(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0063808
(43) 공개일자 2022년05월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 35/80 (2006.01) *B28B 1/16* (2006.01)
C04B 35/565 (2006.01) *C04B 35/622* (2006.01)
C04B 41/45 (2006.01) *C04B 41/50* (2006.01)
C04B 41/85 (2006.01) *C04B 41/87* (2006.01)
C04B 41/89 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C04B 35/80 (2020.05)
B28B 1/16 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0148848
(22) 출원일자 2020년11월09일
심사청구일자 2020년11월09일

(71) 출원인
한국재료연구원
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 (상남동)
(72) 발명자
이세훈
경상남도 창원시 성산구 창원대로1209번길 22
(74) 대리인
이인행

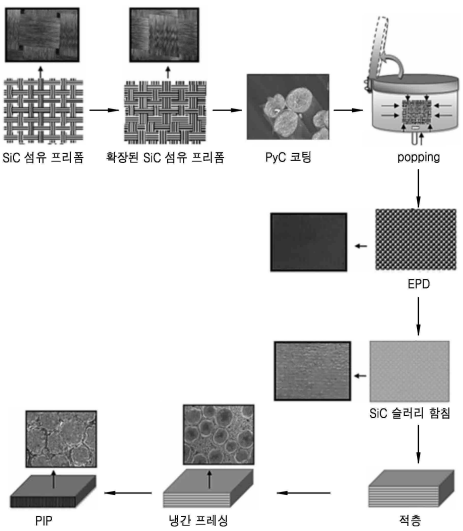
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **파핑 공정을 이용한 탄소섬유 및 탄화규소 섬유강화 세라믹 복합체 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은, 탄소섬유 및 SiC 섬유 프리폼을 소정의 압력 용기 내에 배치시키는 단계(단계 1); 상기 압력 용기 내부의 압력 변화를 이용하여 상기 탄소섬유 및 SiC 섬유 프리폼을 팽창(popping)시키는 단계(단계 2); 상기 팽창된 탄소섬유 및 SiC 섬유 프리폼에 SiC를 포함하는 슬러리를 함침시키는 단계(단계 3); 상기 함침이 완료된 탄소섬유 및 SiC 섬유 프리폼을 복수개 적층한 후 냉간 프레싱으로 적층 구조체를 제조하는 단계(단계 4); 및 상기 적층 구조체를 액상의 탄소 또는 세라믹 전구체를 함유하는 조성물로 함침 및 열처리하는 단계(단계 5);를 포함하는, 탄소섬유 및 탄화규소 섬유강화 세라믹 복합체 제조 방법을 제공한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C04B 35/565 (2013.01)
C04B 35/622 (2013.01)
C04B 41/4529 (2013.01)
C04B 41/4535 (2013.01)
C04B 41/5001 (2013.01)
C04B 41/5059 (2013.01)
C04B 41/85 (2013.01)
C04B 41/87 (2013.01)
C04B 41/89 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711120154
과제번호	PNK6700
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	국가과학기술연구회
연구사업명	재료연구소 운영비지원사업
연구과제명	차세대 가스터빈용 초고온소재 개발(3/3)
기 여 율	1/1
과제수행기관명	한국기계연구원 부설 재료연구소
연구기간	2020.01.01 ~ 2020.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

탄소섬유 및 SiC 섬유 프리폼을 소정의 압력 용기 내에 배치시키는 단계(단계 1);

상기 압력 용기 내부의 압력 변화를 이용하여 상기 탄소섬유 및 SiC 섬유 프리폼을 팽창(popping)시키는 단계(단계 2);

상기 팽창된 탄소섬유 및 SiC 섬유 프리폼에 SiC를 포함하는 슬러리를 함침시키는 단계(단계 3);

상기 함침이 완료된 탄소섬유 및 SiC 섬유 프리폼을 복수개 적층한 후 냉간 프레싱으로 적층 구조체를 제조하는 단계(단계 4); 및

상기 적층 구조체를 액상의 탄소 또는 세라믹 전구체를 함유하는 조성물로 함침 및 열처리하는 단계(단계 5);를 포함하는,

탄소섬유 및 탄화규소 섬유강화 세라믹 복합체 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 단계 2 이전에,

탄소섬유 및 SiC 섬유 프리폼을 구성하는 탄소섬유 및 SiC 섬유의 표면을 PyC 코팅하는 단계를 더 포함하는,

탄소섬유 및 탄화규소 섬유강화 세라믹 복합체 제조 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 코팅은 화학증기침투에 의해 수행되는,

탄소섬유 및 탄화규소 섬유강화 세라믹 복합체 제조 방법.

청구항 4

제 2 항에 있어서,

상기 코팅 단계 이전에,

상기 탄소섬유 및 SiC 섬유 프리폼 내 탄소섬유 및 SiC 섬유 다발의 폭을 확장시키는 단계를 더 포함하는,

탄소섬유 및 탄화규소 섬유강화 세라믹 복합체 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 단계 2는,

압력 용기 내부의 압력을 팽창 압력(popping pressure)으로 조절하여 소정 시간 유지하는 단계; 및

압력 용기의 뚜껑을 열어 용기 내부 압력을 급강하 하는 단계;를 포함하는,

탄소섬유 및 탄화규소 섬유강화 세라믹 복합체 제조 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 팽창 압력은 0 초과 1 MPa 이하 범위인,

탄소섬유 및 탄화규소 섬유강화 세라믹 복합체 제조 방법.

청구항 7

제 2 항에 있어서,

상기 코팅은 50 내지 500 nm 두께로 코팅되는,

탄소섬유 및 탄화규소 섬유강화 세라믹 복합체 제조 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 단계 3에서, SiC를 포함하는 슬러리는 SiC 필러를 포함하고,

상기 SiC 필러는 D50 직경이 50 nm 내지 300 nm인,

탄소섬유 및 탄화규소 섬유강화 세라믹 복합체 제조 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 단계 5는 적어도 1회 이상 수행되는,

탄소섬유 및 탄화규소 섬유강화 세라믹 복합체 제조 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 단계 5의 조성물은 수지 코크스, 피치 또는 세라믹 전구체를 함유하는,

탄소섬유 및 탄화규소 섬유강화 세라믹 복합체 제조 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 단계 3은,

탄소섬유 및 SiC 섬유 프리폼을 챔버 내에 장착하는 단계;

상기 챔버 내에 SiC를 포함하는 슬러리를 부은 후, 진공을 가하는 단계;

챔버 내부에 가스를 서서히 주입하여 챔버 내부 압력을 대기압으로 만드는 단계; 및

탄소섬유 및 SiC 섬유 프리폼의 기공에 상기 슬러리가 침투하는 단계;를 포함하는,

탄소섬유 및 탄화규소 섬유강화 세라믹 복합체 제조 방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 단계 4에서 냉간 프레싱은,

20 MPa 내지 100 MPa 압력에서 10 분 내지 20분 동안 수행되는,

탄소섬유 및 탄화규소 섬유강화 세라믹 복합체 제조 방법.

