



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년11월04일
(11) 등록번호 10-2025851
(24) 등록일자 2019년09월20일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 5/02 (2006.01) B32B 37/10 (2006.01)
B32B 37/24 (2006.01) B32B 5/12 (2006.01)
B32B 5/26 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
B32B 5/02 (2013.01)
B32B 37/1018 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-0068363
- (22) 출원일자 2017년06월01일
심사청구일자 2017년06월01일
- (65) 공개번호 10-2018-0131804
- (43) 공개일자 2018년12월11일
- (56) 선행기술조사문헌
KR1020100070344 A*
KR1020110091458 A
JP10138375 A
KR1020090132601 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
한국과학기술연구원
서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)
- (72) 발명자
김재우
전라북도 완주군 봉동읍 추동로 92
- 유재상
전라북도 완주군 봉동읍 추동로 92
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 이인철

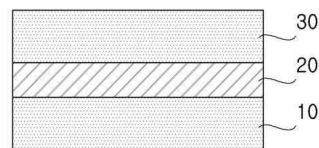
(54) 발명의 명칭 **실리카를 이용한 탄소복합소재의 물성 향상 기술**

(57) 요약

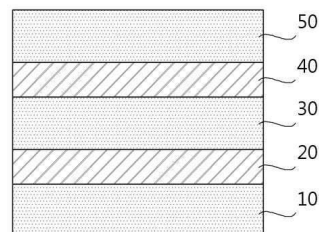
본 발명은 탄소복합소재의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 실리카를 이용하여 탄소복합소재의 물성을 향상시키고자 하는 기술에 관한 것이다.

본 발명에 따른 제조방법을 통해 제조된 탄소복합소재는 상기 탄소복합소재 층 간의 강성과 인성을 동시에 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라 층간 박리 현상을 억제하는데 현저한 효과를 나타낸다.

대표도 - 도1



(a)



(b)

(52) CPC특허분류

- B32B 5/12 (2013.01)
- B32B 5/26 (2013.01)
- B32B 2037/243 (2013.01)
- B32B 2260/02 (2013.01)
- B32B 2260/046 (2013.01)
- B32B 2262/0269 (2013.01)
- B32B 2262/101 (2013.01)
- B32B 2262/106 (2013.01)
- B32B 2305/076 (2013.01)

이헌수

전라북도 완주군 봉동읍 추동로 92

이민욱

전라북도 완주군 봉동읍 추동로 92

김민국

전라북도 완주군 봉동읍 추동로 92

권혁필

전라북도 완주군 봉동읍 추동로 92

(72) 발명자

양범주

전라북도 완주군 봉동읍 추동로 92

양철민

전라북도 완주군 봉동읍 추동로 92

정용채

전라북도 완주군 봉동읍 추동로 92

김성륜

전라북도 완주군 봉동읍 추동로 92

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

| | |
|----------|--|
| 과제고유번호 | 2017014439 |
| 부처명 | 미래창조과학부 |
| 연구관리전문기관 | 한국연구재단 |
| 연구사업명 | 나노·소재기술개발 |
| 연구과제명 | 산화그래핀 기반 고분산/고농도 전도성 그래핀-고분자 중간재 제조기술 개발 |
| 기 여 율 | 1/1 |
| 주관기관 | 한국과학기술연구원 |
| 연구기간 | 2017.03.01 ~ 2018.02.28 |

명세서

청구범위

청구항 1

제1 프리프레그 층;

상기 제1 프리프레그 층의 상부 면에 형성된 제1 실리카 층; 및

상기 제1 실리카 층의 상부 면에 형성된 제2 프리프레그 층;을 포함하며,

상기 제1 실리카 층을 형성하는 실리카의 입자 크기는 70 내지 130 nm이고,

상기 제1 실리카 층은 탄소복합소재 전체 100 중량부에 대하여 0.7 내지 2.5 중량부로 형성되고,

상기 제1 프리프레그 층은 내부에 함침된 복수 개의 제1 강화섬유를 포함하며, 상기 제2 프리프레그 층은 내부에 함침된 복수 개의 제2 강화섬유를 포함하되, 상기 복수 개의 제1 강화섬유의 평균 배열 방향과 상기 복수 개의 제2 강화섬유의 평균 배열 방향은 10 내지 90° 를 이루며,

상기 제1 강화섬유 및 상기 제2 강화섬유는 탄소섬유, 유리섬유 및 아라미드 섬유 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 탄소복합소재.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 탄소복합소재는

상기 제2 프리프레그 층의 상부 면에 형성된 제2 실리카 층; 및

상기 제2 실리카 층의 상부 면에 형성된 제3 프리프레그 층;을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소복합소재.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 제3 프리프레그 층은 내부에 함침된 복수 개의 제3 강화섬유를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소복합소재.

청구항 6

삭제

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 복수 개의 제2 강화섬유 평균 배열 방향과 상기 복수 개의 제3 강화섬유의 평균 배열 방향은 10 내지 90°

를 이루는 것을 특징으로 하는 탄소복합소재.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 제3 강화섬유는 탄소섬유, 유리섬유 및 아라미드 섬유 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 탄소복합소재.

