬선이라 부르는 니켈크롬 합금선과 칸탈선이라 부르는 철 니크롬 합금선이 있고 각각 제 1종 및 제 2종으로 구별되며 최고 사용 온도는 1200 °C이다. 그리고 1400 °C 정도까지는 백금선, 1600 °C까지는 백금과 로듐 합금이 사용되며 진공 중 또는 수소 기류 중에서는 텅스텐이 2500 °C, 몰리브덴이 2200 °C, 진공 중에서 탄탈이 2000 °C, 그리고 탄소는 불활성 기체나 진공중에서 2500~3000 °C까지 사용되기도 하며, NaNO_3 , KNO_3 , CaCl_2 , NaCl , KCl , KF , Na_2CO_3 , BaCl_2 등과 같은 용융염도 단독 또는 혼합물의 형태로 발열체로 사용되고 있으며, 최근에는 1700 °C까지 사용할 수 있는 MoSi_2 와 $\text{ThO}_2+\text{La}_2\text{O}_3$, $\text{ThO}_2+\text{CeO}_2$, ZrO_2 등의 산화물 발열체가 공기 중에서 2000~2400 °C까지 사용되고 있다.

한편, 탄소섬유는 2000 °C까지는 그다지 큰 변화가 없는 내열강도 특성을 보일 뿐만 아니라, 도전성에 있어서도 금속도선과 같은 물리적 특성을 가지고 있다. 탄소섬유의 전기 전도율은 일반적으로 결정성에 의존을 하며, 흑연화 섬유가 $1.5\sim 3.0 \times 10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$, 탄화섬유가 $0.5\sim 0.8 \times 10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$ 정도의 전기저항 값을 보이는데 이것은 은에 필적하는 전기저항 특성이다. X-선 투과성도 양호하며, 열팽창 계수가 매우 낮고, 치수 안정성이 우수할 뿐만 아니라 대부분의 산, 알칼리에 대한 안정성이 매우 높다. 공기 중에서는 250~300 °C 정도에서 산화로 인한 열화현상이 발생한다. 용융금속과는 젖음성이 없고 고분자 재료와의 친화성도 좋지 않다. 생체 친화성이 매우

우수하며, 다른 무기섬유에 비해 부드러워 가공이 쉽다. 전자파 방어기능이 있으며 통전 발열 시 전자파 발생 강도가 인체에 거의 영향을 주지 않는 수준인 3 mG 이하이며 높은 열전도성과 원적외선 방사 능력이 우수하여 통전 순간부터 광범위한 공간의 난방이 가능하다. 탄소섬유의 열전도율은 약 1,200 W/m·K로 구리의 3 배, 알루미늄의 5 배 정도로 높으며, 피치계 탄소섬유(약 900 W/m·K)는 전자 통신기기나 산업용 방열소재로 사용할 수 있다. 그리고 텅스텐 발열체는 0.8~1.4 μm 근적외선 파장, 크롬 alloy 발열체는 1.4~4.0 μm 중적외선 파장을 보이지만, 탄소발열체는 4.0~1,000 μm 의 원적외선 파장의 복사열을 방사하기 때문에 이를 이용한 각종 산업 기기의 활용이 기대된다⁵⁻⁹⁾.

한편, 탄소섬유를 발열체 용도로 사용할 경우에는 발열온도와 전열면적 등을 고려하여 탄소 섬유의 종류를 선정하여야 한다. 탄소섬유 발열체는 상온에서 200~250 $^{\circ}\text{C}$ 가 되면 산화되어 전기적 단락이 발생하기 때문에 고온의 발열체로 사용하기 위하여 산화방지에 대한 특별한 기술이 필요하다. 특히, 탄소섬유에 전력을 인가하는 부분의 발열현상과 전극재와 탄소섬유와의 열팽창률 차이로 인한 전극단락 등의 문제가 발생한다. 따라서 500 $^{\circ}\text{C}$ 이상의 고온발열을 위한 탄소발열체 module의 최적화가 필요하며, 발열체의 수명시험, 성능시험 내지 신뢰성 평가시험 등이 반드시 필요하다.

2.2 탄소섬유 발열체의 종류 및 특성

2.2.1 선상발열체

본 연구에 사용된 탄소섬유는 PAN계 탄소섬유이며, 일본 Toray 사와 Mitubishi 사의 탄소섬유를 주재료로 사용하였다. 선상발열체는 탄소섬유에 PVC 또는 실리콘 재질로 완전 절연된 피복을 입히고, 수중 또는 지중에 사용할 수 있는 발열선으로 발열 온도는 피복재의 소재 온도에 영향을 주지 않는 범위의 온도로 사용목적에 따라 적절한 발열이 되도록 설계되어야 한다. 탄소섬유는 절연체를 피복하기 전에 탄소섬유의 합사와 내피가공 공정을 거쳐야 한다. 탄소섬유의 내피 공정은 편조기기를 사용하여 합사된 탄소 섬유의 인장력을 강화하기 위하여 유리섬유, 또는 아라미드 섬유로 내피 편조하여 외부 충격에 단락 예방되도록 설계하여야 하며 외피 피복 후 숙성 단계를 거쳐 소성하여야 한다. 소성을 생략하면 사용 시 선상 내에 가스가 누적되어 피복손상이 발생한다.

PVC류 피복소재의 경우 사용 안전온도를 고려하면 최대 70 °C이내가 적당하며, 내열용 실리콘 재질의 경우에는 100~150 °C정도의 발열도 가능하기 때문에 난방용, 수도관이나 유류관의 동파방지용, 도로, 활주로, 비닐하우스 등의 제설용 목적으로 사용될 수 있다.

탄소섬유를 선상발열체 제조에 이용할 경우, 탄소섬유의 길이에 따른 온도를 실측한 결과의 한 예를 Table 2.1에 보인다. 이 결과를 이용하여 사용목적에 따른 전기용량, 길이 등을 결정할 수 있다. 여기서 12K 2합은 탄소섬유 가닥수와 합사 수를 의미한다. 또한 M은 탄소섬유의 길이, Ω 은 탄소섬유의 저항, A는 탄소섬유의 전류 양(ampere), 그리고 W는 전력량을 나타낸다.

Table 2.1 Electronic properties of carbon heater with 12K 2C(1 m, 8.4 Ω)

NO	M	Ω	A	W	Room temp' ($^{\circ}\text{C}$)	Temp' ($^{\circ}\text{C}$)
1	20.0	340	0.60	132.0	7.6	33.4
2	19.5	332	0.61	134.0	7.6	36.7
3	19.0	323	0.63	138.0	7.5	38.3
4	18.5	315	0.65	143.0	7.5	39.8
5	18.0	306	0.68	149.0	7.6	42.4
6	17.5	297	0.70	154.0	7.7	45.1
7	17.0	289	0.72	158.4	7.9	47.1
8	16.5	280	0.75	165.0	7.8	50.2
9	16.0	272	0.77	169.0	7.8	52.2
10	15.5	263	0.79	173.0	7.9	55.1
11	15.0	255	0.83	182.0	7.9	60.1

Fig. 2.1은 PVC와 실리콘 2 종류의 피복재를 사용하여 최대 70 ℃까지 발열할 수 있도록 한 선상발열체를 제조하는 모습을 보인 것이다. 이렇게 제조된 선상발열체는 시험장 및 농가를 대상으로 경상북도 농업 기술원과 공동으로 실증 시험을 실시하였다. 실증 시험은 연동 비닐하우스에 비해 폭 설에 취약한 6 m x 100 m x 4 m 크기의 단동 비닐하우스를 대상으로 실시하였으며, 그 한 예를 Fig. 2.2에 보인다.





Fig. 2.1 Manufacturing process of carbon heater



(a) Inside



(b) Outside

Fig. 2.2 Testing site of green house using carbon heater

2.2.2 관상발열체

관상발열체란 탄소섬유를 권선한 다음, 유리나 석영 또는 금속관 등에 삽입하여 진공 또는 불활성 환경에서 사용할 수 있도록 만든 발열체를 총칭한다.

본 연구에서의 관상발열체는 500 °C 이상의 고온에서 사용하기 위하여 연구 개발되었으며, Fig. 2.3에 실제 개발된 관상발열체를 보인다.

관상발열체는 광파, 원적외선 및 복사열을 방사하므로 전도, 대류, 복사 열전달 효율 향상이 우수하다는 특징이 있다. 따라서 건조목적으로 사용할 경우에는 원적외선에 의한 심부 건조까지 가능하며, 증기발생 목적으로 사용할 경우에는 광파 복사열에 의한 가열 효과가 우수하며, 열풍용으로 사용할 경우에는 공기가열 및 살균효과를 기대할 수 있다. 쾌속 고온발열이 가능한 탄소섬유 관상발열체는 기존의 발열체에 비하여 에너지 절감효과가 매우 뛰어나다. 고온 목적의 탄소섬유 관상발열체는 광파 원적외선 방사로 인한 복사열을 최대한 효율적으로 이용할 수 있도록 기기를 설계하는 것이 중요하다¹⁰⁻¹²⁾.

따라서 본 연구 개발에서는 발열체에서의 반사면적을 극대화 할 수 있도록 150 °의 반사각을 두어 피사체 종류와 장소나 위치에 따라 조사각도를 조절할 수 있도록 하였다.

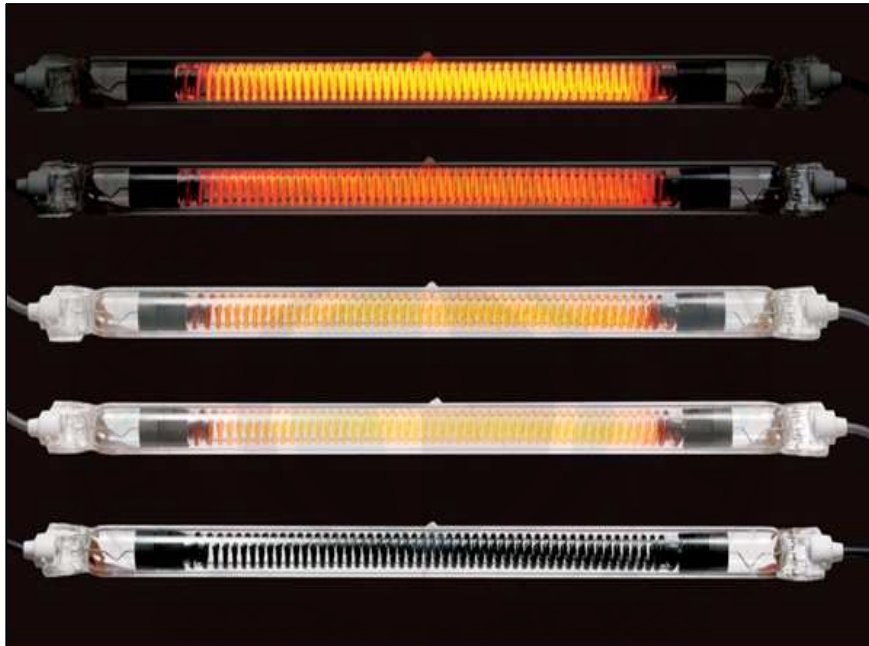


Fig. 2.3 Carbon heater with tube type

2.3 탄소섬유 발열체의 제조공정

탄소섬유 원사를 발열체로 사용하기 위하여 탄소 필라멘트(filament) 형태로 만들어야 하며 이를 위해서는 연사공정이 필요하다. 연사(撚絲)공정이란 Fig. 2.4에 나타낸 것과 같이 원사를 고속으로 회전시켜 비틀면서 꼬임을 통하여 연신율을 높이는 기술을 말한다. 이 연사공정은 섬유 산업에서 필수적으로 거쳐야 하는 공정으로, 일반적인 아크릴 사, 면 사 등은 기술적 축적과 가공시설이 완비되어 있지만, 탄소섬유의 경우에는 연사의 목적으로 개발된 기기와 기술은 거의 구축되어 있지 않은 실정이다. 그리고 탄소섬유 원사는 강철보다 강한 강도와 경도를 가지고 있기 때문에 가공 공정에 따라 탄소원사 표면에 많은 보풀이 발생하기 쉽다. 이러한 보풀은 탄소섬유 발열체에서 결함으로 작용하기 때문에 표면 개질을 통한 제거가 반드시 필요하다. Fig. 2.5에 개발된 탄소섬유원사의 전용연사기를 보인다.

합사(合絲)란 Fig. 2.6에 보인 바와 같이 용도와 목적에 따라 같은 종류 또는 타 종류의 실을 합하는 기술을 말하며, 발열체의 용량 및 전열면적에 따라 반드시 거쳐야 하는 공정이다. 그리고 탄소섬유원사와 이종 재료의 합사의 경우, 열적 성질, 열팽창 계수의 차이 및 소성 시 발생하는 이물질 제거 방법 등에 유의하여야 하기 때문에 일반적인 연사, 합사기기로는 사용할 수가 없으며, 탄소섬유 발열체 제조용 합사 장비가 필요하다. 그리고 합사에 사용되는 기기는 단순 형태의 합사와 편조 형태의 합사로 분류된다. 편조(編造)란 엮어서 만든다는 뜻으로 연사 및 합사된 다수의 탄소원사를 머리 땀는 모양으로 엮음을 말하며, 합사공정에서 결정 되지 않은 발열체 용량을 편조 과정에서 완성한다. 따라서 기초 합사를 통한 연신율이 정해지고 또 탄소섬유의 보푸라기가 제거된 다음, 발열체 용량에 맞추어 편조하여 목적으로 하는 온도 및 전력 소모량을 설계 할 수 있다. Fig. 2.7에 개발된 편조기기와 편조 후 탄소섬유를 보인다.

그리고 편조는 매듭을 만들 수 있도록 설계된 기기로 3편조, 5편조, 9편조 등 다양한 규격으로 제작 가능하며, 이는 탄소히터의 용량과 사용목적, 발열온도, 등의 요구에 따라 제조될 수 있으며, 가능한 한 보풀의 발생이 최소화 되도록 설비되어야 한다. Fig. 2.8에는 보풀이 있는 탄소섬유와 보풀이 제거된 탄소섬유의 양상을 보이며, Fig. 2.9에는 보풀이 있는 탄소섬유를 이용한 발열체의 발열 실제상황(아래쪽 사진)과 보풀이 없는 탄소섬유를 이용한 발열체의 발열 실제상황(위쪽 사진)을 보인 것이다.

탄소발열체의 사용목적, 전열면적, 요구온도 등의 목적 사양에 부합할 수 있도록 연사, 합사 및 편조된 탄소원사는 권선공정을 거친다. 권선(捲線)이란 전선에 절연 물질을 코팅한 것을 코일 형태로 감는 것을 말하며, 일반적으로 변압기, 발전기, 자동차부품, 각종 가전제품 및 모터 등 전기가 소요되는 대부분의 전기 기기에 두루 사용된다. 금속선의 경우, 공정에 따른 길이나 체적변화가 없으므로 각 공정 후 일정한 저항 값이 나타나지만, 탄소섬유는 연신 하중, 연신 횡수, 그리고 각각의 공정에 따른 길이/저항비의 변화가 있기 때문에 탄소섬유 필라멘트가 가지고 있는 길이 값에 대한 저항 값을 측정해야 하며, 발열 온도는 저항 값에 따라 최저의 용량으로 최고의 효율을 발휘할 수 있도록 설계 되어 져야 한다. 또한 권선공정에서 필라멘트의 간격도 매우 중요하며 이 간격이 일정하게 유지되지 않으면 과열되고 단락되는 현상이 발생한다. Fig. 2.10에 필라멘트 간격 불량으로 인하여 과열 단락된 대표적인 예를 보인다.



Fig. 2.4 Twisting tool of fiber bundle



(a) Twisting machine for carbon fiber



(b) Carbon fiber before surface modification



(c) Carbon fiber after surface modification

Fig. 2.5 Twisting machine of carbon fiber bundle for surface modification



(a) Braid of different fiber bundle



(b) Braid of same fiber bundle

Fig. 2.6 Braid forms of carbon fiber bundle



(a) Knitting machine of carbon fiber bundle



(b) Knitting form of carbon fiber bundle

Fig. 2.7 Knitting machine (a) and knitting form of carbon fiber bundle (b)



Fig. 2.8 Lint control of carbon fiber bundle using knitting

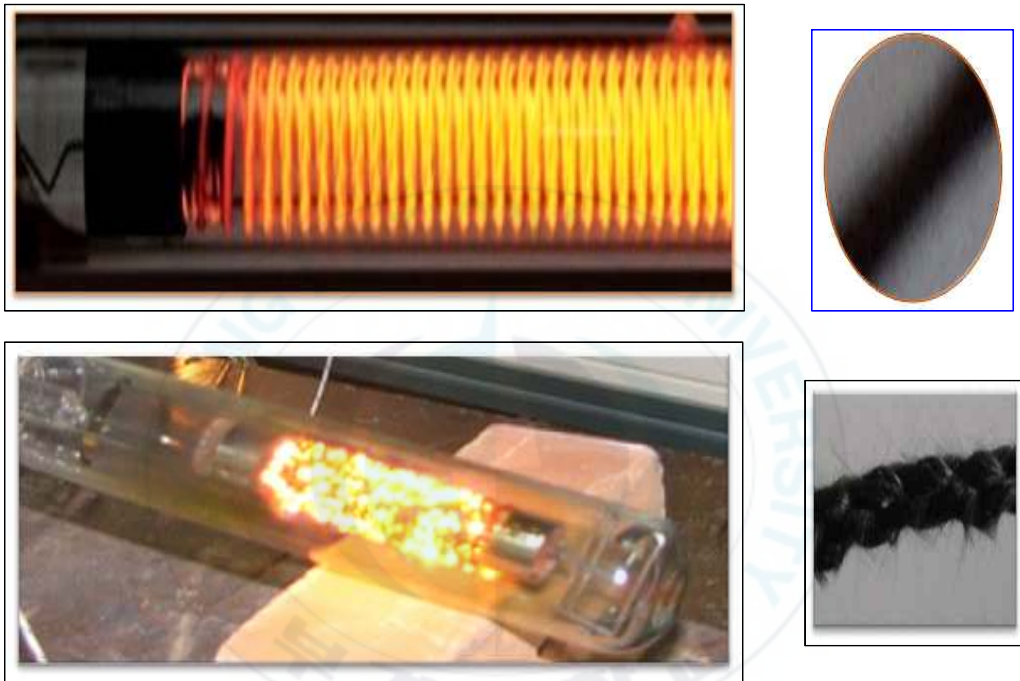


Fig. 2.9 Heating testing of carbon fiber heater without(upper) and with(down) lint



Fig. 2.10 Instance of hot short due to poor clearance carbon fiber filament in winding process

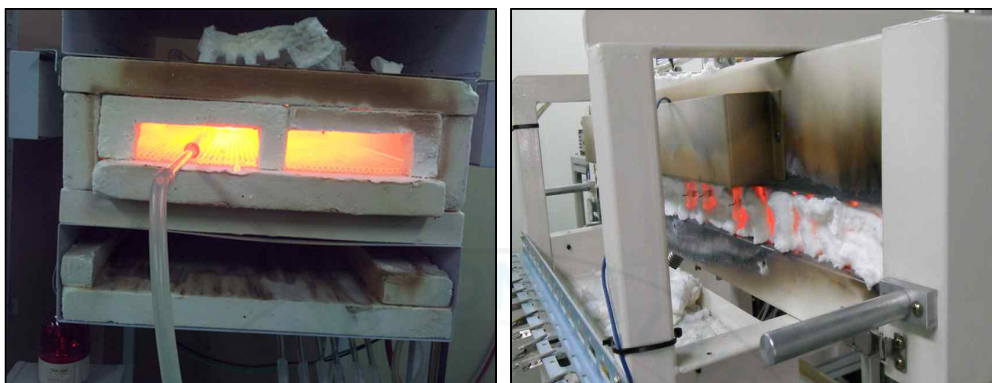
탄소섬유 발열체 제조를 위한 그 다음 공정으로는 소성공정이 있다. 소성(燒成)이란 말 그대로 ‘태워서 이물질을 제거하는 것’을 뜻하며, 작업의 종류에 따라 그 방법과 온도가 다르다. 탄소섬유는 구조적으로 많은 기공을 가지고 있는 소재다. 따라서 기공에 흡수되어 있는 이물질을 제거하기 위하여 1300~1700 °C 이상의 고온에서 가열할 필요가 있다.

소성가공이 되지 않은 탄소섬유 발열체는 불순물로 인하여 용기 내 압력이 상승하여 유리관의 폭발 문제가 발생할 수 있으며, 흑화 또는 백화 현상으로 발열체 수명이 단축되기도 한다. Fig. 2.11에 탄소발열체의 소성과정과 소성 공정 후 발열체 모습을 보인다. 그리고 불순물이 완전히 제거되지 않아 석영관에 하얗게 부착되어 있는 한 예를 Fig. 2.12에 보인다.

