

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2022-0080425
(43) 공개일자 2022년06월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 35/83 (2006.01) C04B 35/52 (2006.01)
C04B 35/626 (2006.01) C04B 35/64 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C04B 35/83 (2013.01)
C04B 35/521 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0169515
(22) 출원일자 2020년12월07일
심사청구일자 2020년12월07일

(71) 출원인
국방과학연구소
대전광역시 유성구 북유성대로488번길 160 (수남동)
(72) 발명자
이지은
대전광역시 유성구 북유성대로488번길 160
배수빈
대전광역시 유성구 북유성대로488번길 160
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 탄소섬유를 이용한 탄소 / 탄소 복합재의 제조방법

(57) 요약

본 발명에 따른 탄소/탄소 복합재의 제조방법은 1250℃ 이상의 고온에서 6% 이상의 질량 손실이 발생하는 탄소섬유를 포함하는 탄소 섬유 프리폼에 탄소원을 함침하는 함침하고 탄소원이 함침된 탄소 섬유 프리폼을 탄화 열처리하는 함침 및 탄화 단계; 탄화 열처리된 탄소 섬유 프리폼을 탄화 열처리보다 높은 온도에서 열처리하는 고온 어닐링 단계; 및 고온어닐링된 탄소 섬유 프리폼을 흑연화 열처리하는 흑연화단계;를 포함한다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

C04B 35/522 (2013.01)

C04B 35/6267 (2013.01)

C04B 35/62675 (2013.01)

C04B 35/64 (2013.01)

(72) 발명자

조남춘

대전광역시 유성구 북유성대로488번길 160

이형익

대전광역시 유성구 북유성대로488번길 160

명세서

청구범위

청구항 1

1250℃ 이상의 고온에서 6% 이상의 질량 손실이 발생하는 탄소섬유를 포함하는 탄소 섬유 프리폼에 탄소원을 함침하는 함침하고 탄소원이 함침된 탄소 섬유 프리폼을 탄화 열처리하는 함침 및 탄화 단계;

탄화 열처리된 탄소 섬유 프리폼을 탄화 열처리보다 높은 온도에서 열처리하는 고온어닐링 단계; 및

고온어닐링된 탄소 섬유 프리폼을 흑연화 열처리하는 흑연화단계;

를 포함하는 탄소/탄소 복합재의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 함침 및 탄화 단계 전, 상기 탄소 섬유 프리폼을 열처리하는 단계를 더 포함하는 탄소/탄소 복합재의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

흑연화단계 전, 상기 함침 및 탄화단계 및 고온어닐링 단계를 밀도화를 위한 단위 공정으로 하여, 상기 단위 공정이 3 내지 6회 반복 수행되는 탄소/탄소 복합재의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 탄화 열처리는 600 내지 1500℃에서 수행되는 탄소/탄소 복합재의 제조방법.

청구항 5

제 3항에 있어서,

상기 단위 공정의 $n(n=3$ 내지 6의 자연수)회 반복 수행시, 하기 식 1을 만족하는 탄소/탄소 복합재의 제조방법.

(식 1)

$$T_{j-1} \leq T_j$$

(식 1에서 T_j 에서 j 는 2 내지 n 의 정수로, T_{j-1} 은 $j-1$ 번째 수행되는 고온어닐링시의 온도이며, T_j 는 j 번째 수행되는 고온어닐링시의 온도이다)

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 고온어닐링은 1500 내지 2000℃에서 수행되는 탄소/탄소 복합재의 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 탄소 섬유 프리폼은 탄소섬유가 직조된 시트인 탄소섬유 시트 및 상기 탄소섬유 시트의 적어도 일면에 위치하는 탄소 섬유 웹(web)을 포함하는 탄소 직물을 포함하는 탄소/탄소 복합재의 제조방법.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 탄소 섬유 프리폼은 탄소 직물에 함유된 탄소섬유 시트의 경사(날실)의 방향을 기준(0°)로 하여, 인접하는 탄소 직물간 경사 방향이 서로 상이하도록 다방향 적층된 탄소/탄소 복합재의 제조방법.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 탄소원의 함침은 상압 함침인 탄소/탄소 복합재의 제조방법.

청구항 10

제 1항 내지 제 9항 중 어느 한 항에 따른 탄소/탄소 복합재의 제조방법으로 제조된 탄소/탄소 복합재.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 탄소섬유를 이용한 탄소/탄소 복합재의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게, 고온에서 질량 손실이 큰 탄소섬유를 이용하여 우수한 기계적 물성을 갖는 탄소/탄소 복합재를 제조할 수 있는 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 탄소/탄소 복합재는 강화재(reinforcement)인 탄소섬유와 탄소 기지재(matrix)로 이루어져 있다. 탄소/탄소 복합재는 프리폼 제조 후 밀도화하는 공정을 수행하여 제조된다. 보다 세부적으로, 프리폼 제조 후에는 불순물 등의 제거 목적으로 초기 열처리를 수행한 후 프리폼에 탄소원을 공급하고 탄화시키는 밀도화 공정을 수행하여 제조될 수 있다. 고밀도를 위해 이러한 밀도화 공정은 수 회 반복하여 수행되는 것이 통상적이다.