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 의해 제조된 탄소섬유 및 탄화규소 섬유강화 세라믹 복합체.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

밀도가 2 내지 3 g/cm^{3}인,

탄소섬유 및 탄화규소 섬유강화 세라믹 복합체.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 탄소섬유 및 탄화규소 섬유강화 세라믹 복합체 제조에 있어, 파핑(popping) 공정을 적용하여 탄소섬유 및 탄화규소 섬유의 급속 팽창을 통한 함침율 개선이 가능한 복합체 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 세라믹 복합재(CMC, Ceramic Matrix Composites)는 우수한 특성을 발현하기 위해 두 종류 이상의 세라믹을 한 소재 내에 복합화한 소재다. 복합화를 통해 단상 세라믹 소재 대비 기계적·열적·전기적·화학적·생화학적 등 다양한 물성의 증진효과를 기대할 수 있다. 특히, 탄화규소 섬유 강화 탄화규소 복합재(SiC_f/SiC)는 원자로, 로켓 모터 노즐, 항공 우주 응용 분야, 브레이크 디스크, 반도체 산업 등을 포함한 고온, 고속 환경에 광범위하게 사용될 수 있다. C_f/SiC 및 SiC_f/SiC 복합재는 열역학적 안정성, 주목할만한 크리프/마모 저항성, 부식 및 산화 저항성, 우수한 손상 내성을 가지고 있어 기존의 금속 합금 및 세라믹보다 우수한 특성을 나타낸다.

[0003] 섬유강화 세라믹 복합재 제조 공정은 섬유 사이에 존재하는 빈 공간을 세라믹 기지상으로 채우는 방식을 사용하며, 현재 사용하는 방식으로는 화학증기침투법(CVI), 전구체 함침 및 열분해(PIP), 액체규소침투(LSI) 및 고온 가압소결(hot-pressing) 등이 있다. 기체상 혹은 액체상의 세라믹 전구체나 나노미터 크기의 미세한 세라믹 분말을 섬유 사이에 존재하는 미세한 공간에 채운 뒤 열처리를 통해 이를 치밀한 세라믹 기지상으로 변환시킨다. 이 중에서, PIP 공정은 다층 SiC_f/SiC 복합재의 제조를 위한 비교적 저렴한 공정에 해당하며, 우수한 부식 내성, 열적 안정성 및 화학적 안정성을 포함하는 우수한 고온 특성을 갖는 SiC 세라믹을 얻을 수 있다. 그러나, PIP 공정은 처리 시간이 길고 열분해 중 수축 균열이 발생하며 섬유 사이에 존재하는 기공으로 인한 특성 저하가 우려된다. 따라서, 이러한 단점을 극복하고 개선된 특성을 가지는 복합체 제조 방법이 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-1540306호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 기술적 사상이 이루고자 하는 기술적 과제는, 상기와 같은 문제점을 해결하고 탄소섬유 및 탄화규소 섬유 사이에 매트릭스의 침투를 촉진하여 함침율을 개선한 SiC 복합체 제조방법을 제공하는 것이다. 그러나 이러한 과제는 예시적인 것으로, 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되는 것은 아니다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 일 관점에 의하면, 탄소섬유 및 탄화규소 섬유강화 세라믹 복합체 제조 방법이 제공된다.

[0007] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 탄소섬유 및 탄화규소 섬유강화 세라믹 복합체 제조 방법은, 탄소섬유 및 SiC 섬유 프리폼을 소정의 압력 용기 내에 배치시키는 단계(단계 1); 상기 압력 용기 내부의 압력 변화를 이용하여 상기 탄소섬유 및 SiC 섬유 프리폼을 팽창(popping)시키는 단계(단계 2); 상기 팽창된 탄소섬유 및 SiC 섬유 프리폼에 SiC를 포함하는 슬러리를 함침시키는 단계(단계 3); 상기 함침이 완료된 탄소섬유 및 SiC 섬유 프리폼을

복수개 적층한 후 냉간 프레싱으로 적층 구조체를 제조하는 단계(단계 4); 및 상기 적층 구조체를 액상의 탄소 또는 세라믹 전구체를 함유하는 조성물로 함침 및 열처리하는 단계(단계 5);를 포함할 수 있다.

[0008] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 단계 2 이전에, 탄소섬유 및 SiC 섬유 프리폼을 구성하는 탄소섬유 및 SiC 섬유의 표면에 PyC 코팅하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0009] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 코팅은 화학증기침투에 의해 수행될 수 있다.

[0010] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 코팅 단계 이전에, 상기 탄소섬유 및 SiC 섬유 프리폼 내 탄소섬유 및 SiC 섬유 다발의 폭을 확장시키는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0011] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 단계 2는, 압력 용기 내부의 압력을 팽창 압력(popping pressure)으로 조절하여 소정 시간 유지하는 단계; 및 압력 용기의 뚜껑을 열어 용기 내부 압력을 급강하 하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 팽창 압력은 0 초과 1 MPa 이하 범위일 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 코팅은 100 내지 500 nm 두께로 코팅될 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 단계 3에서, SiC를 포함하는 슬러리는 SiC 필러를 포함하고, 상기 SiC 필러는 D_{50} 직경이 50 nm 내지 300 nm일 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 단계 5는 적어도 1회 이상 수행될 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 단계 5의 조성물은 수지 코크스, 피치 또는 세라믹 전구체를 함유할 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 단계 3은, 탄소섬유 및 SiC 섬유 프리폼을 챔버 내에 장착하는 단계; 상기 챔버 내에 SiC를 포함하는 슬러리를 부은 후, 진공을 가하는 단계; 챔버 내부에 가스를 서서히 주입하여 챔버 내부 압력을 대기압으로 만드는 단계; 및 탄소섬유 및 SiC 섬유 프리폼의 기공에 상기 슬러리가 침투하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 단계 4에서 냉간 프레싱은, 20 MPa 내지 100 MPa 압력에서 10 분 내지 20 분 동안 수행될 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 관점에 의하면, 탄소섬유 및 탄화규소 섬유강화 세라믹 복합체가 제공된다.

[0020] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 탄소섬유 및 탄화규소 섬유강화 세라믹 복합체는 상기 탄소섬유 및 탄화규소 섬유강화 세라믹 복합체 제조 방법에 의해 제조될 수 있다.

[0021] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 탄소섬유 및 탄화규소 섬유강화 세라믹 복합체는 밀도가 2 내지 3 g/cm^3일 수 있다.