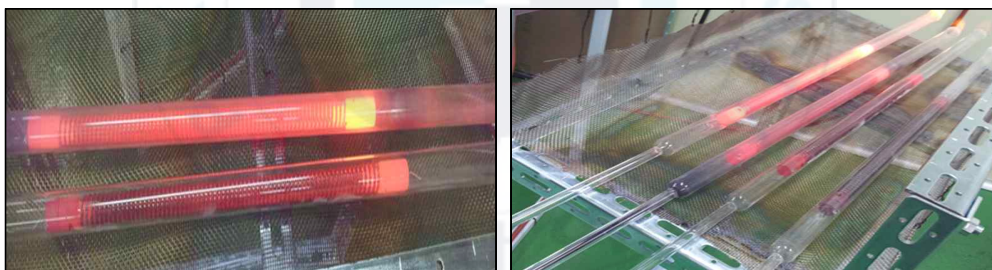
그리고 소성공정은 진공 분위기 하에서 이루어지며, 제품의 성격에 따라 소성방법도 각기 달라진다. 특히, 불순물이 완전 제거된 상태인지 표면적으로 나타나지 않기 때문에 실험을 통한 확인이 필요하다.

마지막으로 압관공정은 Fig. 2.13에 보인 것과 같이, 발열체 유리관(또는 석영관)의 양 끝 단부를 금속 등의 전극과 압착시키면서 연결하여 외부의 산소가 유입되지 않게 하는 공정이다. 사용되는 금속 전극은 유리의 열팽창률과 같은 재료를 사용하며 1700 °C의 고온으로 가열하여도 변형되지 않아야 한다.

그리고 압관공정은 발열체 내관에 전극을 연결하여야 하는 압관과 외관에 전극을 인가할 수 있도록 외관 압관으로 구분하며, 내관 압관은 자동 공정으로도 가능하다. 그리고 본 연구에서는 전극을 바인더나 접착제를 사용하지 않고, 유리를 용융하여 접합할 수 있도록 설계하여 고온발열에도 소성이 필요하지 않도록 설계하였다. 다음 Fig. 2.14에 본 연구에서 사용된 자동화 진공 및 압관기기를 보인다.



(a) Heat treatment process of carbon fiber heater



(b) Carbon fiber heater after heat treatment process

Fig. 2.11 Heat treatment process of carbon fiber heater and Carbon fiber heater after heat treatment process

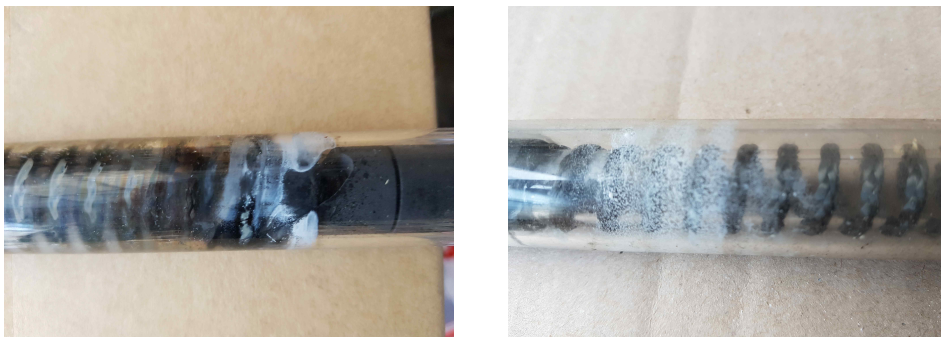
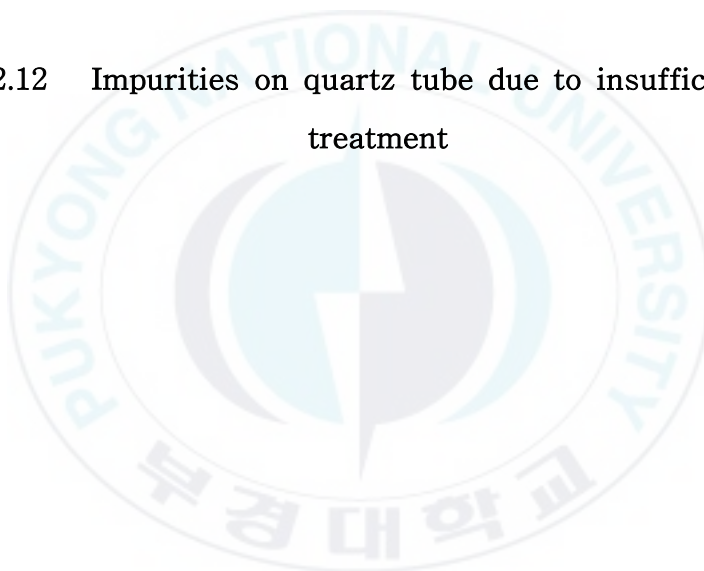


Fig. 2.12 Impurities on quartz tube due to insufficient heat treatment



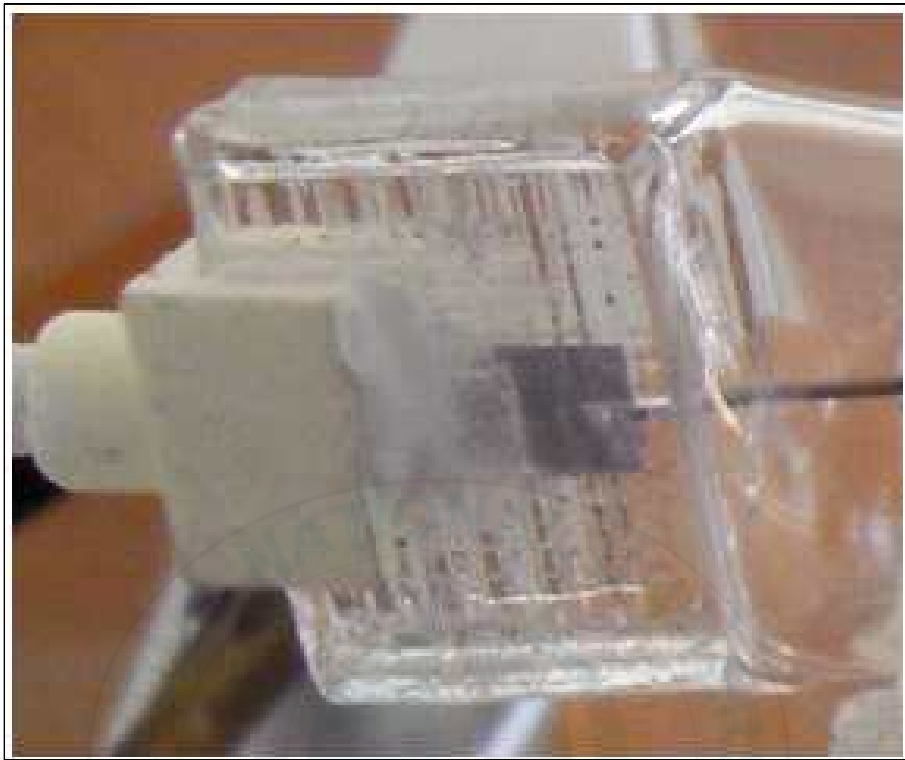


Fig. 2.13 Sealing part using vacuum in carbon fiber heater



(a) Automatic sealing machine

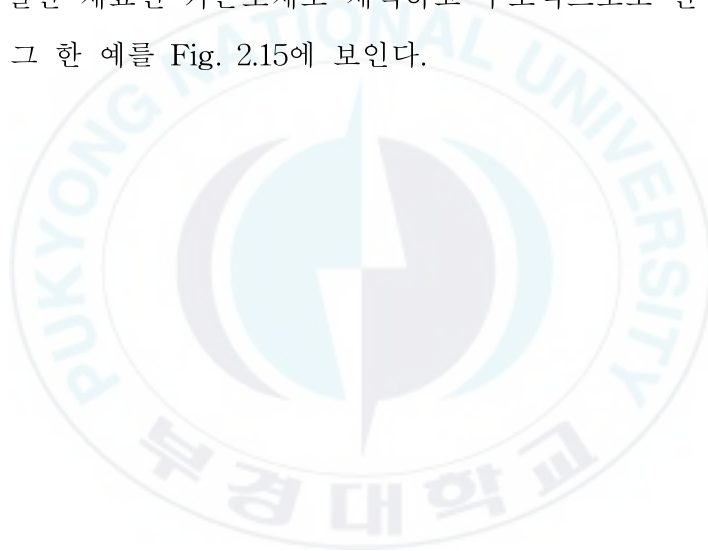


(b) Carbon fiber heater after sealing process

Fig. 2.14 Automatic sealing machine and carbon fiber heater

한편, 탄소발열체의 전극은 탄소섬유 필라멘트와 외부 전원 인가를 위한 전극의 안정적 연결을 목적으로 하는 부품이며, 접촉 불량이나 과열에 의한 전극손상이 발생되어서는 안 된다. 또한 제조 공정상 1,700 °C의 고열에 용융되거나 물성의 변질이 되지 않는 조건도 충족 시켜야 한다. 그리고 탄소섬유 원사는 취성적 성질을 가지고 있기 때문에, 가압 시 끊어질 수 있다. 따라서 최대한 원사의 형태가 유지될 수 있도록 설계되어야 하며, 탄소섬유와 전극의 열팽창계수도 고려되어야 한다.

본 연구에서 상기의 제반적인 문제를 최대한 고려하여 전극 소재는 탄소섬유와 동일한 재료인 카본소재로 채택하고 구조적으로도 안정하도록 설계하였으며, 그 한 예를 Fig. 2.15에 보인다.



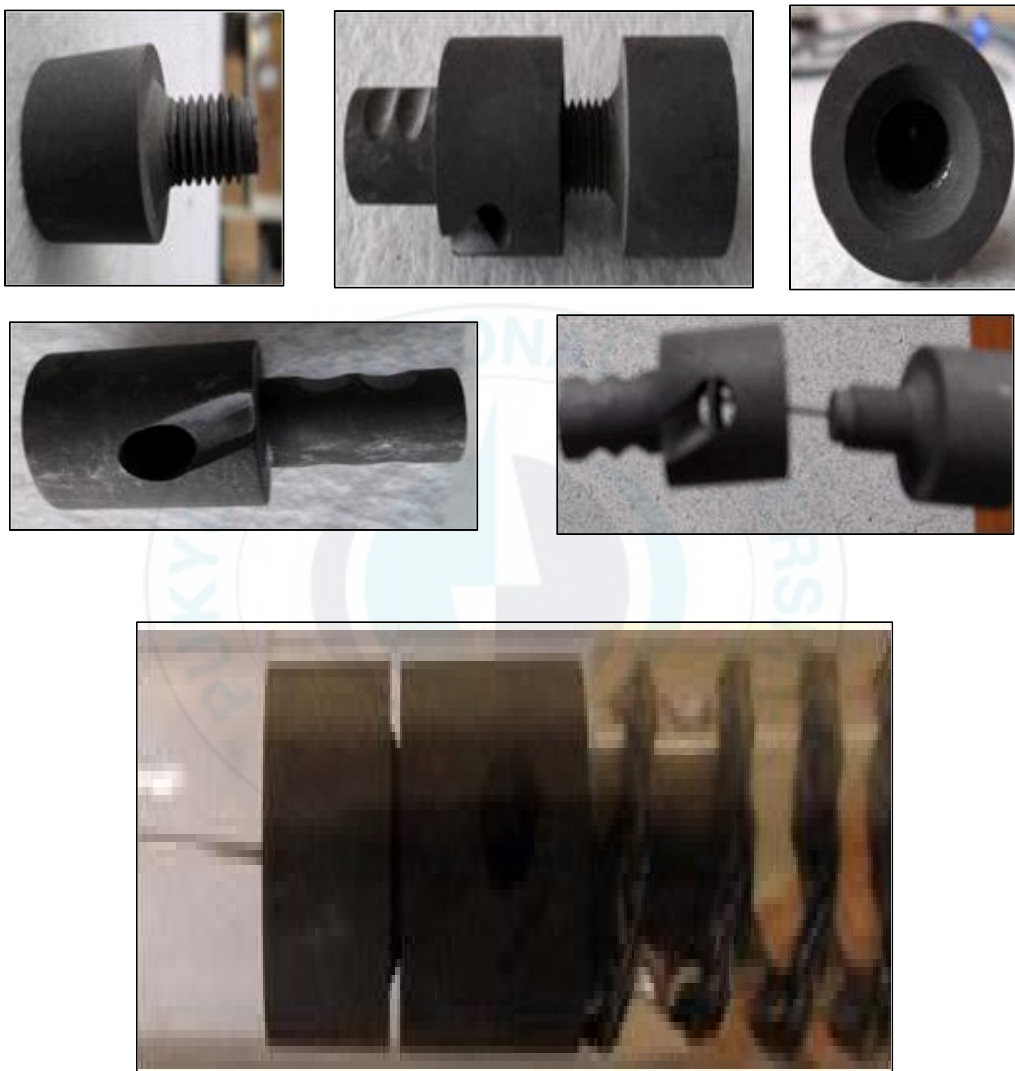


Fig. 2.15 Screw type electrode made of carbon black

2.4 결론

PAN계 탄소섬유를 사용하여 선상발열체 및 관상발열체를 제조한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 탄소섬유를 이용한 발열체를 제조에는, 일반적인 아크릴사 또는 면사와는 다른 연사, 합사, 편조 및 권선공정이 필요하며, 이러한 공정을 통하여 발열체의 저항이나 발열량 등을 조절할 수 있었다.
2. 탄소섬유 발열체를 1300~1700 °C 이상의 고온에서 소성처리 함으로써 탄소섬유에 포함되어 있는 불순물을 제거할 수 있었으며, 이로 인하여 유리관의 폭파 문제나 탄소섬유의 흑화 또는 백화 현상을 방지할 수 있었다.
3. 발열체의 수명이나 내구성을 위해서는 압관 공정이 반드시 필요하며, 또한, 금속선과 탄소섬유 발열체의 연결부의 재질이나 그 구조가 매우 중요하다는 것을 알았다.

제 3 장 CFRP 기계적 성질에 미치는 나노입자의 영향

3.1 서 론

섬유강화 복합재료(fiber reinforced composites)는 기존에 사용되던 금속, 세라믹 재료에 비해 비강도와 비탄성 및 내부식성이 우수하여 많은 분야에서 대체 재료로서 이용분야가 확대되고 있다. 이때 복합재료용 매트릭스 수지로 사용되는 에폭시 수지는 중요한 열경화성 고분자로 내부식성과 내화학성이 우수하며 전기 절연성, 기계적 특성 및 접착 특성이 우수하다. 또한 열에 대해 안정성을 가지므로 접착제, 코팅재, 전기 전자재료 및 성형 재료 등으로 널리 사용되어 왔다¹³⁾.

분산상의 크기가 1~100 nm의 이종 물질을 매트릭스에 분산시켜 복합화한 제품을 나노 복합재료라고 하며 이는 단일 소재로는 충족시키기 어려운 점을 극복하기 위한 또 다른 하나의 분야로 각광받고 있다. 고분자 나노 복합재료는 나노 크기의 무기 충전제와 유기매트릭스인 고분자로 이루어져 있으며 이때 사용되는 무기 충전제의 대표적인 예로는 층상 실리케이트(layered silicate), 탄소 나노튜브(carbon nanotube), 이산화 티탄(TiO_2), 무기물 또는 금속의 나노입자 등 다양한 물질들이 사용되고 있다.

TiO_2 의 적당한 분산은 에폭시 수지의 기계적 물성 및 열적성질, 마찰저항을 우수하게 만들어 주로 투명 디스플레이, 능동형 유기 발광 다이오드, 태양전지 필름, 박막 트랜지스터로 사용된다. 선행 논문에서 TiO_2 첨가량 3 wt.%가 가장 높은 물성향상 효과를 얻었다는 근거를 토대로, 본 연구에서는 TiO_2 가 3 wt.% 첨가된 에폭시 수지를 탄소섬유와

복합화하여 그 물성을 평가하기 위해 진행되었다¹⁴⁾.

본 연구는 크기가 다른 TiO_2 나노입자를 탄소섬유강화 에폭시 수지 복합재료에 첨가하여 나노입자가 복합재료의 기계적 성질에 미치는 영향에 대해서 상세히 검토한 것이다¹⁵⁾.



3.2 실험

3.2.1 재료 및 시험편 제작

3.2.1.1 재 료

본 실험에서 사용된 강화용 섬유 carbon fiber 는 두 회사 제품을 사용하였다. Toray 사의 T700SC 12K(이하 1-CFRP, 6.86 μm), Mitsubishi 사의 TR 50S 12L(이하 2-CFRP), MR 40 12M(이하 3-CFRP) 총 세 개의 carbon fiber 를 사용하였다. 이때 2-CFRP 와 3-CFRP 는 직경차이를 염두에 두고 진행하였다. (2-CFRP : 6.82 μm , 3-CFRP : 6.02 μm)

매트릭스는 bisphenol-A 형의 에폭시(epoxy)수지로, 주제는 YD-128 (국도화학)을, 경화제는 고온경화제인 MNA(methyl nadic anhydride)을, 경화촉매제로 산무수물계인 BDMA(benzhyll dimethyl amine)이 사용되었다. 강화용 나노입자로는 티타니아(AEROXIDE P90, AEROSIL)의 충전제(filler)가 사용되었다. 이때 기존 20 nm 입자 크기의 티타니아를 700 $^{\circ}\text{C}$, 800 $^{\circ}\text{C}$, 900 $^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리한 사진이다. 시편을 살펴본 결과 700 $^{\circ}\text{C}$ 열처리 시편은 조대화 경향이 보이지 않으므로 (a) 20 nm 입자, (b) 50 nm, (c)의 100 nm 입자, (d)의 200 nm 입자를 사용하여 시편에 첨가하였다.

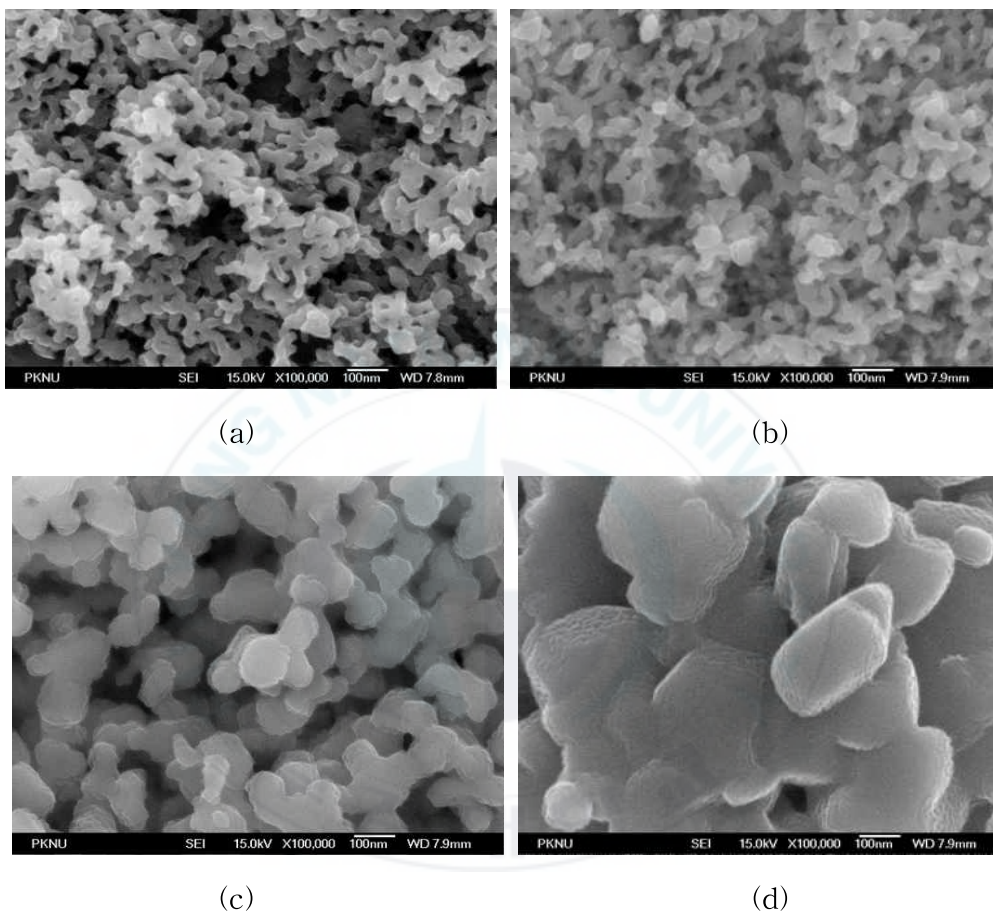


Fig 3.1 SEM images of TiO₂ nanoparticle (a) 20 nm(elementary particles), (b) heat-treated particles(700°C-2hrs), (c) heat-treated particles(800°C-2hrs), (d) heat-treated particles(900°C-2hrs)

탄소섬유는 서론에서 서술한 바 화학적으로 매우 안정하여 산, 알칼리 및 용매에 거의 침해되지 않는 성질이 있으며, 불연성으로 열적 성질이 우수하다. 기계적 성질로는 기존의 재료와 비교해서 강도 및 탄성률이 높고 가벼우며 내마모성 및 윤활성이 우수한 특성이 있다. 또한, 탄소섬유의 수분에 대한 성질은 유리섬유 및 다른 섬유에 비하여 매우 우수하여 수분의 영향을 거의 받지 않는다.

