



## 공 학 석 사 학위논문

# 용접부 예열용 히터의 개발을 위한 탄소섬유의 저항발열특성에 관한 연구

A study on the thermal resistance characteristics of carbon fiber for the development of heater for preheating of welding joint

> 울산대학교 산업대학원 자동차선박기술전공 윤 일 준

# 용접부 예열용 히터의 개발을 위한 탄소섬유의 저항발열특성에 관한 연구

지도교수 권 용재

## 이 논문을 공학석사학위 논문으로 제출함

# 2017년 12월

울산대학교 산업대학원 자동차선박기술전공 윤 일 준 윤 일 준의 공학석사 학위논문을 인정함

심사위원장 이정구 심 사 위 원 권용재 🔃 심 사 위 원 신상용

울산대학교 산업대학원 2017년 12월

### 국문요약

# 용접부 예열용 히터의 개발을 위한 탄소섬유의 저항발열특성에 관한 연구

### 윤 일 준

### 울산대학교 산업대학원 자동차선박기술전공

용접부 예열은 용접 시 급격히 떨어지는 온도의 속도를 감소시켜 용접부의 응력집 중이나 잔류 응력 및 HAZ 조직을 개선하여 균열 및 변형의 생성을 방지하기 위해 한다. 이는 용접 전 수분 제거와 금속조직 변화 같은 기계적 성질의 변화를 방지하 기 위해 요구되어진다. 그러나 예열에 쓰이는 가스토치, 금속열선 히터는 온도가 불균일하거나 전원 공급을 위한 부수적인 장비들이 필요하여 대체품이 요구되어진 다. 탄소섬유는 높은 내열성 및 열전도성이 우수한 특성을 지니고 있어 최근 우주, 항공, 레저 등 사용되고 있으며 면상발열체로서 자동차 시트에 사용 하고 있다. 따 라서 본 연구는 탄소섬유를 열선으로 사용한 히터를 개발하기위해 열선으로서의 탄 소섬유의 사용 가능성을 확인해보았다. 통전가열 결과 TC-35 (12K), T700SC (48K), T700SC (60K) 탄소섬유는 200 ~470 ℃ 구간에서 외관 형상과 중량 변화 없이 안정 성을 나타내었다. 탄소섬유 Coating처리 시 열 전달 속도와 최고도달온도가 낮아졌 다. Coating 유무에 따른 전류의 변화는 없었다. T700SC (60K) 탄소섬유 열선을 이 용한 히터의 테스트에서는 40mm<sup>4</sup> 철판의 온도는 80 ~ 85 ℃ 도달까지 30분이 소모 되었으며 열선의 온도는 250 ~ 255 ℃로 안정성을 보이는 구간에서 사용함을 확인 하였다.

제	1장 서론
ألح	2자 이루저 배겨
	2.3 이근거 배상
	2.1.1 PAN계 년조심류 ····································
	2.1.2 Pitch계 단소점유
	2.1.3 Rayon계 탄소섬유 ····································
	2.2 PAN계 탄소섬유의 제조공정과 특성
	2.3 탄소섬유열선의 가공 및 횡건
	2.4 탄소섬유의 특징
	2.3.1 탄소섬유의 직경 및 Toe 당 Filament 수
	2.3.2 탄소섬유의 밀도 및 비열
	2.3.3 탄소섬유의 탄성계수 및 인장강도
	2.3.4 탄소섬유의 열팽창계수 및 열전도도
	2.3.5 탄소섬유의 비저항 및 전기전도도
제	3장 실험방법
	3.1 원료 ~~~~~12
	3.2 TC-35, T700SC (48K), T700SC (60K) 탄소섬유12
	3.2.1 통전가열
	3.2.2 비통전가열
	3.2.3 탄소섬유의 전류변화13
	3.3 탄소섬유열선을 이용한 히터의 제작과 특성시험13
	3.3.1 예열부 가열 온도 및 온도특성 시험
	3.3.2 저항 및 열적 내구성 시험
제	4장 결과 및 고찰
	4.1 TC-35 탄소섬유열선 ····································
	4.1.1 통전가열
	4.1.2 비통전가열
	4.2 T700SC (48K) 탄소섬유열선 ····································
	4.2.1 통전가열
	4.2.2 비통전가열
	4.3 T700SC (60K) 탄소섬유열선 ····································
	4.3.1 통전가열
	4.3.1 공선가열 ~~~~~3(

4.3.2 비통전가열
4.4 탄소섬유의 전류변화
4.4.1 TC-35
4.4.2 T700SC (48K)
4.4.3 T700SC (60K)
4.5 탄소섬유열선의 단위 길이 당 저항값
4.6 탄소섬유열선을 이용한 히터의 특성시험
4.6.1 예열부 가열 온도 및 온도 특성 테스트40
4.6.2 저항 및 열적 내구성 테스트40
제 5장 결론
[참고 문헌]

[그림 차례]

그림 2.1 선구제의 제소	·5
그림 2.2 전구체로부터의 탄소섬유의 제조공정	•5
그림 2.3 탄소섬유 FE-SEM ~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~	·7
그림 2.4 탄소섬유 다발	·7
그림 2.5 탄소섬유 횡건 및 Teflon Coating	·7
그림 2.6 탄소섬유의 직경 및 Toe 당 Filament 수	· 8
그림 2.7 탄소섬유의 밀도 및 비열	· 8
그림 2.8 탄소섬유의 탄성계수 및 인장강도	.9
그림 2.9 탄소섬유의 열팽창계수 및 열전도도	10
그림 2.10 탄소섬유의 비저항 및 전기전도도	11
그림 4.1 Coating을 하지 않은 TC-35 탄소섬유 원사의 인가전압에 따른 온도변	회
(a) 10 V, (b) 15 V, (c) 20 V	14
그림 4.2 Coating처리 한 TC-35 탄소섬유열선의 온도변화	15
그림 4.3 Coating을 하지 않은 TC-35 탄소섬유 원사의 외관형상 (a) 가열 전,	(b)
가열 후 (10 V), (c) 가열 후 (15 V), (d) 가열 후 (20 V)	15
그림 4.4 Coating처리 한 TC-35 (12K) 탄소섬유열선의 외관형상 (a) 가열 전, (	(b)
가열 후 (10 V) ······	16
그림 4.5 Coating을 하지 않은 TC-35 (12K) 탄소섬유 원사의 FE-SEM 이미지 (a)	가
그림 4.5 Coating을 하지 않은 TC-35 (12K) 탄소섬유 원사의 FE-SEM 이미지 (a) 열 전, (b) 가열 후 (10 V), (c) 가열 후 (15 V), (d) 가열 후 (20 V) :	가 17
그림 4.5 Coating을 하지 않은 TC-35 (12K) 탄소섬유 원사의 FE-SEM 이미지 (a) 열 전, (b) 가열 후 (10 V), (c) 가열 후 (15 V), (d) 가열 후 (20 V) 1 그림 4.6 Coating처리한 TC-35 (12K) 탄소섬유열선의 통전가열 후 FE-SEM 이미	가 17 ]지
그림 4.5 Coating을 하지 않은 TC-35 (12K) 탄소섬유 원사의 FE-SEM 이미지 (a) 열 전, (b) 가열 후 (10 V), (c) 가열 후 (15 V), (d) 가열 후 (20 V) 1 그림 4.6 Coating처리한 TC-35 (12K) 탄소섬유열선의 통전가열 후 FE-SEM 이미	가 17 ]지] 18
그림 4.5 Coating을 하지 않은 TC-35 (12K) 탄소섬유 원사의 FE-SEM 이미지 (a) 열 전, (b) 가열 후 (10 V), (c) 가열 후 (15 V), (d) 가열 후 (20 V) 그림 4.6 Coating처리한 TC-35 (12K) 탄소섬유열선의 통전가열 후 FE-SEM 이미 그림 4.7 Coating처리한 TC-35 (12K) 탄소섬유열선의 TGA분석 결과	アト 17 ]ス] 18 18
그림 4.5 Coating을 하지 않은 TC-35 (12K) 탄소섬유 원사의 FE-SEM 이미지 (a) 열 전, (b) 가열 후 (10 V), (c) 가열 후 (15 V), (d) 가열 후 (20 V) 그림 4.6 Coating처리한 TC-35 (12K) 탄소섬유열선의 통전가열 후 FE-SEM 이미 그림 4.7 Coating처리한 TC-35 (12K) 탄소섬유열선의 TGA분석 결과 ······ 그림 4.8 Coating처리한 TC-35 (12K) 탄소섬유열선의 TGA분석 결과 ······	フト 17 ]ス] 18 18 19
그림 4.5 Coating을 하지 않은 TC-35 (12K) 탄소섬유 원사의 FE-SEM 이미지 (a) 열 전, (b) 가열 후 (10 V), (c) 가열 후 (15 V), (d) 가열 후 (20 V) 그림 4.6 Coating처리한 TC-35 (12K) 탄소섬유열선의 통전가열 후 FE-SEM 이미 	가 17 1지 18 18 19 온
그림 4.5 Coating을 하지 않은 TC-35 (12K) 탄소섬유 원사의 FE-SEM 이미지 (a) 열 전, (b) 가열 후 (10 V), (c) 가열 후 (15 V), (d) 가열 후 (20 V) 그림 4.6 Coating처리한 TC-35 (12K) 탄소섬유열선의 통전가열 후 FE-SEM 이미  그림 4.7 Coating처리한 TC-35 (12K) 탄소섬유열선의 TGA분석 결과 그림 4.8 Coating처리한 TC-35 (12K) 탄소섬유열선의 TGA분석 결과 그림 4.9 Coating을 하지 않은 T700SC (48K) 탄소섬유 원사의 인가전압에 따른 도변화 (a) 5 V, (b) 10 V	가 17 1지 18 18 19 온 20
그림 4.5 Coating을 하지 않은 TC-35 (12K) 탄소섬유 원사의 FE-SEM 이미지 (a) 열 전, (b) 가열 후 (10 V), (c) 가열 후 (15 V), (d) 가열 후 (20 V) 그림 4.6 Coating처리한 TC-35 (12K) 탄소섬유열선의 통전가열 후 FE-SEM 이미 	가 17 1지 18 18 19 20 21
그림 4.5 Coating을 하지 않은 TC-35 (12K) 탄소섬유 원사의 FE-SEM 이미지 (a) 열 전, (b) 가열 후 (10 V), (c) 가열 후 (15 V), (d) 가열 후 (20 V) 그림 4.6 Coating처리한 TC-35 (12K) 탄소섬유열선의 통전가열 후 FE-SEM 이미 	가 17 1지 18 19 20 21 1열
그림 4.5 Coating을 하지 않은 TC-35 (12K) 탄소섬유 원사의 FE-SEM 이미지 (a) 열 전, (b) 가열 후 (10 V), (c) 가열 후 (15 V), (d) 가열 후 (20 V) 1 그림 4.6 Coating처리한 TC-35 (12K) 탄소섬유열선의 통전가열 후 FE-SEM 이미 	가 17 1지 18 18 19 20 21 21 21
그림 4.5 Coating을 하지 않은 TC-35 (12K) 탄소섬유 원사의 FE-SEM 이미지 (a) 열 전, (b) 가열 후 (10 V), (c) 가열 후 (15 V), (d) 가열 후 (20 V) 그림 4.6 Coating처리한 TC-35 (12K) 탄소섬유열선의 통전가열 후 FE-SEM 이미 	가 17 1지 18 18 19 20 21 21 21 (b)
그림 4.5 Coating을 하지 않은 TC-35 (12K) 탄소섬유 원사의 FE-SEM 이미지 (a) 열 전, (b) 가열 후 (10 V), (c) 가열 후 (15 V), (d) 가열 후 (20 V) 그림 4.6 Coating처리한 TC-35 (12K) 탄소섬유열선의 통전가열 후 FE-SEM 이미 	가 17 18 18 19 20 21 21 (b) 22
그림 4.5 Coating을 하지 않은 TC-35 (12K) 탄소섬유 원사의 FE-SEM 이미지 (a) 열 전, (b) 가열 후 (10 V), (c) 가열 후 (15 V), (d) 가열 후 (20 V) 그림 4.6 Coating처리한 TC-35 (12K) 탄소섬유열선의 통전가열 후 FE-SEM 이미 	가 17 18 18 19 20 21 21 (b) 22 (a)
그림 4.5 Coating을 하지 않은 TC-35 (12K) 탄소섬유 원사의 FE-SEM 이미지 (a) 열 전, (b) 가열 후 (10 V), (c) 가열 후 (15 V), (d) 가열 후 (20 V) 그림 4.6 Coating처리한 TC-35 (12K) 탄소섬유열선의 통전가열 후 FE-SEM 이미 	가 17 18 18 19 20 21 연 21 (b) 22 (a) 22
그림 4.5 Coating을 하지 않은 TC-35 (12K) 탄소섬유 원사의 FE-SEM 이미지 (a) 열 전, (b) 가열 후 (10 V), (c) 가열 후 (15 V), (d) 가열 후 (20 V) 그림 4.6 Coating처리한 TC-35 (12K) 탄소섬유열선의 통전가열 후 FE-SEM 이미 	가 17 18 18 19 20 21 19 22 (b) 22 (a) 22 (a)