청구항 9

(a) 기재 층의 상부 면에 제1 프리프레그 층을 적층하는 단계;

(b) 상기 제1 프리프레그 층의 상부 면에 실리카를 도포하여 제1 실리카 층을 형성하는 단계; 및

(c) 상기 제1 실리카 층의 상부 면에 제2 프리프레그 층을 적층하는 단계;를 포함하며,

상기 (b) 단계는

(b-1) 상기 제1 프리프레그 층의 상부 면에 실리카 용액을 도포하는 단계;

(b-2) 상기 실리카 용액이 도포된 제1 프리프레그 층을 건조시켜 용매를 증발시키는 단계; 및

(b-3) 상기 건조된 제1 프리프레그 층의 무게를 측정하여 분석하는 단계;를 포함하며,

상기 (b-3) 단계를 통해 측정된 제1 프리프레그 층의 무게를 토대로 실리카 용액을 추가 도포하거나, 또는 실리카 용액의 도포를 종료함으로써, 상기 도포되는 70 내지 130 nm 크기의 실리카 입자와 탄소복합소재의 질량 비율을 0.7 내지 2.5 : 100으로 조절하며,

상기 제1 프리프레그 층은 내부에 함침된 복수 개의 제1 강화섬유를 포함하며, 상기 제2 프리프레그 층은 내부에 함침된 복수 개의 제2 강화섬유를 포함하며, 상기 복수 개의 제1 강화섬유의 평균 배열 방향과 상기 복수 개의 제2 강화섬유의 평균 배열 방향은 10 내지 90° 를 이루며,

상기 제1 강화섬유 및 상기 제2 강화섬유는 탄소섬유, 유리섬유 및 아라미드 섬유 중에서 선택되는 것 어느 하나인 것을 특징으로 하는 탄소복합소재의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서

상기 탄소복합소재의 제조방법은

(d) 상기 제2 프리프레그 층의 상부 면에 실리카를 도포하여 제2 실리카 층을 형성하는 단계;

(e) 상기 제2 실리카 층의 상부 면에 제3 프리프레그 층을 적층하는 단계; 및

(f) 상기 적층된 탄소복합소재에 진공 압력을 가하여 경화시키는 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소복합소재의 제조방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 실리카는 용매에 분산시킨 용액 상태로 도포하며,

상기 도포는 스프레이 법, 딥 코팅법 및 브러쉬 법 중에서 선택된 어느 하나 이상의 방법으로 수행되는 것을 특징으로 하는 탄소복합소재의 제조방법.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

제10항에 있어서,

상기 제3 프리프레그 층은 내부에 함침된 복수 개의 제3 강화섬유를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소복합소재의 제조방법.

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

제10항에 있어서,

상기 (f) 단계는 50 내지 200 mbar로 진공 압력 후, 60 내지 100 °C의 온도에서 30분 내지 5시간 동안 열처리하여 1차 경화시키고, 120 내지 180 °C의 온도에서 30분 내지 5시간 동안 2차 경화시키는 것을 특징으로 하는 탄소복합소재의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 탄소복합소재의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 실리카를 이용하여 탄소복합소재의 물성을 향상시키고자 하는 기술에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 탄소섬유강화고분자(carbon fiber reinforced polymer, CFRP, 탄소복합소재)는 철에 비교되는 강도를 보여주는 탄소섬유와 형상을 유지해주는 고분자가 결합된 복합소재로, 철보다 10배 강하지만 가볍기 때문에 운송기기, 스포츠용품, 건설 재료 등 다양한 분야에서 첨단 신소재로 큰 각광받고 있다.

[0003] Technavio사의 분석에 따르면 CFRP의 전세계 자동차 산업 시장 규모는 2016-2020년간 12.09% 증가할 것으로 예측하였다. CFRP는 보잉 787기 등의 항공용 소재로 이미 50% 넘게 사용되고 있으며, 최근에는 BMW를 비롯한 다양한 자동차에서 바디 인 화이트(Body in white)와 차체에 많이 사용되고 있다.

[0004] CFRP는 도 2의 (a)처럼 100~200 μm 두께의 프리프레그(prepreg: 한 방향으로 배열된 탄소섬유가 고분자에 함침되어 있는 필름형태)가 적층되어 있는 구조를 가지고 있다. 따라서 탄소섬유 방향의 평면 내(in-plane)로는 큰 강성을 보여주지만, 각변형(out of plane) 방향으로로는 힘과 충격에 취약한 특성을 가진다. 특히 압축과 굽힘 등의 힘을 받았을 때, 프리프레그 사이의 층들이 분리되는(delamination) 단점을 가진다. 즉, 인장되는 힘에는 월등한 물성을 보이지만 압축과 같은 충격에는 층과 층이 분리되는 층간 박리 현상이 발생하게 된다.

[0005] 현실적으로 CFRP가 다양한 분야에서 상용화되고 신뢰성 있는 소재로 인정받기 위해서는 CFRP의 층간 박리 현상을 최소화시키는 해결책이 마련되어야 하고, 이는 CFRP 층 사이에서의 강성과 인성을 동시에 향상시킬 수 있는 연구가 절실한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 한국공개특허 2014-0026520호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 본 발명의 목적은 탄소복합소재의 층간 박리 현상을 억제하고, 탄소복합소재 층 간의 강성과 인성을 동시에 향상시킬 수 있는 탄소복합소재와 이의 제조방법을 제공하고자 하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 대표적인 일 측면에 따르면, 제1 프리프레그 층;

[0009] 상기 제1 프리프레그 층의 상부 면에 형성된 제1 실리카 층; 및

[0010] 상기 제1 실리카 층의 상부 면에 형성된 제2 프리프레그 층;을 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소복합소재에 관한 것이다.

[0011] 본 발명의 다른 대표적인 일 측면에 따르면, (a) 기재 층의 상부 면에 제1 프리프레그 층을 적층하는 단계;

[0012] (b) 상기 제1 프리프레그 층의 상부 면에 실리카를 도포하여 제1 실리카 층을 형성하는 단계; 및

[0013] (c) 상기 제1 실리카 층의 상부 면에 제2 프리프레그 층을 적층하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소복합소재의 제조방법에 관한 것이다.

발명의 효과

[0014] 따라서, 본 발명에 따른 제조방법을 통해 제조된 탄소복합소재는 상기 탄소복합소재 층 간의 강성과 인성을 동시에 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라 층간 박리 현상을 억제하는데 현저한 효과를 나타낸다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1의 (a) 및 (b)는 본 발명의 일 구현예에 따른 탄소복합소재를 각각 나타낸 단면도이다.