에폭시 수지는 촉매 또는 경화제 존재 하에서 실온 혹은 가열하면 삼차원적 망목구조를 갖는 수지로 된다. 경화제 혹은 촉매를 가하지 않고 가열하면 경화하지 않으며, 이러한 것이 다른 열경화성 수지와는 다른 점이다. 특징으로는 성형품에서 강도가 크고 치수 안정성이 우수하며 내수성이 양호하여 흡수율이 비교적 적다. 이 밖에 내약품성 전기 절연성이 특히 우수하다. 결점으로는 가용성이 없고 황색으로 착색되어 있으며 열경화 온도가 비교적 높지 않고, 내자외선이 약간 떨어진다는 점이다. 다음은 에폭시 수지의 화학식이다.

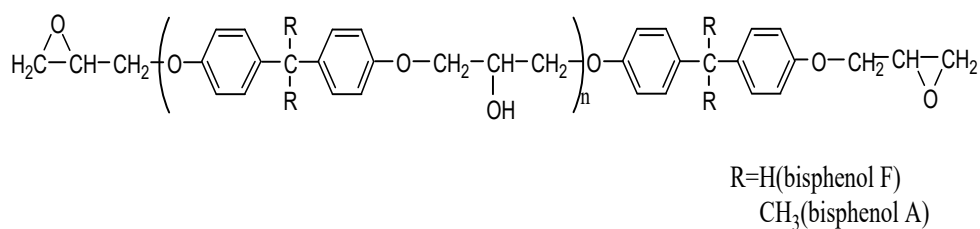


Fig 3.2 Structural formula of epoxy resin

3.2.1.2 독본형 시험편 제작

Fig 3.3 과 같은 나노입자 분산 수지 혼합용액의 제조과정을 통해 에폭시 수지에 각각의 TiO_2 나노입자를 첨가하고 Fig 3.4 에서와 같이 독본 제작을 위한 실리콘 몰드에 주사기로 수지를 주입한다. 이 과정에서 몰드의 온도는 적정온도, 약 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 를 유지시키기 위해 열판(hot plate)위에서 진행하였다. 이는 나노입자가 첨가 된 에폭시 수지의 점도를 낮추기 위한 것이므로 몰드 뿐만 아니라 혼합된 수지도 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 보관하였다.

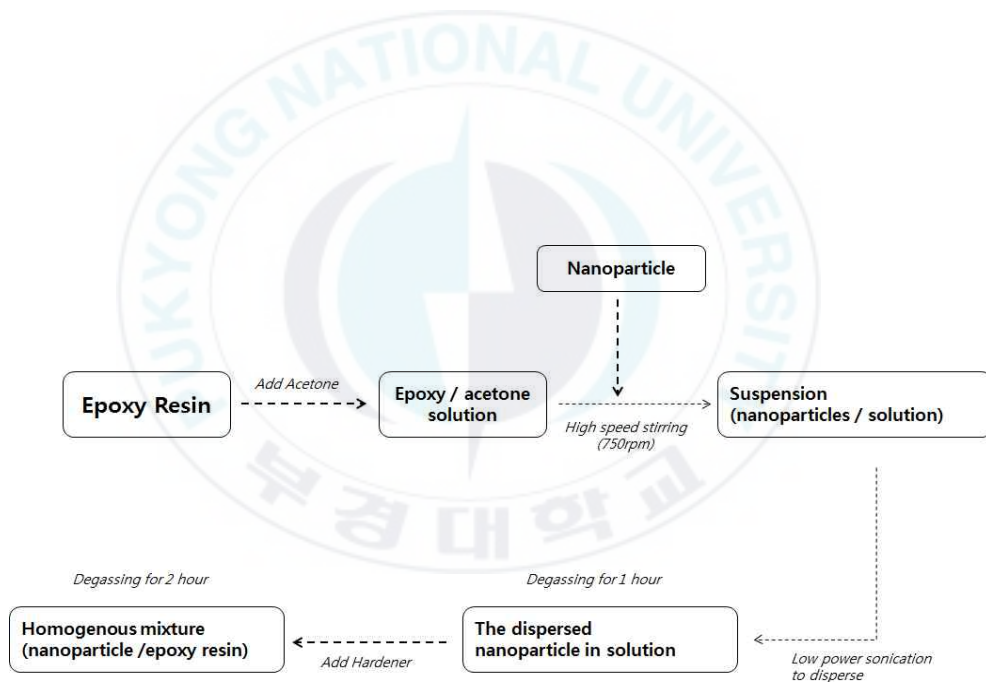


Fig 3.3 Schematic diagram of process of nanoparticle reinforced composites



(a) silicon mold



(b) specimens

Fig 3.4 Photos of silicone mold and specimens

3.2.1.3 스트란드형 시험편 제작

티타니아 입자크기에 따른 기계적 물성 변화를 확인하기 위해 strand 형 복합재료를 제작하여 인장시험을 시행하였다. Strand type의 복합재료 시험편을 제작하는 과정으로 YD-128, MNA, BDMA의 배합비를 100 : 90 : 2.5의 중량비로 혼합하였다. 혼합 용액은 진공 오븐을 이용하여 50 °C에서 2시간동안 탈포시켜 resin bath에 준비하였다. Fig 3.5와 같이 탄소섬유 bundle을 resin bath에 함침시킨 후 섬유를 유리 오리피스(orifice)에 통과 시킴으로써 잉여수지를 제거하여 섬유 함유율을 일정하게 조정하였다. 잉여수지가 제거된 탄소섬유는 준비된 steel wire frame에 감아 80°C에서 2시간 경화 후, 140 °C에서 3시간 동안 후경화 하였다. 경화가 완료된 시험편을 일정한 길이로 채취하여 strand 형 시험편을 제작하였다.

여기서, 나노입자는 주재인 YD-128에 경화재인 MNA, BDMA를 혼합하기 전에 혼합 분산시켰다. 먼저, YD-128에 아세톤을 첨가하여 점도를 떨어뜨린 후 나노입자 3wt.%를 첨가하여 750 rpm으로 1시간동안 물리 교반을 시킨다. 이 후 혼(horn) 형 초음파 파쇄기를 이용하여 2시간동안 분산 교반을 시킨다. 충분히 혼합된 나노입자 혼합 용액은 2시간동안 진공오븐에서 탈포시킨 후 경화제와 교반하여, 전술한 strand type의 시험편을 제작하는 과정과 동일하게 나노입자 첨가 strand 형 복합재료를 제작하였다

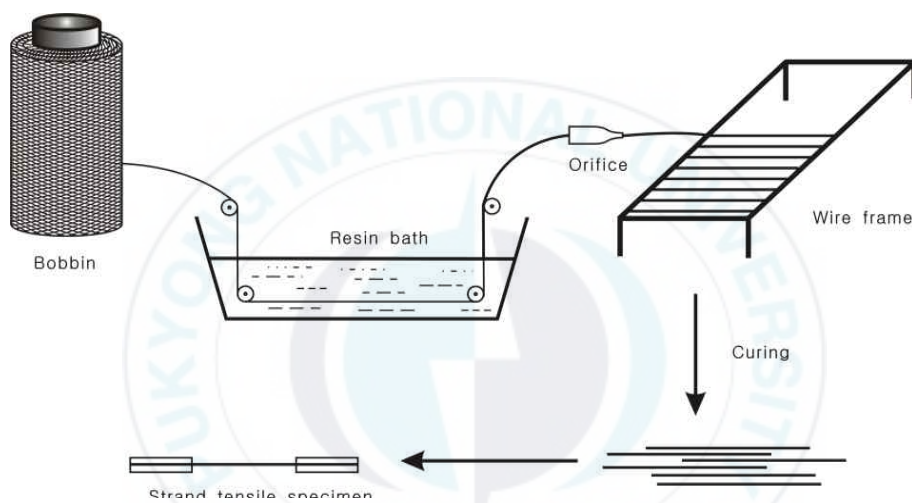


Fig 3.3 Making processes of strand type specimen

3.2.2 섬유 무게 함유율

섬유강화 복합재료의 경우 대부분 성질들은 섬유의 직경, 섬유의 길이 분포, 섬유의 함유율 및 섬유들의 방향과 배열 같은 미세구조 인자들에 크게 의존한다. 가장 중요한 섬유 함유율은 일방향 복합재료의 경우 인장강도 및 탄성율은 이의 증가에 따라서 특정한 값까지는 선형의 증가를 나타낸다. 이는 복합재료의 파괴 형태에도 상당한 영향을 미친다. 특히, 섬유강화 복합재료(fiber reinforced plastics, FRP)의 섬유 함유율은 복합재료의 기계적 성질에 큰 영향을 미치므로 정확하게 측정해야 한다. 섬유 함유율의 측정 방법에는 일반적으로 ASTM에서 정한 매트릭스 분해법과 연소법이 있다. 연소법은 에폭시 수지가 고온의 불활성 기체 속에서 용이하게 열분해 된다는 점과 탄소섬유는 이러한 분위기 속에서 산화되기 어렵다는 점을 조합하여 착안된 실험방법이다. FRP를 환원 불꽃 속에서 가열하면 수지만 분해, 제거되어 섬유 함유율을 측정하는 방법으로서 측정 정밀도가 매트릭스 분해법 보다 약간 떨어진다는 결점이 있지만, 측정시간이 매우 짧고 조작이 안전하며 신속한 시험법으로서 유용하다. 매트릭스 분해법은 매트릭스 수지를 분해, 제거하여 잔사로써 보강섬유의 함유율을 측정하는 방법으로 일반적으로 에폭시 수지에는 acetic acid 및 ethylene glycol을 이용하여 측정한다. 본 실험에서는 ASTM의 연소법을 응용하여, 섬유의 길이방향으로 cm의 크기로 절단하여 350 ℃로에서 연소한 후, 정밀저울에서 섬유 무게 함유율을 측정하였으며, 섬유 무게 함유율 값의 계산은 식(3.1)을 이용하여 산출하였다. 여기서, W_f 는 복합재료 중의 섬유의 중량, W_s 는 strand type 시편의 중량을 나타낸다.

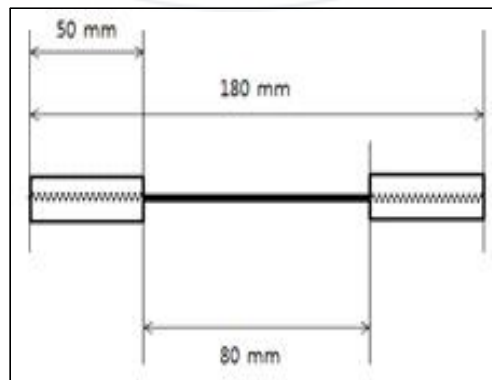
$$W = \frac{W_f}{W_s} \times 100 (wt. \%) \quad (3.1)$$

3.2.3 인장 시험

Strand type 의 시험편은 Fig 3.6 (b)와 같이 인장시험 시 chuck 부분에서 시험편이 손상을 입는 것을 방지하기 위해 양단에 tab 을 부착시켰다. 인장 시험은 1,000 kg 의 용량을 가진 Testometric 의 인장 시험기 M350-10CT 에서 실시하였으며, 이 때 cross head speed 는 2 mm/min 로 하였다. 시험은 실온에서 행하였다. 인장강도의 계산은 전술한 식 (2.30-32)에 따라 수지가 섬유에 비해 인장강도가 매우 작으므로 수지의 기여 분은 무시하고 순수 섬유만의 단면적을 구하여 계산하였다.



(a) specimens



(b) schematic diagram of specimen

Fig 3.6 Photograph of specimens and schematic diagram of specimen



Fig 3.7 Photograph of tensile tester

3.2.4 현미경 관찰

파단부는 HITACHI(Japan)사의 S-2700을 사용하여 관찰하였다. Dog-bone의 파단면은 SEM HV 5.0 kV에서 각각 65 배, 500 배, 1000 배 순으로 관찰하였다. 또한 strand type 시편의 파단부는 SEM HV 15.0 kV에서 800 배를 관찰하고 좀 더 자세히 섬유와의 접착을 살펴보기 위해 8000 배도 관찰하였다.



Fig 3.8 Photograph of scanning electron microscope

3.3 결과 및 고찰

3.3.1 섬유 무게 함유율

Table 3.1은 연소법을 이용하여 측정된 CFRP 보강재 시험편의 섬유 함유율을 나타낸 표이다. 350℃ 로에서 5 시간 동안 연소하였으며, 섬유의 무게 함유율은 연소 전후의 무게 변화율을 측정하여 계산하였다. 나노입자는 3.00 wt.%로 매트릭스 중량을 기준으로 2.9786 g을 첨가하였다.

Table 3.1 Weight fraction of fiber of strand composites

	Strand specimen (g)	Fiber (g)	W_f (%)
1-CFRP	0.1488	0.0854	57.39
1-CFRP 20nm	0.1480	0.0804	54.32
1-CFRP 800℃	0.1435	0.0824	57.42
1-CFRP 900℃	0.1356	0.0795	58.63
2-CFRP	0.1343	0.0764	56.89
2-CFRP 20nm	0.1341	0.0784	58.46
2-CFRP 800℃	0.1248	0.0768	61.54
2-CFRP 900℃	0.1235	0.0764	61.86
3-CFRP	0.1056	0.0619	58.62
3-CFRP 20nm	0.1080	0.0596	55.19
3-CFRP 800℃	0.1045	0.0588	56.27
3-CFRP 900℃	0.0995	0.0568	57.09

3.3.2 인장 시험

3.3.2.1 CFRP 복합재료 파괴확률

본 시험에서 섬유의 파괴수가 포화되었을 때, 그 파괴수와 측정된 섬유 파단길이 분포를 이용하여 다음과 같은 식 (3.2)을 사용하여 파괴확률을 구한다.

$$F = \frac{L_i - 0.5}{N} \quad (3.2)$$

여기서 N 은 파괴된 섬유의 총수, L_i 는 파단길이를 작은 것부터 나열했을 때 i 번째를 나타낸다. 그리고 식 (3.2)으로 구한 파괴확률을 섬유길이에 대하여 plot하여 2 모수 Weibull 분포함수 식 (3.3)에 적용시켜 shape parameter (α), scale parameter (β)를 계산한다.

$$F = 1 - \exp\left[-\left(\frac{x}{\beta}\right)^\alpha\right] \quad (3.3)$$

식 (3.3)에서 $x=\beta$ 라면 F 는 0.632가 되므로 척도계수 β 의 의미는 파괴확률이 63.2 %일 때 x 축의 크기를 의미한다.

다음과 같은 식을 통해 Fig 3.9~3.11을 살펴보면 실선은 최약 링크 모델 (weakest link model)을 기초로 한 two parameter Weibull 분포함수에 적용시켜 나타낸 것이며 점은 실험 데이터를 의미한다. 대부분 실선인 two parameter Weibull에 파괴확률 분포에 비슷한 형태를 가진다. 본 데이터에서 형상 계수가 클수록 평균값에 대한 신뢰도가 더 큰 것을 의미한다¹⁶⁾.

Table 3.2는 Fig. 3.9, 3.10 및 3.11의 결과를 알기 쉽게 표로 나타낸 것이다. 표에서 섬유직경이 가장 작은 섬유가 평균인장강도가 가장 크고 2-CFRP가 가장 신뢰할 수 있는 값인 것을 알 수 있다.

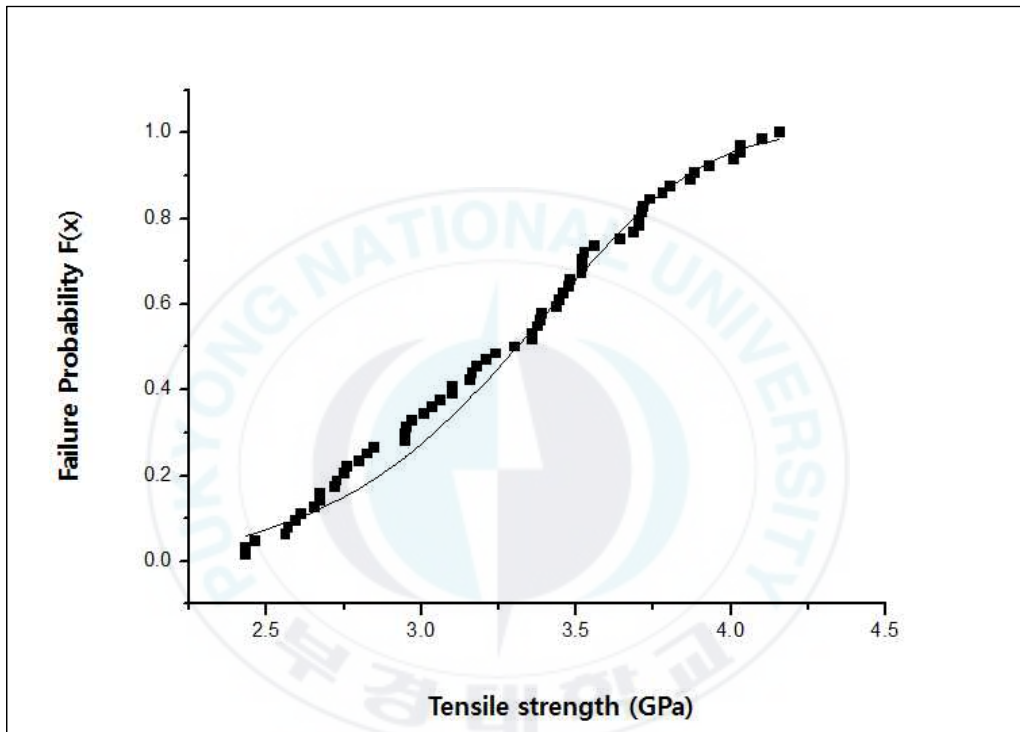


Fig. 3.2 Failure Probability vs. tensile strength of 1-CFRP

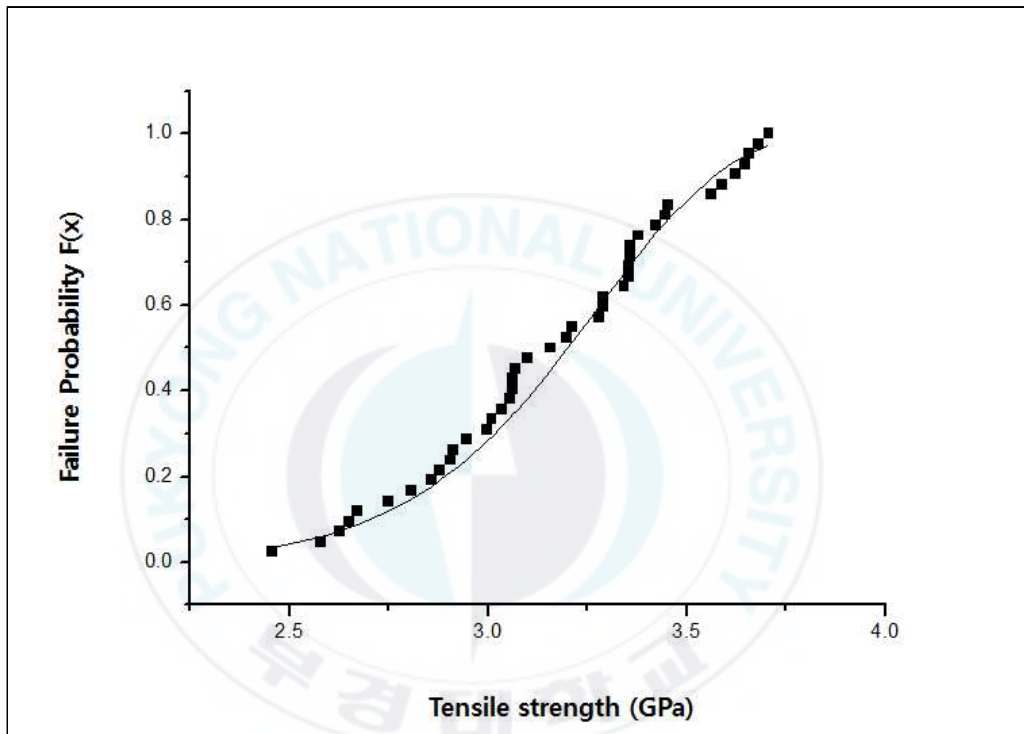


Fig. 3.3 Failure Probability vs. tensile strength of 2-CFRP

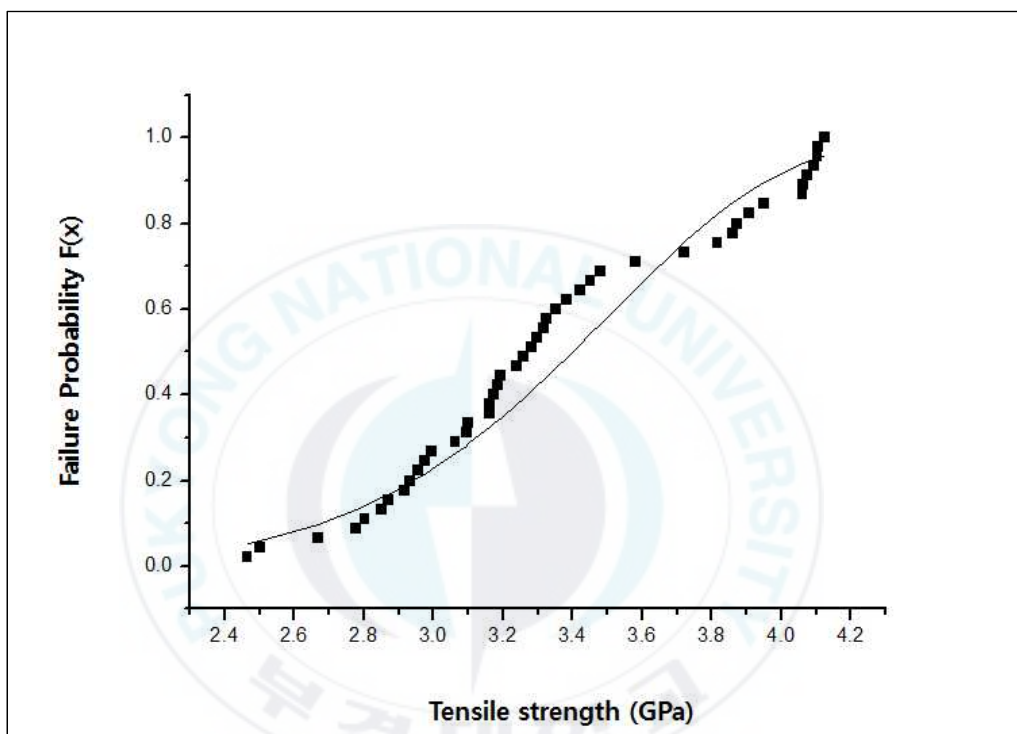


Fig. 3.4 Failure Probability vs. tensile strength of 3-CFRP

Table 3.2 Tensile strength, shape parameter and scale parameter of the strand composites