그림 4.15 Coating을 하지 않은 T700SC (48K) 탄소섬유 원사의 TGA분석 결과 … 24 그림 4.16 Coating을 하지 않은 T700SC (48K) 탄소섬유 원사의 TGA분석 결과 … 25 그림 4.17 Coating을 하지 않은 T700SC (48K) 탄소섬유 원사의 TGA분석 결과 … 26 그림 4.19 Coating처리한 T700SC (48K) 탄소섬유열선의 TGA분석 결과 ......28 그림 4.20 Coating을 하지 않은 T700SC (48K) 탄소섬유 원사의 FE-SEM 이미지 (a) 그림 4.21 Coating을 하지 않은 T700SC (48K) 탄소섬유 원사의 성분분석 결과 (a) 그림 4.22 Coating을 하지 않은 T700SC (60K) 탄소섬유 원사의 인가전압에 따른 온 그림 4.23 Coating처리한 T700SC (60K) 탄소섬유열선의 온도변화 ......31 그림 4.24 Coating을 하지 않은 T700SC (60K) 탄소섬유 원사의 외관형상 (a) 가열 전, (b) 가열 후 (5 V), (c) 가열 후 (10 V) ......31 그림 4.25 Coating처리한 T700SC (60K) 탄소섬유열선의 외관형상 (a)가열 전 (b)가 그림 4.26 Coating을 하지 않은 T700SC (60K) 탄소섬유 원사의 FE-SEM 이미지 (a) 그림 4.27 Coating처리한 T700SC (60K) 탄소섬유열선의 통전가열 후 FE-SEM 이미지 그림 4.28 Coating처리한 T700SC (60K) 탄소섬유열선의 TGA분석 결과 ......34 그림 4.30 Coating을 하지 않은 TC-35 (12K) 탄소섬유의 전류변화 (a) 10 V, (b) 그림 4.32 Coating을 하지 않은 T700SC (48K) 탄소섬유의 전류변화 (a) 5 V, (b) 10 V -------37 그림 4.33 Coating처리한 T700SC (48K) 탄소섬유의 전류변화 (a) 5 V, (b) 10 V 그림 4.34 Coating처리하지 않은 T700SC (60K) 탄소섬유의 전류변화 (a) 5 V, (b) 그림 4.35 Coating처리한 T700SC (60K) 탄소섬유의 전류변화 (a) 5 V, (b) 10 V 그림 4.37 탄소섬유 히터 테스트 ......41

[표 차례]	
표 1.1 탄소섬유열선 히터 / 가스토치 / 금속열선 히터	1
표 4.1 철판 - 히터 온도	
표 4.2 탄소섬유 히터의 각 시간당 저항	

용접부 예열은 용접 시 급격히 떨어지는 온도의 속도를 감소시켜 용접부의 응력집 중이나 잔류 응력 및 HAZ 조직을 개선하여 균열 및 변형의 생성을 방지하기 위한 작업으로 용접 전 수분 제거와 금속조직 변화 같은 기계적 성질의 변화를 방지하기 위해 행해진다. 예열의 경우 선박, 강구조물 제작이나 조선의 제관 등에 적용되며 사용되는 강판의 두께에 따라 다르지만 일반적으로 150 ℃ 이하의 온도에서 이루어 지며 보통은 65 ~ 85 ℃ 이다. 현재 40 ㎜<sup>t</sup>이하의 강판이 사용되는 조선 구조물, 플랜트 등의 용접부 예열은 가스 토치를 주로 이용한다. 또한 40 ㎜<sup>t</sup> 이상의 강판 은 칸탈 열선을 이용한 히터를 부착하여 사용하고 있다. 하지만 가스 토치의 경우 열량 조절이 어려워 불균일한 온도분포로 인해 용접품질에 영향을 주며 좁은 예열 범위로 인해 공정시간 또한 길어져 선주들이 기피하는 실정이다. 금속열선(칸탈)을 이용한 히터의 경우 전원 공급을 위한 부수적인 장비들이 필요하며 히터 자체의 무 게, 쇼트 발생으로 인한 감전 등으로 인해 문제가 된다. 또한 전기소모량이 약 4 ~ 5 kW로 전기에너지의 사용량이 많아 대체품의 개발이 요구되고 있다.