발명의 효과

[0022] 본 발명의 기술적 사상에 의할 경우, 고밀도의 SiC 복합체를 얻을 수 있고 SiC 직조섬유의 기공에 매트릭스의 침투를 촉진하여 높은 함침 효율을 얻을 수 있다. 또한, 섬유와 매트릭스 사이에 강한 계면 결합이 일어나 복합체의 기계적·열적 물성이 개선될 수 있다. 또한, 열분해 중 수축 균열이 발생하는 것을 방지할 수 있다. 상술한 본 발명의 효과들은 예시적으로 기재되었고, 이러한 효과들에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 탄소섬유 및 탄화규소 섬유강화 세라믹 복합체 제조 방법을 나타낸 모식도이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 초음파 처리 및 화학증기침투 공정을 수행하기 전후에 탄소섬유 및 SiC 섬유를 현미경으로 관찰한 사진이다.

도 3은 본 발명의 실시예에 따른 파핑(popping) 공정에서 압력에 따라 탄소섬유 및 SiC 섬유에 침투하는 SiC 필러의 양을 나타낸 그래프이다.

도 4는 본 발명의 실시예에 따라 제조되는 탄소섬유 및 탄화규소 섬유강화 세라믹 복합체의 표면을 현미경으로

관찰한 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 본 발명의 실시예들은 당해 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명의 기술적 사상을 더욱 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이며, 하기 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 기술적 사상의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 오히려, 이들 실시예는 본 개시를 더욱 충실하고 완전하게 하고, 당업자에게 본 발명의 기술적 사상을 완전하게 전달하기 위하여 제공되는 것이다. 본 명세서에서 동일한 부호는 시종 동일한 요소를 의미한다. 나아가, 도면에서의 다양한 요소와 영역은 개략적으로 그려진 것이다. 따라서, 본 발명의 기술적 사상은 첨부한 도면에 그려진 상대적인 크기나 간격에 의해 제한되지 않는다.

[0025] 본 발명은, 탄소섬유 및 SiC 섬유 프리폼을 소정의 압력 용기 내에 배치시키는 단계(단계 1), 상기 압력 용기 내부의 압력 변화를 이용하여 상기 탄소섬유 및 SiC 섬유 프리폼을 팽창(popping)시키는 단계(단계 2), 상기 팽창된 탄소섬유 및 SiC 섬유 프리폼에 SiC를 포함하는 슬러리를 함침시키는 단계(단계 3), 상기 함침이 완료된 탄소섬유 및 SiC 섬유 프리폼을 복수개 적층한 후 냉간 프레싱으로 적층 구조체를 제조하는 단계(단계 4) 및 상기 적층 구조체를 액상의 탄소 또는 세라믹 전구체를 함유하는 조성물로 함침 및 열처리하는 단계(단계 5)를 포함하는 탄소섬유 및 탄화규소 섬유강화 세라믹 복합체 제조방법을 제공한다.

[0026] 도 1은 본 발명에 따른 탄소섬유 및 탄화규소 섬유강화 탄화규소 복합체(SiC_f/SiC)를 제조하는 방법을 나타낸 모식도이다.

[0027] 이하, 도 1을 참고하여 탄소섬유 및 탄화규소 섬유강화 탄화규소(SiC_f/SiC) 복합체의 제조방법을 각 단계별로 설명한다.

[0028] 먼저, 본 발명에서 제조하고자 하는 복합체의 지지체로써, 탄소섬유 및 SiC 섬유 프리폼(preform)을 준비한다. 상기 탄소섬유 및 SiC 섬유 프리폼은 다공성을 나타내어 내부로 SiC 기지상을 용이하게 침착시킬 수 있다. 이때, 상기 탄소섬유 및 SiC 섬유 프리폼은 탄화규소로 이루어진 섬유를 직접 직조하여 제조할 수 있으며, 바람직하게는 탄소섬유 및 SiC 섬유를 필라멘트 권선(filament winding)이나 브레이딩(braiding)하여 제조될 수 있다. 그러나, 상기 탄소섬유 및 탄화규소 섬유 프리폼이 이에 제한되는 것은 아니며, 다공성의 특성을 나타내는 프리폼을 제조할 수 있는 통상의 방법을 통해 프리폼을 제조할 수 있다.

[0029] 도 2는 탄소섬유 및 SiC 섬유 프리폼의 표면을 주자전자현미경으로 관찰한 사진이다. 도 2의 (a), (a')에서 SiC 섬유 프리폼의 직조된 섬유 다발 사이에 존재하는 공극 공간을 확인할 수 있다. 이와 같은 공극 공간을 채우기 위해 탄소섬유 및 SiC 섬유 프리폼 내 탄소섬유 및 SiC 섬유 다발의 폭을 확장시키는 단계를 수행할 수 있다. 도 2의 (b), (b')는 2시간 동안 초음파 처리를 수행함으로써 탄소섬유 및 SiC 섬유 다발이 크게 확장되어 공극이 채워진 모습을 나타낸다. 확장된 탄소섬유 및 SiC 섬유 프리폼은 섬유 사이로의 슬러리 침투를 용이하게 할 수 있다.

[0030] 본 발명의 실시예에 있어서, SiC_f/SiC 복합체의 강도를 증가시키기 위해 탄소섬유 및 SiC 섬유 프리폼을 구성하는 탄소섬유 및 SiC 섬유의 표면에 계면물질을 증착할 수 있다. 일 예로써, 탄소 전구체를 출발물질로 하여 탄소섬유 및 SiC 섬유 표면에 열분해탄소(PyC)를 증착할 수 있다. 도 2의 (c), (c')는 1000℃에서 50분 동안 화학증기침투(CVI)에 의해 각각의 탄소섬유 및 SiC 섬유에 탄소 피막이 형성된 모습을 나타낸다. 화학증기침투는 프리폼을 인클로저(enclosure) 안에 넣고, 미리 정해진온도 및 압력 조건하에서, 가스가 예비성형물 전체에 확산되어 섬유에 열분해 탄소가 퇴적되도록, 가스를 인클로저에 투입하는 방법으로 수행된다. 일반적으로, 가스는 1개 이상의 탄화수소, 예를 들면 분해해서 열분해 탄소를 제공하는 메탄으로 이루어질 수 있다. 한편, CVI에 의해 열분해 탄소가 코팅된 이후에 초음파 처리를 수행하는 경우 PyC 코팅이 손상될 수 있으므로 이를 방지하기 위해 CVI 전에 초음파 처리를 수행하는 것이 바람직하다.

[0031] PyC 코팅층은 최종적으로 제조되는 복합체의 기계적강도 및 인성을 향상시킬 수 있다. 이때, 상기 코팅층은 20 내지 1000 nm의 두께로 프리폼 섬유의 표면에 코팅될 수 있다. 바람직하게는 50 내지 500 nm의 두께로 코팅될 수 있다. 만약 코팅층의 두께가 너무 얇은 경우에는 취성파괴가 발생할 수 있고, 반대로 너무 두꺼운 경우에는 복합체의 강도가 감소하는 문제가 있다.