[0003] 밀도화 공정 시 상압함침 탄화, 화학기상 침투법, 혹은 고압함침탄화, 진공함침탄화 등 다양한 방법을 통한 밀도화를 수행할 수 있으며, 밀도화 공정은 동일 방법을 반복하거나 서로 상이한 방법들을 적절하게 조합하여 이루어졌다.

[0004] 탄소/탄소 복합재의 물성은 강화재로 사용되는 탄소섬유의 물성에 크게 의존하며, 고온에서 질량 감소가 큰 탄소 섬유는 복합재 제조를 위한 열처리 공정에서 복합재의 인장강도와 압축강도 등 기계적 물성이 크게 저하되는 문제점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제0503499호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 고온 질량감소가 큰 탄소섬유를 이용하여 향상된 기계적 물성을 갖는 탄소/탄소 복합재를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명에 따른 탄소/탄소 복합재의 제조방법은 1250°C 이상의 고온에서 6% 이상의 질량 손실이 발생하는 탄소 섬유를 포함하는 탄소 섬유 프리폼에 탄소원을 함침하는 함침하고 탄소원이 함침된 탄소 섬유 프리폼을 탄화 열처리하는 함침 및 탄화 단계; 탄화 열처리된 탄소 섬유 프리폼을 탄화 열처리보다 높은 온도에서 열처리하는 고온어닐링 단계; 및 고온어닐링된 탄소 섬유 프리폼을 흑연화 열처리하는 흑연화단계;를 포함한다.

[0008] 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소/탄소 복합재의 제조방법은 함침 및 탄화 단계 전, 상기 탄소 섬유 프리폼을

열처리하는 단계를 더 포함할 수 있다.

- [0009] 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소/탄소 복합재의 제조방법에 있어, 흑연화단계 전, 상기 함침 및 탄화 단계 및 고온어닐링 단계를 밀도화를 위한 단위 공정으로 하여, 상기 단위 공정이 3 내지 6회 반복 수행될 수 있다.
- [0010] 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소/탄소 복합재의 제조방법에 있어, 상기 탄화 열처리는 600 내지 1500℃에서 수행될 수 있다.
- [0011] 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소/탄소 복합재의 제조방법에 있어, 상기 단위 공정의 $n(n=3$ 내지 6의 자연수)회 반복 수행시, 하기 식 1을 만족할 수 있다.
- [0012] (식 1)
- [0013] $T_{j-1} \leq T_j$
- [0014] 식 1에서 T_j 에서 j 는 2 내지 n 의 정수로, T_{j-1} 은 $j-1$ 번째 수행되는 고온어닐링시의 온도이며, T_j 는 j 번째 수행되는 고온어닐링시의 온도이다.
- [0015] 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소/탄소 복합재의 제조방법에 있어, 상기 고온어닐링은 1500 내지 2000℃에서 수행될 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소/탄소 복합재의 제조방법에 있어, 상기 탄소 섬유 프리폼은 탄소섬유가 직조된 시트인 탄소섬유 시트 및 상기 탄소섬유 시트의 적어도 일면에 위치하는 탄소 섬유 웹(web)을 포함하는 탄소 직물을 포함할 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소/탄소 복합재의 제조방법에 있어, 상기 탄소 섬유 프리폼은 탄소 직물에 함유된 탄소섬유 시트의 경사(날실)의 방향을 기준(0°)로 하여, 인접하는 탄소 직물간 경사 방향이 서로 상이하도록 다방향 적층될 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소/탄소 복합재의 제조방법에 있어, 상기 탄소원의 함침은 상압 함침일 수 있다.
- [0019] 본 발명은 상술한 탄소/탄소 복합재의 제조방법으로 제조된 탄소/탄소 복합재를 포함한다.

발명의 효과

- [0020] 본 발명에 따른 탄소/탄소 복합재의 제조방법은 고온 질량 감소가 큰 탄소섬유에 기반한 탄소 섬유 프리폼을 이용하고, 탄소원의 상압 함침을 통해 밀도화가 수행됨에도, 종래 고품위 탄소 섬유 및 탄소원의 고압 함침에 의해 제조되는 종래 탄소복합재에 준하거나 종래 탄소복합재보다도 향상된 기계적 물성을 갖는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소복합재의 제조방법의 공정을 도시한 일 공정도이며,
 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소복합재의 제조방법의 공정을 도시한 다른 일 공정도이며,
 도 3은 본 발명의 일 실시예에서 사용된 탄소섬유의 TGA 분석 결과를 도시한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명에 따른 탄소/탄소 복합재를 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 도면들은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 따라서, 본 발명은 이하 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 이하 제시되는 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.
- [0023] 또한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.
- [0024] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 제1, 제2 등의 용어는 한정적인 의미가 아니라 하나의 구성 요소를 다른

구성 요소와 구별하는 목적으로 사용된다.