본 연구에서 연구한 탄소섬유는 인장강도, 탄성률이 높아 구조재료용 복합재료강 화재로 주로 쓰이며 레저, 자동차, 철도, 항공, 우주 등 경량화 및 고강도의 요구 에 따라 여러 분야에서 사용되고 있다.1,2) 강화재의 특성뿐만 아니라 전기 열전도 성, 저열팽창성에 따른 치수안정성, 내열성, 유연성, 전자파 차폐성 등의 우수한 성질로 인해 이를 이용한 면상 발열체가 개발되어 차량용 시트, 전기장판 등과 같 이 비교적 저온 관련된 분야에 많이 적용되고 있다. 열선으로서의 탄소섬유는 대기 중에서 500 ℃이상의 온도로 장시간 사용 시 산화되어 CO또는 CO<sub>2</sub>로 분해 될 수 있 는 문제가 있다. 그러나 용접부 예열의 경우 대부분 필요 온도가 150 ℃이하이며, 이 온도에 도달하기 위한 탄소섬유의 발열온도는 500 ℃이하가 되어 산화문제는 장 시간 사용에서도 문제가 없다.3)

성질	탄소섬유열선 히터	가스토치	금속열선 히터	
전기 용량	220 V, 10 A (2.2 kW)	40 L/min (가스량)	100 V, 40 ~ 50 A (4.5 kW)	
무게	5 kg	10 kg	25 kg	
조작	간편함	간편함	복잡함	
온도 제어	간단함	어려움	간단함	
취급상의 문제점	안전함	환경 위험성(CO2 발생)	쇼트 등 위험	
<u>୍ଚ</u> ୧୦	직, 곡선형 가능	직선형	직선형, 대구경 곡선 기능	

〈표1.1〉 탄소섬유열선 히터 / 가스토치 / 금속열선 히터

위 표에서 비교한 것처럼 탄소섬유열선 히터의 개발로 인해 선주들이 기피하는 가 스 토치의 대안 마련과 금속열선 케이스히터보다 간편한 이동 및 탈부착, 공정 시 간 단축 등의 효과를 얻을 수 있다.

따라서 본 연구에서는 탄소섬유를 열선으로서 사용한 히터 개발에 관하여 연구하 였다. 탄소섬유열선을 이용한 히터 제작 시 유의할 점은 예열온도 65 ~ 200 ℃ 중 대부분 80 ~ 150 ℃이므로 충분한 발열량과 300 ℃ 이하의 표면온도를 위해 히터 제작 시 길이 조절을 통해 적절한 저항을 찾아야 한다. 또한 안전성을 위한 winding 및 탄소섬유와 특정 온도에서도 견딜 수 있는 Coating 재료의 선택이 이루 어져야 한다. 따라서 코팅 유무에 따른 저항발열의 차이와 전류변화, 온도가 올라 감에 따라 탄소섬유의 변화 등을 확인하고자 한다.

#### 2. 이론적 배경

2.1 탄소섬유의 종류4)

2.1.1 PAN계 탄소섬유

PAN은 현재까지 알려진 모든 탄소섬유의 전구체 중 가장 경제성이 높은 전구체로 서 그 목적에 따라 습식, 건식 또는 용융방사법 등을 통해 미세한 섬유로 제작된 다. PAN계 섬유를 탄소섬유로 제조하기 위해서는 무엇보다 안정화 단계가 필수적이 다. 안정화 단계란 산소와 같은 산화가스 분위기 하에서 일정량의 하중을 주면서 200 ~ 300 ℃로 열처리해주는 공정을 의미한다. 이러한 안정화 공정은 단순히 탄화 시 탄화수율을 높일 뿐만 아니라 안정화 공정의 조건이 최종 탄소섬유의 물성에 직 접적인 영향을 미친다.

안정화 단계에서는 일종의 산화현상이 PAN섬유 표면에서 일어나게 되어 다수의 관능기가 형성된다. 하지만 이러한 산소관능기는 추후 CO 및 CO<sub>2</sub>로서 제거된다. 안 정화된 PAN 섬유는 다시 1500 ℃ 근처에서 일정량의 연신과 함께 탄화처리를 하게 되며, 그 후 약 3000 ℃에서 흑연화 과정을 수반하게 되어 최종적인 고강도 PAN계 탄소섬유 또는 흑연섬유가 제조된다. 일반적으로 PAN은 쉽게 탄화되는 물질이 아니 며, 탄화되었다 할지라도 50 wt.% 이하의 낮은 수율을 나타내는 물질이다. 또한 탄 화된 뒤에도 C-N 구조상의 질소분자의 제거가 무엇보다 중요하다. 이로 탄화 시 탄 화과정의 제어를 통해 약 700 ℃ 부근에서 N<sub>2</sub>, HCN,, NH<sub>3</sub> 등의 형태로 질소를 제거 해야만 한다. 더불어 탄화된 섬유는 낮은 밀도 때문에 보강작업 또한 필수적이다.

2.1.2 Pitch계 탄소섬유

PAN계 탄소섬유가 우주항공용 고강도 탄소섬유라면 Pitch계 탄소섬유는 스포츠 및 산업용 범용섬유라고 할 수 있다. Pitch계 탄소섬유는 다른 계통의 섬유와는 달 리 콜타르 및 적유잔류물로부터 얻어지는 저가의 탄소계 물질인 Pitch를 직접 용용 방사하여 얻은 저물성의 Pitch섬유를 전구체로 하는 섬유이다. Pitch는 높은 경제 성과 구조제어의 용이성으로 이미 상업화되었으며, 해마다 높은 성장률을 보이고 있다. 하지만 Pitch계 탄소섬유의 제조에 있어서 부산물로 발생하는 타르 및 기타 오염물질의 처리에 따른 후처리 비용 및 높은 강도의 탄소섬유의 제조 시 필수적인 구조제어가 쉽지 않아 아직까지 많은 연구가 이루어져야할 부분이 남아있다. Pitch 는 기본적으로 열가소성의 성질을 갖는다. 따라서 다른 재료에 비해 용이한 방사성을 가지고 있다. 높은 탄화수율을 얻기 위해서는 이러한 열가소성 성질을 죽이고 열경화성 성질을 부여해야만 하며, 이는 일련의 산화과정을 통해 가능하게 된다. 또한 Pitch는 기본적으로 80 wt.%가 넘는 매우 높은 코크(Coke) 함량을 가지고 있

어 탄화 시 기본적으로 높은 탄화수율을 가지는 장점을 가진다.

2.1.3 Rayon계 탄소섬유

Rayon계 탄소섬유는 기본적으로 셀룰로오스를 레이온으로 재가공하여 얻은 레이 온 섬유를 전구체로 제조된 탄소섬유를 의미한다. 하지만 PAN과 같이 전구체의 물 성을 자유자제로 조절하기 어려운 문제점으로 PAN계 탄소섬유와 같이 널리 상용화 하지는 못하고 있지만 전구체를 얻는 경제적 용이함으로 계속적인 연구 및 생산이 이루어지고 있다. 전구체인 셀룰로오스는 면, 아마, 마황 및 용설란계통의 천연재 료를 가공함으로써 얻을 수 있으며, 이들을 후처리 공정을 통해 다시 레이온 섬유 로 가공한다. 일반적으로 레이온을 탄소섬유로 가공하고 위해서는 열분해, 탄화 (900 ℃) 그리고 흑연화(2500 ℃)의 세 가지 단계를 거치게 된다. 레이온은 천연재 료로서 이러한 흑연화 과정에서 상당부분의 손실을 가지게 되는데 최근의 연구는 이러한 손실을 줄이고 탄화수율 및 기본적인 물성을 높이기 위해 여러 가지 금속염 및 표면처리 등을 행하는 것 및 이 과정의 정확한 메커니즘을 규명하는데 초점이 맞추어지고 있다. 이러한 방법 중 대표적인 방법이 탄화과정 및 흑연화 과정에서 연신을 주어 전체적인 물성을 강화하여 고탄성 탄소섬유를 개발하는 방법으로 미국 의 UCC는 1959년 이 방법을 최초로 상업화한 기업들 중 대표적인 업체라 볼 수 있 다.

2.2 PAN계 탄소섬유의 제조공정과 특성

조성상의 약간의 변형이 되어있는 여러 가지 acrylic중합체가 탄소섬유의 제조에 이용된다. PAN계 탄소섬유의 물성은 사용한 전구체에 달려 있다고 해도 과언은 아 니다. 일반적으로 전구체의 조성은 최소한 85 %의 polyacrylonitrile과 최대 15 % 의 methyl methacrylate, methyl acrylate, vinyl acetate, vinyl chloride 그리고 다른 monovinyl계 화합물들의 comonomer로 되어있다.7)

PAN에서 탄소섬유로의 전이는 PAN 전구체의 방사, 방사된 섬유의 stretching, 인 장을 가하면서 200 ~ 300 ℃의 공기중에서의 안정화, 1500 ℃의 불활성 분위기에서 의 탄화, 3000 ℃의 불활성 분위기에서의 흑연화이다.

[그림2.1]과 [그림2.2]에 전구체의 제조와 전구체로부터의 탄소섬유의 제조 공정 을 나타내었다.



[그림2.1]전구체의 제조



방사된 섬유는 탄화공정에 앞서서 안정화를 위하여 200 ~ 300 ℃사이에서 산소를 포함한 분위기하에서 열처리된다. 이 과정에서 두 가지의 중요한 과정이 일어나는 데 (a) nitride group들이 반응하여 closed ring structure를 형성하며 (b) 산소들 이 chain들의 가교반응을 도와준다. 이 때 nitride group의 반응은 발열반응이므로 주의하여야 한다. 이러한 산화반응은 PAN을 안정화하기 위해 꼭 필요한 공정인데, 이는 탄화공정에서의 섬유내의 방향성 구조를 유지시키고, 섬유의 부서짐을 막기 때문이다. 안정화 공정에서는 주로 공기가 사용되며, 그 외에 산소, 오존이 포함된 공기, SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> 등이 시험되기도 하였다. 탄소섬유내에서 graphene layers의 방향 을 유지시키기 위해서는 인장하에서 이 과정이 수행되어야 한다.