	Shape parameter (α)	Scale parameter (β)	Tensile strength (GPa)
1-CFRP	7.84	3.47	3.26
2-CFRP	11.16	3.31	3.16
3-CFRP	7.86	3.56	3.39

3.3.2.2 독본형 시험편

Fig 3.12 는 단순 에폭시 수지 및 나노입자강화 에폭시 수지 복합재료의 dog-bone 형상의 입자 크기에 따른 인장강도를 나타낸 것이다. 단순 에폭시 수지보다 20 nm 입자가 첨가된 나노 복합재료의 시험편의 인장강도가 5 MPa 정도의 향상을 보인다. 반면 입자가 조대화 된 TiO_2 는 단순 에폭시 수지 보다 오히려 인장강도의 감소를 보인다. 심지어 200 nm 의 입자가 첨가된 시편은 단순 에폭시 수지의 인장강도에 비해 약 15 MPa 정도 하락한 값을 보인다. 더우기 편차 또한 다른 것에 비해서 매우 크게 나타났다. 이는 입자가 조대화 될수록 강화재의 물성 향상 효과보다는 오히려 결함으로 작용하여 인장강도 값이 하락하는 결과를 보인 것으로 생각된다.

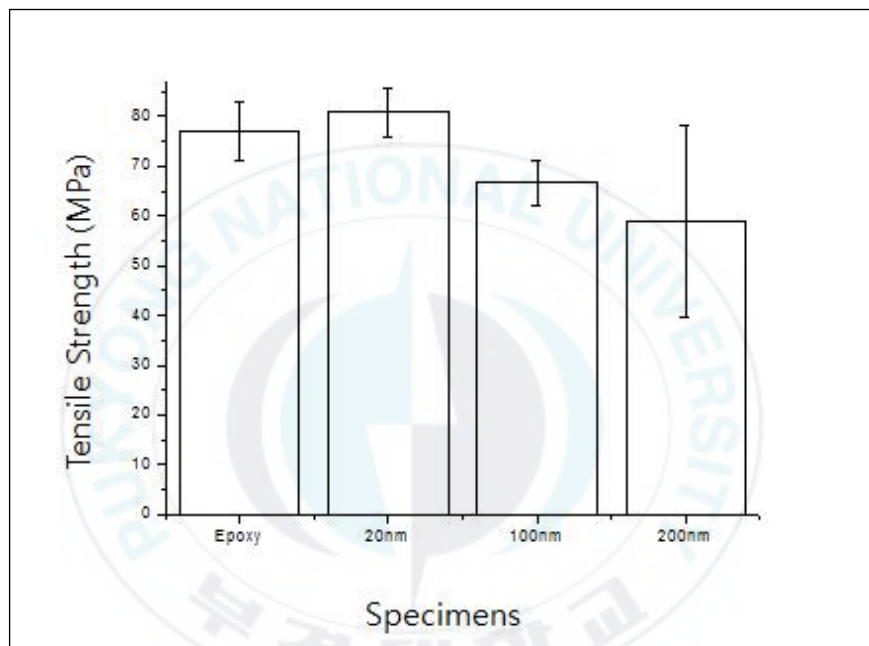


Fig. 3.12 Tensile strength of dog bone type specimens

3.3.2.3 스트랜드형 시험편

Fig. 3.13~3.15 는 각각의 섬유에 나노입자를 첨가시키기 전 시험편의 인장 실험 결과와 첨가 한 시편의 인장강도를 나타낸 것이다. 먼저 Toray 사의 1-CFRP 의 결과 값을 나타낸 Fig. 3.13 그림이다. 이는 Dog-bone 의 시편에 결과와 같이 20 nm 에서는 인장강도가 향상하는 값을 보인다. 그러나 전술한 dog-bone 시험편과는 달리 100 nm 입자의 첨가에도 순수 에폭시 수지의 인장강도에 비해 적게 나타나지 않고 오히려 약간이나마 증가하는 값을 보인다. 이는 섬유가 존재하지 않는 dog-bone 형태의 시편과 달리 TiO_2 100 nm 입자가 조대화 될지라도 에폭시 수지와 탄소섬유의 계면에서 접착력에 나노입자가 영향을 미치지 않았나 생각된다.

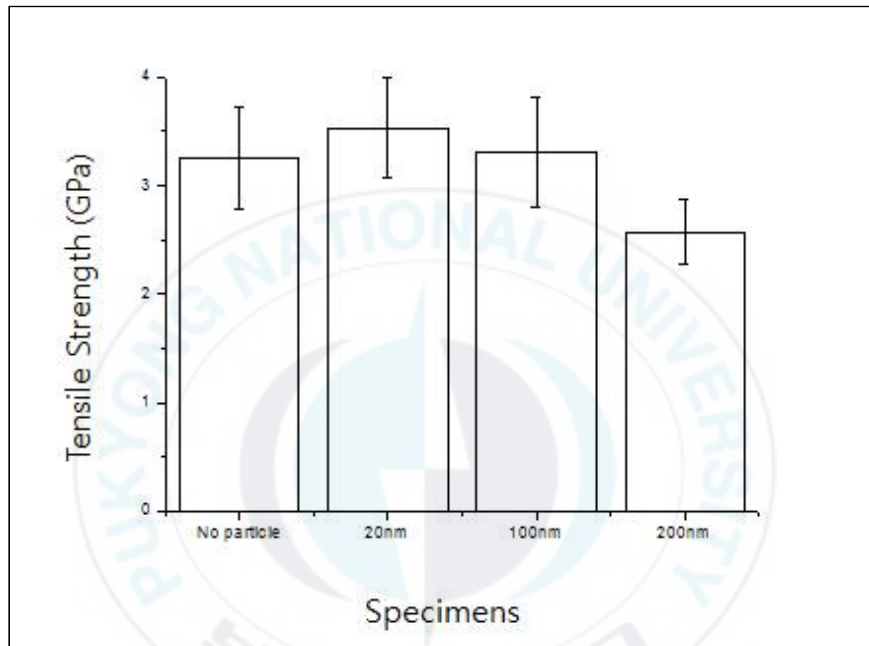


Fig. 3.6 Tensile strength of strand type composites with 1-CFRP

다음 Fig. 3.14 는 Mitsubishi 사의 직경이 큰 2-CFRP 의 실험 데이터 값이다. 이는 Dog-bone 형태와 거의 비슷한 거동을 보인다. 20 nm 는 강화효과를 보였지만 100 nm 에서는 크게 강화효과를 보지 못하고 오히려 약간 감소하는 값을 보인다. 앞선 1-CFRP 에서는 증가하고 2-CFRP 에서 감소하는 경향이 나타나는데 이는 첨가제의 이방성에 의해 설명할 수 있다. 만약 첨가된 입자들이 인장시험의 방향으로 배향이 된다면 이는 강화효과를 보이게 되지만 수직방향으로 배향됐을 경우 아무 효과를 주지 못하고 오히려 계면간의 결함이 될 수도 있다. 따라서 100 nm 입자에서의 향상 및 감소는 앞선 이론에 의해 설명할 수 있으며 200 nm 에서는 배향성의 효과보다는 조대화 된 입자로 인해 defect 로 작용하여 향상효과는 기대가 어렵다고 볼 수 있다.

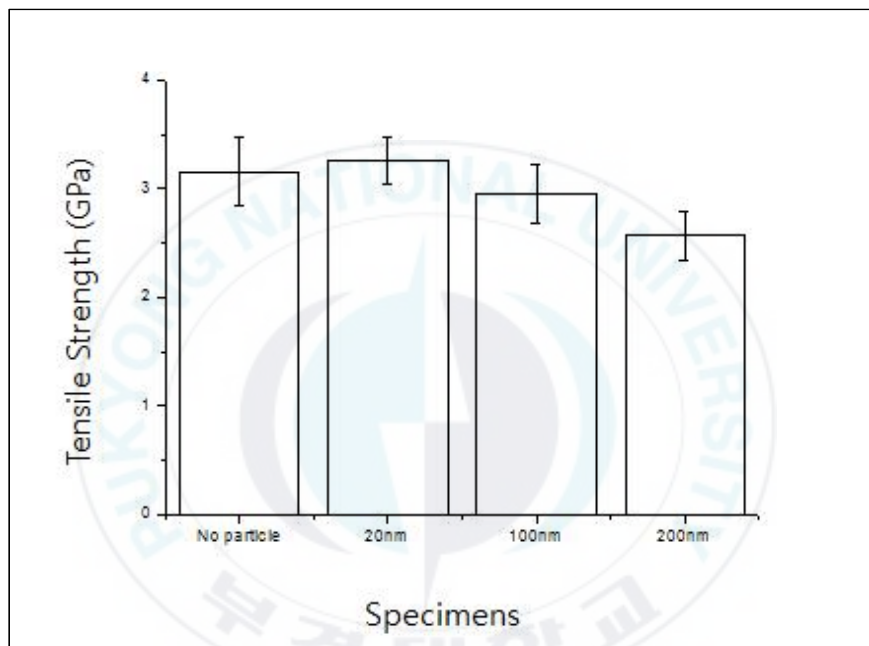


Fig. 3.7 Tensile strength of strand type composites with 2-CFRP

마지막으로 Fig. 3.15 의 3-CFRP 시편은 강화효과가 다른 시편의 비해 더 크게 나타났다. 이는 다른 시편의 직경에 비해 작은 3-CFRP 만의 특징에 기인한 것이라고 생각된다. 또한 100 nm 에서는 순수 CFRP 의 데이터와 비슷하게 나타났으며 200 nm 입자에서도 크게 감소하는 경향은 보이지 않았다. 이는 섬유 직경이 작은 3-CFRP 로 인해 섬유 다발 내에 입자 침투가 용이하고 잘 침투된 입자들은 계면접착력을 더욱 향상시키는 값을 보인다고 생각된다.



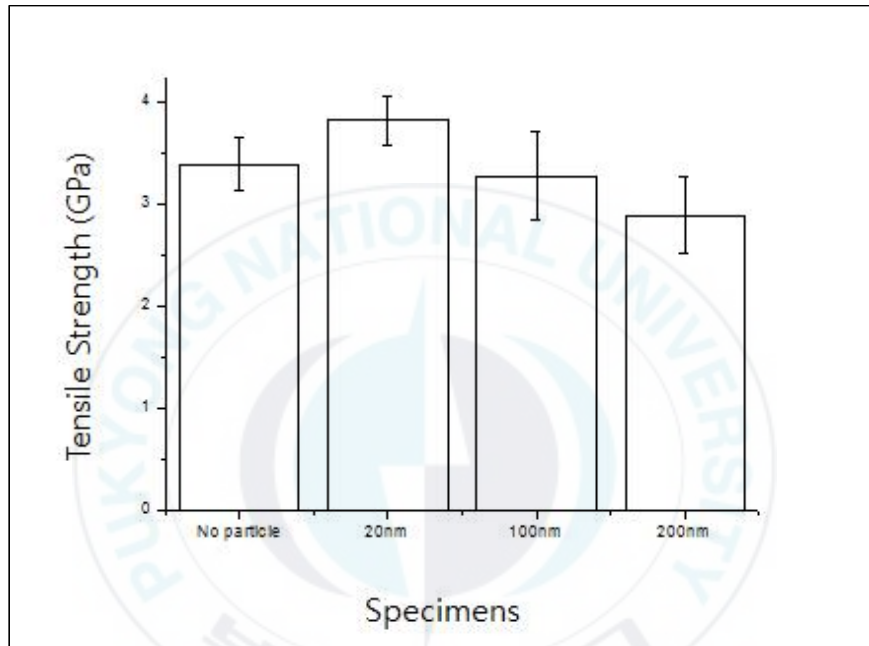


Fig. 3.15 Tensile strength of strand type composites with 3-CFRP

Fig. 3.16 은 전술한 나노입자 강화 CFRP 시험편 중에 나노입자가 20 nm 만의 강화 효과를 비교하기 위한 그래프이다. 2-CFRP 와 3-CFRP 는 같은 회사의 제품으로 직경 차이에 의한 강화효과 차이를 보인다. 직경이 작은 3-CFRP 의 강화효과는 약 12.7 %로 직경이 큰 2-CFRP 의 3.2 % 강화효과와는 확연히 차이 난 결과 값을 보인다. 이는 섬유 직경도 나노 입자 충전제의 강화효과에 관련됨을 알 수 있다.



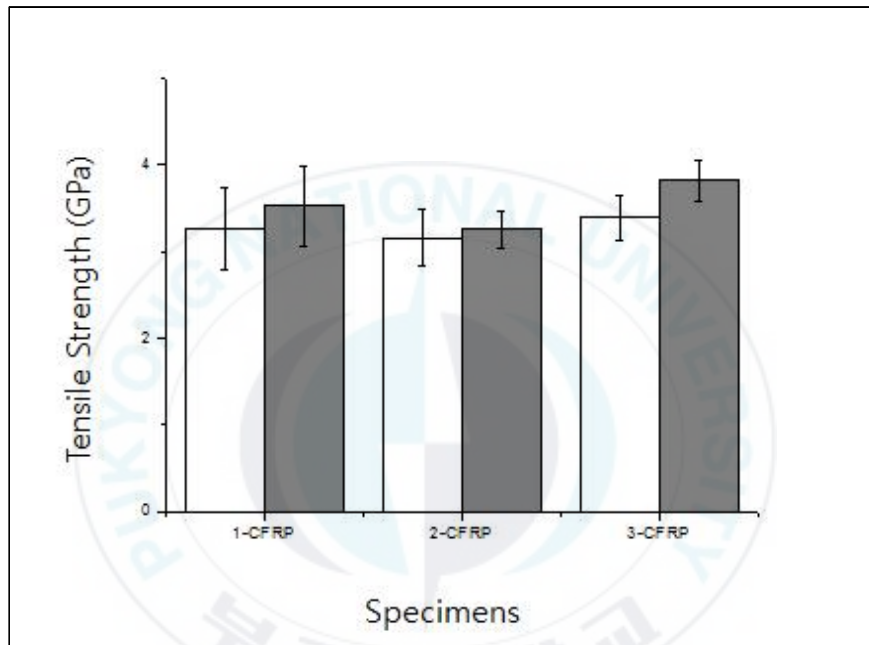


Fig. 3.16 Effect of fiber diameter on the tensile strength in CFRP
(2-CFRP : 6.82 μm , 3-CFRP : 6.02 μm)

3.3.3 현미경 관찰

3.3.3.1 독본형 시험편

Fig. 3.17~3.20까지는 나노입자가 첨가된 dog-bone 시험의 인장시험 파단면을 나타낸 전자 현미경 사진이다. 사진 중에서 확대한 사진들은 모두 파단 시작부에서 약 500 μm 이동한 동일한 위치에서 촬영한 것이다. 먼저 나노입자가 첨가 되지 않은 시험편의 파단면은 깨끗한 단면을 나타내고 있는 것을 알 수 있고 20 nm입자가 첨가되어 된 시험편이 가장 강화효과를 크게 나타낸 것으로 파단면 곳곳에 요철이 존재하며 크랙의 전파를 방해한 흔적이 많이 보이는 것을 알 수 있다. 이는 100 nm, 200 nm가 첨가된 시험편과 비교해도 차이를 확연히 볼 수 있다. 20 nm에서 존재하는 요철 부분이 100 nm, 200 nm의 시험편에서는 별로 많이 존재하지 않음을 볼 수 있고 표면 또한 크게 저항을 나타내지 않는 모습을 보인다. 결론적으로 전자 현미경 사진을 관찰한 결과 20 nm입자가 첨가된 시험편이 크랙 전파에 보다 잘 저항하여 기계적 성질을 향상 시켰다고 볼 수 있다. 이것의 결과로 Fig. 3.6-7의 결과를 설명 가능하다는 것을 알 수 있다¹⁷⁻²¹⁾.