- [0025] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 포함하다 또는 가지다 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 또는 구성 요소가 존재함을 의미하는 것이고, 특별히 한정하지 않는 한, 하나 이상의 다른 특징들 또는 구성요소가 추가될 가능성을 미리 배제하는 것은 아니다.
- [0026] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서, 막(층), 영역, 구성 요소 등의 부분이 다른 부분 위에 또는 상에 있다고 할 때, 다른 부분과 접하여 바로 위에 있는 경우뿐만 아니라, 그 중간에 다른 막(층), 다른 영역, 다른 구성 요소 등이 개재되어 있는 경우도 포함한다.
- [0027] 본 출원인은 고온 질량 손실이 커 종래 탄소/탄소 복합재의 탄소섬유에서 배제되던 탄소섬유를 이용하여, 탄소/탄소 복합재의 기계적 물성을 확보하고자 장기간 연구를 수행한 결과, 탄소 섬유의 질량 손실시 발생하는 가스상을 이용하여 미세 크랙(crack)들을 균질하게 형성시키며 밀도화를 수행하는 경우, 보다 치밀한 탄소 매트릭스를 형성할 수 있으며 탄소 섬유와 매트릭스간의 공고하게 결합되고, 가스상 발생을 위한 열처리에 의해 탄소 섬유의 품위가 향상되어, 탄소/탄소 복합재의 기계적 물성이 크게 향상됨을 발견하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0028] 상술한 발견에 기반한 본 발명에 따른 탄소/탄소 복합재는 1250℃ 이상의 고온에서 6% 이상의 질량 손실이 발생하는 탄소섬유를 포함하는 탄소 섬유 프리폼에 탄소원을 함침하는 함침하고 탄소원이 함침된 탄소 섬유 프리폼을 탄화 열처리하는 함침 및 탄화 단계; 탄화 열처리된 탄소 섬유 프리폼을 탄화 열처리보다 높은 온도에서 열처리하는 고온어닐링 단계; 및 고온어닐링된 탄소 섬유 프리폼을 흑연화 열처리하는 흑연화단계;를 포함한다.
- [0029] 본 발명에서 탄소섬유는 1250℃ 이상의 고온(T_{ref}), 구체적으로 1250 내지 1400℃의 고온, 보다 구체적으로 1250 내지 1300℃의 고온(T_{ref})에서의 질량 손실이 6% 이상, 구체적으로 6 내지 10%인 탄소섬유를 의미할 수 있다. 이때, 질량 손실이 6%라 함은 고온(T_{ref}) 노출 전 상온에서의 탄소 섬유의 질량을 100으로, 상술한 고온(T_{ref}) 조건에서의 탄소 섬유 질량이 94임을 의미하는 것이며 6의 질량이 감소함을 의미하는 것이다.
- [0030] 실험적으로 탄소섬유는 1250℃ 이상의 고온까지 수행되는 열 중량 분석(TGA; Thermal Gravimetric Analysis) 결과에 의해 규정될 수 있고, 실험적 명확함을 위해, 1 내지 5g의 탄소 섬유를 질소분위기 하, 상온(25℃)에서 판단 기준이 되는 1250℃ 이상의 고온(T_{ref})까지 10℃/min의 가열속도로 측정된 TGA 측정 결과에 의해 규정될 수 있으며, 이때, TGA가 수행되는 온도의 상한은 1500 내지 1700℃일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0031] 구체적으로, 탄소섬유는 1250℃ 이상의 고온에서 6% 이상의 질량 손실이 발생함과 동시에, 상온 인장강도가 4000 내지 6000 MPa 수준의 탄소섬유를 의미할 수 있다. 이때, 상온(20 내지 30℃) 인장강도는 ISO 10618 기준 한 값일 수 있다.
- [0032] 종래와 같이 고품위의 탄소 섬유에 기반한 프리폼을 이용하는 경우, 탄소원을 프리폼에 함침하고 탄화 열처리하는 공정을 반복 수행하여 밀도화를 완료한 후, 최종적으로 흑연화 열처리하여 탄소/탄소 복합재를 제조하는 것이 통상적이다.
- [0033] 반면, 본 발명에 따른 탄소/탄소 복합재의 제조방법은 탄소원을 탄화시키는 탄화 열처리 후, 탄화 열처리보다 높은 온도에서 열처리하는 고온어닐링 단계를 수행한다. 고온어닐링 단계에서 프리폼에 함유된 탄소섬유의 질량 손실과 이에 따른 가스상이 발생하며 탄화 열처리에 의해 생성된 탄소 매트릭스 및 탄소섬유 시트의 섬유들 사이에 미세 크랙들이 다량 형성될 수 있고, 이와 함께 탄소섬유의 품위가 향상될 수 있다. 탄소 매트릭스에 생성된 미세 크랙들에 의해 탄소원이 프리폼 내부로 원활하고 균질하게 침투될 수 있고, 탄소섬유 시트 내부로도 탄소원이 공고하게 스며들 수 있어, 고도로 복잡한 기공 구조를 갖는 프리폼에서 밀도를 떨어뜨리는 원인이 되는 트랩된 기공의 형성이 효과적으로 억제될 수 있으며, 탄소 매트릭스와 탄소섬유 시트간 강하게 결합될 수 있다.
- [0034] 상세하게, 도 1의 공정도에 도시한 일 예와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소./탄소 복합재의 제조방법은, 프리폼 제조단계(s100), 프리폼 열처리 단계(s200), 탄소원 함침 및 탄화 열처리 단계(s300), 고온어닐링 단계(s400) 및 흑연화 열처리 단계(s500)를 포함할 수 있다.
- [0035] 도 1에 도시한 일 예와 같이, 탄소원의 함침 및 탄화 열처리 단계 전, 탄소섬유를 함유하는 탄소섬유 프리폼을 제조하는 단계(s100)가 더 수행될 수 있다.
- [0036] 탄소섬유 프리폼은 탄소섬유가 직조된 시트인 탄소섬유 시트를 포함할 수 있으며, 유리하게, 탄소섬유 시트 및 탄소섬유 시트의 적어도 일 면에 위치하는 탄소 섬유 웹을 포함하는 탄소 직물을 포함할 수 있다. 탄소섬유 시