[0032] 본 발명에 따른 SiC_f/SiC 복합체의 제조방법에 있어서, 단계 1은 상기와 같은 방법으로 준비한 탄소섬유 및 SiC

섬유 프리폼을 소정의 압력 용기 내에 배치시키는 단계이고, 단계 2는 상기 압력 용기 내부의 압력 변화를 이용하여 상기 탄소섬유 및 SiC 섬유 프리폼을 팽창(popping, 파핑)시키는 단계이다.

[0033] 상기 단계 2에서 파핑(popping) 공정은 탄소섬유 및 SiC 섬유 프리폼에 매우 센 압력을 가하다 압력이 급히 떨어뜨려 급격한 팽화(膨化)현상을 유도한다. 압력이 걸려 있는 용기에 탄소섬유 및 SiC 섬유 프리폼을 넣고 밀폐시켜 가열하면 용기 속의 압력이 올라가는데, 이때 뚜껑을 갑자기 열면 압력이 급히 떨어져서 탄소섬유 및 SiC 섬유가 수 배로 부풀게 된다. 용기 내 압력이 1 MPa 이하 범위의 일정 압력에 도달하도록 뚜껑을 열기 전 1분 내지 5분 동안 유지할 수 있다. 용기 내 탄소섬유 및 SiC 섬유는 높은 압력을 받다가, 뚜껑을 강제로 열면 늘어났던 내부의 압력이 낮아지면서 섬유 속 압력이 커져 팽창한다. 이와 같이 압력 용기 내부의 압력 변화를 이용하여 탄소섬유 및 SiC 섬유 프리폼을 일정 부피 이상으로 팽창시킬 수 있다.

[0034] 본 발명에 따른 SiC_f/SiC 복합체의 제조방법에 있어서, 단계 3은 팽창된 탄소섬유 및 SiC 섬유 프리폼에 SiC를 포함하는 슬러리를 함침시키는 단계이다.

[0035] SiC 슬러리 제조에 사용되는 원료물질로서 메틸트리클로로실란(Methyltrichlorosilane), 디메틸트리클로로실란(Dimethyltrichlorosilane), 에틸트리클로로실란(ethyltrichlorosilane)와 같이 실리콘 및 탄소를 포함하는 화합물을 사용할 수 있으나, 상기 원료물질이 이에 제한되는 것은 아니며 함침을 통해 탄화규소를 형성할 수 있는 적절한 물질을 사용할 수 있다. 이때, 상기 원료물질의 D_{50} 직경은 50 nm 내지 300 nm인 것이 바람직하다.

[0036] 일 실시예에 있어서, SiC 원료물질을 기계적 합금화(mechanical alloying) 공정에 의해 합성 분말로 제조할 수 있다. 이때, 상기 기계적 합금화 공정은 유성밀(planetary mill), 어트리션 밀(attrition mill), 스펙스 밀(Spex mill) 및 이와 유사한 원리로 작동하는 고에너지 볼밀(high energy ball mill)을 사용할 수 있으며, 다만, 본 발명에서 상기 기계적 합금화 공정의 종류를 제한하는 것은 아니다.

[0037] 상기 SiC 슬러리 제조에 있어서, 상기 합성 분말에 분산매 및 분산제를 혼합할 수 있다. 상기 분산매는 물 또는 알코올을 사용할 수 있으며, 상기 분산제는 polyethyleneimine(PEI) 또는 Tetramethyl ammonium hydroxide(TMAH)를 사용할 수 있다. 상기 분산제의 분산을 촉진시키기 위하여, 초음파 분산기를 병행하여 사용할 수 있으며, 또한, 제조된 슬러리를 볼밀 및 유성밀 처리를 통하여 분산을 더욱 촉진시킬 수 있다.

[0038] 상기 단계 3에서, SiC 슬러리를 탄소섬유 및 SiC 섬유 내에 함침시키는 공정으로써, 전기 영동 증착(electrophoretic deposition, 이하 EPD) 및 진공 침투(vacuum infiltration)를 수행할 수 있다.

[0039] EPD는 슬러리 내에 존재하는 하전된 세라믹 분말이 직류 전기장 하에서 반대전극 방향으로 이동하려는 특성을 활용하여 침착을 시키는 방법이다. 일 실시예에 있어서, 탄소섬유 및 SiC 섬유 프리폼을 전기영동 장치에 장착하고 SiC 슬러리에 함침시킨 후, 전압을 가해준다. 이를 통해 SiC 직조 섬유 안에 SiC 매트릭스를 침투시킬 수 있다.

[0040] 본 발명의 실시예에서, 진공 침투는 150kPa 또는 그것보다 적은 압력에 의해 슬러리를 섬유 안으로 밀어넣는 과정을 말한다. 진공 침투는 다음과 같은 방식으로 수행될 수 있다. 탄소섬유 및 SiC 섬유 프리폼을 챔버 내에 장착하고, 챔버 내에 SiC 슬러리를 부은 후, 진공을 가해준다. 챔버 내부에 가스를 서서히 주입하여 챔버 내부 압력을 대기압으로 만든다. 이때, 상기 진공 및 가압 과정을 적어도 1회 이상 반복하여 수행할 수 있다. 이로써 탄소섬유 및 SiC 섬유 프리폼의 기공에 SiC 슬러리가 서서히 침투할 수 있다. SiC_f/SiC 적층 구조체의 경우, 섬유 직물 사이의 거대 기공을 채우기 위해 고농축된 슬러리를 사용하여 진공 침투를 수행하는 것이 바람직하다. 이를 통해 탄소섬유 및 SiC 섬유 프리폼의 대부분의 기공을 SiC 슬러리로 채울 수 있어, 이후에 실시하는 PIP 사이클의 수를 줄이는 데 기여할 수 있다.

[0041] 본 발명에 따른 SiC_f/SiC 복합체의 제조방법에 있어서, 단계 4는 함침이 완료된 탄소섬유 및 SiC 섬유 프리폼을 복수개 적층한 후 냉간 프레싱으로 적층 구조체를 제조하는 단계이다. 냉간 등압 프레스(cold isostatic press, 이하 CIP)는 등방 압축 성형방법 중 하나로서 성형 몰드 안에서 정수압을 가하면 성형체 모든 표면에 압력이 균일하게 가해지도록 하는 성형방법이다. 본 발명의 실시예에서는, 20 MPa 내지 100 MPa 압력에서 10 분 내지 20 분 동안 CIP를 수행하여 탄소섬유 및 SiC 섬유 적층 구조체를 제조할 수 있다. 탄소섬유 및 SiC 섬유 프리폼에 고압을 가하여 SiC_f/SiC 복합체를 콤팩트 패킹할 수 있고, 샘플의 두께를 줄일 수 있다.