도 2의 (a)는 고분자 수지와 탄소섬유로 구성된 프리프레그 층을 나타낸 모식도이고, (b)는 0°, 45° 및 90°의 세 가지 각도로 적층되어 있는 탄소복합소재를 나타낸 모식도이다.

도 3은 실시예에서 프리프레그 층에 실리카를 도포한 후 건조시키는 공정에서의 탄소복합소재를 나타낸 사진이다.

도 4의 (a)는 실시예에서 경화 공정 전에 진공 압축을 형성시킬 때의 탄소복합소재를 나타낸 사진이고, (b)는 실시예를 통해 제조된 최종 탄소복합소재를 나타낸 사진이다.

도 5는 실시예 탄소복합소재의 층간 전단 응력(ILSS)을 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.

도 6은 실시예 탄소복합소재의 인성(Toughness)을 측정 한 결과를 나타낸 그래프이다.

도 7은 실시예의 실리카 층이 형성된 탄소복합소재(b)와 대조군인 실리카 층이 형성되지 않은 탄소복합소재(a)의 과단면을 위에서 바라본 사진이다.

도 8은 실시예의 실리카 층이 형성된 탄소복합소재(b)와 대조군인 실리카 층이 형성되지 않은 탄소복합소재(a)의 과단면을 옆에서 바라본 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 이하에서, 본 발명의 여러 측면 및 다양한 구현예에 대해 더욱 구체적으로 살펴보도록 한다.
- [0017] 본 발명의 일 측면에 따르면, 제1 프리프레그 층;
- [0018] 상기 제1 프리프레그 층의 상부 면에 형성된 제1 실리카 층; 및
- [0019] 상기 제1 실리카 층의 상부 면에 형성된 제2 프리프레그 층;을 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소복합소재를 제공한다.
- [0020] 상기 탄소복합소재는 상기 제2 프리프레그 층의 상부 면에 형성된 제2 실리카 층; 및 상기 제2 실리카 층의 상부 면에 형성된 제3 프리프레그 층;을 더 포함할 수 있다.
- [0021] 이와 관련하여, 도 1은 탄소복합소재의 일 구현예에 따른 각각 단면도를 나타낸 것이다.
- [0022] 먼저, 도 1의 (a)를 참조하면, 제1 프리프레그 층(10); 상기 제1 프리프레그 층(10)의 상부 면에 형성된 제1 실리카 층(20); 및 상기 제1 실리카 층(20)의 상부 면에 형성된 제2 프리프레그 층(30);을 포함하는 탄소복합소재를 제공할 수 있다.
- [0023] 또한, 도 1의 (b)는 탄소복합소재의 다른 구현예에 따른 단면도를 나타낸 것으로, 도 1의 (b)를 참조하면, 제1 프리프레그 층(10'); 상기 제1 프리프레그 층(10')의 상부 면에 형성된 제1 실리카 층(20'); 상기 제1 실리카 층(20')의 상부 면에 형성된 제2 프리프레그 층(30'); 상기 제2 프리프레그 층(30')의 상부 면에 형성된 제2 실리카 층(40); 및 상기 제2 실리카 층(40)의 상부 면에 형성된 제3 프리프레그 층(50);을 포함하는 탄소복합소재를 제공할 수 있다.
- [0024] 즉, 도 1에서 보는 바와 같이, 복수 개의 프리프레그 층 사이에 실리카 층이 개재된 구조의 탄소복합소재를 제공하는 것이 본 발명의 목적이며, 상기 탄소복합소재는 필요에 따라 최소 2개의 프리프레그 층을 형성할 수 있고, 나아가 2개 이상의 프리프레그 층(n층)을 형성할 수도 있다. 이때 상기 프리프레그 n층 사이에 개재되는 실리카 층은 n-1층으로 형성된다(n= 2 - 200).
- [0025] 상기 실리카 층은 프리프레그 층 사이에 형성되어 탄소복합소재의 층간 전단 응력과 인성을 동시에 향상시키는 역할을 하였다.
- [0026] 상기 실리카 층을 형성하는 실리카의 입자 크기는 5 내지 1000 nm인 것이 바람직한데, 상기 입자 크기가 5 nm 미만이거나, 1000 nm를 초과하면 실리카를 균일하게 분산하기 힘들게 되므로 탄소복합소재의 강도와 인성이 감소하는 문제점이 발생하게 된다.
- [0027] 상기 실리카 층은 상기 탄소복합소재의 전체 100 중량부(질량)를 기준으로 0.1 내지 10 중량부로 형성되는 것이 바람직한데, 상기 범위를 벗어나는 경우, 즉, 0.1 중량부 미만이면 실리카 층으로 인한 효과가 미미하고, 10 중량부를 초과하면 탄소복합소재의 물성이 오히려 저하될 수 있어 바람직하지 않다.
- [0028] 더욱 바람직하게는 i) 실리카의 입자 크기는 70 내지 130 nm이고, ii) 상기 실리카 층은 탄소복합소재 전체 100 중량부를 기준으로 0.7 내지 2.5 중량부로 포함되는 것인데, 상기 i), ii) 조건을 모두 충족했을 때 실리카 입자의 뭉침 현상(aggretion)이 전혀 발생하지 않으며, 또한 탄소복합소재에 혼입되는 효과를 나타낸다. 만일 상기 i), ii) 중 어느 하나라도 충족되지 않는 경우에는 뭉침 현상이 발생하거나 탄소복합소재에 혼입되지 않는 문제점이 발생하게 된다.
- [0029] 상기 프리프레그 층은 고분자 수지에 강화섬유가 함침된 성형재료이다.
- [0030] 상기 제1 프리프레그 층은 내부에 함침된 복수 개의 제1 강화섬유를 포함하고, 상기 제2 프리프레그 층은 내부에 함침된 복수 개의 제2 강화섬유를 포함하며, 상기 제3 프리프레그 층은 내부에 함침된 복수 개의 제3 강화섬

유를 포함하는 것을 특징으로 한다.