탄화공정은 1300 ~ 1500 ℃ 사이의 온도에서 수행되는데, 탄화공정에서는 근본적 인 화학조성과 물리적 성질들의 변화가 일어나는 단계이어서 탄소섬유 무게의 약 50 %가 수증기, 암모니아, hydrogen cyanide, CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> 등으로 변하여 날아 간다. 탄화공정에서는 앞의 독성가스를 희석시키고 침투하는 공기를 막기 위하여 질소나 아르곤 같은 불활성가스를 사용한다.

탄화공정 동안에 섬유들은 저강도, 저탄성에서 높은 강도 및 높은 탄성을 갖는 취 성섬유로 변한다. 이 때 섬유의 직경도 10 ~ 15 µm에서 6 ~ 9 µm 정도로 줄어든다. 이 현상은 개구조(open structure)를 갖는 고분자 체인에서 탄소원자들의 graphene layer로 전이하기 때문이다. 이렇게 탄화된 탄소섬유에서의 탄소는 무게비로 92 % 이상이어야 하며, 남아있던 질소는 대부분 제거되어야 한다.

흑연화 공정에서도 불활성 분위기와 인장이 필요한데, 이 공정에서는 가스의 방출 은 거의 없고, 큰 변화는 주로 섬유의 물리적 성질의 변화이다. 탄소섬유의 basal plane의 우선 방향성과 크기가 커지며 흑연구조로 변하게 된다. 이 때 적당한 인장 이 흑연구조로의 전이를 도와 탄성을 신장시키나, 너무 인장이 크면 섬유의 구조가 파괴되므로 주의하여야 한다. 흑연화 공정을 끝내기 위한 잔류시간은 탄화공정의 약 1시간과는 달리 수분 정도면 가능하다.8)

2.3 탄소섬유열선의 가공 및 횡건

탄소섬유 원사의 경우 일본, 러시아, 대만 등에서 수입하고 있으며 대부분이 복합 재료용 섬유로서 사용되고 있다. 기본 단위는 toe를 쓰며 12k 섬유를 필요한 만큼 합사시켜 사용하며 이를 bundle이라 한다. 탄소섬유 열선의 경우 저항 조절은 금속 열선과 마찬가지로 탄소섬유의 길이와 굵기로 조절하며 저항의 미세한 차이는 있으 나 48k (9 Ω/m), 60k (8 Ω/m) 등의 가공된 열선을 이용한다.





[그림2.3] 탄소섬유 FE-SEM

[그림2.4] 탄소섬유 다발

아래와 같이 열선으로서 탄소섬유 사용 시 탄소섬유와 공기와의 산화반응을 막기 위해 Teflon 또는 Silicon, Polyimide(PI) 등을 이용하여 Coating을 한다. 또한 Coating 재료가 묽은 반죽 상태로 담겨있는 Hooper에 통과하기 위해 내열실을 이용 하여 탄소섬유 다발을 횡건 처리한다. 이는 Coating뿐만 아니라 탄소섬유 다발의 균일성을 유지하기 위해 시행한다.



[그림2.5] 탄소섬유 횡건 및 Teflon Coating

2.4 탄소섬유의 특징

2.4.1 탄소섬유의 직경 및 Toe 당 Filament 수

탄소 섬유의 직경은 제조사별로 차이가 있으나 약 5 ~ 10µm의 범위에 분포하며 Pitch - Based Carbon Fiber의 직경이 약 7 ~ 10 µm으로 직경이 5 ~ 7 µm의 범위에 분포하는 PAN - Based Carbon Fiber보다 약간 큰 것으로 나타났다. Toe 당 Filament 수에 있어서는 약 1 ~ 60 K의 범위에 분포하였으며, PAN - Based Carbon Fiber의 Toe 당 Filament 수는 1 ~ 60 K, Pitch - based Carbon Fiber의 수는 약 1 ~ 16 K의 범위의 값을 나타내었다.



2.4.2 탄소섬유의 밀도 및 비열

PAN - Based Carbon Fiber에 있어서 밀도 및 비열은 아래와 같이 각각 약 1.73 ~ 1.93 g/cm<sup>3</sup> 및 약 0.17 ~ 0.19 cal/g·℃의 값을 나타내었다.



2.4.3 탄소섬유의 탄성계수 및 인장강도

PAN - Based Carbon Fiber의 탄성계수 및 인장강도는 각각 약 230 ~ 588 GPa 및 약 2,740 ~ 6,600 MPa의 값을 나타내었으며, Pitch - Based Carbon Fiber의 탄성계 수 및 인장강도는 각각 약 54 ~ 935 GPa 및 약 1,100 ~ 3,900 MPa의 값을 나타내었 다.



#### 2.4.4 탄소섬유의 열팽창계수 및 열전도도

PAN - Based Carbon Fiber의 열팽창계수 및 열전도도는 각각 약 -1.1 ~ 0.5 × 10<sup>-6</sup> /K 및 약 6.279 ~ 155.72 W/m·K의 값을 나타내었으며, Pitch - Based Carbon Fiber의 열팽창계수 및 열전도도는 각각 약 -1.5 ~ 1.4 × 10<sup>-6</sup> /K 및 약 5 ~ 800 W/m·K의 값을 나타내었다.



<sup>2.4.5</sup> 탄소섬유의 비저항 및 전기전도도

탄소섬유는 섬유 측에 평행한 a축 방향으로 흑연화된 결정으로 구성되어있다. 이 러한 방향성은 탄소섬유의 전도성을 향상시키는데 유리한 구조이다.5) 아래의 그래 프에서 PAN - Based Carbon Fiber의 비저항 및 전기전도도는 각각 약 0.075 ~ 2.3 × 10<sup>-3</sup>Ω·cm 및 약 0.43 ~ 13.33 × 10<sup>3</sup> S/cm의 값을 나타내었으며, Pitch - Based Carbon Fiber의 비저항 및 전기전도도는 각각 약 0.15 ~ 3 × 10<sup>-3</sup> Ω·cm 및 약 0.33 ~ 6.67 × 10<sup>3</sup> S/cm의 값을 나타내었다.



3.1 원료

본 연구에서 사용된 원료는 TC - 35 (12K, Formosa Plastics, TAIRYFIL, Taiwan), T700SC (48K, Toray, TORAYCA, Japan), T700SC (60K, Toray, TORAYCA, Japan)를 사 용하였으며 각각 Coating 및 Coating되지 않은 탄소섬유를 사용하였다. 또한 Coating된 열선의 경우 탄소섬유 원사를 Glass Fiber로 Winding 하였다. Coating의 원료로서는 Polyimide(PI)와 Teflon을 사용하였다.

3.2 TC-35, T700SC (48K), T700SC (60K) 탄소섬유

3.2.1 통전가열

Coating을 하지 않은 TC - 35 (12K), T700SC (48K), T700SC (60K) 탄소섬유 원사 에 약 10 ~ 20 V 범위의 전압을 10분간 인가하였다. 온도는 탄소섬유의 좌측부 (T1), 중앙부(T2) 및 우측부(T3)에서 열전대를 이용하여 측정하였다. 또한 TC - 35 (12K) 탄소섬유를 Glass Fiber로 Winding, Teflon으로 Coating한 후 10 V의 전압을 인가하였다. 온도는 탄소섬유의 3곳 (T1, T2, T3)에서 열전대를 이용하여 측정하였 다. T700SC (48K), T700SC (60K) 탄소섬유를 Glass Fiber로 Winding, Polyimide로 Coating한 후 인가전압을 10 V로 하여 탄소섬유의 3곳 (T1, T2, T3)에서 열전대를 이용하여 온도변화를 측정하였다.

Coating을 하지 않은 TC - 35 (12K), T700SC (48K), T700SC (60K) 탄소섬유 원사 에 약 10 ~ 20 V 범위의 전압을 인가한 후 외관형상을 확인하였다. Coaing처리한 TC - 35 (12K), T700SC (48K), T700SC (60K) 탄소섬유열선에 약 10 V의 전압을 인 가한 후 외관형상을 확인하였다.

Coating을 하지 않은 TC - 35 (12K), T700SC (48K), T700SC (60K) 탄소섬유 원사 와 Coating한 TC - 35 (12K), T700SC (48K), T700SC (60K) 탄소섬유열선에 각각 10 ~ 20 V 범위의 전압과 10 V의 전압을 인가하여 형상을 FE-SEM으로 관찰하였다.