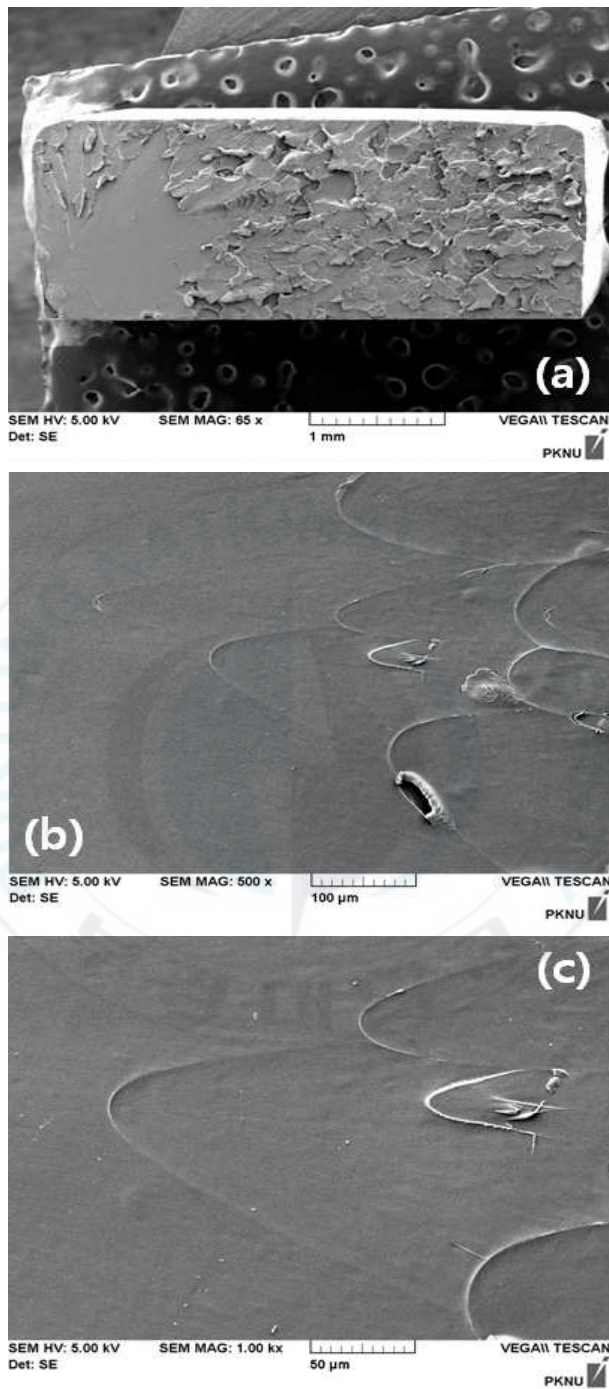


Fig. 3.17 SEM images of tensile fracture surface of epoxy resin

(a) x 65 (b) x 500 (c) x 1000

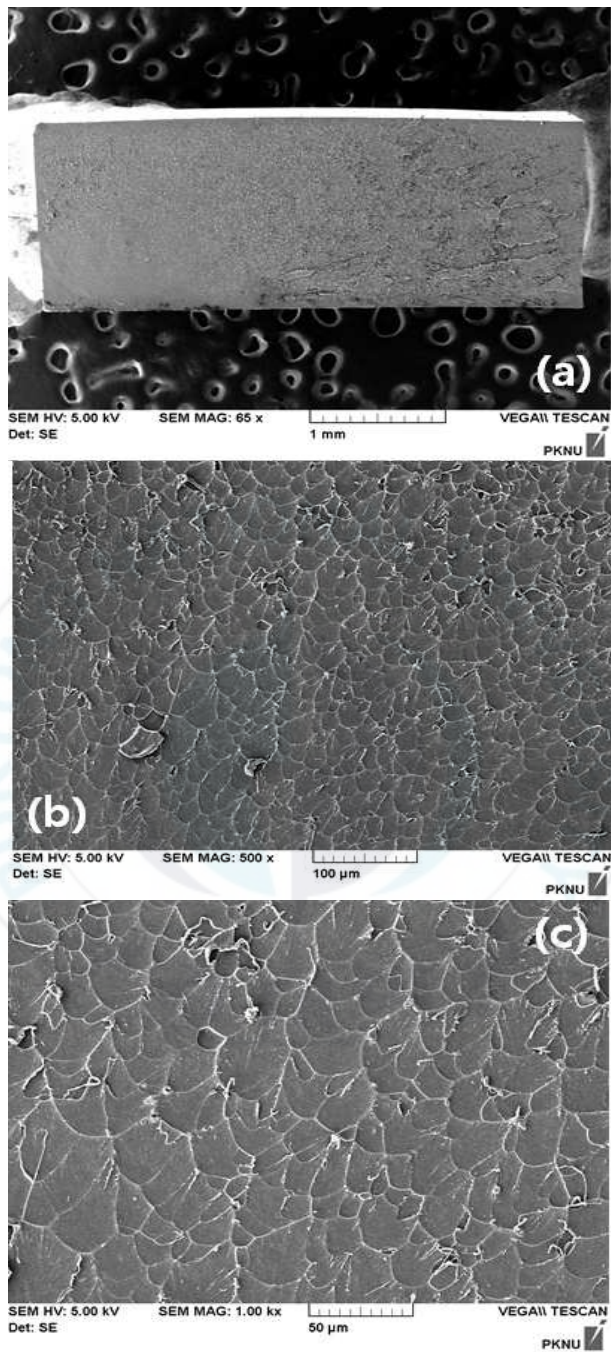


Fig. 3.18 SEM images of tensile fracture surface of epoxy resin with 20 nm (a) x 65 (b) x 500 (c) x 1000

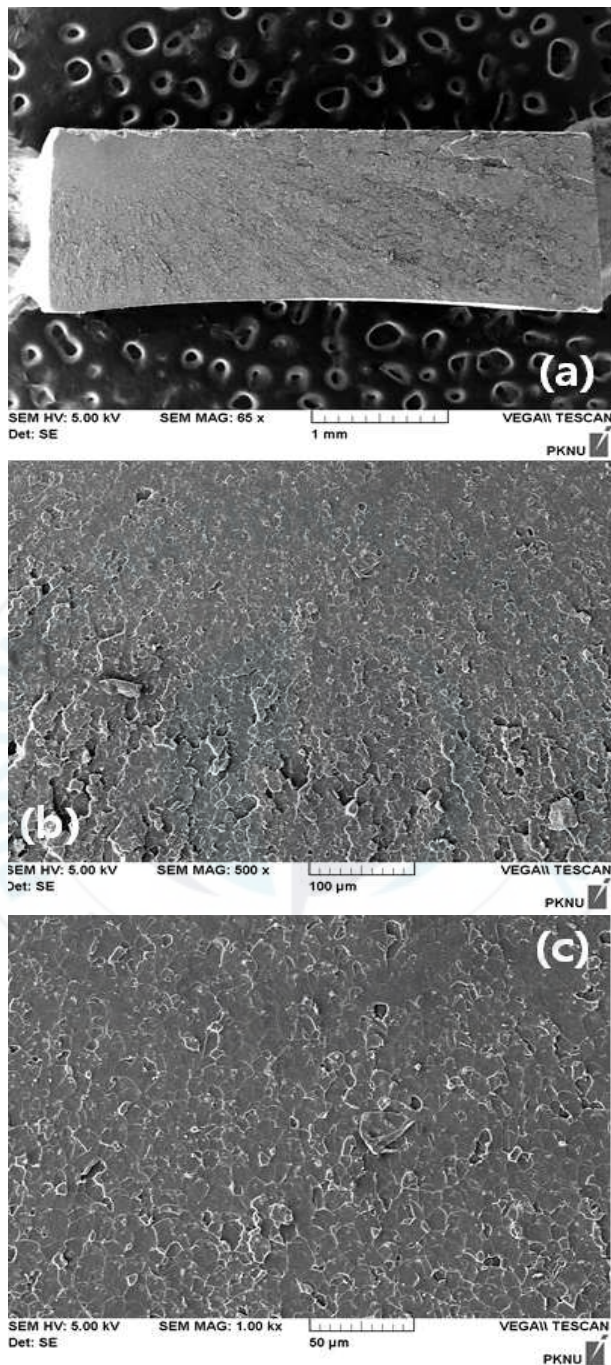


Fig. 3.19 SEM images of tensile fracture surface of epoxy resin with 100 nm (a) x 65 (b) x 500 (c) x 1000

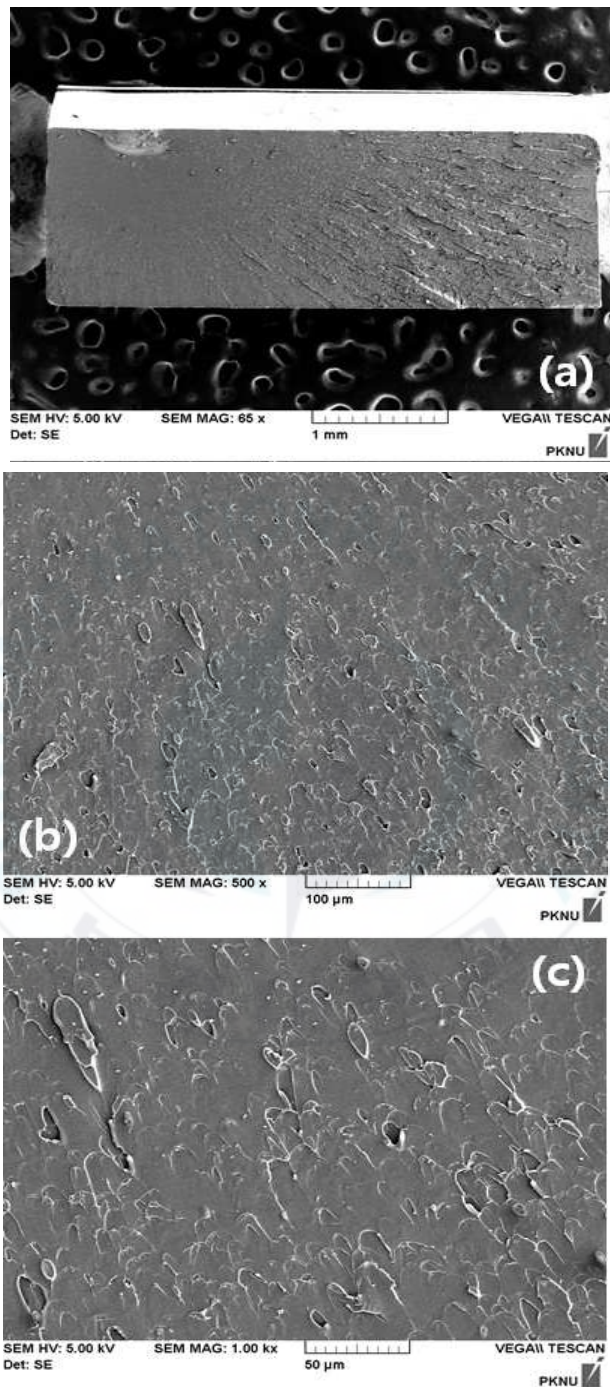


Fig. 3.20 SEM images of tensile fracture surface of epoxy resin with 200 nm (a) x 65 (b) x 500 (c) x 1000

3.3.3.2 스트랜드형 시험편

Fig 3.21~23까지는 각 탄소섬유 복합재료의 인장 시험 후의 파단면을 나타낸 것이다. 사진에서 탄소섬유의 종류 및 직경에 따라 큰 차이의 특성을 보이지는 않지만 대체로 입자 크기가 작을수록 계면 결합이 강하게 나타난 것을 알 수가 있다. 그리고 입자 크기가 커질수록 파단 후에 나타난 사진에서 섬유와 수지의 계면이 비교적 깨끗하고 pull-out된 섬유의 길이가 대체적으로 길게 나타난 것을 알 수 있다²²⁻²⁵).

Fig. 3.24는 강화 효과가 가장 큰 3-CFRP에 크기가 다른 나노입자를 첨가시킨 시험편의 인장 파단면의 확대사진이다. 여기서 강화효과에 대한 근거가 잘 나타나있는데 먼저 20 nm TiO_2 첨가 복합재료에서 섬유 사이에 수지가 잘 스며들어 접착력을 향상 시켰다고 사진에서 알 수 있다. 그리고 100 nm에서도 섬유와 수지 사이의 접착이 잘 되어 있는 것을 알 수가 있지만 200 nm에서는 오히려 섬유표면이 깨끗한 것으로부터 계면이 많이 약하다는 것을 알 수 있다. 이로 인해 나노입자에 의한 계면접착의 강화효과는 나노입자가 작을수록 더 커짐을 나타낸다.

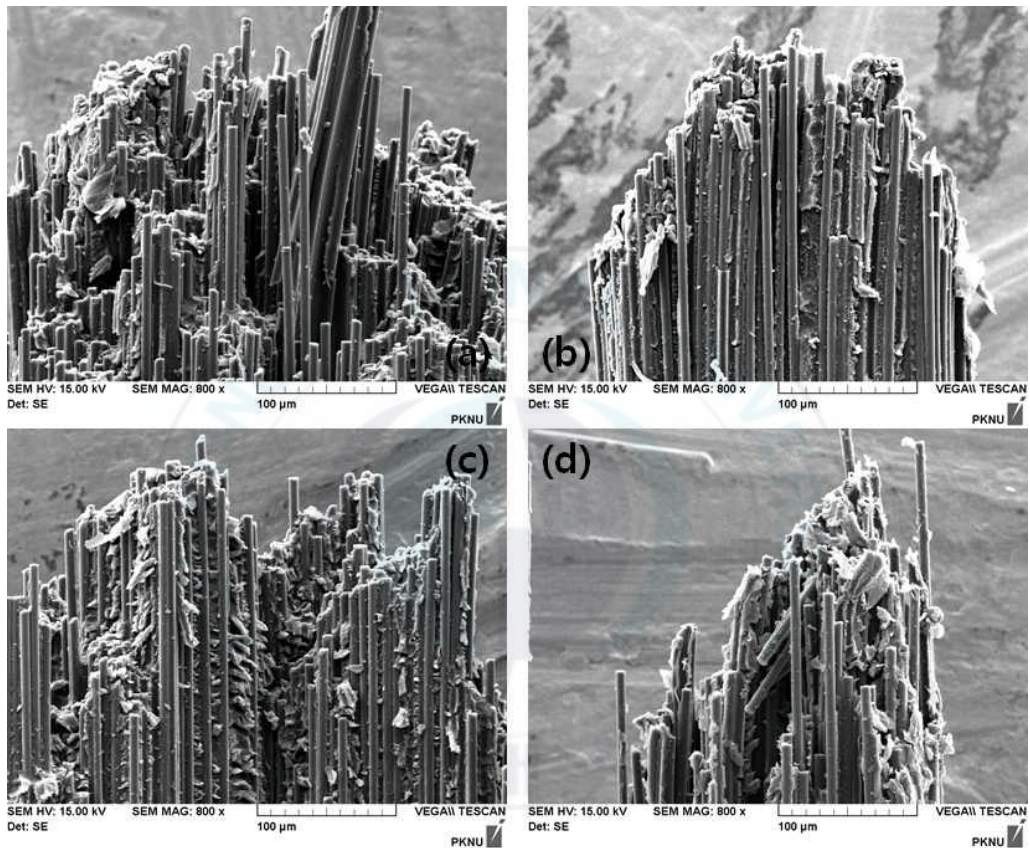


Fig. 3.21 SEM images of tensile fracture surface of 1-CFRP (x800) (a) Non-particles (b) 20 nm (c) 100 nm (d) 200 nm

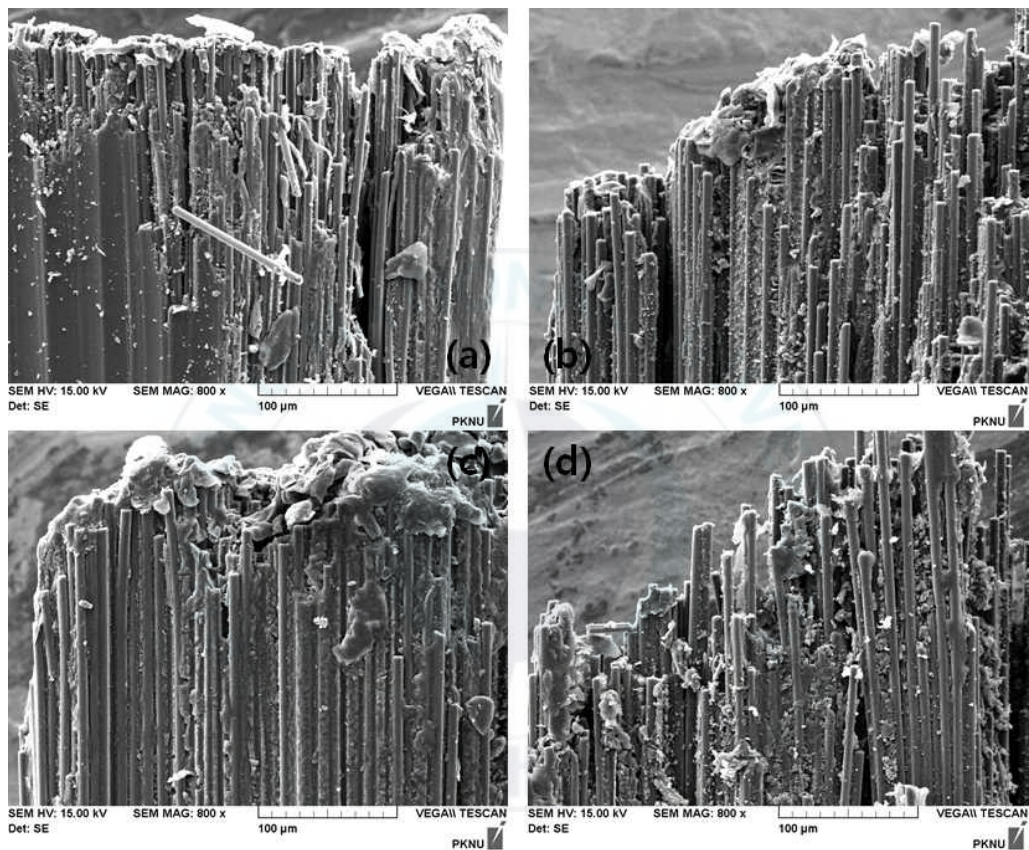


Fig. 3.22 SEM images of tensile fracture surface of 2-CFRP (x800) (a) Non-particles (b) 20 nm (c) 100 nm (d) 200 nm

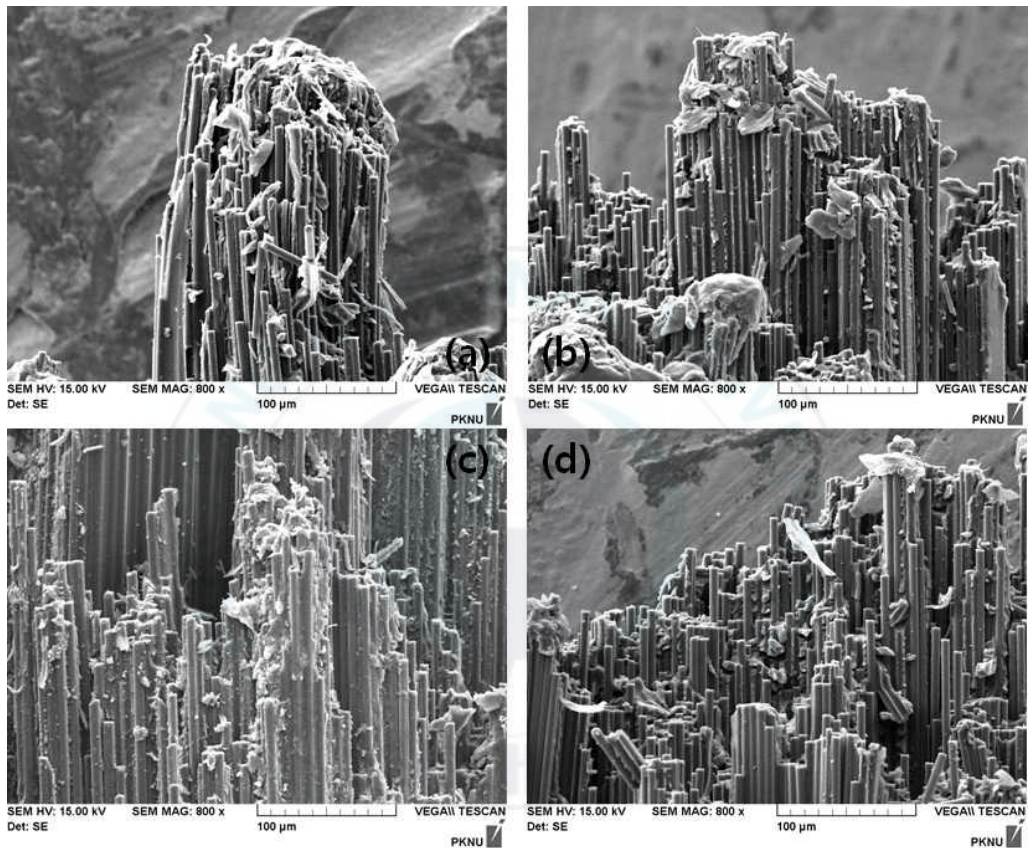
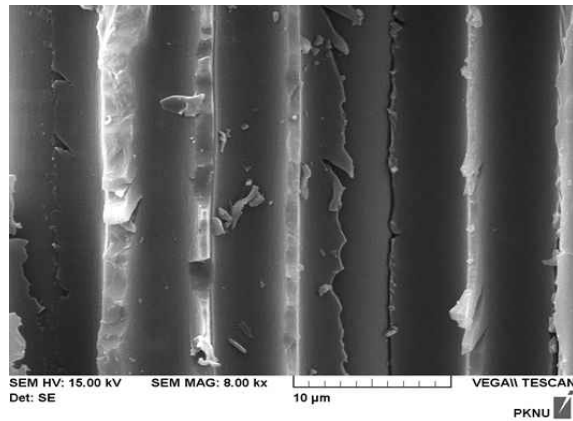
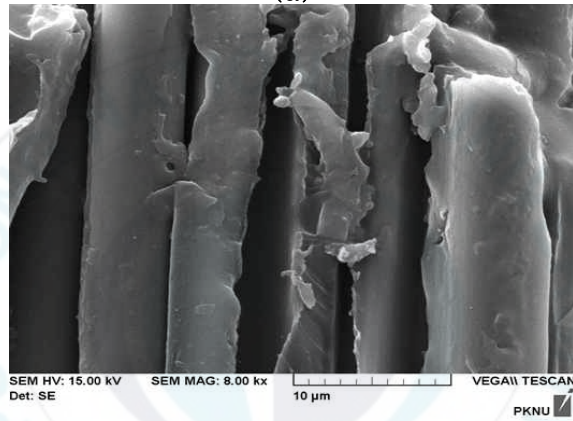


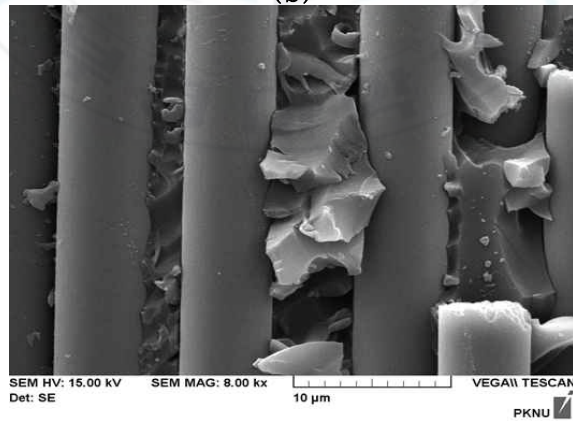
Fig. 3.23 SEM images of tensile fracture surface of 3-CFRP (x800) (a) Non-particles (b) 20 nm (c) 100 nm (d) 200 nm



(a)



(b)



(c)

Fig. 3.24 SEM images of tensile fracture surface of 3-CFRP (x8000) (a) 20 nm (b) 100 nm (c) 200 nm

3.4 결 론

본 연구에서는 TiO_2 입자 크기에 대한 CFRP 복합재료의 기계적 물성 강화 효과에 대해 알아보기 위하여 strand type, dog-bone type 시편을 이용한 인장강도의 측정, SEM기기에 의한 파단면을 관찰한 결과 다음과 같은 주요한 결론을 얻었다²⁶⁻²⁹⁾.