트의 적어도 일 면에 적층되어 위치하는 탄소 섬유 웹은 탄소 섬유가 불규칙적으로 서로 얹힌 망형 구조일 수 있다. 탄소섬유 프리폼이 탄소섬유 시트와 탄소섬유 웹의 적층 구조를 갖는 탄소 직물에 기반함으로써, 탄소 직물의 적층 및 니들 편칭에 의한 직물간 결속시 직물간(층간) 결속력을 보다 강화시킬 수 있으며, 니들 편칭에 의한 탄소섬유 시트의 손상을 최소화할 수 있다. 이때, 탄소섬유 시트의 단위 면적당 탄소 섬유 웹의 질량은 5 내지 20 g/m^2 수준일 수 있으나 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 탄소 섬유 웹의 탄소 섬유 또한 저품위의 탄소섬유일 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 탄소직물의 두께는 0.1 내지 10mm 수준일 수 있으며, 실질적으로는 0.5 내지 5mm일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0037] 탄소 섬유 프리폼은 상술한 탄소 직물을 적층하고, 니들 편칭에 의해 적층된 탄소 직물간을 결속시켜 제조될 수 있다. 탄소 직물의 적층 시 탄소 직물에 함유된 탄소섬유 시트의 경사(날실)의 방향을 기준(0°)로 하여, 인접하는 탄소 직물간 경사 방향이 서로 상이하도록 다방향 적층될 수 있다.

[0038] 상세하게, 일 탄소 직물에 함유된 탄소섬유 시트의 경사 방향을 기준하고, 탄소 직물간 각도를 탄소섬유 시트의 경사간 각도로 하여, 일 탄소 직물 상부로 적층되는 다른 일 탄소 직물의 탄소 직물간 각도가 $\pm 30^\circ$, $\pm 45^\circ$, $\pm 60^\circ$, $\pm 90^\circ$, $\pm 120^\circ$, $\pm 135^\circ$ 또는 $\pm 150^\circ$ 가 되도록 적층될 수 있다. 구체적으로, 일 탄소 직물에 대하여 적층되는 둘 이상의 탄소 직물의 각도가 $\pm 30^\circ$, $\pm 45^\circ$, $\pm 60^\circ$, $\pm 90^\circ$, $\pm 120^\circ$, $\pm 135^\circ$ 및 $\pm 150^\circ$ 에서 선택되는 둘 이상의 각도가 되도록 순차적으로 반복 적층될 수 있다. 즉, 일 탄소 직물(A)을 기준으로, 그 상부로 적층되는 탄소 직물이 일 탄소 직물(A)에 대해 탄소 직물의 각도가 적층 순서대로 $\pm 45^\circ$, 0° 및 90° 가 되도록 순차적으로 탄소 직물이 적층될 수 있으며, 이러한 적층 구조가 반복되고 니들 편칭에 의해 적층된 직물간 결속되며 탄소 섬유 프리폼이 제조될 수 있다. 이러한 다방향 적층에 의해, 균일한 기계적 물성을 갖는 프리폼이 제조될 수 있으며, 특히 이러한 다방향 적층에 의해 고온어닐링시 매트릭스(직전 공정의 탄화 열처리)에 의해 형성된 탄소 매트릭스) 및 탄소 직물에 보다 균질하게 미세 크랙들이 형성될 수 있다.