[0042] 본 발명에 따른 SiC_f/SiC 복합체의 제조방법에 있어서, 단계 5는 적층 구조체를 액상의 탄소 또는 세라믹 전구체를 함유하는 조성물로 함침 및 열처리(PIP)하는 단계이다. 프리폼에 수지 코크스, 피치 또는 세라믹 전구체를

함침시킨 후 열분해 반응에 의해 탄화시켜 SiC_f/SiC 복합체를 제조할 수 있다. 액체 상태의 탄소 전구체 수지는 예를 들면 페놀계 수지, 푸란계 수지 또는 에폭시 수지 등의 열경화성 수지, 열가소성 수지, 피치 또는 이들의 조합에서 선택한다. 액체 상태의 세라믹 전구체는, 예를 들면 폴리실라잔 또는 폴리카보실란 수지 또는 이들의 혼합물이다. 함침은 예를 들면, 수지와 임의로 용매로 함께 형성된 함침 화합물의 배스에 프리폼을 함침시켜서 실시한다. 함침은 함침 화합물이 프리폼의 기공으로 용이하게 침투되도록 가압 또는 진공 상태에서 실시할 수 있다. 함침된 프리폼을 건조하고, 수지를 가교 결합시킨 후에 약 900 ~ 1,800℃로 열처리를 한다. 상기 열처리는, 최종 물질의 열적 특성, 특히 열전도성을 향상시킬 수 있다. 상기 함침 및 열처리는 소결체의 밀도와 기계적 강도를 증가시키기 위해 1회 이상 반복 수행할 수 있다.

[0043] 상기와 같은 방법으로 고밀도의 SiC_f/SiC 복합체를 얻을 수 있고, 예를 들어 밀도가 2 내지 3 g/cm^3 범위일 수 있다.

[0044] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 첨부도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는다 할 것이다.

[0045] <실시예>

[0046] 탄소섬유 및 SiC 섬유 프리폼을 10x10cm^2으로 절단하고 탈 이온수에 담근다. 탄소섬유 및 SiC 섬유 다발의 폭을 확장시키고 결과적으로 번들의 개별 섬유를 분리하기 위해 초음파기(Sonics & Materials, USA)에서 2시간 동안 초음파 처리를 수행하였다. 12시간 동안 105 ℃에서 건조 후, 1000 ℃에서 등온 CVI 공정에 의해 열분해 탄소(PyC) 코팅을 수행하였다. 프로판과 수소 가스의 혼합물(몰비 6:1)이 탄소원 및 운반 가스로 각각 사용되었다. 반응 챔버 내에서 50 분 동안 CVI 후에, PyC 코팅된 샘플을 작은 조각(3x3 cm^2)으로 절단하였다.

[0047] 가변 공기압이 0-1.0 MPa인 두꺼운 벽 스테인리스 스틸 용기에서 파핑(popping) 공정을 수행하였다. 1 MPa 압력을 1분 동안 유지한 후, 섬유 사이의 가스의 급속한 팽창을 사용하여 탄소섬유 및 SiC 섬유의 추가 팽창을 위해 용기의 뚜껑을 강제로 열었다.

[0048] SiC 슬러리를 탄소섬유 및 SiC 섬유 내에 침투시키기 위해, d_{50} 직경이 50 nm인 SiC의 분산액을 제조하였다. 200 rpm에서 12시간 동안 볼 밀링 이후 30분 동안 초음파 처리를 통해 10 wt%의 SiC 슬러리를 제조하였다. 슬러리의 점도 값은 점도계 (HB DV-II+pro, Brookfield Engineering Laboratories, MA, USA)를 사용하여 측정되었고, 분말의 크기는 레이저 회절 입자 크기 분석기 (Coulter LS 13320, Beckman Coulter Inc., Fl, USA)를 사용하여 측정되었다.

[0049] 탄소섬유 및 SiC 섬유 프리폼을 전기영동 장치의 중앙에 장착하여 10wt% SiC(d_{50}: 50 nm) 슬러리에 함침시킨 후, 7V의 인가전압 하에서 10분간 전기영동을 실시하였다. 초음파(VCX750, Sonics and Materials, CT, USA)를 인가하여 프리폼 내부의 빈 공간으로의 침착이 최대화되도록 하였다.

[0050] 이러한 침착을 거친 프리폼을 15층을 적층하여 진공/압력 침투를 수행하였다. 이때, 기계적 합금화 (mechanical alloying) 공정에 의해 제조된 비교적 조대한 SiC 분말(d_{50}: 170 nm)의 55 vol% 침투용 슬러리를 사용하였다. 분산제로 PEI(Polyethylene imine) 1wt%를 사용하였다. 다층 SiC_f 샘플을 원통형 용기(챔버 크기=4x4x1cm^3)에 넣고 진공 펌프를 사용하여 챔버 내부의 압력을 낮추어 챔버 내부를 농축된 SiC 슬러리로 채웠다. 저압으로 인해 슬러리가 챔버 및 탄소섬유 및 SiC 섬유 직물 사이에 서서히 침투하였다. 그 후 SiC 슬러리의 침투를 향상시키기 위해 챔버를 ~0.15 MPa까지 아르곤 가스로 가압한 후, 1 분 후에 압력을 해제하였다. 이러한 진공 및 가압 과정을 두 번 반복하였다.

[0051] 이 과정에 이어 50MPa 압력에서 15 분 동안 CIP를 수행하여 15층의 적층 구조체를 형성하였다. 이어서, 샘플을 105 ℃~110 ℃에서 12 시간 동안 건조시켰다. PIP 공정을 수행함에 있어, 상기 샘플을 흑연 주형 내부에 넣고 액체 전구체를 함침시키기 위해 PCS(polycarbosilane)를 붓고 진공을 가한 후 고체 흑연 펀치를 사용하여 텅스텐 플레이트(~10kg)로 샘플을 압착했다. 가교 결합은 250 ℃에서 30 분 동안 수행하고 열분해는 1400 ℃에서 2 시간 동안 수행하였다. 상기 과정은 대기압의 아르곤 가스 분위기에서 수행되었다. SiC_f/SiC 복합체의 밀도를 높이기 위해 PIP를 7번 반복 수행하였다.

[0052] <비교예>

[0053] 상기 실시예에서 파핑(popping) 공정을 수행하지 않은 것을 제외하고, 상기 실시예와 동일하게 반응을 수행하여 SiC_f/SiC 복합체를 제작하였다.