1. 열처리로 인해 TiO_2 입자는 800 °C, 2 시간 이상에서 조대화 되는 경향을 보인다. 조대화 된 입자의 경계면을 보면 이는 입자 부피가 커지는 경향이 아니라 나노입자가 근처의 입자와 소결하여 입자가 성장하는 모습을 볼 수 있었다.
2. 20 nm의 기본 TiO_2 나노입자가 강화 효과가 가장 크다. 그 이후의 100 nm, 200 nm 입자는 강화효과가 크게 나타나지 않고 200 nm의 큰 입자는 오히려 물성이 감소하는 경향이 보인다. 이는 나노입자가 작을수록 복합재료의 계면간 접착 강화에 크게 영향을 미친 것임을 알 수 있었다.
3. 2-CFRP와 3-CFRP는 섬유직경이 작은 3-CFRP가 물성이 가장 좋고 큰 강화 효과를 보였다.
4. 파단면 관찰 결과 강화 효과를 보인 작은 나노입자를 첨가 시킨 시험편에서는 섬유 사이에 수지가 매우 잘 부착된 것을 볼 수 있었다. 결국 계면 접착력의 향상은 기계적 물성의 향상을 초래한다는 것을 알 수 있었다.

제 4장 탄소섬유 발열체를 이용한 증기보일러 개발

4.1 서 론

현대사회에서 친환경 에너지 자원개발에 많은 연구개발과 투자를 하고 있으며, 특히, 에너지 절약과 환경문제에 대한 새로운 패러다임을 제시하고 있다. 이로 인하여 기기의 소형화, 경량화 그리고 고성능화를 위한 고효율의 에너지원에 대한 요구가 증가되고 있다.

열에너지는 다양한 분야에서 필수에너지로 사용되고 있으며, 여러 열원 중에서도 전기로 발열되는 발열체(이하 전기발열체)의 종류는 발열체를 이루는 주재료와 사용용도, 발열방식 등 여러 가지로 구분할 수 있다. 일반적인 전기발열체의 발열방식은 전자흐름을 방해하는 저항에 따라 발열하며, 저항 값에 따라 온도가 상이하다. 현재 금속열선을 이용한 발열체가 대부분이며, 각종 산업 환경에서 사용되고 있다. 하지만 고온으로 발열 시 부식에 대한 우려와 내마모성, 열효율, 경제성이 떨어진다는 평가를 받고 있다.

탄소섬유(carbon fiber)는 고온에서(최대 2000 °C) 강도 변화가 없으며, 아라미드 섬유나 유리 섬유는 1000 °C가 한계인데 비하여 탄소섬유는 우수한 내열성을 가지고 있다. 그리고 비강도, 내열성, 내충격성이 뛰어나며 화학약품에 강하고 도전성이 있어 금속재도선과 같은 용도로 사용할 수 있다. 탄소섬유의 전기전도율은 일반적으로 결정성에 의존을 한다(PAN계 섬유 중 흑연화섬유가 탄소화섬유보다 높은 전기 전도율을 보이는 데, 전자가 $1.5 \sim 3.0 \times 10^{-5} \Omega \cdot m$, 후자가 $0.5 \sim 0.8 \times 10^{-5} \Omega \cdot m$). 그리고 열팽창계수가 다른 재료에 비해 매우 낮고, 치수 안정성이 우수하다. 또한 전자파 차폐기능이 있어 통전 발열 시 전자파 발생 강도가 인체에 무해한 수준인 3 mG이하

이며 높은 열전도성과 더불어 원적외선 방사 능력이 있다³⁰⁾.

따라서 본 연구는 원적외선 방사 능력이 있는 탄소섬유 발열체를 이용하여 증기 보일러를 개발·제작하며, 기존의 보일러 시스템과 비교하여 에너지 절감효과 및 발열효율을 검토한다³¹⁻³³⁾.



4.2 탄소섬유 발열체의 특성시험

4.2.1 가열 특성

탄소섬유 발열체는 쾌속발열 및 원적외선, 복사열 방사라는 특징을 갖고 있는 것으로 알려져 있으나, 현재 복사열에 대한 검증자료가 수치적으로 보고된 사례는 많지 않다³⁴⁻³⁶⁾.

따라서 본 연구를 통하여 개발된 탄소발열체(또는 카본히터)로 Fig. 4.1에 나타낸 것과 같이 열전달 실험을 수행하였으며, 카본히터와 할로겐히터의 열 전달량을 비교하였다.

Table 4.1에 나타낸 것과 같이 카본히터와 할로겐히터의 열전달 효율 실험결과 가동 7 분만에 카본히터에 의한 온도는 60.4℃가 되었고 할로겐히터에 의한 온도는 42.2 ℃로 카본히터가 43 %의 높은 열전달 효율을 나타내었다. 그리고 61 분대에서는 카본히터는 107.9 ℃, 할로겐히터 91.7 ℃로 카본히터가 할로겐히터에 비해 16.2 ℃ 빠른 열전달을 보였다.

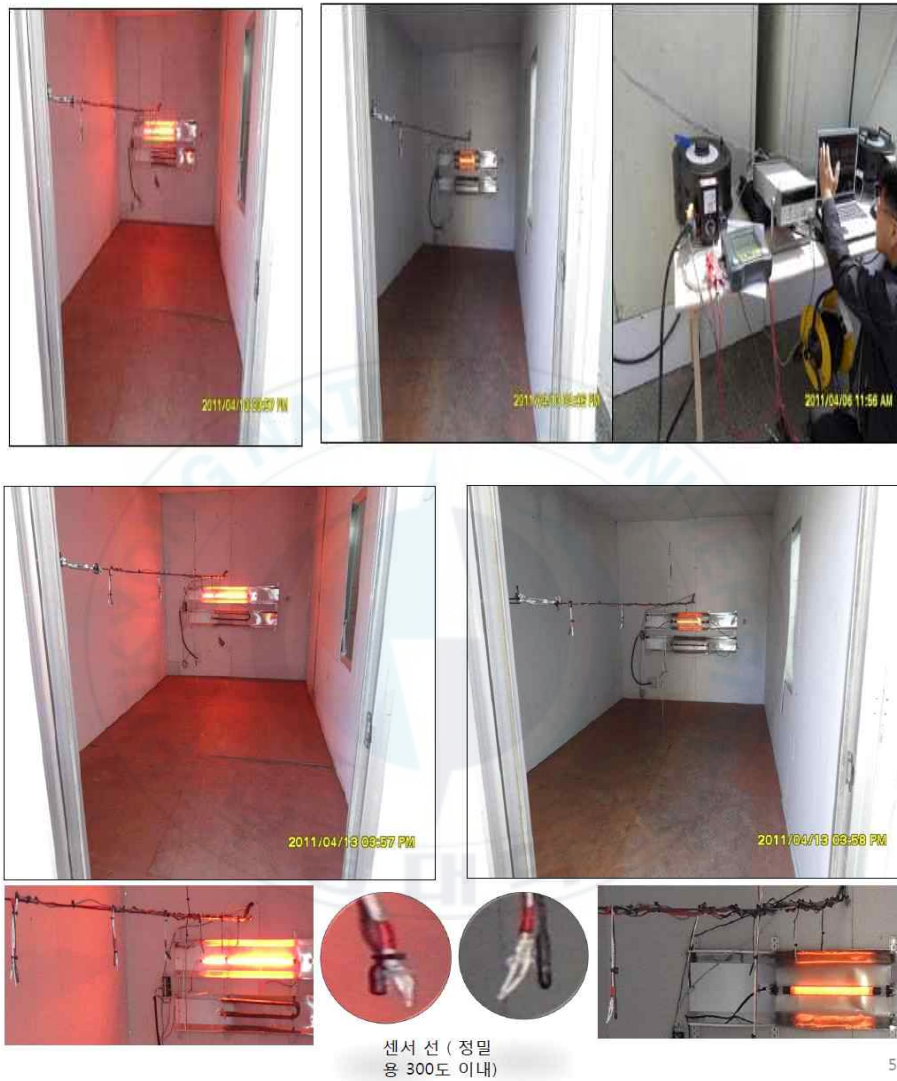


Fig 4.1 Heat transfer test of carbon and halogen heater

Tab. 4.1 Results of heat transfer test of carbon and halogen heater

Parts	Time(min)	Carbon heater(℃)	Hallogen heater(℃)	Difference(℃)
1	AM 11:02:00 (Start)	26.4	24.2	2.2
28	AM 11:06:00 (4 min)	50.9	34.5	16.5
41	AM 11:09:00 (7min)	60.4	42.2	18.2
51	AM 11:10:00 (8min)	65.3	48.4	17.0
64	AM 11:12:00 (10min)	70.3	54.4	15.9
83	AM 11:16:00 (14min)	75.1	60.9	14.2
102	AM 11:19:00 (17min)	80.0	65.5	14.5
131	AM 11:24:00 (22min)	85.2	70.6	14.7
168	AM 11:30:00 (28min)	90.1	75.6	14.6
202	AM 11:35:00 (33min)	95.0	79.4	15.6
253	AM 11:44:00 (42min)	100.0	84.1	15.8
319	AM 11:55:00 (53min)	105.1	89.0	16.1
332	AM 11:57:00 (55min)	106.0	89.9	16.1
347	PM 12:00:00 (58min)	107.0	90.7	16.4
366	PM 12:03:00 (61min)	107.9	91.7	16.2

4.2.2 수명 시험

본 시험은 AC 60 Hz, 220 V의 전압을 인가하여 탄소섬유 발열체의 발열 수명을 알아보기 위한 것이다. 먼저, 목표온도 도달 시 발열지속시간을 측정하였다. 발열체의 각 표면온도 500 °C, 600 °C 그리고, 700 °C를 목표온도로 측정한 결과, 목표온도보다 높게 측정된 558 °C, 610 °C, 및 716 °C가 되었으며, 지속시간은 각 목표온도에서 8000, 3000, 1000 시간으로 나타났다.

그리고 각 목표온도 도달 전·후의 저항 값을 측정한 결과, 목표온도 500 °C의 경우 초기 28.0 Ω에서 27.4 Ω으로 0.6 Ω 줄어들었고, 목표온도 600 °C의 경우, 25.5 Ω에서 25.2 Ω으로, 목표온도 700 °C의 경우, 24.4 Ω에서 24.2 Ω으로 고온일수록 저항 값의 변화가 더 적은 것으로 나타났다.

Fig. 4.2에 한 예로 목표온도 500 °C의 수명 시험을 보인다.

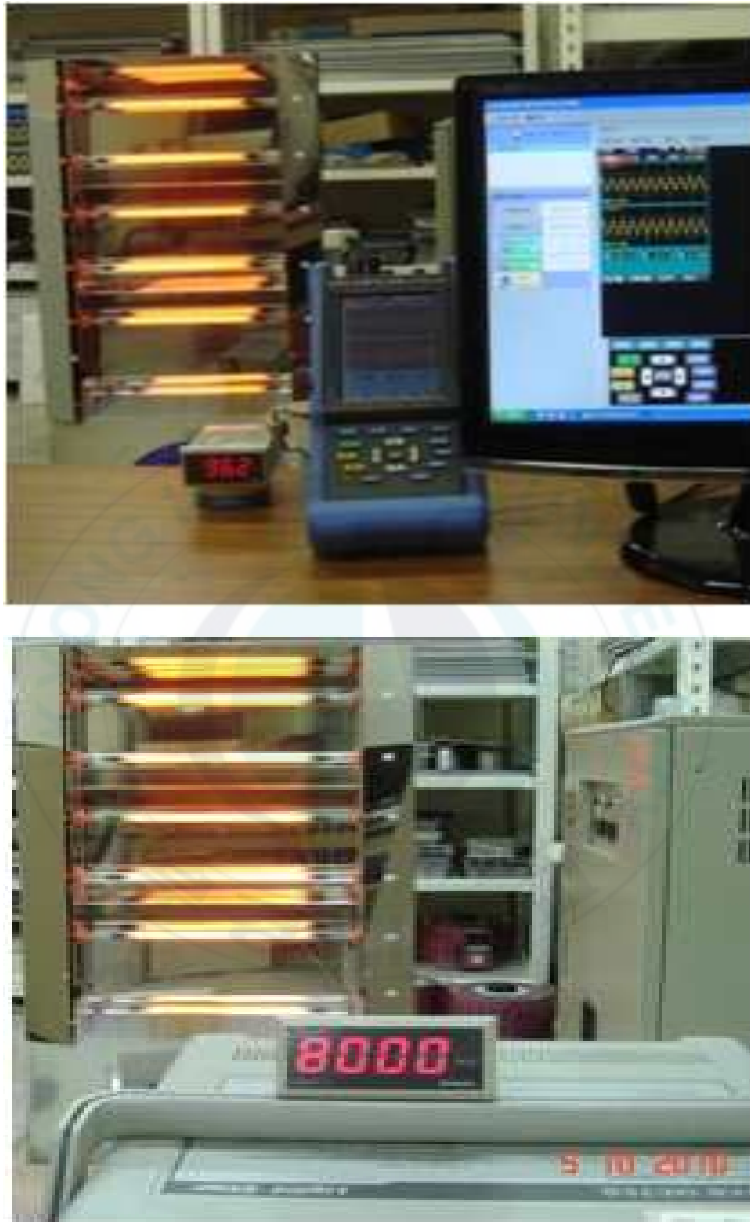
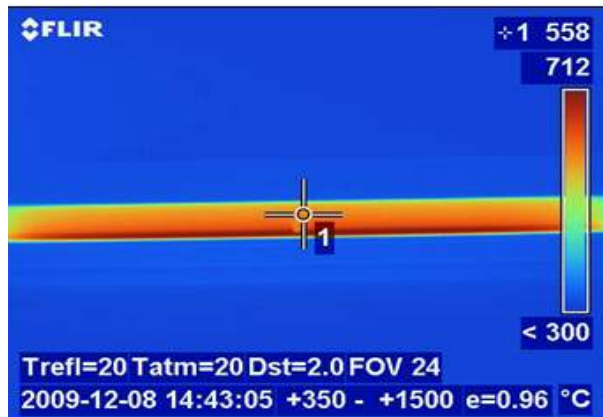


Fig. 4.2 Life test of carbon heater at 500 °C

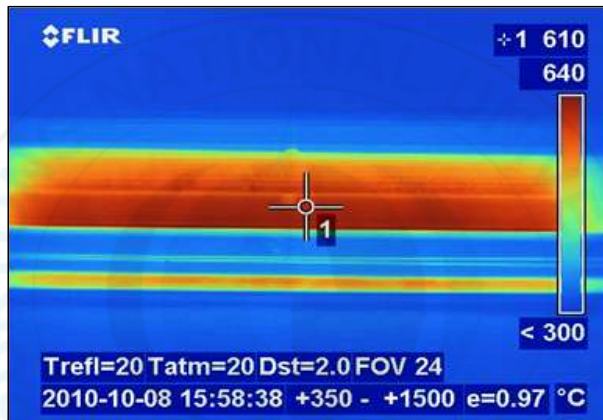
4.2.3 표면온도 시험

본 시험은 AC 60 Hz, 220 V의 전압을 인가하여 탄소발열체의 표면온도를 측정한 결과이다. 발열체의 각 목표 표면온도는 500 °C, 600 °C 및 700 °C로 하였다. 적외선 열화상 카메라로 측정한 결과 각 목표온도보다 더 높은 온도인 558 °C, 610 °C, 716 °C가 측정되어 카본히터의 우수성이 입증되었다(단, 본 시험은 발열지속시간동안 변형이나 파손이 일어나지 않는 범위에서 측정한 값이다.). 다음 Fig. 4.3에 적외선 열화상 카메라에 의한 표면온도 값을 나타낸다.

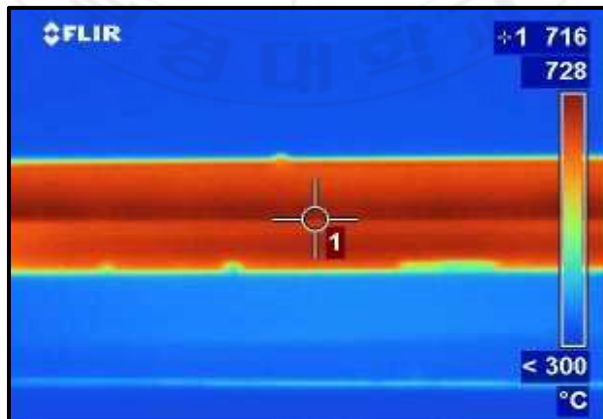




(a) Target temp. at 500 °C



(b) Target temp. at 600 °C



(c) Target temp. at 700 °C

Fig. 4.3 Surface temperature and target temperature

4.2.4 방사율 시험

탄소발열체의 방사율 및 방사에너지를 한국 전기연구원에서 측정한 결과 다음 Table 4.2에 나타냈다. 각 온도별(150 °C, 300 °C 및 450 °C)로 시험한 결과 방사율은 90 % 이상으로 측정되었고, 방사에너지는 1.48×10^3 , 5.14×10^3 , 1.25×10^4 로 측정되었다.

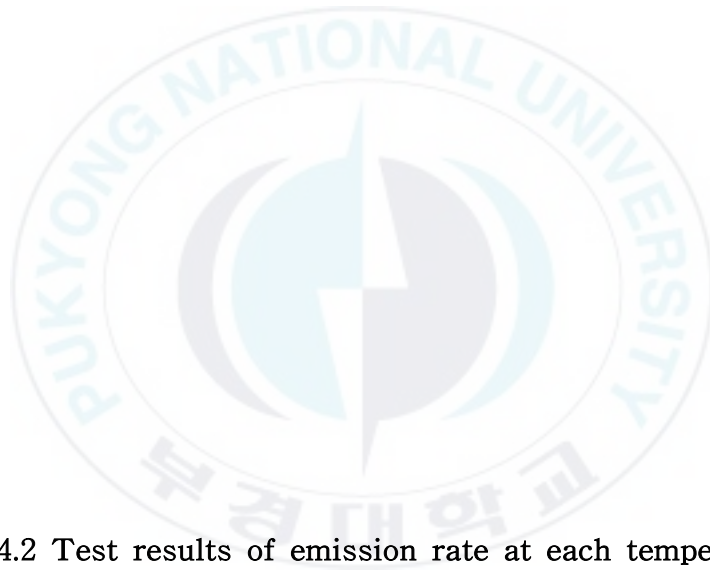


Table 4.2 Test results of emission rate at each temperature

Temperature(°C)	150	300	450
Emission rate(%)	93.5	92.5	91.2
Emission energy(W/m ²)	1.48×10^3	5.14×10^3	1.25×10^4

4.2.5 탄소섬유 발열체 반사 갯 최적설계

본 연구에서 탄소발열체의 성능과 에너지 효율을 높이기 위하여 최적의 발열체 반사 갯(Reflector)을 설계하였다. 반사 갯은 다중 공간 열 확산을 신속하게 하고, 집열 현상이 일어나지 않도록 설계할 필요가 있다³⁷⁻³⁹⁾. 따라서 본 연구에서 실험한 결과 단순 Mirror형 반사 갯 보다 Fig. 4.4와 같은 벌집형 반사 갯을 설계하여 다각면으로 복사열을 확산시킬 수 있도록 설계하였다. 반사 갯의 적용은 사용 목적에 따라 다를 수 있다.