3.2.2 비통전가열

열분석장치인 TGA (Thermogravimetric Analysizer)를 이용하여 Coating처리한 TC - 35 (12K), T700SC (48K), T700SC (60K) 탄소섬유열선과 Coating처리하지 않은 T700SC (48K), T700SC (60K) 탄소섬유 원사에 대하여 가열온도에 따른 중량의 변화 를 측정하였다. Dry Air분위기에서 승온속도를 10 ℃로 하여 실온으로부터 300 ℃ 까지 가열한 후 노냉하였다. 또한 동일 분위기와 승온속도로 300 ℃에서 1시간 동 안 유지한 후 노냉하였다. 그리고 Coating처리하지 않은 T700SC (48K) 탄소섬유 원 사를 동일 분위기와 승온속도로 1500 ℃까지 가열한 후 노냉하였다. 또한 Coating 처리하지 않은 T700SC (48K) 탄소섬유 원사에 대하여 TGA를 이용한 가열 전후의 상 태를 XRD를 이용하여 상분석을 실시하였다. Coating처리하지 않은 T700SC (48K) 탄 소섬유 원사의 경우는 열처리 전후의 형상 및 성분분석 결과를 나타내었다.

3.2.3 탄소섬유의 전류변화

TC-35 (12K), T700SC (48K), T700SC (60K) 탄소섬유 원사와 Glass Fiber로 Winding한 후 각각 Teflon, Polyimide, Polyimide로 Coating한 탄소섬유열선에 약 5~20 V의 전압을 인가하여 전류변화를 측정하였다.

3.3 탄소섬유열선을 이용한 히터의 제작과 특성시험

탄소섬유열선은 Glass Fiber로 횡건하고 Polyimide로 Coating한 T700SC (60K) 17.8 m 2가닥을 사용하였다. 또한 탄소섬유열선을 고정하기 위해 내열천을 약 15 mm 간격으로 재봉하였다. 히터의 마감으로 발열면에 회색 내열천 외피 한 겹과 단 열면에 탄화섬유포직, 은박 글라스울, 외피를 각각 한 겹씩 겹쳐 다시 재봉하였다. 전원을 인가하기 위해 탄소섬유열선의 Coating을 약 20 mm 제거 후 접촉저항을 최 소화시키기 위해 Silver paste를 도포하였으며 Sleeve를 이용하여 Teflon 전선과 압착, 연결하였다.

3.3.1 예열부 가열 온도 및 온도특성 시험

탄소섬유히터를 40 mm 두께의 철판에 고정 후 K-Type의 열전대를 철판, 철판과 히터사이, 히터 내부 열선에 설치하고 온도조절기를 이용하여 히터의 온도를 250 ℃로 설정, 각부의 온도를 30분간 측정하고 히터와 철판사이의 온도와 열선의 온도 를 확인하였다.

3.3.2 저항 및 열적 내구성 시험

히터를 바닥으로부터 150 mm 높이에 수평하게 놓고 K-Type의 열전대를 히터 내부 에 설치, 온도조절기를 이용하여 히터의 온도를 200 ℃로 설정, 테스트 시작 시간 으로부터 1시간, 2시간, 5시간, 12시간, 24시간의 매 시간마다 온도조절기에서 히 터를 분리하여 히터의 전원선 양단의 저항을 측정하였다.

#### 제 4장 결과 및 고찰

4.1 TC-35 탄소섬유열선

4.1.1 통전가열

Coating을 하지 않은 TC-35 (12K)탄소섬유 원사의 경우 모든 인가전압에 있어 전 압 인가 직후, 탄소섬유의 온도가 급격히 증가한 후, 최고도달온도 부근에서 포화 되는 경향을 나타냈으며 인가전압을 10, 15 및 20 V로 증가시킴에 따라 탄소섬유의 최고도달온도가 증가하는 경향을 나타냈다. 또한 인가전압의 증가에 따른 온도변화 량은 감소하는 경향을 보였다. 금속의 경우와 같이 전압인가 시 저항이 증가하는 것처럼 탄소섬유열선 역시 전압인가에 따라 저항이 증가하여 온도 변화량이 감소되 는 것처럼 보였으나 고온에서의 탄소섬유의 저항은 초기 저항에 비해 감소하였다. 따라서 저항이 감소하면 온도 변화량이 감소하는 것으로 보아 탄소섬유의 발열량은 저항과 비례하는 것으로 보인다. 탄소섬유의 저항이 온도 증가에 따라 감소하는 이 유는 탄소섬유의 특성상 탄소섬유와 평행한 a축방향에 따라 수축을 하고 a축 직각 방향으로 팽창함에 따라 결과적으로 길이 감소 및 단면적 증가의 효과로 보인다. 6)





[그림4.1c] 20 V

[그림4.1] Coating을 하지 않은 TC-35 (12K) 탄소섬유 원사의 인가전압에 따른 온 도변화

Teflon Coating한 TC-35 (12K)탄소섬유 열선에 10 V의 전압을 인가하였으며 전압 인가 직후, 탄소섬유의 온도가 급격히 증가한 후, 최고도달온도 부근에서 포화되는 경향을 나타냈으나 Coating하지 않고 전압 10 V로 가열한 경우 대비 최고온도에 도 달하는 속도는 저하되었으며 최고도달온도 역시 낮아지는 경향을 나타냈다. 이는 Coating의 존재로 인한 단열효과라 판단된다.



[그림4.2] Coating처리한 TC-35 탄소섬유열선의 온도변화

TC-35 (12K) 탄소섬유 원사에 약 10 ~ 20 V 범위의 전압을 인가, 200 ~ 400 ℃의 온도범위에서 통전가열 하였으나 외관형상은 통전가열 후에도 육안으로 관찰 가능 한 색상, 길이 등의 큰 변화는 없었다.



[그림4.3a] 가열 전



[그림4.3b] 가열 후 (10 V)



[그림4.3d] 가열 후 (20 V)

[그림4.3] Coating을 하지 않은 TC-35 (12K) 탄소섬유 원사의 외관형상

TC-35 (12K) 탄소섬유열선에 약 10 V의 전압을 인가, 약 100 ℃의 온도범위에서 통전가열 하였으나 외관형상은 통전가열 후에도 육안으로 관찰 가능한 색상, 길이 등의 큰 변화는 없었다.



[그림4.4b] 가열 후 (10 V) [그림4.4] Coating처리한 TC-35 (12K) 탄소섬유열선의 외관형상

Coating을 하지 않은 TC-35 (12K) 탄소섬유 원사의 가열 전후 형상을 FE-SEM으로 관찰한 결과 인가전압을 10 ~ 20 V로 변화시켜 200 ~ 400 ℃로 통전가열 하였으나 탄소섬유의 형상에는 큰 변화가 없었다. 그러나 통전가열온도가 증가함에 따라 탄 소섬유의 표면에 존재하던 돌기형상의 부분이 감소하는 경향을 나타내었다.



[그림4.5c] 가열 후 (15 V) [그림4.5d] 가열 후 (20 V) [그림4.5] Coating을 하지 않은 TC-35 (12K) 탄소섬유 원사의 FE-SEM 이미지

Coating한 TC-35 (12K) 탄소섬유열선의 가열 전후 형상을 FE-SEM으로 관찰한 결 과 탄소섬유의 형상에는 큰 변화가 없었다.



[그림4.6] Coating처리한 TC-35 (12K) 탄소섬유열선의 통전가열 후 FE-SEM 이미지

4.1.2 비통전가열

아래의 그래프와 같이 Coating처리한 TC-35 (12K) 탄소섬유열선을 300 ℃까지 가 열했으나 중량의 변화는 거의 나타나지 않았으며, 이는 Coating처리한 TC-35 (12K) 탄소섬유 열선이 300 ℃의 고온 영역에서도 안정성을 유지하고 있음을 나타낸다.



[그림4.7] Coating처리한 TC-35 (12K) 탄소섬유열선의 TGA분석 결과

아래의 그래프는 Coating처리한 TC-35 (12K) 탄소섬유열선을 300 ℃까지 가열하고 약 1시간 동안 유지하였으나 중량의 변화는 거의 나타나지 않았으며, 이는 Coating처리한 TC-35 (12K) 탄소섬유열선이 300 ℃까지의 고온영역에서도 안정성을 유지하고 있음을 나타낸다.



4.2 T700SC (48K) 탄소섬유열선

4.2.1 통전가열

Coating을 하지 않은 T700SC (48K) 탄소섬유 원사에 약 5 및 10 V의 전압을 인 가하여 약 200 및 420 ℃로 가열온도를 변화시켜 탄소섬유의 좌측부(T1), 중앙부 (T2) 및 우측부 (T3)에서 열전대를 이용하여 측정한 온도변화그래프이다. 모든 인 가전압에 있어 전압을 인가한 직후, 탄소섬유의 온도가 급격히 증가한 후, 최고도 달온도 부근에서 포화되는 경향을 보이며 인가전압을 5 및 10 V로 증가시킴에 따라 서 탄소섬유의 최고도달온도가 증가하는 경향을 보였다.





아래의 그래프는 T700SC (48K) 탄소섬유를 Glass Fiber로 Winding, Polyimide(PI)로 Coating한 후 인가전압을 10 V로 하여 탄소섬유 3곳 (T1, T2, T3) 에서 열전대를 이용하여 측정한 온도변화그래프이다. 전술한 Coating을 하지 않은 경우와 마찬가지로 전압을 인가한 직후 탄소섬유의 온도가 급격히 증가한 후 최고 도달온도 부근에서 포화되는 경향을 보였으나 탄소섬유를 Coating하지 않고 10 V의 전압을 인가한 경우 대비 최고온도에 도달하는 속도는 저하되었으며 최고도달온도 역시 낮아지는 경향을 나타내었다.