[0039] 도 1에 도시한 일 예와 같이, 프리폼 제조 단계(s100)가 수행된 후, 프리폼을 열처리 하는 단계(s200)가 더 수행될 수 있다. 프리폼 열처리 단계(s200)는 프리폼에 함유된 불순물들을 제거하기 위한 열처리로, 진공 내지 불활성 분위기 하, 600 내지 800℃의 온도로 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0040] 도 1에 도시한 일 예와 같이, 프리폼 열처리(s200)가 수행된 후, 프리폼에 탄소원을 함침하고 탄화 열처리하는 단계(s300)가 수행될 수 있다. 사용되는 탄소원은 피치, 페놀 수지, 푸란 수지 등을 들 수 있으나, 유리한 예로, 탄소원은 피치일 수 있으며, 피치는 등방성 피치, 메소페이즈 피치 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 피치는 고탄화수율, 저점도성, 우수한 젖음성등의 측면에서 다른 탄소원(일 예로, 푸란 수지, 페놀 수지 등)보다 유리할 뿐만 아니라, 상압 함침시 보다 빠르고 용이하게 스며들 수 있어 유리하다. 피치의 연화점은 50 내지 350℃, 구체적으로 60 내지 300℃, 보다 더 구체적으로 60 내지 240℃일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 탄소원의 함침은 탄소원이 안정적인 액상(용융상)을 유지하는 온도에서 수행되면 무방하다. 일 예로, 탄소원이 피치인 경우, 피치의 연화점을 기준으로 연화점보다 10℃ 내지 100℃ 높은 온도에서 함침이 수행될 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다. 상술한 바와 같이, 종래 탄소/탄소 복합체 제조 공정은, 고품위의 탄소 섬유 기반 프리폼을 제조한 후, 프리폼에 탄소원을 4회 이상 반복적으로 고온/고압 함침시키고 탄화 처리하여 고밀도의 탄소 매트릭스를 형성하는 방법을 사용하여 제조되었다. 그러나, 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 제조방법은 고온어닐링 공정에 의해 매트릭스와 탄소 직물(탄소 섬유 시트)에 용이한 액상 침투 경로를 제공하는 미세 크랙들에 생성됨에 따라, 고압 함침이 아닌, 상압(대기압) 함침으로도 안정적인 고밀도화가 이루어질 수 있다. 이때, 상압은 인위적인 가압이나 감압이 가해지지 않은 압력으로, 상압은 대기압과 동일할 수 있으며, 약 1atm일 수 있다.

[0041] 탄소원 함침 및 탄화 단계(s300)에서 탄화 열처리는 프리폼에 침투한 탄소원을 탄화시키기 위한 열처리로, 탄화 열처리는 600 내지 1500℃, 구체적으로 600 내지 1000℃, 보다 더 구체적으로 700 내지 900℃, 더욱 더 구체적으로 750 내지 850℃에서 수행될 수 있다. 이러한 온도 범위는 탄소원이 원활히 탄화되면서도 탄화 열처리에서 프리폼 내부에 함유된 탄소섬유가 손상되는 것을 방지할 수 있어 유리하다. 탄화(탄소원의 열분해)를 위한 열처리는 불활성 분위기(아르곤, 질소, 헬륨 또는 이들의 혼합 가스 분위기)나 진공(10^{-2} torr 이상) 하에서 수행될 수 있으며, 1시간 내지 5시간 동안 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0042] 탄화 열처리 후 탄화 열처리보다 높은 온도, 유리하게 1500 내지 2000℃의 온도, 보다 유리하게 1500 내지 1900℃의 온도에서 탄화 처리된 프리폼을 열처리하는 고온 어닐링 단계(s400)가 수행될 수 있다. 고온어닐링 시 열처리 또한 불활성 분위기(아르곤, 질소, 헬륨 또는 이들의 혼합 가스 분위기)나 진공(10^{-2} torr 이상) 하에서 수