- [0031] 바람직하게는, 상기 복수 개의 제1 강화섬유의 평균 배열 방향은 상기 복수 개의 제2 강화섬유의 평균 배열 방향과 서로 다른 것인데, 이는 탄소복합소재의 강성을 향상시키는데 현저한 효과를 나타낸다.
- [0032] 더욱 바람직하게는, 상기 복수 개의 제1 강화섬유의 평균 배열 방향과 상기 복수 개의 제2 강화섬유의 평균 배열 방향은 10 내지 90° 를 이루고, 상기 복수 개의 제2 강화섬유 평균 배열 방향과 상기 복수 개의 제3 강화섬유의 평균 배열 방향은 10 내지 90° 를 이루는 것이며, 상기 각도를 형성함으로써, 다른 각도 조건과는 다르게 가장 뛰어난 강성을 나타내었으며, 장시간 이후에도 초기 강성을 그대로 유지하는 것을 확인하였다. 만일, 상기 각도 조건을 벗어나는 경우에는 장시간 경과 후에는 초기 강성이 저하되는 것을 확인하였다.
- [0033] 상기 고분자 수지는 에폭시, 아라미드, 아크릴, 에스터 및 나일론 중에서 선택된 1종 이상인 것이 바람직하며, 상기 제1 강화섬유, 상기 제2 강화섬유 및 상기 제3 강화섬유는 탄소섬유, 유리섬유 및 아라미드 섬유 중에서 선택되는 것이 바람직하다.
- [0034] 본 발명의 다른 측면에 따르면, (a) 기재 층의 상부 면에 제1 프리프레그 층을 적층하는 단계;
- [0035] (b) 상기 제1 프리프레그 층의 상부 면에 실리카를 도포하여 제1 실리카 층을 형성하는 단계; 및
- [0036] (c) 상기 제1 실리카 층의 상부 면에 제2 프리프레그 층을 적층하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소복합소재의 제조방법을 제공한다.
- [0037] 상기 탄소복합소재의 제조방법은 (d) 상기 제2 프리프레그 층의 상부 면에 실리카를 도포하여 제2 실리카 층을 형성하는 단계; (e) 상기 제2 실리카 층의 상부 면에 제3 프리프레그 층을 적층하는 단계; 및 (f) 상기 적층된 탄소복합소재에 진공 압력을 가하여 경화시키는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0038] 상기 (a) 단계는 기재 층의 상부 면에 제1 프리프레그 층을 적층하는 단계이다. 상기 기재 층은 스테인레스 관등을 사용할 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니며, 상기 제1 프리프레그 층을 고정시켜 탄소복합소재를 제조하는데 사용한다. 최종적으로 탄소복합소재가 제조되었을 때는 필요에 따라 상기 기재 층을 제거한 후 용도와 목적에 맞게 사용할 수도 있다.
- [0039] 상기 (b) 단계는 상기 제1 프리프레그 층의 상부 면에 실리카를 도포하여 제1 실리카 층을 형성하는 단계이다.
- [0040] 상기 (b) 단계는 (b-1) 상기 제1 프리프레그 층의 상부 면에 실리카 용액을 도포하는 단계; (b-2) 상기 실리카 용액이 도포된 제1 프리프레그 층을 건조시켜 용매를 증발시키는 단계; 및 (b-3) 상기 건조 공정 후에 적층된 적층물의 총 무게를 측정하여 분석하는 단계;를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0041] 특히, 상기 (b-3) 단계를 통해 측정된 적층물의 무게를 토대로 실리카 용액을 추가 도포하거나, 또는 실리카 용액의 도포를 종료함으로써, 상기 도포되는 실리카 입자의 질량과 탄소복합소재의 전체 질량 비율을 조절할 수 있다.
- [0042] 상기 (b) 단계는 앞서 상술한 (b-1) 내지 (b-3) 단계를 차례로 수행해야만 도포되는 실리카의 함량을 바람직한 범위로 조절할 수 있으며, 만일 이대로 수행되지 않는 경우에는 실리카의 함량을 바람직한 범위로 조절할 수 없어 탄소복합소재의 층간 전단 응력과 인성을 동시에 향상시킬 수 없다. 특히, 프리프레그 층 사이의 층간 전단 응력이 1/5로 급격히 저하되어 바람직하지 않다.
- [0043] 즉, 탄소복합소재의 강화재 역할을 하는 실리카의 주요 제어 변수는 입자 크기 및 첨가되는 실리카의 함량비인데, 상기 실리카의 함량비는 첨가할 실리카의 질량과 탄소복합소재의 질량의 비율로써, 각 프리프레그 층 사이에 실리카를 균일하게 혼입하기 위해서는 프리프레그 적층 수를 고려하여 (실리카의 전체 질량)/(실리카의 적층 수)로 나누어서 분배하는 것이 바람직하다.
- [0044] 상기 실리카는 용매에 분산시킨 용액 상태로 도포하는 것이 바람직하는데, 상기 도포는 스프레이 법, 딥 코팅법 및 브러쉬 법 중에서 선택된 어느 하나 이상의 방법으로 수행되는 것이다. 상기 용매로는 아세톤, 에탄올 및 메탄올 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0045] 예를 들어, 브러쉬 법은 실리카가 분산되어 있는 용액에 붓을 담근 후 이를 프리프레그 층에 여러 차례 붓질을 하여 고르게 실리카를 분산시키는 방법이다. 스프레이 법은 아세톤, 에탄올, 메탄올 등의 용매에 실리카를 분산한 후 프리프레그 층 전면에 용액을 스프레이하여 실리카를 도포하는 방법이고, 딥코팅 법은 실리카가 분산되어

있는 용액에 프리프레그 층을 담금으로써 얇은 코팅 막을 생성하는 방법이다. 상기 방법들은 모두 용액을 사용하는 방법으로, 채에 실리카를 부어 뿌리는 법에 비해서 실리카를 더 고르게 분산시키는 결과를 보여주었으므로, 브러쉬 법, 스프레이 법, 그리고 딥코팅 법의 경우가 채를 이용한 방법보다 더 향상된 CFRP의 층간 전단 강도 (ILSS, inter-laminar shear stress) 및 인성(toughness)을 보여준다.