[0054] <실험예>

[0055] 1. 탄소섬유 및 SiC 섬유 직물의 특성

[0056] 상기 실시예에 따라 CVI 공정에 의해 SiC_f에 증착된 PyC 코팅층은, 도 2의 (c) 및 (c')에서 관찰할 수 있듯이, 매끄럽고 균일하며 연속적이다. PyC 코팅은 섬유 사이의 채널을 부분적으로 차단하여 슬러리가 섬유 사이의 기공으로 쉽게 침투하지 못한다. 탄소섬유 및 SiC 섬유의 PyC 코팅 두께는 200 nm였다(도 2의 (c')).

[0057] 2. 슬러리 침투를 통한 탄소섬유 및 SiC 섬유 프리폼의 고밀도화

[0058] 도 3은 상기 실시예에 따른 파핑(popping) 공정에서 압력에 따른 SiC 필러의 침투량(g)을 나타낸 그래프(a-b) 및 탄소섬유 및 SiC 섬유의 모폴로지(c-e)이다.

[0059] 도 3(a), (b)에서, 주로 SiC 필러의 침투가 특정 압력(0.4 MPa, 0.6 MPa) 한계까지 증가했다가 추가 압력 증가로 인해 감소하였다. PyC 코팅 두께는 각각 200 nm, 350 nm였다. 0.4 MPa에서 0.6 MPa로 최적 압력이 이동한 것을 제외하고 유사한 경향이 관찰되었다. 이는 PyC 코팅 두께가 증가함에 따라 최적의 팽창 압력(popping pressure)이 증가했음을 나타낸다.

[0060] 파핑 공정을 수행하지 않은 비교예의 경우(0 MPa), 인접한 섬유는 팽창되지 않은 샘플에 밀접하게 부착되어 있다(도 3(d)). 실시예의 경우, 파핑 공정(0.6 MPa)은 인접한 섬유의 연결된 PyC 코팅을 분리하고, PyC 코팅 표면에 자국을 남긴다(도 3(c)). PyC 코팅이 섬유 표면에서 부분적으로 분리되어 슬러리가 섬유 사이의 기공으로 침투하는 것을 촉진시켰으나, 터지는 압력이 특정 값(1.0 MPa)을 초과하면 PyC 코팅이 섬유 표면의 일부 영역에서 대부분 분리되었다(도 3(e)).

[0061] 상기 실시예에서 각 공정이 슬러리의 침투에 미치는 영향을 확인하기 위해 SiC_f/SiC 복합체의 표면을 현미경으로 관찰하여 도 4에 나타내었다. 도 4의 (a), (a'), (b) 및 (b')는 각각 파핑(popping) 이후, EPD 이후, 진공 침투 이후 및 PIP 이전 CIP 이후에 관찰한 SiC_f/SiC의 SEM 이미지이다. 도 4의 (c) 내지 (d')는 7 번의 PIP 이후 서로 다른 해상도에서 연마된 $SiC_{fiber}/SiC_{filler}/SiC_{matrix}$의 SEM 이미지이다. 도 4의 (e) 및 (e')는 상온에서 굽힘 시험 후 CMC 파단 표면의 형태를 나타낸다.

[0062] 도 4의 (a) 내지 (b')는, 탄소섬유 및 SiC 섬유/번들 사이의 공극 공간이 대부분 채워진 것을 보여준다. EPD 및 진공/압력 침투 동안 사용된 SiC 필러는 탄소섬유 및 SiC 섬유 프리폼에 균일하게 분산되었다. 도 4의 (c) 내지 (d')는 SiC 매트릭스가 섬유 사이의 빈 공간과 기공을 균일하고 조밀하게 덮고 있음을 보여준다. 그러나 일부 영역에서는 슬러리 침투 과정에서 SiC 필러의 불완전한 충전으로 인해 기공이 관찰된다. 섬유와 섬유 다발 사이의 자유 공간은 PIP 이후 PCS에 의해 상당히 채워졌는데, 이는 PCS 변환에서 높은 함침 효율과 상대적으로 작은 부피 수축이 발생함을 입증한다.

[0063] 파핑(popping)을 실시한 경우 CMC의 표면적은 13.91 m^2, 다공성은 20.66 %이었다. 파핑(popping)을 실시하지 않은 경우 CMC의 표면적은 14.19 m^2, 다공성은 21.0 %로 나타났다.

[0064] 본 발명의 실시예에서 파핑(popping)을 병행하여 제조한 SiC_f/SiC CMC는 7 번의 PIP 사이클 후 2.65g/cm^3의 고밀도를 보여준다. 이로 인하여 기계적 강도 역시 증가할 수 있다.

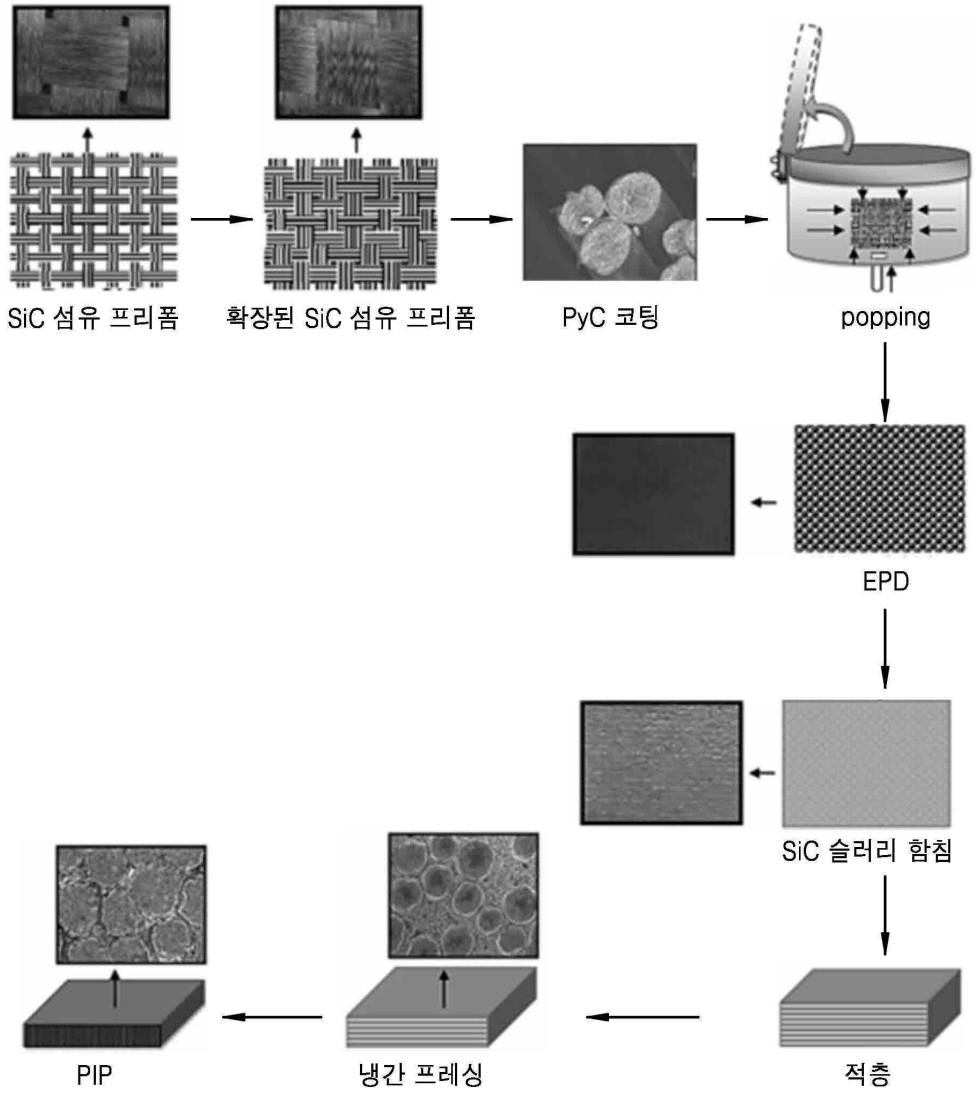
[0065] 도 4의 (e) 및 (e')는 CMC의 파단된 표면에서 섬유 풀아웃(pull-out)이 발생하지 않았음을 보여준다. 열분해 후 섬유 표면의 거칠기가 증가하여 섬유가 빠지는 것(pull-out)을 억제한 것으로 보인다. 이는 섬유와 매트릭스 사이에 강한 계면 결합이 존재함을 보여준다.