행될 수 있으며, 고온 어닐링 시간은 1시간 내지 10시간일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0043] 고온 어닐링 시, 탄소섬유에서 발생하는 가스상에 의해 탄소섬유 시트 내부 및 탄소 섬유 시트로부터 탄화 열처리에 의해 형성된 탄소 매트릭스를 관통하여 프리폼 외부로 연통되는 열린 구조의 미세 크랙들이 생성될 수 있으며, 이와 함께 탄소섬유의 품위가 향상되며, 탄소 매트릭스에 균질하게 흑연 시드(seed)들이 생성될 수 있다.
- [0044] 고온 어닐링 단계(s400)가 수행된 후, 밀도화된 프리폼은 흑연화를 위한 흑연화 열처리(s500)될 수 있다. 흑연화 열처리(s500)는 2000 내지 2500℃에서 수행될 수 있으며, 흑연화 열처리는 불활성 분위기나 진공 하 1시간 내지 10시간 수행될 수 있으나, 본 발명이 흑연화 처리의 구체 조건에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0045] 일 구체예에 따른 탄소/탄소 복합체의 제조방법은 탄소원 함침 및 탄화 단계 와 고온어닐링 단계를 단위 공정으로 하여, 단위 공정이 반복되어 밀도화가 수행될 수 있다. 구체적으로, 탄소 프리폼이 목적하는 밀도까지 밀도화되도록 탄소원 함침 및 탄화 단계(s300) 및 고온어닐링 단계(s400)가 반복 수행된 후 흑연화 열처리(s500) 단계가 수행될 수 있다. 이와 달리, 도 2에 도시한 일 예와 같이, 탄소 프리폼이 목적하는 밀도까지 밀도화되도록 탄소원 함침 및 탄화 단계(s300) 및 고온어닐링 단계(s400)가 반복 수행되되, 마지막 단위 공정에서 고온어닐링 단계(s400)가 수행되지 않고 탄화 열처리된 프리폼이 바로 흑연화 열처리(s500)되어도 무방하다.
- [0046] 일 구체예로, 단위 공정은 3 내지 6회, 구체적으로 4 내지 6회 반복 수행될 수 있으며, 마지막 단위 공정의 고온어닐링 단계(s400)가 수행되거나 또는 수행되지 않고 흑연화 열처리 단계가 수행될 수 있다. 단위 공정의 반복 수행시 직전 단위 공정의 고온어닐링 단계에서 발생하는 미세 크랙들에 의해 가압 함침이 아닌 단순 상압 함침으로도 프리폼에 잔류하는 기공들이 탄소원으로 효과적으로 채워질 수 있으며, 탄소섬유 시트 내부로도 효과적으로 침투할 수 있다.
- [0047] 이에, 본 발명의 일 예에 따른 탄소/탄소 복합체의 제조방법은, 고온 질량 감소가 큰 탄소섬유를 포함하는 탄소 섬유 프리폼에 탄소원을 상압 함침하고 탄소원이 함침된 탄소 섬유 프리폼을 탄화 열처리하는 함침 및 탄화단계; 탄화 열처리된 탄소 섬유 프리폼을 탄화 열처리보다 높은 온도에서 열처리하는 고온어닐링 단계; 및 고온어닐링된 탄소 섬유 프리폼을 흑연화 열처리하는 흑연화단계;를 포함할 수 있으며, 상압 함침과 탄화 열처리가 수행되는 함침 및 탄화단계와 고온어닐링 단계를 일 단위 공정으로, 단위 공정이 3 내지 6회, 구체적으로 4 내지 6회 반복 수행된 후, 흑연화 단계가 수행될 수 있으며, 선택적으로, 마지막 단위 공정에서 고온어닐링 단계가 수행되지 않고 바로 흑연화 단계가 수행될 수 있다.
- [0048] 상술한 바와 같이, 탄소 매트릭스 형성에 의한 밀도화는, 상술한 함침 및 탄화 단계와 고온어닐링 단계를 일 단위 공정으로 하여, 단위 공정이 3 내지 6회, 구체적으로 4 내지 6회, 보다 구체적으로 4 내지 5회 반복되어 수행될 수 있다.
- [0049] 반복 수행시 탄소원의 함침은 각각 상압함침일 수 있으며, 탄화 열처리시의 열처리 온도와 시간 또한 상술한 범위를 만족하는 한 각 단위공정에서의 탄화 열처리 온도와 시간은 동일하여도, 서로 상이하더라도 무방하다. 이는 최종적으로 제조되는 탄소/탄소 복합체의 물성이 상술한 탄화 열처리 범위 내에서 수행되는 한 탄화 열처리 조건에 민감하게 달라지지 않기 때문이며, 반복 수행시 각 단위공정의 고온어닐링 조건에 의해 민감하게 달라지기 때문이다.
- [0050] 유리한 일 예에 있어, 단위 공정의 $n(n=3$ 내지 6의 자연수)회 반복 수행 시, 각 단위 공정의 고온어닐링은 하기 식 1을 만족하도록 수행될 수 있다.
- [0051] (식 1)
- [0052] $T_{j-1} \leq T_j$
- [0053] 식 1에서 T_j 에서 j 는 2 내지 n 의 정수로, T_{j-1} 은 $j-1$ 번째 수행되는 고온어닐링시의 온도이며, T_j 는 j 번째 수행되는 고온어닐링시의 온도이다. 즉, 식 1은 단위 공정이 반복 수행되며 각 단위 공정의 고온 어닐링(열처리) 온도가 증가함을 의미하는 것이다.
- [0054] 식 1과 같이 단위 공정이 반복시 직전 단위 공정의 고온어닐링 온도보다 높은 온도에서 다음 단위 공정의 고온 어닐링이 수행됨으로써, 밀도화 전 공정에서 탄소원의 함침이 상압 함침으로 수행될 수 있으며, 고품위 탄소 섬유 기반 프리폼을 이용하고 고압 함침 기반 밀도화 공정을 통해 제조된 탄소/탄소 프리폼보다도 우수한 기계적 물성을 갖는 탄소/탄소 복합체가 제조될 수 있다.
- [0055] 상세하게, T_{j-1} 과 T_j 간의 온도 차는 50 내지 150℃일 수 있고, T_1 즉, 최초 수행되는 고온어닐링 온도는 1500 내