- [0046] 이때, 상기 실리카의 입자 크기는 5 내지 1000 nm인 것이 바람직하데, 상기 입자 크기가 5 nm 미만이거나, 1000 nm를 초과하면 실리카를 균일하게 분산하기 힘들게 되므로 탄소복합소재의 강도와 인성이 감소하는 문제점이 발생하게 된다.
- [0047] 상기 실리카 입자가 도포되는 전체 함량은 상기 탄소복합소재의 전체 100 중량부(질량)를 기준으로 0.1 내지 10 중량부인 것이 바람직하다.
- [0048] 상기 제1 프리프레그 층은 내부에 함침된 복수 개의 제1 강화섬유를 포함하고, 상기 제2 프리프레그 층은 내부에 함침된 복수 개의 제2 강화섬유를 포함하며, 상기 제3 프리프레그 층은 내부에 함침된 복수 개의 제3 강화섬유를 포함한다.
- [0049] 상기 (c)단계는 상기 제1 실리카 층의 상부 면에 제2 프리프레그 층을 적층하는 단계이다.
- [0050] 이때, 상기 제2 프리프레그 층을 적층함에 있어서, 상기 복수 개의 제1 강화섬유의 평균 배열 방향은 상기 복수 개의 제2 강화섬유의 평균 배열 방향과 서로 다르게 적층하는 것이 바람직하다. 이는 적층된 복수 개의 프리프레그 층의 각도를 서로 다르게 형성함으로써 탄소복합소재의 강성을 향상시키기 위함이다.
- [0051] 상기 (d) 단계는 상기 제2 프리프레그 층의 상부 면에 실리카를 도포하여 제2 실리카 층을 형성하는 단계이다. 앞서 설명한 (b) 단계와 마찬가지로 (d-1) 상기 제2 프리프레그 층의 상부 면에 실리카 용액을 도포하는 단계; (d-2) 상기 실리카 용액이 도포된 제2 프리프레그 층을 건조시켜 용매를 증발시키는 단계; 및 (d-3) 상기 건조 공정 후에 적층된 적층물의 총 무게를 측정하여 분석하는 단계;를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0052] 상기 (e) 단계는 상기 제2 실리카 층의 상부 면에 제3 프리프레그 층을 적층하는 단계이다. 이는 앞서 설명한 (c) 단계와 마찬가지로 상기 제3 프리프레그 층을 적층함에 있어서, 상기 복수 개의 제2 강화섬유의 평균 배열 방향은 상기 복수 개의 제3 강화섬유의 평균 배열 방향과 서로 다르게 적층하는 것이 바람직하다. 즉, 상기 복수 개의 제1 강화섬유의 평균 배열, 상기 복수 개의 제2 강화섬유의 평균 배열 및 상기 복수 개의 제3 강화섬유의 평균 배열은 모두 다른 각도를 갖는 것이 바람직하다.
- [0053] 상기 (f) 단계는 상기 적층된 탄소복합소재에 진공 압력을 가하여 경화시키는 단계이다.
- [0054] 상기 (f) 단계는 50 내지 200 mbar로 진공 압력 후, 60 내지 100 °C의 온도에서 30분 내지 5시간 동안 열처리하여 1차 경화시키고, 120 내지 180 °C의 온도에서 30분 내지 5시간 동안 2차 경화 시키는 것이 바람직하다. 만일 상기 200 mbar를 초과하는 경우에는 CFRP내에 기포가 생겨 물성이 약화될 수 있으며, 50 mbar 미만이면 진공 압력 효과가 미미하여 바람직하지 않다. 또한 상기 온도가 60 °C 미만이면 수지가 경화되지 않으며, 180 °C를 초과하면 고온으로 인하여 수지가 타게 되므로 바람직하지 않다.
- [0055] 이하에서 실시예 등을 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 하며, 다만 이하에 실시예 등에 의해 본 발명의 범위와 내용이 축소되거나 제한되어 해석될 수 없다. 또한, 이하의 실시예를 포함한 본 발명의 개시 내용에 기초한다면, 구체적으로 실험 결과가 제시되지 않은 본 발명을 통상의 기술자가 용이하게 실시할 수 있음은 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연하다.
- [0056] 또한 이하에서 제시되는 실험 결과는 상기 실시예 및 비교예의 대표적인 실험 결과만을 기재한 것이며, 아래에서 명시적으로 제시하지 않은 본 발명의 여러 구현예의 각각의 효과는 해당 부분에서 구체적으로 기재하도록 한다.
- [0057] **(실시예: 실리카가 혼입된 탄소복합소재의 제조)**
- [0058] 실리카가 프리프레그 층 사이에 혼입된 탄소복합소재(CFRP, carbon fiber reinforced polymer)를 제작하기 위해서는 스테인리스 판, 프리프레그(prepreg), 브리더, 이형천, 이형제, 진공필름, 진공튜브, 진공펌프, 트랩, 실란트 테이프, 실리카 및 용매가 필요하며, 제작 과정은 다음과 같다.