[0066] 상기와 같은 실험 결과를 통하여, 초음파 처리, 파핑, EPD, 진공 침투 및 CIP를 포함한 공정은 SiC_f/SiC CMC 제조를 위한 SiC 매트릭스의 침투를 향상 시켰음을 확인할 수 있다. 특히, 파핑 공정은 복합체의 밀도를 높이고 슬러리의 섬유 직물에 대한 균일한 침투를 개선하는 데 효과적이다.

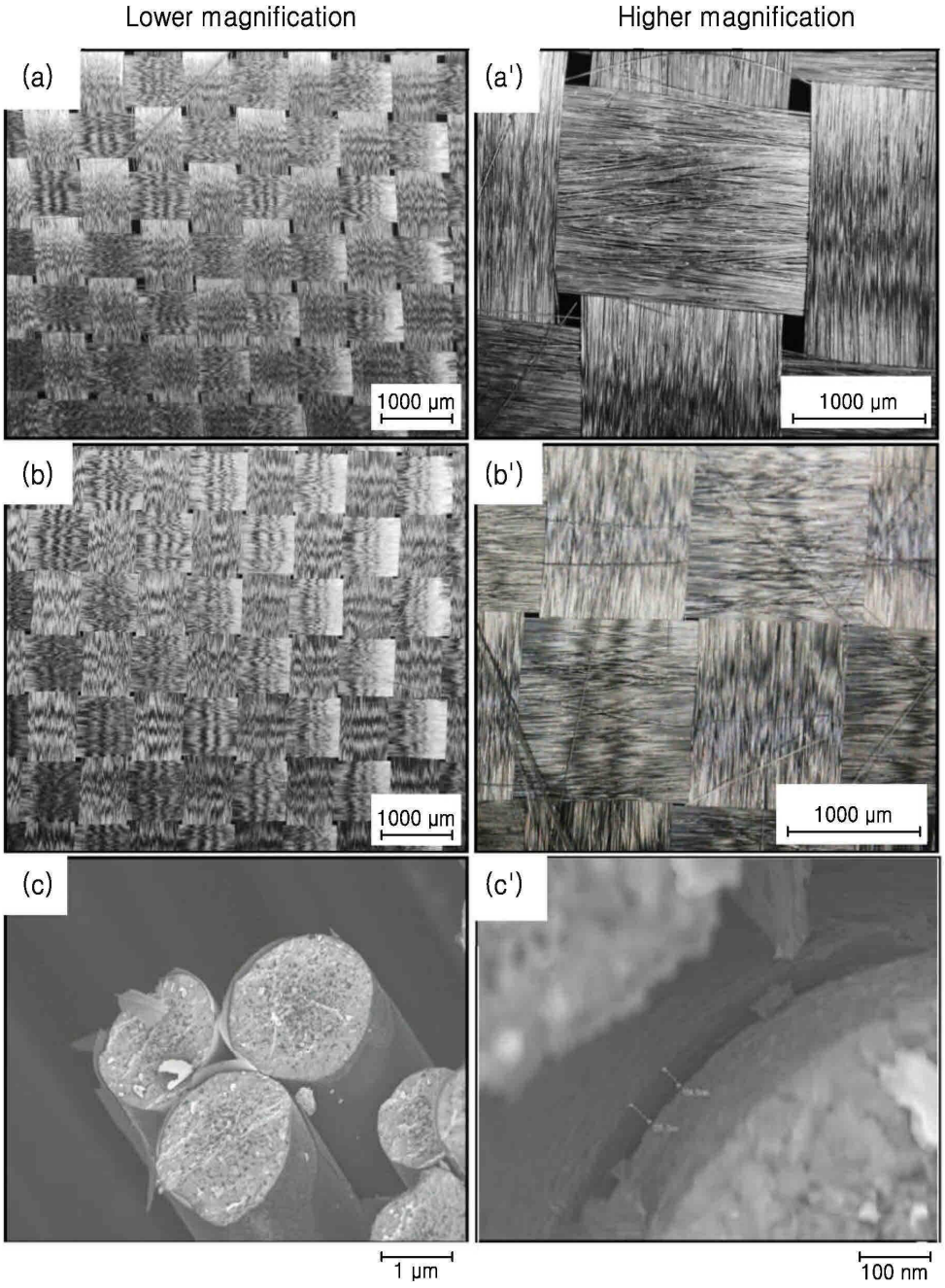
[0067] 이상에서 설명한 본 발명의 기술적 사상이 전술한 실시예 및 첨부된 도면에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 여러 가지 치환, 변형 및 변경이 가능하다는 것은, 본 발명의 기술적 사상이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어 명백할 것이다.