지 1550℃일 수 있고, T_n 즉, 마지막 수행되는 고온어닐링 온도는 1850 내지 1900℃일 수 있다. 각 단위 공정에서 고온어닐링 시간은 서로 독립적으로 1 내지 5시간일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0056] 상술한 단위 공정의 반복 수행에 의해 밀도화가 수행된 후, 밀도화된 프리폼은 흑연화를 위한 흑연화 열처리가 수행될 수 있다.

[0057] 본 발명은 상술한 제조방법으로 제조된 탄소/탄소 복합재를 포함한다.

[0058] 본 발명에 따른 탄소/탄소 복합재는 1250℃ 이상의 고온에서 6% 이상의 질량 손실이 발생하는 탄소 섬유 기반 프리폼으로부터 탄소원의 상압 함침에 의해 제조되었음에도 불구하고, 1.65g/cm^3 이상의 높은 밀도를 가지며, 95MPa 이상의 인장 강도 및 80MPa 이상의 압축 강도를 갖는 등 매우 우수한 기계적 물성을 갖는 장점이 있다.

[0059] (실시예)

[0060] 도 3에 도시한 TGA 분석 결과와 같이, 1250℃에서 6.88%의 질량 손실이 발생하며, 상온 ISO 10618 기준 4900 MPa 인장강도를 갖는 탄소섬유를 직조하여 탄소섬유 시트를 제조하고, 제조된 탄소섬유 시트의 일 면에 동일 탄소섬유의 웹(탄소 섬유 시트 단위 면적당 로딩된 탄소 섬유 웹의 질량 = 10g/m^2)을 형성하여 적층 단위인 탄소 직물을 제조하였다.

[0061] 제조된 탄소 직물에서 탄소섬유 시트의 경사 기준, 도 1과 같이 일 탄소 직물 상부에 경사각 각도가 $\pm 45^\circ$, 0° 및 90° 가 되도록 다방향 적층하고 이러한 다방향 적층이 반복되도록 하고 니들 펀칭으로 층간(탄소 직물간) 결속시켜 탄소섬유 프리폼을 제조하였다.

[0062] 밀도화 전 아르곤 분위기 800℃에서 2 시간 동안 열처리하여 프리폼 열처리를 수행하였으며, 밀도화를 위한 단위 공정은 5회 반복 수행되었다. 밀도화를 위한 단위 공정에서 탄소원의 함침은 150℃의 콜타르 피치(연화점 = 110℃)를 열처리된 프리폼에 상압 함침시켜 수행되었다. 단위 공정에서 탄화 열처리는 질소 분위기 하 800℃에서 3시간 동안 수행되었다. 단위 공정의 5회 반복 시 고온어닐링은 1회 1500℃, 2회 1600℃, 3회 1700℃, 4회 1800℃, 및 5회 1900℃에서 질소 분위기 하 1 시간 동안 수행되었다.

[0063] 단위 공정의 5회 반복에 의해 밀도화가 수행된 후, 질소 분위기 하 2000℃의 온도에서 1 시간 동안 흑연화 처리하여 탄소/탄소 복합재를 제조하였다.

[0064] (실시예 2)

[0065] 단위 공정의 반복 시 고온어닐링을 질소 분위기 하 1650℃의 온도에서 1시간 동안 동일하게 수행하고, 마지막 단위 공정에서 고온어닐링을 수행하지 않고 바로 흑연화 처리를 수행한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 탄소/탄소 복합재를 제조하였다.

[0066] (비교예 1)

[0067] 실시예 1과 동일하게 프리폼을 제조하고, 상압 함침 및 탄화 열처리를 수행하되, 고온어닐링을 수행하지 않고, 상압 함침과 탄화 열처리만을 5회 반복 수행한 후, 흑연화 열처리하여 탄소/탄소 복합재를 제조하였다.

[0068] 표 1은 제조된 탄소/탄소 복합재의 물성을 측정한 것으로, 밀도는 겉보기 밀도이며, 인장강도와 압축강도는 ASTM D638 및 ASTM D695에 따라 2000℃에서 측정한 것이다.