- [0059] 1. 프리프레그(Prepreg) 제조 및 층간 실리카 혼입
- [0060] 먼저, 몰드 또는 프리프레그(prepreg) 적층을 위한 기본판이 되는 스테인레스 판을 실란트 테이프의 부착을 고려하여 제작할 탄소복합소재(CFRP, carbon fiber reinforced polymer)의 규격보다 약 2cm 가량 크게 준비하고, 오염 제거를 위해 아세톤 세척 후 건조시켜 준비한다.
- [0061] 프리프레그는 냉동보관 상태이므로 제작 바로 전에 상온에 노출시켜 해동시키고, 20 × 20 cm 규격으로 재단한 후, 도 3에서 보는 바와 같이 준비된 스테인레스 판에 적층 패턴에 따라 프리프레그를 적층하되, 각 프리프레그 층 사이에 실리카 분말을 도포하였다.
- [0062] 상기 실리카 분말을 균일하게 도포하기 위하여 상기 실리카 분말은 아세톤 용매에 분산시킨 용액 상태로 도포하고, 뿌려진 용액의 용매가 모두 증발한 뒤에 적층된 프리프레그의 무게를 재는 방식으로 실리카 분말의 도포 함량 및 속도를 최적화하였다.
- [0063] 그리고, 이형천의 경우 프리프레그를 다른 재료와 접촉하지 못하게 하는 용도로 사용되고(프리프레그 보다 1~2mm 크게 재단), 탈형의 효율을 극대화하기 위해 이형체를 적신 후 상온에서 수시간 이상 건조시켰으며, 과잉 수지를 흡수하기 위한 브리더는 프리프레그의 형상과 동일한 규격으로 재단하고, 진공을 형성하기 위한 진공필름은 스테인리스 판을 충분히 덮을 수 있도록 약 5~10cm 가량 크게 재단하고, 진공튜브는 스테인리스 판에서 진공 펌프까지 거리를 고려하여 재단하여 사용하였다.
- [0064] 과잉 수지를 흡수하기 위한 브리더는 프리프레그의 형상과 동일한 규격으로 재단하고, 진공 형성하기 위한 진공 필름은 스테인리스 판을 충분히 덮을 수 있도록 약 5~10cm 가량 크게 재단하고, 진공튜브는 스테인리스 판에서 진공 펌프까지 거리를 고려하여 재단하였다.
- [0065] 2. 진공 압축 및 경화 단계
- [0066] 진공 압축에는 진공 튜브, 진공 필름, 트랩, 진공 펌프가 추가로 필요하며, 제조과정은 다음과 같다.
- [0067] 먼저 스테인리스 판의 가장자리를 따라서 실란트 테이프를 부착한 후, 실란트 테이프 위에 진공 필름을 부착하는 과정에서 진공 튜브를 삽입한다. 그리고 진공 튜브의 끝단을 트랩에 연결하고 진공 펌프를 작동시켜 진공 필름 내부에 진공을 형성시킨다. 펌프를 작동시킨 후 수분간 펌프를 작동하여 진공 상태를 만들고 펌프를 끄고 약 5분간 게이지를 관찰하며 압력 변동이 있는지 확인한다. 게이지 압력이 상승할 경우 진공필름 및 실란트 테이프를 제거 후 a/b과정을 다시 반복한다. 게이지 압력 값의 변동이 없다면 진공 압력이 유지될 수 있게 도 4의 (a)에서 보는 바와 같이 진공 튜브를 마감 후 절단하였다.
- [0068] 경화 과정을 위해서는 진공 압축된 복합재와 오븐이 필요하며, 오븐의 온도는 80 ℃로 조절하여 40분 동안 1차 경화하고, 130 ℃에서 3시간 경화하였다. 경화 사이클을 지난 후, 제조된 탄소복합소재는 도 4의 (b)에 나타내었다.
- [0069] (시험예: 탄소복합소재의 물성 분석)
- [0070] 실시예를 통해 제조된 탄소복합소재의 물성을 분석하였으며, 실리카 층의 전체 질량을 0(nove), 1.0 및 2.0 wt% 으로 조절하고, 상기 실리카의 입자 크기를 100 및 700 nm로 각각 조절하여 물성을 비교하였다.
- [0071] 도 5 및 6을 참조하면, 실리카가 첨가된 경우 실리카가 없는 복합 소재에 비해 향상된 층간 전단 응력(ILSS, inter-laminar shear stress) 및 인성(toughness)의 증가를 동시에 볼 수 있다. 층간 전단 응력(ILSS, inter-laminar shear stress) 및 인성(toughness)은 실리카 분말의 양이 증가함에 따라 함께 향상됨을 알 수 있다. 이는 실리카의 함유량이 많을수록 힘의 분산을 더욱 잘 시키기 때문으로 결과적으로 더 많은 양의 실리카를 첨가할수록 더 향상된 층간 전단 강도와 인성을 얻을 수 있다.
- [0072] 만일, 탄소복합소재의 질량 대비 10 wt%가 넘어가는 실리카 함량에서는 실리카가 고르게 분산되지 않고 뭉치는 (aggregation) 현상을 확인되었다. 즉, 10 wt% 미만의 함량의 첨가 시 물성 향상을 얻을 수 있다.
- [0073] 또한, 100 nm의 입자 크기를 갖는 실리카가 700 nm의 입자 크기를 갖는 실리카보다 향상된 층간 전단 강도 (ILSS, inter-laminar shear stress) 및 인성(toughness)을 보여주는데, 이는 사이즈 감소에 따라 실리카의 표면적이 증가하여 CFRP와 더 많은 표면에서 접촉하기 때문이다. 따라서, 마이크로 단위보다 나노 단위의 실리카를 사용하는 것이 더욱 효과적임을 확인할 수 있다.