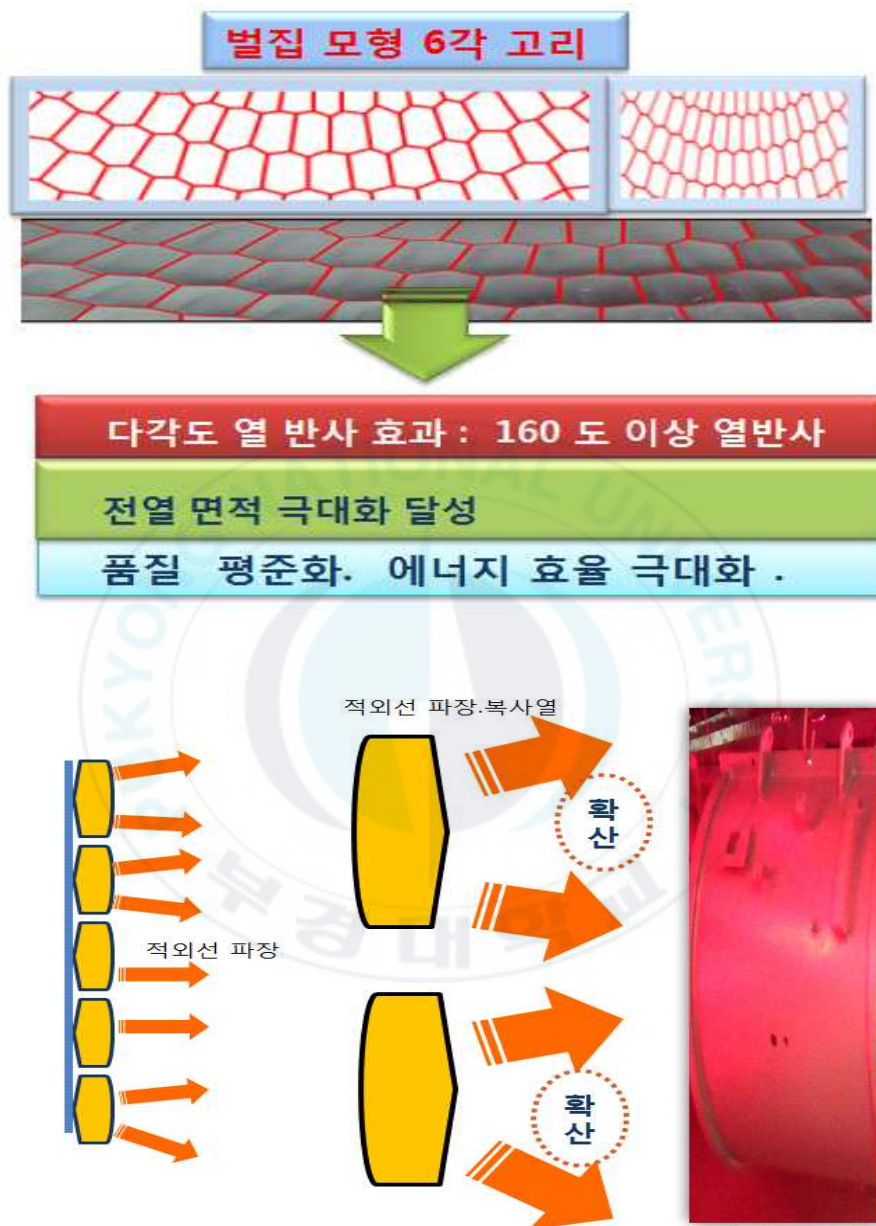


Fig. 4.4 Best design with reflection cover of carbon heater

4.3 탄소섬유 발열체 증기보일러

Fig. 4.5은 정상상태에서 물의 포화 증기표를 보인 것으로, 포화증기표에 나타난 것과 동일하게 기존의 보일러는 온도 상승과 더불어 압력이 상승한다. 하지만, 저압에서 고열을 생산할 수 있다면 고압력에서 생산하는 것보다 훨씬 경제적이며, 안전할 수 있다. 특히, 증기보일러에서 증기가 되기 직전까지 물은 539 kcal/kg 잠열이 필요하고, 이 잠열은 증기가 증발되기 위해서 외부로부터 받은 열을 내부에 가지고 있는 예비적 열량이다. 현열과 잠열을 합한 것이 전열로써 0°C 의 물 1 kg 을 100°C 의 포화증기로 만드는 총 열량은 639 kcal 가 필요하다. 또한, 열역학적 관점에서 액체 상태의 물이 증기가 되기 위해서는 분자들 사이의 결합이 끊어져야 하는데, 이때 분자들 사이의 결합이 강할수록 더 많은 에너지가 필요하다. 분자들 사이에 작용하는 인력이 강할수록 끊는점이 높아지게 된다⁴⁰⁻⁴²⁾. 즉, 물 분자 사이에 작용하는 인력을 제거할 에너지원이 필요한데, 탄소섬유에서 발생하는 원적외선 복사열(Radiant heat of far infrared rays)이다. 다음은 탄소섬유 발열체를 적용하여 제작한 저압용 증기보일러와 분무식 과열증기 보일러이다.

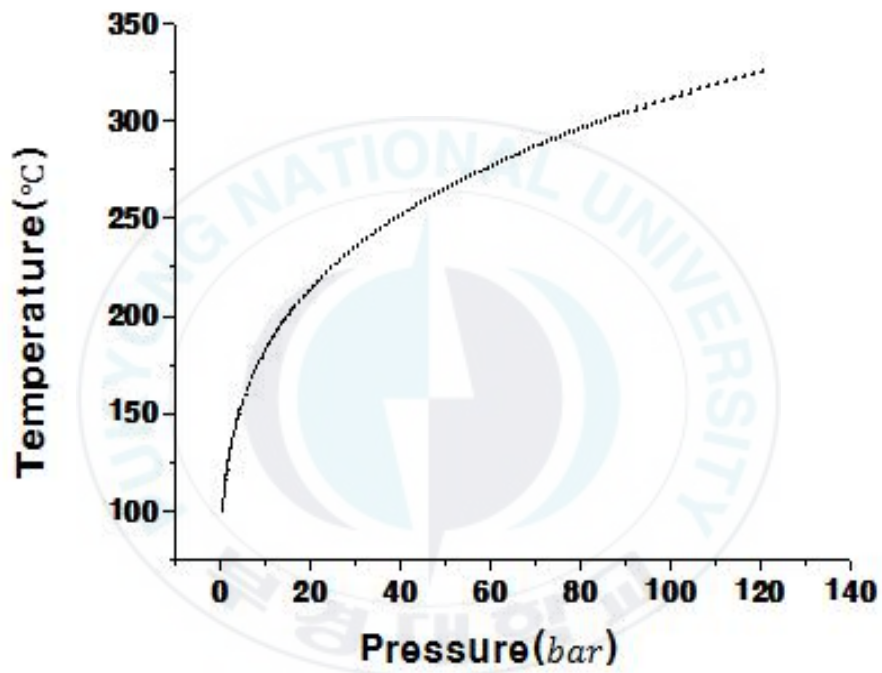


Fig. 4.5 Plot of saturated vapor for water

4.3.1 저압용 증기보일러

보일러의 구조는 Fig. 4. 6과 같이 1차 증발기, 2차 가열기 그리고 3차 증폭기 형태로 1.5 m X 1.2 m X 1.8 m 일체형으로 구성되며, 각각 관상형 탄소섬유 발열체가 삽입된다. 가열기와 증폭기는 압력과 증기량의 비체적에 따라 규격이 결정되며, 보일러의 효율은 포화증기 또는 과열증기 발생량으로 나타낼 수 있다. 증발부에서 100 ~ 110 ℃ 습윤 증기를 발생시키고 가열부에서 습윤 증기를 재가열하여 150 ~ 160 ℃의 증기가 되며, 증폭부에서 200 ℃ 이상의 과열증기가 발생되도록 고안되었다.



Fig. 4.6 Schematic diagram of steam boiler

Fig. 4.7은 저압용 증기보일러의 실제모형을 나타낸 것이다. 앞 절에서 언급하였듯이, 보일러의 효율은 발생하는 포화증기 또는 과열증기량으로 대변할 수 있다⁴³⁻⁴⁶⁾. 이론상의 포화증기표에 따르면 180 ℃의 증기를 발생시키기 위하여 절대압력 10 *bar*가 요구되나, 본 연구에서 제작한 저압용 증기보일러 발열실험 결과는 3 *bar*의 압력에서 180 ℃ 과열증기를 생성할 수 있었으며, 이를 Fig. 4.8에 나타낸다.

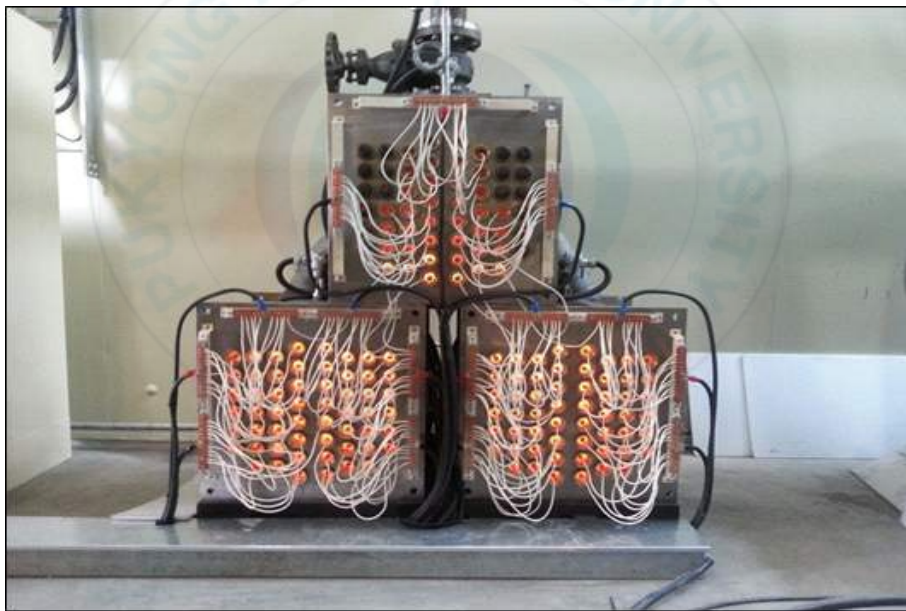


Fig. 4.7 Application of low pressure steam boiler

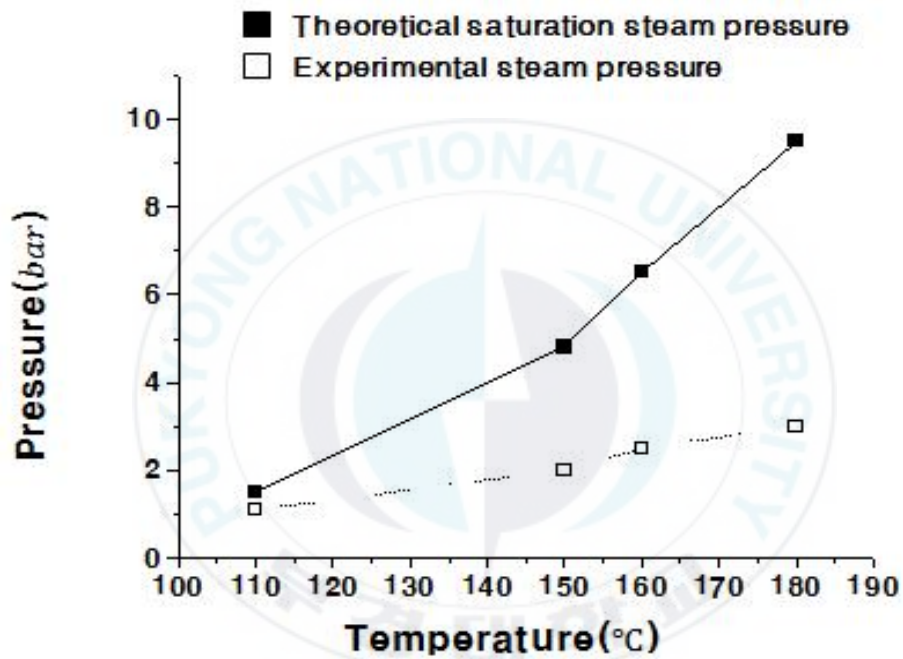


Fig. 4.8 Relation between low pressure steam boiler temperature and pressure

Fig 4.9에 나타난 것과 같이 발열 소모량은 온도에 비례하였으며, 각 온도별로 641, 650, 652, 및 653 $kcal/kg$ 으로 측정되었다. 이것은 포화증기표에 따른 이론값에 비해(643, 656, 659, 663 $kcal/kg$) 더 낮은 수치를 보였다. 결과적으로 저압용 증기보일러의 경우 발열소모량이 적을뿐더러 압력이 매우 낮은 상태에서 온도를 높일 수 있음을 확인하였다.

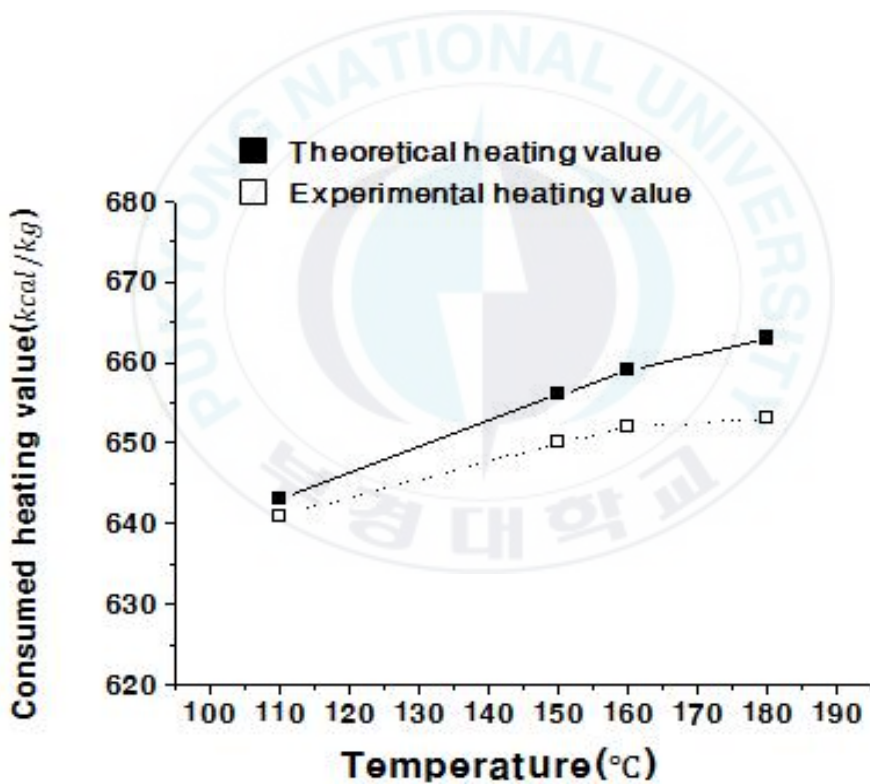
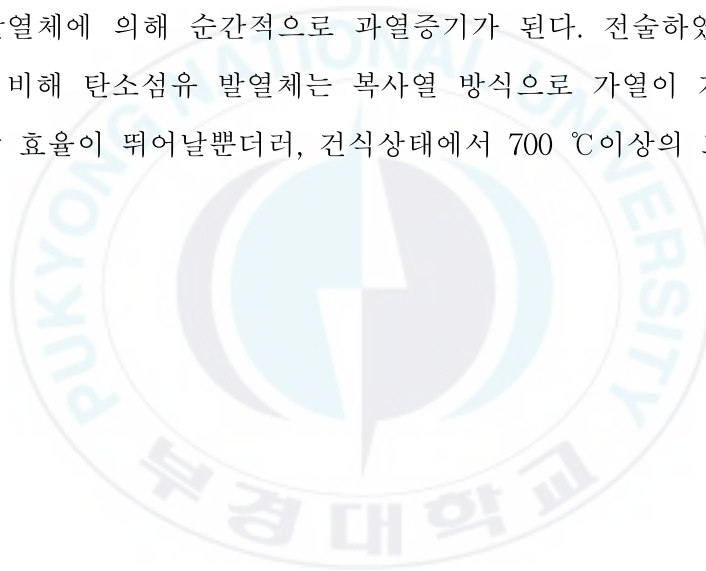


Fig. 4.9 Relation between steam boiler temperature and consumed heating value

4.3.2 분무식 과열증기 보일러

탄소섬유 발열체는 표면 발열온도가 600 ℃ 이상이며, 효율을 높이기 위하여 복수개의 발열체 배열로 분사된 물(포화수) 분자가 가열기 내에서 열 흡수가 용이하도록 표면적 확대 설계 기술이 필요하다. 또한 탄소발열체는 석영관에 봉입된 상태이기 때문에 복사열의 이동이 용이하도록 보일러 내부의 구조를 압력과 충격에 견딜 수 있는 구조로 설계되어야 한다⁴⁷⁻⁵⁰⁾.

Fig. 4.10는 분무식 과열증기보일러의 개략도이며, 각 노즐에서 분사된 물이 탄소발열체에 의해 순간적으로 과열증기가 된다. 전술하였듯이, 기존의 발열체에 비해 탄소섬유 발열체는 복사열 방식으로 가열이 가능하기 때문에 열전달 효율이 뛰어나는뿐더러, 건식상태에서 700 ℃이상의 고온발열이 가능하다.



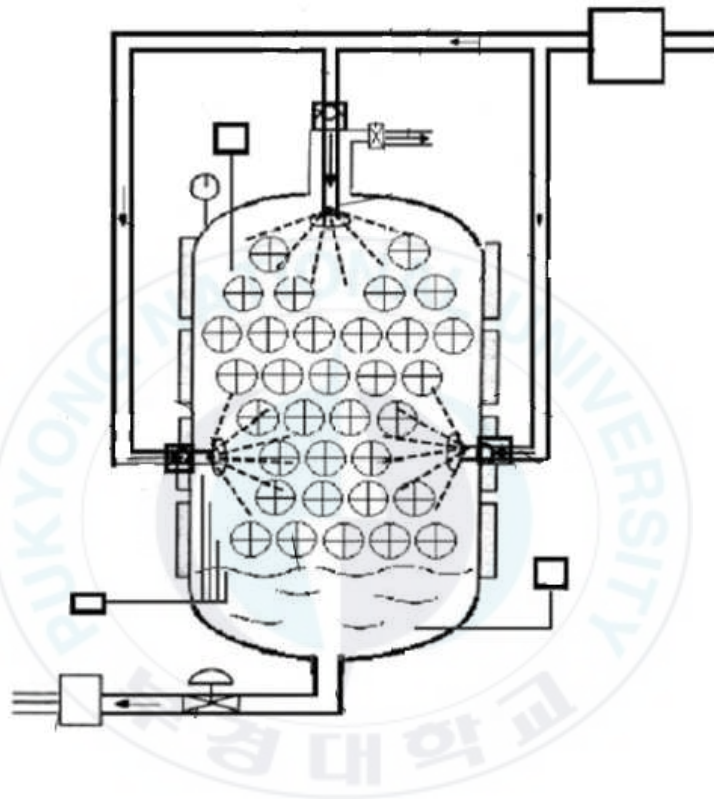


Fig. 4.10 Schematic diagram of overheating steam boiler with
spray type

공급수를 분사하여 순간적으로 발열시킴으로써 과열증기를 생산할 수 있었다. 이 때, 과열증기 온도는 압력 3 bar에서 380 °C까지 상승하였다. 이는 기존 보일러의 증기 생산시스템에 비해 매우 낮은 압력에서 고온의 증기를 얻게 된 결과이며, Fig. 4.11에 나타냈다.