[그림4.10] Coating처리한 T700SC (48K) 탄소섬유열선의 온도변화

Coating을 하지 않은 T700SC (48K) 탄소섬유 원사에 약 5 및 10 V의 전압을 인 가하여 약 200 및 420 ℃의 온도범위에서 통전가열한 후의 외관형상을 아래에 나타 내었다. 외관형상은 통전가열 후에도 육안으로 관찰 가능한 색상, 길이 등의 큰 변 화는 나타나지 않았다.



[그림4.11a] 가열 전



[그림4.11b] 가열 후 (5 V)



[그림4.11c] 가열 후 (10 V)

[그림4.11] Coating을 하지 않은 T700SC (48K) 탄소섬유 원사의 외관형상

Coating한 T700SC (48K) 탄소섬유열선에 약 10 V의 전압을 인가하여 약 290 ℃ 의 온도에서 통전가열한 후의 외관형상을 아래에 나타내었다. 외관형상은 통전 가 열 후 Coating 층이 검게 변색되는 현상이 관찰되었다.



[그림4.12a] 가열 전



[그림4.12b] 가열 후 (10 V) [그림4.12] Coating처리한 T700SC (48K) 탄소섬유열선의 외관형상

Coating을 하지 않은 T700SC (48K) 탄소섬유 원사에 인가전압을 약 5 및 10 V로 변화시켜 약 200 및 420 ℃의 온도범위에서 통전가열하고 가열 전후의 형상을 FE-SEM으로 관찰하여 아래에 나타내었다. 탄소섬유의 형상에는 큰 변화가 나타나지 않았으나 통전가열온도가 증가함에 따라 탄소섬유의 표면에 존재하던 돌기형상의 부분이 감소하는 경향을 나타내었다.



[그림4.13a] 가열 전

[그림4.13b] 가열 후 (5 V)



[그림4.13c] 가열 후 (10 V)

[그림4.13] Coating을 하지 않은 T700SC (48K) 탄소섬유 원사의 FE-SEM 이미지

Coating처리한 T700SC (48K) 탄소섬유열선에 약 10 V의 전압을 인가하여 약 420 ℃로 통전가열한 후의 형상을 FE-SEM으로 관찰하여 아래에 나타내었다. 탄소섬유의 형상에는 큰 변화가 나타나지 않았다.



[그림4.14] Coating처리한 T700SC (48K) 탄소섬유열선의 통전가열 후 FE-SEM 이미지

4.2.2 비통전가열

아래의 그래프는 Coating을 하지 않은 T700SC (48K) 탄소섬유 원사에 대하여 TGA를 이용하여 가열온도에 따른 중량 변화 측정 결과를 나타낸 것으로 Air 분위기 에서 승온속도를 10 ℃로 하여 실온으로부터 1500 ℃까지 가열한 후 노냉하였다. 그 결과 약 266 ℃부근부터 중량의 감소가 시작된 후 약 358 ℃부근에서 약 1.3 % 의 중량변화를 수반하나 이는 시료 표면 등에 존재하는 수분의 증발에 의한 것으로 사료된다. 또한, 약 750 ℃부근부터 약 851 ℃부근까지 중량이 급격하게 감소하여 약 851 ℃부근에서는 중량의 변화가 약 100 % 감소하였다. 이러한 결과는 Coating 을 하지 않은 T700SC (48K) 탄소섬유 원사가 Air 분위기의 고온에서 산화하여 약 851 ℃이상의 고온에서는 잔류하지 않는다는 것을 알 수 있다.



[그림4.15] Coating을 하지 않은 T700SC (48K) 탄소섬유 원사의 TGA분석 결과

아래의 그래프는 Coating을 하지 않은 T700SC (48K) 탄소섬유 원사에 대하여 TGA를 이용하여 가열온도에 따른 중량 변화 측정 결과를 나타낸 것으로 Air 분위기 에서 승온속도를 10 ℃로 하여 실온으로부터 300 ℃까지 가열한 후 노냉하였다. 실 온으로부터 약 300 ℃까지 가열하였으나 중량의 감소는 나타나지 않았다. 이러한 결과는 Coating을 하지 않은 T700SC (48K) 탄소섬유 원사가 약 300 ℃까지의 고온 영역에서도 안정성을 유지하고 있음을 알 수 있다.



[그림4.16] Coating을 하지 않은 T700SC (48K) 탄소섬유 원사의 TGA분석 결과

아래의 그래프는 Coating을 하지 않은 T700SC (48K) 탄소섬유 원사에 대하여 TGA를 이용하여 가열온도에 따른 중량 변화 측정 결과를 나타낸 것으로 Air 분위기 에서 승온속도를 10 ℃로 하여 실온으로부터 300 ℃까지 가열하고 약 1시간 동안 유지시킨 후 노냉하였다. 실온으로부터 약 300 ℃까지 가열하고 약 1시간 동안 유 지하였으나 중량의 감소는 나타나지 않았다. 이러한 결과는 Coating을 하지 않은 T700SC (48K) 탄소섬유 원사가 약 300 ℃까지의 고온영역에서 약 1시간 동안 유지 하여도 안정성을 유지하고 있음을 알 수 있다.



[그림4.17] Coating을 하지 않은 T700SC (48K) 탄소섬유 원사의 TGA분석 결과

아래의 그래프는 Coating처리한 T700SC (48K) 탄소섬유열선에 대하여 TGA를 이 용하여 가열온도에 따른 중량 변화 측정 결과를 나타낸 것으로 Air 분위기에서 승 온속도를 10 ℃로 하여 실온으로부터 약 300 ℃까지 가열한 후 노냉하였다. TGA분 석 결과 실온으로부터 약 300 ℃까지 가열하였으나 중량의 감소는 나타나지 않았 다. 이러한 결과는 Coating처리한 T700SC (48K) 탄소섬유열선이 약 300 ℃까지의 고온영역에서도 안정성을 유지하고 있음을 알 수 있다.



[그림4.18] Coating처리한 T700SC (48K) 탄소섬유열선의 TGA분석 결과

아래의 그래프는 Coating처리한 T700SC (48K) 탄소섬유열선에 대하여 TGA를 이 용하여 가열온도에 따른 중량 변화 측정 결과를 나타낸 것으로 Air 분위기에서 승 온속도를 10 ℃로 하여 실온으로부터 300 ℃까지 가열하고 약 1시간 동안 유지시킨 후 노냉하였다. 실온으로부터 약 300 ℃까지 가열하고 약 1시간 동안 유지하였으나 중량의 감소는 나타나지 않았다. 이러한 결과는 Coating처리한 T700SC (48K) 탄소 섬유 원사가 약 300 ℃까지의 고온영역에서 약 1시간 동안 유지하여도 안정성을 유 지하고 있음을 알 수 있다.



[그림4.19] Coating처리한 T700SC (48K) 탄소섬유열선의 TGA분석 결과

아래의 그래프는 Coating을 하지 않은 T700SC (48K) 탄소섬유 원사의 열처리 전 후 형상 및 성분분석 결과를 나타내었다.

열처리 전의 T700SC (48K) 탄소섬유 원사의 경우 표면에 미세한 돌기부가 관찰 되었으며 EDS를 이용한 성분분석 결과로부터 불순물이라고 판단된다.

Air 분위기 내에서 300 ℃까지 가열한 후 노냉한 경우 및 300 ℃까지 가열하고

약 1시간 동안 유지시킨 경우에는 T700SC (48K) 탄소섬유 원사의 표면에 존재하던 돌기형상의 불순물양이 감소하였으나 Crater형상의 결함은 관찰되지 않았으며 가열 전의 상태와 비교하여 탄소섬유의 직경에는 변화가 나타나지 않았다.



[그림4.20b] 가열 후 (Air, **300** ℃)

[그림4.20] Coating을 하지 않은 T700SC (48K) 탄소섬유 원사의 FE-SEM 이미지

[그림4.20a] 가열 전



[그림4.21a] 기지



[그림4.21b] 돌기부

[그림4.21] Coating을 하지 않은 T700SC (48K) 탄소섬유 원사의 성분분석 결과

4.3 T700SC (60K) 탄소섬유열선

4.3.1 통전가열

Coating을 하지 않은 T700SC (60K) 탄소섬유 원사에 약 5 및 10 V의 전압을 인 가하여 약 200 및 420 ℃로 가열온도를 변화시켜 탄소섬유의 좌측부(T1), 중앙부 (T2) 및 우측부 (T3)에서 열전대를 이용하여 측정한 온도변화그래프이다. 모든 인 가전압에 있어 전압을 인가한 직후, 탄소섬유의 온도가 급격히 증가한 후, 최고도 달온도 부근에서 포화되는 경향을 보이며 인가전압을 5 및 10 V로 증가시킴에 따라 서 탄소섬유의 최고도달온도가 증가하는 경향을 보였다.