- [0074] 반대로, 5nm 미만의 입자 크기를 갖는 실리카의 경우 심한 뭉침 현상으로 오히려 층간 전단 강도(ILSS, inter-laminar shear stress) 및 인성(toughness)이 감소하는 결과를 얻었으며, 1000 nm를 초과하는 입자 크기를 갖는 실리카는 큰 사이즈로 프리프레그 층 사이에 첨가되기 힘들다. 따라서, 5-1000 nm의 지름 범주에 들어오는 실리카를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0075] 실리카가 첨가된 시편과 실리카가 첨가되지 않은 시편의 차이를 확인하기 위해 전자투과현미경(SEM)을 통하여 파단면을 찍은 사진을 도 7에 나타내었다. 사진에서 보이듯이 실리카가 첨가되지 않은 CFRP는 깔끔한 파단면을 보여주고 있다. 원기둥 모양의 탄소섬유 주변으로 CFRP의 플라스틱 부분, 즉 고분자 수지가 깔끔하게 떨어진 파괴 형상을 보여준다.
- [0076] 하지만 실리카가 첨가된 CFRP는 원기둥 모양의 탄소 섬유 주변으로 CFRP의 플라스틱 부분(고분자 수지)가 감싸고 있으며, 이 부분을 확대하였을 때 구형의 실리카 분말들이 첨가되어 있음을 확인할 수 있다.
- [0077] 도 8은 도 7의 파단면을 옆면에서 바라본 것으로, 도 7에서 보여준 패턴과 마찬가지로 실리카가 첨가되지 않은 시편은 깔끔하게 떨어져 있지만, 실리카가 첨가된 시편은 고분자가 붙어 있으며 가시 모양으로 고분자가 찢어져 있는 것을 볼 수 있다.
- [0078] 따라서 도 7 및 8에 따르면, CFRP에 실리카가 첨가됨에 따라 CFRP의 파단 메커니즘(mechanism)이 바뀌게 되고 이로 인해 CFRP의 층간 전단 강도(ILSS, inter-laminar shear stress) 및 인성(toughness)이 향상된 것을 확인할 수 있다.

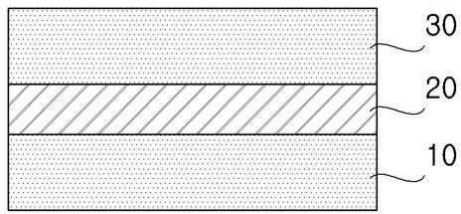
[0079]

부호의 설명

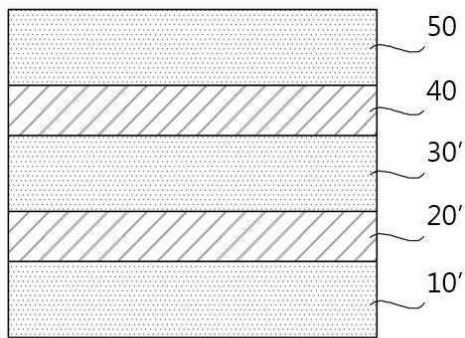
- [0080] 10, 10': 제1 프리프레그 층
 20' 20': 제1 실리카 층
 30, 30': 제2 프리프레그 층
 40: 제2 실리카 층
 50: 제3 프리프레그 층

도면

도면1

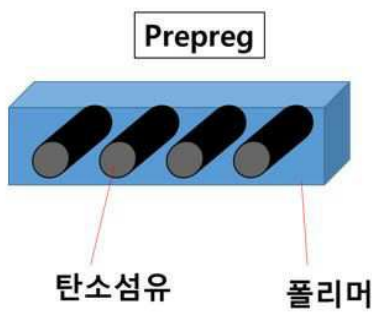


(a)

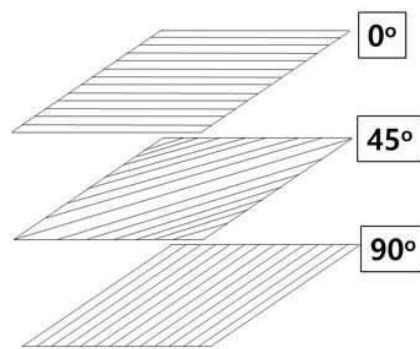


(b)

도면2

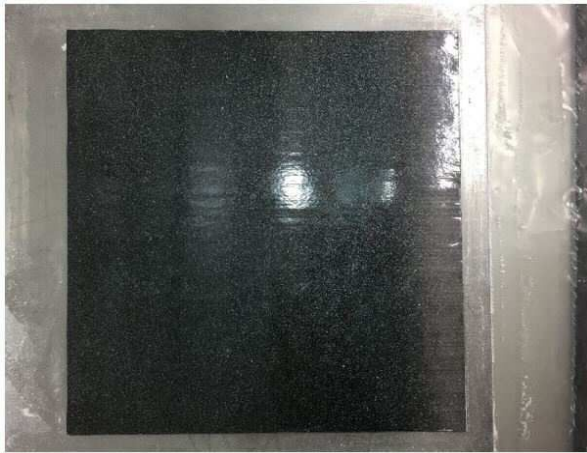


(a)

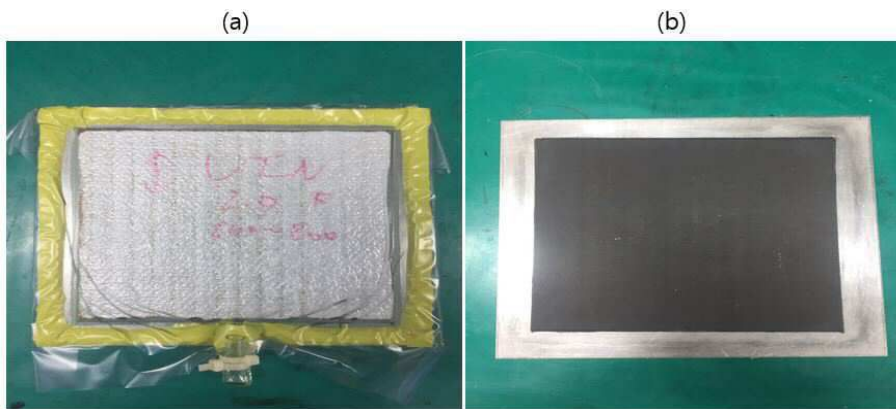


(b)