[0069] (표 1)

	밀도 (g/cm^3)	인장강도 (MPa)	압축강도 (MPa)
실시예 1	1.66	99.75	82.65
실시예 2	1.53	85.89	79.13
비교예 1	1.41	-	-

[0070]

[0071] 피치 함침 전, 열처리된 프리폼의 밀도가 1.35g/cm^3 이었음에 따라, 고온어닐링이 수행되지 않고 상압 함침과 탄화 열처리만이 반복 수행된 비교예 1의 경우, 실질적으로 밀도화가 잘 이루어지지 않음을 알 수 있다. 또한 비교예 1에서 제조된 샘플의 경우 인장 및 압축 시험 시, 파단이 정상적인 부분에서 일어나지 않아 강도 측정이 불가능하였다.

[0072] 반면, 본 발명에 따라 탄화 열처리와 탄소원 함침 사이에 고온어닐링이 수행되는 경우, 고밀도의 탄소/탄소 복합재가 제조됨을 알 수 있다. 인장강도와 압축강도 모두 고품위의 탄소 섬유를 이용하고 탄소원의 고압 함침을

반복하여 밀도화한 종래 탄소/탄소 복합재에 준하는 값을 나타냄을 알 수 있다. 나아가, 실시예 1과 같이 단위 공정 반복시 고온 어닐링 온도를 점차적으로 상승시키는 경우, 종래 탄소/탄소 복합재보다도 우수한 기계적 물성을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0073] 또한, 아래 제조예를 통해 보인 바와 같이, 1250℃ 이상의 고온에서 6% 이상의 질량 손실이 발생하는 탄소섬유의 경우, 초기 노출되는 온도에 따라 최종적으로 수득되는 탄소-탄소 복합재의 물성이 크게 달라진다. 아래의 제조예는 가능한 탄소섬유 프리폼 자체가 겪는 열적 히스토리에 의한 물성 변화를 명확히 관찰하고자 탄소원 대신 TG-CVI (thermal gradient - chemical vapor infiltration)를 이용하였으나, 프리폼이 노출되는 열적 히스토리에 의한 영향은 탄소원을 이용한 밀도화시에도 실질적으로 동일할 것이다.

[0074] (제조예)

[0075] 실시예 1과 동일한 탄소직물을 사용하여 원통형의 맨드릴(mandrel)에 적층하고 니들펀칭으로 결속시켜 파이프형상의 원통형 프리폼을 제조한 뒤, 표 2에 따라 초기 열처리를 실시한 후, TG-CVI (thermal gradient - chemical vapor infiltration) 공정으로 밀도화하고 표 2에 따라 최종 열처리를 수행함으로써 탄소/탄소 복합재를 제조하였다. 제조된 원통형 탄소/탄소 복합재의 인장시편과 압축시편은 섬유방향이 [45°/-45°]가 되도록 가공하였으며, ASTM 규격에 준하여 2000℃에서 시험한 결과, 제조예 1의 인장강도는 43.85MPa, 압축강도는 219.19 MPa로 나타났고, 제조예 2의 인장강도와 압축강도는 제조예 1에 미치지 못하는 값을 나타냈다. 즉, 제조예 1에서의 초기 열처리 온도 1500℃, 최종 열처리 온도 2000℃ 처리 시, 제조예 2에서의 프리폼 초기 열처리를 2000℃로 수행할 때보다 물성이 우수한 것을 알 수 있고, 이처럼 복합재 제조 과정 초기에 프리폼이 1500℃를 넘어가는 고온에 노출되는 경우 프리폼의 손상이 발생하며 복합재의 기계적 물성이 손상됨을 알 수 있다.

[0076] (표 2)

	열처리 온도(℃)		인장강도 (MPa)	압축강도 (MPa)
	초기	최종		
제조예 1	1500	2000	43.85	219.19
제조예 2	2000	2000	21.71	216.49

[0077]

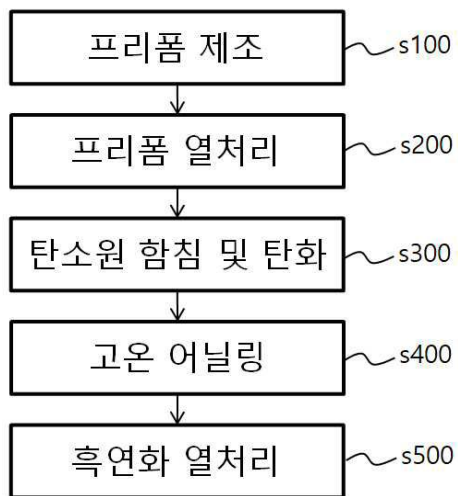
[0078] 제조예를 통해, 고온에서 질량 손실이 큰 탄소 섬유에 기반한 프리폼을 이용하여 탄소-탄소 복합재를 제조하는 경우, 공정 중 프리폼이 노출되는 열적 히스토리, 특히 초기 열적 노출 조건에 제조되는 탄소-탄소 복합재의 기계적 물성이 크게 영향을 받음을 알 수 있으며, 초기 열적 노출 온도가 1500℃ 이하인 것이 탄소 섬유의 손상을 방지할 수 있어 유리함을 알 수 있다.

[0079] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

[0080] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