도면

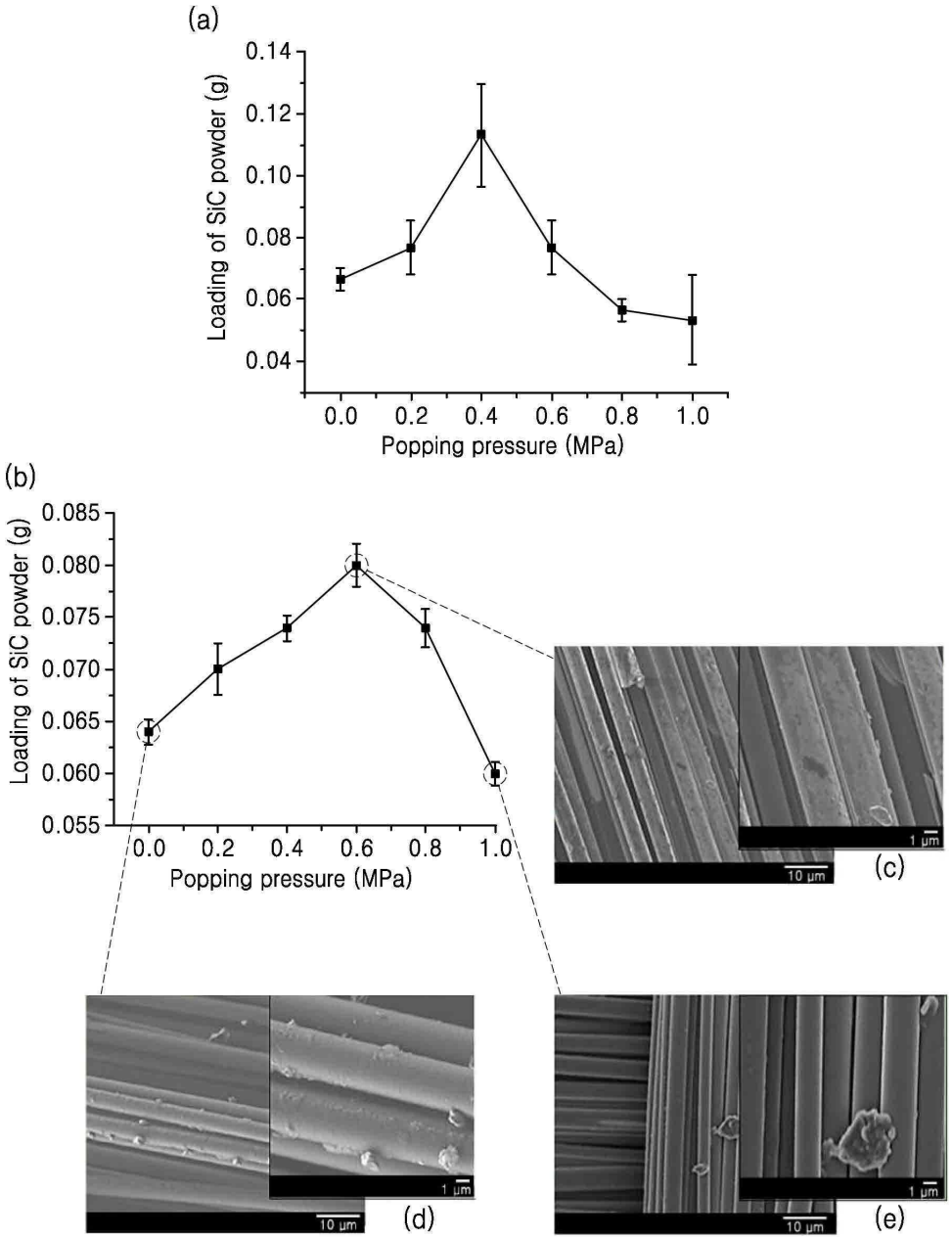
도면1



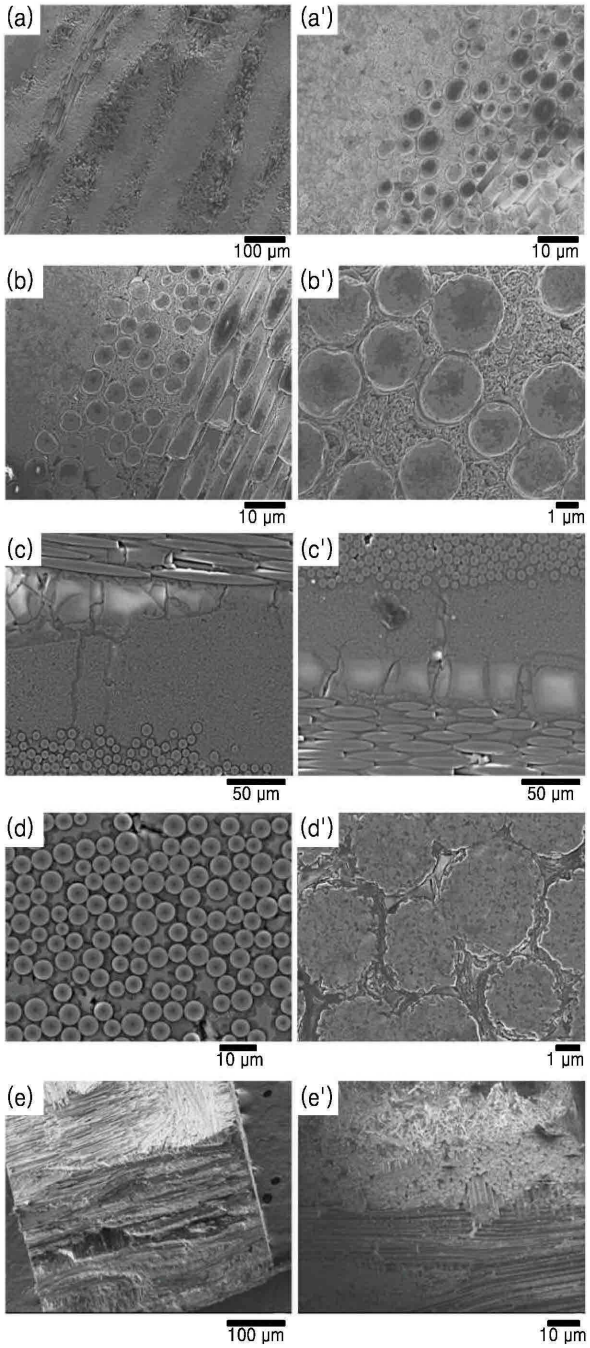
도면2


Lower magnification
Higher magnification
(a)
(a')
1000 μm
1000 μm
(b)
(b')
1000 μm
1000 μm
(c)
(c')
1 μm
100 nm

도면3


(a)
Loading of SiC powder (g)
0.14
0.12
0.10
0.08
0.06
0.04
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
Popping pressure (MPa)
(b)
Loading of SiC powder (g)
0.085
0.080
0.075
0.070
0.065
0.060
0.055
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
Popping pressure (MPa)
1 μm
10 μm
(c)
1 μm
10 μm
(d)
1 μm
10 μm
(e)

도면4


(a)
100 μm
(a')
10 μm
(b)
10 μm
(b')
1 μm
(c)
50 μm
(c')
50 μm
(d)
10 μm
(d')
1 μm
(e)
100 μm
(e')
10 μm