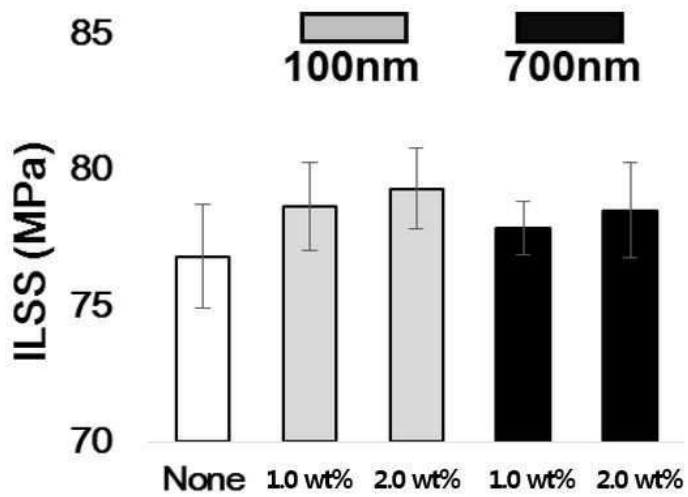
도면3



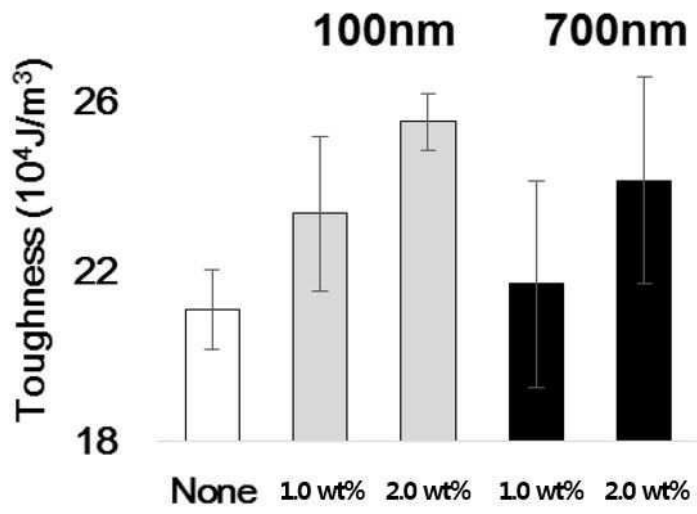
도면4



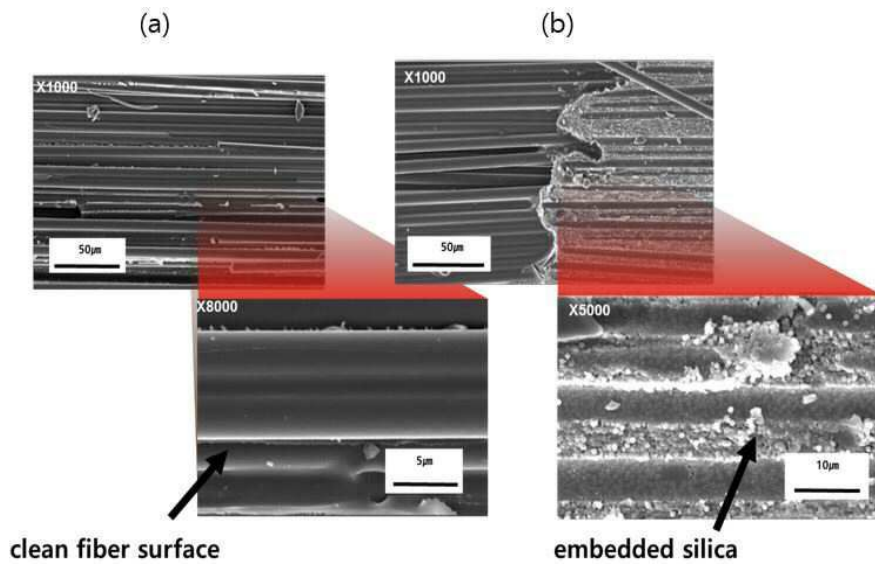
도면5



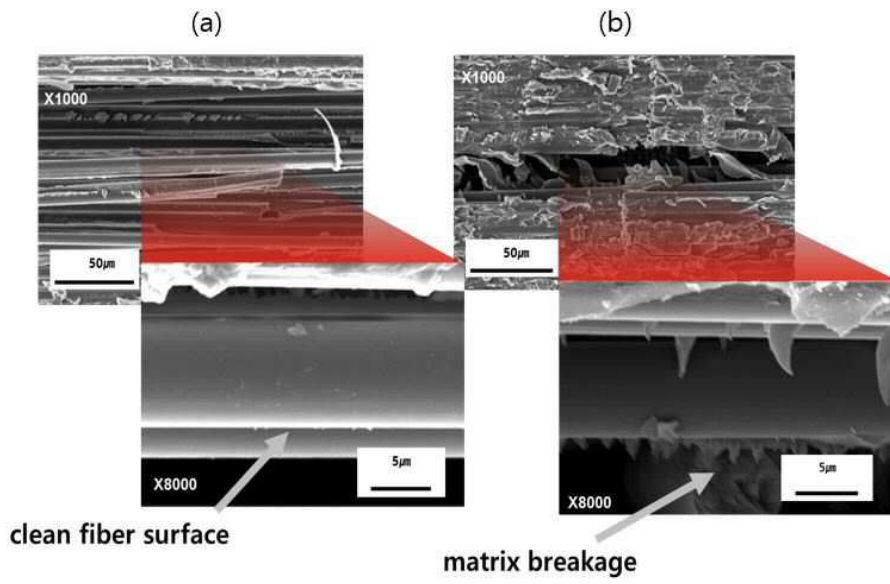
도면6



도면7



도면8



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 9

【변경전】

제2 강화섬유의 평균 배열 방향은 10 내지 90도

【변경후】

제2 강화섬유의 평균 배열 방향은 10 내지 90°