아래의 그래프는 T700SC (60K) 탄소섬유를 Glass Fiber로 Winding, Polyimide(PI)로 Coating한 후 인가전압을 10 V로 하여 탄소섬유 3곳 (T1, T2, T3) 에서 열전대를 이용하여 측정한 온도변화그래프이다. 전술한 Coating을 하지 않은 경우와 마찬가지로 전압을 인가한 직후 탄소섬유의 온도가 급격히 증가한 후 최고 도달온도 부근에서 포화되는 경향을 보였으나 탄소섬유를 Coating을 하지 않고 10 V의 전압을 인가한 경우 대비 최고온도에 도달하는 속도는 저하되었으며 최고도달 온도 역시 낮아지는 경향을 나타내었다.



[그림4.23] Coating처리한 T700SC (60K) 탄소섬유열선의 온도변화

Coating을 하지 않은 T700SC (60K) 탄소섬유 원사에 약 5 및 10 V의 전압을 인 가하여 약 200 및 470 ℃의 온도범위에서 통전가열한 후의 외관형상을 아래에 나타 내었다. 외관형상은 통전가열 후에도 육안으로 관찰 가능한 색상, 길이 등의 큰 변 화는 나타나지 않았다.



[그림4.24a] 가열 전



[그림4.24b] 가열 후 (5 V)

[그림4.24c] 가열 후 (10 V)

[그림4.24] Coating을 하지 않은 T700SC (60K) 탄소섬유 원사의 외관형상

Coating처리한 T700SC (60K) 탄소섬유열선에 약 10 V의 전압을 인가하여 약 330 ℃의 온도에서 통전가열한 후의 외관형상을 아래에 나타내었다. 외관형상은 통 전 가열 후 Coating 층이 검게 변색되는 현상이 관찰되었다.



[그림4.25a] 가열 전



[그림4.25b] 가열 후 (10 V) [그림4.25] Coating처리한 T700SC (60K) 탄소섬유열선의 외관형상

Coating을 하지 않은 T700SC (60K) 탄소섬유 원사의 가열 전후 형상을 FE-SEM으 로 관찰하여 그 결과를 아래에 나타내었으며 인가전압을 약 5 및 10 V로 변화시켜 약 200 및 470 ℃로 통전가열하였으나 탄소섬유의 형상에는 변화가 나타나지 않았 다. 그러나 통전가열온도가 증가함에 따라 탄소섬유 표면에 존재하던 돌기형상의 부분이 감소하는 경향을 나타내었다.



[그림4.26a] 가열 전

[그림4.26b] 가열 후 (5 V)



[그림4.26c] 가열 후 (10 V)

[그림4.26] Coating을 하지 않은 T700SC (60K) 탄소섬유 원사의 FE-SEM 이미지

Coating처리한 T700SC (60K) 탄소섬유열선의 통전가열 후의 형상을 FE-SEM으로 관찰하여 그 결과를 아래에 나타내었으며 약 10 V의 전압을 인가하여 약 330 ℃로 통전가열하였으나 탄소섬유의 형상에는 변화가 나타나지 않았으며 탄소섬유의 표면 에 존재하던 돌기형상의 부분이 감소하는 경향을 나타내었다.



[그림4.27] Coating처리한 T700SC (60K) 탄소섬유열선의 통전가열 후 FE-SEM 이미지

4.3.2 비통전가열

아래의 그래프는 Coating처리한 T700SC (60K) 탄소섬유열선에 대하여 TGA를 이용 하여 가열온도에 따른 중량 변화 측정 결과를 나타낸 것으로 Air 분위기에서 승온 속도를 10 ℃로 하여 실온으로부터 300 ℃까지 가열한 후 노냉하였다. TGA분석 결 과 실온으로부터 약 300 ℃까지 가열하였으나 중량의 감소는 나타나지 않았다. 이 러한 결과는 Coating을 하지 않은 T700SC (60K) 탄소섬유 원사가 약 300 ℃까지의 고온영역에서도 안정성을 유지하고 있음을 알 수 있다.



[그림4.28] Coating처리한 T700SC (60K) 탄소섬유열선의 TGA분석 결과

아래의 그래프는 Coating처리한 T700SC (60K) 탄소섬유열선에 대하여 TGA를 이 용하여 가열온도에 따른 중량 변화 측정 결과를 나타낸 것으로 Air 분위기에서 승 온속도를 10 ℃로 하여 실온으로부터 300 ℃까지 가열하고 약 1시간 동안 유지시킨 후 노냉하였다. TGA분석 결과 실온으로부터 약 300 ℃까지 가열하고 약 1시간 동안 유지하였으나 중량의 감소는 나타나지 않았다. 이러한 결과는 Coating처리한 T700SC (60K) 탄소섬유열선이 약 300 ℃까지의 고온영역에서 약 1시간 동안 유지하 여도 안정성을 유지하고 있음을 알 수 있다.



[그림4.29] Coating처리한 T700SC (60K) 탄소섬유열선의 TGA분석 결과

4.4 탄소섬유의 전류변화

4.4.1 TC-35

Coating을 하지 않은 TC-35 (12K) 탄소섬유 원사에 약 10 ~ 20 V의 전압을 인가 하여 약 10분간 측정한 전류변화그래프이다. 모든 인가전압에 있어 전압을 인가한 직후 탄소섬유의 전류가 급격히 변하였으며 인가전압을 증가시킴에 따라서 탄소섬 유의 최대전류값도 증가하는 경향을 나타내었다.



[그림 4.30a] 10 V [그림4.30b] 15 V [그림4.30c] 20 V [그림4.30] Coating을 하지 않은 TC-35 (12K) 탄소섬유의 전류변화

아래의 그래프는 TC-35 탄소섬유를 Glass Fiber로 Winding한 후 Teflon으로 Coating하고 10 V의 전압을 인가하여 약 10분간 측정한 전류변화그래프이다. 전술 한 Coating을 하지 않은 경우와 마찬가지로 전압을 인가한 직후 탄소섬유의 전류가 급격히 변하였다. 그러나 Coating의 유무에 따른 최대전류값의 변화는 나타나지 않 았다.



[그림4.31] Coating처리한 TC-35 (12K) 탄소섬유의 전류변화

4.4.2 T700SC (48K)

Coating을 하지 않은 T700SC (48K) 탄소섬유 원사에 약 5 및 10 V의 전압을 인가 하여 약 10분간 측정한 전류변화그래프이다. 모든 인가전압에 있어 전압을 인가한 직후 탄소섬유의 전류가 급격히 변하였으며 인가전압을 증가시킴에 따라서 탄소섬 유의 최대전류값도 증가하는 경향을 나타내었다.



아래의 그래프는 T700SC (48K) 탄소섬유를 Glass Fiber로 Winding한 후 Polyimide로 Coating하고 5 및 10 V의 전압을 인가하여 약 10분간 측정한 전류변화 그래프이다. 전술한 Coating을 하지 않은 경우와 마찬가지로 전압을 인가한 직후 탄소섬유의 전류가 급격히 변하였다. 그러나 Coating의 유무에 따른 최대전류값의 변화는 나타나지 않았다.



4.4.3 T700SC (60K)

Coating을 하지 않은 T700SC (60K) 탄소섬유 원사에 약 5 및 10 V의 전압을 인가 하여 약 10분간 측정한 전류변화그래프이다. 모든 인가전압에 있어 전압을 인가한 직후 탄소섬유의 전류가 급격히 변하였으며 인가전압을 증가시킴에 따라서 탄소섬 유의 최대전류값도 증가하는 경향을 나타내었다.



[그림4.34] Coating처리하지 않은 T700SC (60K) 탄소섬유의 전류변화

아래의 그래프는 T700SC (60K) 탄소섬유를 Glass Fiber로 Winding한 후 Polyimide로 Coating하고 5 및 10 V의 전압을 인가하여 약 10분간 측정한 전류변화 그래프이다. 전술한 Coating을 하지 않은 경우와 마찬가지로 전압을 인가한 직후 탄소섬유의 전류가 급격히 변하였다. 그러나 Coating의 유무에 따른 최대전류값의 변화는 나타나지 않았다.



[그림 4.35a] 5 V [그림 4.35b] 10 V [그림4.35] Coating처리한 T700SC (60K) 탄소섬유의 전류변화

4.5 탄소섬유열선의 단위 길이 당 저항값

탄소섬유열선을 이용한 히터를 제작하기에 앞서 필요 전기 용량을 계산하기 위해 T700SC (12K)와 T700SC (24K) 탄소섬유 원사를 합사하여 36K, 48K, 60K를 제작, Glass fiber로 횡건 후 Polyimide(PI)로 Coating처리한 탄소섬유 열선을 각각 1 m 씩 잘라 저항을 측정하였다.



[그림4.36] 탄소섬유열선의 단위 길이 당 저항

탄소섬유의 1 m 당 저항은 일정하지는 않으나 평균적인 수치를 위 그래프에 나타 내었다. 저항이 일정하지 않은 것은 12K의 탄소섬유 다발 제작 시 섬유 내 부분적 결함으로 판단된다. 또한 탄소섬유의 저항은 금속과 마찬가지로 단면적이 증가할수 록 저항은 감소하는 경향을 나타내었다.