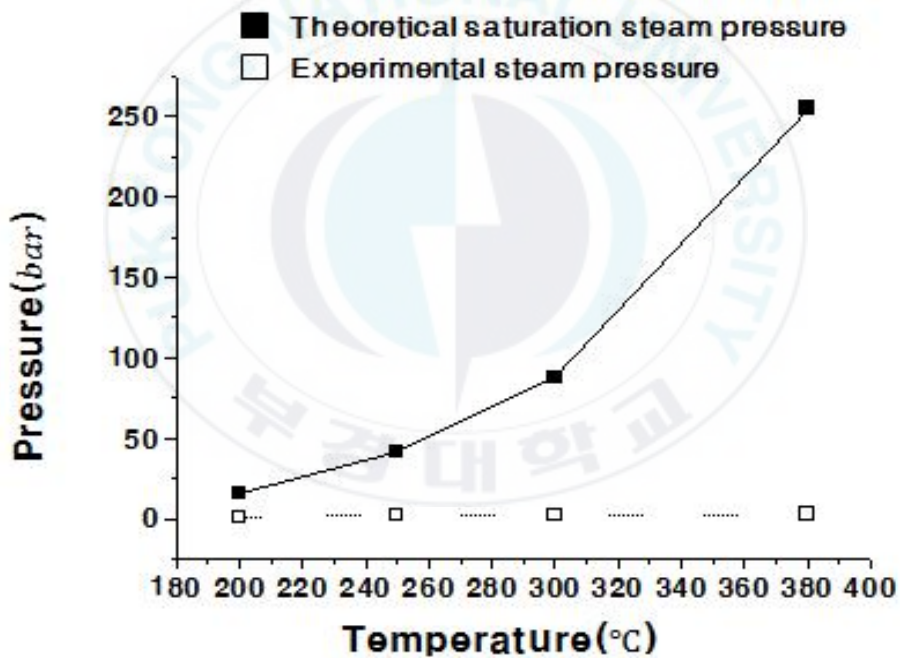


Fig. 4.11 Relation between spray type overheating steam boiler temperature and pressure

4.4 소요 에너지 비교

탄소섬유 발열체를 이용한 보일러를 제작하여 기존의 경유보일러와 비교하여 다음 Table 4.3와 같은 결과를 얻었다. 탄소섬유 발열체 보일러의 경우 물 270 ℓ를 데우는데, 소비전력 15.00 kW(단가 45원으로 총 675원)가 필요하며, 경유보일러는 2.16 ℓ(단가 980원으로 총 2,116.8원)의 경유가 필요하다(40).

Table 4.3 Consumed of energy saving on the carbon heater boiler and diesel boiler

Parameter	Carbon (A)	Diesel (B)
Consumptions ; electric power, diesel	15 KW	2.16 L
Cost ; KRW	45	980
Total cost ; KRW	675.0	2116.8
Predict Energy Saving (1-A/B)*100 (%)	68.1	

4.5 결 론

본 연구는 탄소섬유 발열체를 이용한 보일러 제작 및 개발에 관한 것으로서, 발열 시 발생하는 복사열을 활용하여 증기를 얻는 방식의 보일러를 제작한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다⁵¹⁾.

1. 저압용 증기보일러의 경우, 약 3 bar에서 200 ℃의 증기를 생산할 수 있었고, 기존의 보일러 시스템에 비해 간소하면서도 안전성이 높은 보일러 제작이 가능하다고 판단한다.
2. 분무식 과열증기보일러의 경우, 약 3 bar에서 380 ℃까지 온도를 상승시킬 수 있었으며, 기존의 보일러 시스템에 비해 매우 낮은 압력에서 고온의 증기를 발생시킨 결과, 기기의 소형화와 설비의 경제적 이점을 가져올 수 있을 것으로 판단한다.
3. 기존의 경유보일러와 탄소섬유 발열체 증기보일러를 비교한 결과, 약 70 %가량 에너지 절감효과를 보였다.

각 종 산업분야에서 난방비 부담과 환경문제가 대두되고 있고, 기존에 사용하고 있는 난방기기를 대체할 새로운 기기가 시급하다고 판단하였다.

따라서 현재 사용되어지고 있는 열 소비·생산기반 시설의 열원(기존의 니크롬 금속열선)보다 효율성이 뛰어난 탄소섬유 발열체를 개발하여 보일러, 열풍기 등 난방기기 또는 산업용 열원기기에 적용하고, 친환경 에너지원으로 보다 경제적인 산업원가 목표를 달성할 수 있을 것으로 여겨진다.

제 5장 결 론

본 연구에서는 PAN계 탄소섬유를 사용하여 선상발열체 및 관상발열체를 제조한 결과 및 TiO_2 입자 크기에 대한 CFRP 복합재료의 기계적 물성 강화 효과에 대해 알아보기 위하여 strand type, dog-bone type 시편을 이용한 인장강도의 측정, SEM기기에 의한 파단면을 관찰한 결과 및 탄소섬유 발열체를 이용한 보일러 제작 및 개발에 관한 것으로서, 발열 시 발생하는 복사열을 활용하여 증기를 얻는 방식의 보일러를 제작한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

PAN계 탄소섬유를 사용하여 선상발열체 및 관상발열체를 제조한 결과,

1. 탄소섬유를 이용한 발열체를 제조에는, 일반적인 아크릴사나 면사와는 다른 연사, 합사, 편조 및 권선공정이 필요하며, 이러한 공정을 통하여 발열체의 저항이나 발열량 등을 조절할 수 있었다.
2. 탄소섬유 발열체를 $1300\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 1700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이상의 고온에서 소성처리 함으로써 탄소섬유에 포함되어 있는 불순물을 제거할 수 있었으며, 이로 인하여 유리관의 폭파 문제나 탄소섬유의 흑화 또는 백화 현상을 방지할 수 있었다.
3. 발열체의 수명이나 내구성을 위해서는 압관 공정이 반드시 필요하며, 또한, 금속선과 탄소섬유 발열체의 연결부의 재질이나 그 구조가 매우 중요하다는 것을 알았다.

TiO_2 입자 크기에 대한 CFRP 복합재료의 기계적 물성 강화 효과에 대해 알아보기 위하여 strand type, dog-bone type 시편을 이용한 인장강도의 측정, SEM기기에 의한 파단면을 관찰한 결과,

1. 열처리로 인해 TiO_2 입자는 $800\text{ }^\circ\text{C}$, 2 시간 이상에서 조대화 되는 경향을 보인다. 조대화 된 입자의 경계면을 보면 이는 입자 부피가 커지는 경향이 아니라 나노입자가 근처의 입자와 소결하여 입자가 성장하는 모습을 볼 수 있었다.
2. 20 nm의 기본 TiO_2 나노입자가 강화 효과가 가장 크다. 그 이후의 100 nm, 200 nm 입자는 강화효과가 크게 나타나지 않고 200 nm의 큰 입자는 오히려 물성이 감소하는 경향이 보인다. 이는 나노입자가 작을수록 복합재료의 계면간 접착 강화에 크게 영향을 미친 것임을 알 수 있었다.
3. 2-CFRP와 3-CFRP는 섬유직경이 작은 3-CFRP가 물성이 가장 좋고 큰 강화 효과를 보였다.
4. 파단면 관찰 결과 강화 효과를 보인 작은 나노입자를 첨가 시킨 시험편에서는 섬유 사이에 수지가 매우 잘 부착된 것을 볼 수 있었다. 결국 계면 접착력의 향상은 기계적 물성의 향상을 초래한다는 것을 알 수 있었다.

그리고 탄소섬유 발열체를 이용한 보일러 제작 및 개발에 관한 것으로서, 발열 시 발생하는 복사열을 활용하여 증기를 얻는 방식의 보일러를 제작한 결과,

1. 저압용 증기보일러의 경우, 약 3 bar에서 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 의 증기를 생산할 수 있었고, 기존의 보일러 시스템에 비해 간소하면서도 안전성이 높은 보일러 제작이 가능하다고 판단한다.
2. 분무식 과열증기보일러의 경우, 약 3 bar에서 $380\text{ }^\circ\text{C}$ 까지 온도를 상승시킬 수 있었으며, 기존의 보일러 시스템에 비해 매우 낮은 압력에서 고온의 증기를 발생시킨 결과, 기기의 소형화와 설비의 경제적 이점을 가져올 수 있을 것으로 판단한다.

3. 기존의 경유보일러와 탄소섬유 발열체 증기보일러를 비교한 결과, 약 70 % 가량 에너지 절감효과를 보였다.



참고 문헌

1. O. L. Blakslee, D.G. Porter, E. J. Seldin, C. G. Spence and T. Weng, 1970, "Elastic Constants of Compression Annealed Pyrolytic Graphite", Journal of Application Phys., Vol. 41, pp. 3373.
2. S. H. Seo, 2005, "Study on the Interfacial Properties of Fiber Reinforced Epoxy Resin Composites", Pukyong National University Material Engineering.
3. C. K. Moon and A. Takaku, 2005, "Polymer Matrix Composites", Sigmapress, pp. 83-89.
4. Y. S. Kim, 2001, "Study on Recovery of Interfacial Properties degraded by Water absorption in the Fiber reinforced composites", Department of Materials Science and Engineering Graduate School Pukyong National University Material Engineering.
5. C. T. Hsieh, D. Y. Tzou, Z. S. Huang, C. Y. Lee and J. K. Chang, 2016, "High Performance Infrared Heaters using Carbon Fiber Filaments Decorated with Alumina Layer by Microwave-assisted Method", Journal of The Taiwan Institute of Chemical Engineers, Vol. 59, pp. 521-525.
6. M. T. Brogan and P. F. Monaghan, 1996, "Thermal simulation of quartz infrared heaters used in the processing of thermoplastic composites", Composites Part A: Application Science Manufacturing, Vol. 27, pp. 301-306.
7. M. N. Slyadnev, Y. Tanaka, M. Tokeshi and T. Kitamori, 2001, "Photothermal temperature control of a chemical reaction on a microchip using an infrared diode laser", Analysis Chemical, Vol. 73,

- pp. 4037-4044.
8. C. T. Hsieh, Y. F. Chen, C. T. Pai and C. Y. Mo, 2014, "Synthesis of lithium nickel cobalt manganese oxide cathode materials by infrared induction heating", *J. Power Source*, Vol. 269, pp. 31-36.
 9. J. K. Chung, W. J. Kim, J. Tak and C. J. Kim, 2007, "Fabrication of the cube textured NiO buffer layer by line-focused infrared heating for coated conductor application", *Physical C.*, Vol. 463-465, pp. 619-624.
 10. G. J. Sweeney, P. F. Monaghan, M. T. Brogan and S. F. Cassidy, 1995, "Reduction of infrared heating cycle time in processing of thermoplastic composites using computer modeling", *Composites Part A: Application Science Manufacturing*, Vol. 6, pp. 255-262.
 11. M. Pettersson and S. Stenstorm, 2000, "Modeling of an electric IR heater at transient and steady state conditions Part 1: model and validation", *Int. Journal of Heat Mass Transfer*, Vol. 43, pp. 1209-1222.
 12. K. Witek, T. Piotrowski and A. Skwarek, 2012, "Analysis of polymer foil heaters as infrared radiation sources", *Materials Science Engineering: B*, Vol.177, pp. 1373-1377.
 13. C. K. Moon and A. Takaku, 2005, "Polymer Matrix Composites", *Sigmapress*, pp. 282-312.
 14. Y. M. Choi, 2013, "Study of Nanoparticles Effect on Durability of Carbon-fiber/Epoxy Composites in Moisture Environment", *Department of Materials Science and Engineering Graduate School Pukyong National University Material Engineering*.
 15. S. J. Kang, 2014, "Nanoparticle Effect on the Mechanical Properties

of Carbon Fiber Reinforced Plastics”, Department of UR Interdisciplinary Program of Mechanical Engineering Graduate School Pukyong National University.

16. B. A. Kim and D. W. Shin, 2012, “Fracture Properties of Ceramics”, Wonchang, pp. 41-60.
17. M. Hussain, A. Nakahira, S. Nishijima and K. Niihara, 1996, “Fracture Behavior and Fracture Toughness of Particulate Filled Epoxy Composites”, Materials Letters, Vol. 27, pp. 21-25.
18. M. L. Richard, J. W. Choi and I. H. Lee, 2001, “Organic-Inorganic Nanocomposites with Completely Defined Interfacial Interactions”, Advanced Materials, Vol. 13, No. 11, pp. 800-803.
19. G. Sui, W. H. Zhong, M. C. Liu, and P. H. Wu, 2009, “Enhancing Mechanical Properties of an Epoxy Resin using Liquid Nano-reinforcements”, Materials Science and EngineeringA, Vol. 512, pp. 139-142.
20. C. K. Moon and B. A. Kim, 2015, “Nanoparticle Effect on the Mechanical Properties of Polymer Composites”, Journal of the Korea Society For Power System Engineering, Vol. 19, No. 5, pp. 12-16.
21. Y. J. Moon, J. Y. Choi, B. A. Kim and C. K. Moon, 2010, “Effect of TiO₂ Nanoparticle on the Mechanical and Thermal Properties of Epoxy Resin Composites”, Journal of the Korea Society For Power System Engineering, Vol. 14, No. 4, pp. 68-75.
22. H. Alamri, I. M. Low, 2012, “Effect of Water Absorption on the Mechanical Properties of Nano-filler Reinforced Epoxy Nanocomposites”, Materials and Design, Vol. 42, pp. 214-222.

23. Buehler F. U., Seferis J. C., 2000, "Effect of Reinforcement and Solvent Content on Moisture Absorption in Epoxy Composite Materials", *Composites*, Vol. 31, pp. 741-748
24. C. K. Moon and J. S. Goo, 1997, "Study on the Durability of Fiber Reinforced Plastics by Moisture Absorption", *Ocean Engineering and Technology*, Vol 11, No 5, pp 48-56
25. K. H. Yu, 2008, "Effect on the Residual Stress of Cure Conditions in an Epoxy Resin System", Department of Materials Science and Engineering Graduate School Pukyong National University Material Engineering.
26. J. Y. Choi, 2010, "Study on TiO₂ Nano-particles/Epoxy Resin Composites", Department of Materials Science and Engineering Graduate School Pukyong National University Material Engineering.
27. C. Amit and S. I. Muhammad, 2008, "Fabrication and Characterization of TiO₂-epoxy Nanocomposites", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 487, pp. 574-585.
28. J. Jordan, K. I. Jacob, R. Tannenbaum, M. A. Sharaf and I. Jaisuk, 2005, "Experimental Trends in Polymer Nanocomposites-a", Review. *Materials Science and Engineering A*, Vol. 393, pp. 1-11.
29. G. J. Papakonstantopoulos, K. Yoshimoto, M. Doxastakis, P. F. Nealey and J. J. Pablo, 2005, "Local Mechanical Properties of Polymeric Nanocomposites", *Physical review E*, Vol. 72, No. 3, 091801.
30. V. Safarova and J. Gregr, 2010, "Electrical Conductivity Measurement of Fibres and Yarns", International Conference of Czech Republic.
31. C. T. Hsieh, D. Y. Tzou, Z. S. Huang, C. Y. Lee and J. K. Chang,

- 2016, "High Performance Infrared Heaters using Carbon Fiber Filaments Decorated with Alumina Layer by Microwave-assisted Method", Journal of The Taiwan Institute of Chemical Engineers, Vol. 59, pp. 521-525.
32. M. N. Slyadnev, Y. Tanaka, M. Tokeshi, and T Kitamori, 2001, "Photothermal Temperature Control of a Chemical Reaction on a Microchip using an Infrared Diode Laser", Journal of Analytical Chemistry, Vol. 73, pp. 4037-4044.
33. G. J. Sweeny, P. T. Monaghan, M. T. Brogan and S. F. Cassidy 1995, "Reduction of Infrared Heating Cycle Time in Processing of Thermoplastic Composites using Computer Modeling", Composites. Part A; Applied Science and Manufacturing, Vol. 6, pp. 255-262.
34. J. M. Smith, H. C. Van Ness and M. M. Abbott, 2009, "Introduction to chemical engineering and thermodynamics", Introduction to chemical engineering and thermodynamics.
35. X. Pu, D. Zhang, X. Yi, X. Shao, W. Li and M. Sun, 2010, "Rapid chemical synthesis and optical properties of ZnO ellipsoidal nanostructures", Adv Powder Technol, Vol. 21, pp. 344 - 349.
36. J. T. Wang, C. C. Hsu, C. M. Chen and J. L. He, 2013, "Preparation of carbon-based coating for flexible fabric heater by arc ion plating", Thin Solid Films, Vol. 528, pp. 247 - 254.
37. M. Eto, T. Ishii, T. Inagaki and Y. Okamoto, 2002, "Infrared radiation properties of the carbon-carbon composite and their application to nondestructive detection of its defects", Carbon, Vol. 40, pp. 285 - 294.
38. A. Ramadoss and S. J. Kim, 2013, "Improved activity of a graphene

- TiO₂ hybrid electrode in an electrochemical supercapacitor”, Carbon, Vol. 63, pp. 434 - 445.
39. H. Hu, Z. Zhao, Q. Zhou, Y. Gogotsi and J. Qiu, 2012, “The role of microwave absorption on formation of graphene from graphite oxide”, Carbon, Vol. 50, pp. 3267 - 3273.
 40. I. Bilecka and M. Niederberger, 2010, “Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis”, Nanoscale, Vol. 2, pp. 1358 - 1374.
 41. C. T. Hsieh, Y. S. Chang and K. M. Yin, 2013, “Pt–Sn nanoparticles decorated carbon nanotubes as electrocatalysts with enhanced catalytic activity”, Journal of Phys. Chem. Composites, Vol. 117, pp. 15478 - 15486.
 42. D. M. Han, Z. P. Guo, R. Zeng, C. J. Kim, Y. Z. Meng and H. K. Liu, 2009, “Multiwalled carbon nanotube-supported Pt/Sn and Pt/Sn/PMo₁₂ electrocatalysts for methanol electro-oxidation”, Int J Hydrog Energy, Vol. 34, pp. 2426 - 2434.
 43. C. T. Hsieh, Y. C. Chen, Y. F. Chen, M. M. Huq, P. Y. Chen and B. S. Jang, 2014, “Microwave synthesis of titania-coated carbon nanotube composites for electrochemical capacitors”, Journal of Power Source, Vol. 269, pp. 525 - 533.
 44. X. He, R. Li, J. Qiu, K. Xie, P. Ling, M. Yu, et al. 2012, “Synthesis of mesoporous carbons for supercapacitors from coal tar pitch by coupling microwave-assisted KOH activation with a MgO template”, Carbon, Vol. 50, pp. 4911 - 4921.
 45. C. T. Hsieh, C. Pan, D. Y. Tzou and W. Y. Chen, 2012, “Microwave-assisted deposition, scalable coating, and wetting behavior of silver nanowire layers”, Surface Coat Technology, Vol.

207, pp. 11 - 18.

46. C. T. Hsieh, J. S. Lin, Y. F. Chen and H. Teng, 2012, "Pulse microwave deposition of cobalt oxide nanoparticles on graphene nanosheets as anode materials for lithium ion batteries", *Journal of Phys. Chem. Composites*, Vol. 116, pp. 15251 - 15258.
47. Y. J. Moon, C. H. Park and C. K. Moon, 2008, "Study of the Durability of GFRP Composites in Alkaline Environment", Department of Materials Science and Engineering Graduate School Pukyong National University Material Engineering.
48. ASTM (D3379-75) "Tensile strength and young's modulus for high modulus single-filament materials".
49. M. Gasko and G. Rosenberg, 2011, "Correlation between Hardness and Tensile Properties in Ultra-high Strength Dual Phase Steels", *Materials Engineering*, Vol. 18, pp. 155-159.
50. B. A. Kim, H. Y. Hwang, S. J. Kang and C. K. Moon, 2015, "Effect of Nitrogen Gas Pressure on the Mechanical Properties of Polymer Composite Materials", *Journal of the Korea Society Power System Engineering*, Vo. 19, No. 2, pp. 64-68.
51. S. J. Kang, Y. M. Choi, C. K. Moon and B. A. Kim, 2016, "Study on the Development of Steam Boiler using Carbon-fiber Heater", *Journal of the Korea Society Power System Engineering*.

감사의 글

100세 시대라지만 올바른 판단과 자율적 사회생활의 정년이 되는 나이는 70도 과한 나이일 수 있습니다. 저와 같은 시대에 태어난 사람들은 경제적 어려움 등으로 배움을 중단하고 생활 전선에 매달려야 하는 사람들이 많았습니다. 사회생활을 하면서 젊은 그때 힘들어도 배움을 계속하지 못했던 안타까움이 늘 자리 하였고 만약 학문을 더 깊이 하였더라면 지금보다 더 나은 뭔가를 만들지 않았을까 하는 아쉬움도 많았습니다.

65세 정년의 나이에 박사 과정을 지원한 나에게 지도교수를 수락하신 김부안 교수님, 문창권 교수님과 논문심사를 맡아 주신 남기우 교수님, 문용재 교수님, 김진욱 교수님께 깊은 감사의 마음을 전합니다. 또한 실험실에서 연구를 같이한 학생들과 자료 데이터를 정리한 박사과정 수료자 최영민 군에게도 감사를 전합니다. 15년여의 세월동안 탄소발열체란 한 우물을 파다보니 어느 세 70이란 나이가 되었고 그동안 실험한 많은 자료들을 세상에 묻어 두기 아까워 박사과정을 통하여 교수님과 함께 연구하며 자료들을 취합, 분석 정리하여 논문으로 발표하게 된 것은 미래에 각광받을 탄소소재의 역할에 작은 기여가 될 것이라 자부하고, 후학들에게 본 논문 자료가 더 발전된 연구에 도움 되길 바라는 마음입니다. 그간 지도해 주신 교수님께 다시 한 번 감사의 뜻을 전합니다. 감사 합니다.

2016년 12월 29일

강 석 준