4.6 탄소섬유열선을 이용한 히터의 특성시험

위 실험을 통해 TC-35 (12K), T700SC (48K), T700SC (60K) 모두 300 ℃이하의 온 도에서는 안정성을 띄는 것을 확인하였으며 그중 동일 전압 대비 가장 높은 온도를 보이는 것은 저항이 낮은 T700SC (60K)임을 확인할 수 있었다. 탄소섬유열선을 이 용한 히터의 특성시험을 위해 히터 제작에 사용된 탄소섬유열선은 필요 전기 용량 에 도달하기 쉬운 T700SC (60K) 탄소섬유 원사를 사용하였다. T700SC (60K) 탄소섬 유 원사를 Glass Fiber로 횡건하고 Polyimide(PI)로 Coating처리한 다음 17.8 m 씩 2개를 잘라 Teflon 전선에 Sleeve를 이용하여 연결, 탄소섬유 열선과 Teflon 전선 간의 접촉 저항을 막기 위하여 Silver paste를 각각 탄소섬유 열선과 Teflon 전선 의 연결부에 도포하였다. 또한 한쪽 면의 단열을 위해 은박 Glass wool과 탄화섬유 포직을 사용하였다. 마지막으로 탄소섬유 열선의 고정을 위해 Silica 섬유를 약 15 ~ 20 mm의 간격으로 재봉하여 탄소섬유 열선을 내부에 설치, 테스트를 진행하였다.

#### 4.6.1 예열부 가열 온도 및 온도 특성 테스트

아래의 표는 탄소섬유 히터에 220 V의 전압을 인가하여 K-Type의 열전대를 철판, 철판과 히터사이, 히터 내부 열선에 설치하여 5회에 걸쳐 테스트를 진행한 결과이 다.

기비	1 ठे	০১	2 हो	15]	ित्र
ਜਿੰਦ ਸਿੰਦ	1포]	22	J. J. M	4포	<u> </u>
입력 전압(V)	219.9	220.8	220.3	220.3	220.3
시간(분)	30	30	30	30	30
철판의 온도(℃)	80	80	85	85	85
히터와 철판사이의	170	165	155	170	175
온도(℃)					
열선의 온도(℃)	250	255	255	255	255

<표4.1> 철판 - 히터 온도

30분 경과 후 철판의 온도는 약 80 ~ 85 ℃의 범위에 분포하였으며 히터와 철판 사이의 온도는 155 ~ 175의 범위에 분포하였으며 열선의 온도는 250 ~ 255 ℃의 범 위에 분포함을 알 수 있다. 따라서 용접부 예열 시 철판의 예열 온도에 도달하는 시간은 최대 30분이며 열선의 온도가 250 ~ 255 ℃ 범위 내에 존재하여 안정성을 보이는 구간 내에서 사용함을 알 수 있다.

#### 4.6.2 저항 및 열적 내구성 테스트

아래의 표는 탄소섬유 히터에 220 V의 전압을 인가하여 K-Type의 열전대를 히터 내부에 설치하여 24시간에 걸쳐 테스트를 진행한 결과이다.

ㅋ ㅂ	1 ১ বিব	0 ) ] ]	<b>Г</b> )] –]	10) 7	0417
र च	1시간	_ 2시간	5시간	1Z시간	Z4시간
저항(Ω)	33.4	33.1	33.8	32.4	32.7

〈표4.2〉 탄소섬유 히터의 각 시간당 저항

탄소섬유열선 히터의 열선 온도 200 <sup>℃</sup>에서 24시간 동안 큰 저항의 차이는 나타 나지 않음을 알 수 있다.



[그림4.37]탄소섬유 히터 테스트

#### 제 5장 결론

본 연구에서는 탄소섬유 히터 개발에 앞서 탄소섬유를 열선으로서의 사용 가능성 을 확인하기 위해 TC - 35, T700SC (48K), T700SC (60K) 탄소섬유 원사의 기본적인 특징을 확인하였으며, 온도와 시간에 따른 중량 변화 및 외관형상 변화를 관찰하기 위해 TGA분석과 FE-SEM 관찰을 하였다. 또한 탄소섬유를 이용한 열선으로 히터를 제작하여 용접부 예열용 히터로서의 가능성을 확인해보았다.

첫 번째, TC - 35, T700SC (48K), T700SC (60K) 각각의 탄소섬유 원사에 200 ~ 400 ℃, 200 및 420 ℃, 200 및 470 ℃의 통전가열온도 증가에 따른 외관 형상 변 화가 거의 나타나지 않았으며 중량의 변화 또한 거의 나타나지 않아 용접부 예열용 으로 사용할 온도 구간에서 안정성을 나타내었다. 그러나 1500 ℃까지 가열 시킨 T700SC (48K)의 경우 약 600 ℃ 부근을 기점으로 중량의 변화가 생기기 시작하면서 851 ℃ 부근에서 중량의 변화가 약 100 %로 감소하였다. 이는 고온 산화 반응에 의 한 중량의 감소로 판단된다.

두 번째, 탄소섬유에 Coating처리 시 Coating을 하지 않은 열선에 비해 최고온도 도달 속도는 저하되었으며 최고도달온도 역시 낮아지는 경향을 나타내었다. 이는 Coating층의 단열효과로 판단된다.

세 번째, 탄소섬유의 Coating 유무에 따른 전류의 변화는 없는 것을 확인하였다.

네 번째, 탄소섬유 열선을 이용한 히터의 테스트를 통해 40mm<sup>t</sup> 용접 예열부의 온 도는 약 80 ~ 85 ℃ 도달까지 30분이 소모되며 이 때 탄소섬유 열선의 온도는 약 250 ~ 255 ℃로 통전가열 시 형상 및 중량의 변화가 없는 온도 구간에서 예열 온도 까지 도달하는 것을 확인하였다.

현재 특수한 재료가 아닌 일반적으로 사용할 수 있는 Coating 재료의 내열성이 떨어지는 관계로 히터에 사용 할 수 있는 Coating처리한 열선의 최고도달온도는 약250 ~ 300 ℃로 판단되며 뛰어난 내열성의 Coating재료가 새로이 개발된다면 60mm<sup>t</sup>이상의 철판 예열도 가능할 것이라 추측된다. 또한 탄소섬유 히터 제작 및 테스트 를 진행함에 있어 금속 열선과 탄소섬유의 연결부에서 가장 많은 결함이 발생하여이에 대한 연구가 필요하다고 판단된다.

#### 6. 참고문헌

[1]H. Wang, Y. Wang & T. Li & S. Wu & L. Xu, "Gradient distribution of radial structure of PAN-based carbon fiber treated by high temperature", Prog. Nat. Sci. Mater. Int. 24, 31 (2014)

[2]M. G. Lee · S. Y. Jang · S. Y. Kim · S. K. Cho. "Design Allowable Value Development of High Modulus Carbon/Epoxy Composite Lamina Material." Korea Soc. Aeronaut. Space Sci. 40, 1652 (2012)

[3]Y. Yu, R. Luo. "Oxidation behavior of carbon/carbon composites coated with a  $Si-SiO_x/BN-B_2O_3-SiO_2-Al_2O_3$  oxidation protection system at intermediate temperature." Vacuum, 128, 9 (2016)

[4] 박 수진 저, 「탄소재료(원리와 응용)」

[5] D.D.L. Chung, "Carbon Fiber Composites", Burrerworth-Heinemann (1944)

[6] 강신재·김경자·김명수 외 2명 저, 「탄소재료 응용편람」

[7] 손태원·민병길, "탄소섬유용 PAN계 전구체 섬유", 고분자과학과 기술, 8(2), (1997), pp.139 ~ 145

[8] 금기원, "PAN계 활성탄소섬유의 제조 및 물성에 관한 연구", 석사학위논문, (1998), pp.6~11

# A study on the thermal resistance characteristics of carbon fiber for the development of heater for preheating of welding joint

Yun il jun

### Graduate School of e-Vehicle Technology University of Ulsan Ulsan, Korea

Preheating of welding joint is to reduce the speed of the welding temperature rapidly decreased, thereby improving the stress concentration of welds and residual stress and HAZ crack to prevent creating cracks and deformation of the weld. this is required to eliminate moisture in metals before welding and to prevent changes in mechanical properties, such as changes in metals. However, gas torches and metal hot-wire heaters used for preheating are required to be replaced because the temperature is uneven or other equipments are needed for power supply. Carbon fiber has high heat resistance and thermal conductivity, which is currently used in space, aerospace and leisure, and Is used in automotive seats with heating. Therefore, the study identified the possibility of using carbon fibers as a heating wire for to develop a heater with carbon fiber. As a result of ohmic heating, the carbon fiber which are TC-35, T700SC showed stability without changing appearance and weight changes in 200~~470~ °C. The coating for carbon fiber reduce the heat transfer speed and the highest temperature. There was no change in current dependant upon coating status. In the tests of the heater using T700SC (60K) carbon fiber, the temperature of the  $40 \text{ mm}^{t}$  iron plate was spent 30 minutes to 80  $^{\sim}$  85  $^{\circ}$ C, and carbon fibers were found to be used at 250  $\sim$  255  $^{\circ}$ C.