(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년10월23일
(11) 등록번호 10-2720128
(24) 등록일자 2024년10월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 35/80 (2006.01) *C04B 35/632* (2006.01)
C04B 35/638 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C04B 35/80 (2020.05)
C04B 35/18 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7020131
(22) 출원일자(국제) 2019년01월17일
심사청구일자 2021년11월23일
(85) 번역문제출일자 2020년07월13일
(65) 공개번호 10-2020-0111171
(43) 공개일자 2020년09월28일
(86) 국제출원번호 PCT/US2019/013935
(87) 국제공개번호 WO 2019/143768
국제공개일자 2019년07월25일
(30) 우선권주장
62/619,198 2018년01월19일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US20040096619 A1*
US20170341263 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
알바니 엔지니어드 콤포짓스, 인크.
미합중국 뉴햄프셔주 03867 로체스터 에어포트 드라이브 112
(72) 발명자
타가트 제임스
미국 메인 04530 배쓰 릿지 로드 289
(74) 대리인
리앤목특허법인

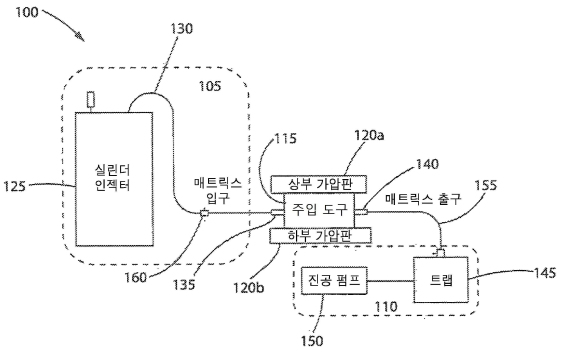
전체 청구항 수 : 총 27 항 심사관 : 허정오

(54) 발명의 명칭 **세라믹 매트릭스 복합재의 제조 방법**

(57) 요 약

세라믹 매트릭스 복합재의 제조 방법이 개시된다. 예비성형체는, 용매, 매트릭스 결합제 및 입자로 구성되는 슬러리로의 1회 이상의 침윤에 가해진다. 침윤들 사이에 용매의 제거는 용매 및 결합제 사이의 화학적 또는 물리적 성질의 차이를 이용함으로써 달성된다.

대 표 도



(52) CPC특허분류
C04B 35/632 (2013.01)
C04B 35/638 (2013.01)
C04B 2235/3217 (2013.01)
C04B 2235/3244 (2018.01)
C04B 2235/3246 (2013.01)
C04B 2235/3418 (2024.08)
C04B 2235/3463 (2013.01)
C04B 2235/483 (2013.01)
C04B 2235/5224 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

세라믹 매트릭스 복합재의 제조 방법으로서, 상기 제조 방법은

내부에 공동(cavity)을 갖는 주입 도구(injection tool)를 제공하는 단계;

상기 주입 도구의 상기 공동내에 예비성형체(preform)를 배치하는 단계;

용매, 매트릭스 결합제(binder) 및 고형물 입자를 갖는 슬러리로 상기 주입 도구의 상기 공동내의 상기 예비성형체를 침윤시키는 단계;

상기 주입 도구를 가열함으로써 상기 예비성형체를 상기 용매의 비점 초과 및 상기 매트릭스 결합제의 비점 미만의 온도로 가열하여 상기 용매를 증발시키고, 상기 증발된 용매를 흡인 배출(draw off)하는 것에 의하여, 상기 매트릭스 결합제를 경화시키지 않으면서 상기 용매의 적어도 일부를 제거하는 단계;

상기 예비성형체의 목적하는 특성이 달성되었는지 결정하는 단계;

상기 예비성형체의 상기 목적하는 특성이 달성되지 않은 경우, 상기 슬러리의 제형(formulation)을 변경해야 하는지 결정하고, 상기 예비성형체의 상기 목적하는 특성이 달성될 때까지 상기 슬러리 또는 변경된 슬러리로 상기 예비성형체를 침윤시키고, 상기 용매를 제거하고, 상기 목적하는 특성을 결정하는 것을 반복하는 단계; 및

상기 목적하는 특성이 달성된 후, 상기 예비성형체의 상기 매트릭스 결합제를 경화시키기에 충분한 온도까지 상기 주입 도구 및 상기 예비성형체를 가열하여 상기 주입 도구 내의 상기 슬러리를 경화시키는 단계를 포함하며,

상기 목적하는 특성은 밀도, 다공도 및 섬유 부피 분율로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 하나인, 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 용매의 적어도 일부를 제거하는 단계가, 상기 용매 및 상기 매트릭스 결합제 사이의 증기압의 차이를 활용하는 단계를 포함하는, 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 용매의 적어도 일부를 제거하는 단계가 진공을 가하는 단계를 포함하는, 제조 방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 용매가 이소프로필 알콜 또는 아세톤이고;

상기 매트릭스 결합제가 알루미늄 실리케이트 또는 실란이고,

상기 고형물 입자가 산화물 세라믹 재료인, 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 고형물 입자가 1 나노미터 내지 1000 나노미터 범위의 크기 분포를 갖는, 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 슬러리가 50 중량% 내지 85 중량%의 상기 고형물 입자를 갖는, 제조 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 슬러리가 75 중량% 내지 81 중량%의 상기 고형물 입자를 갖는, 제조 방법.

청구항 10

제8항에 있어서, 상기 산화물 세라믹 재료가 산화알루미늄, 이산화지르코늄 및 이트리아 안정화된 지르코니아로 이루어지는 군으로부터 선택된, 제조 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 예비성형체를 소결시키는 단계를 포함하는, 제조 방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 용매가 물이고;

상기 매트릭스 결합제가 알루미늄 실리케이트 또는 실란이고,

상기 고형물 입자가 이산화규소인, 제조 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 고형물 입자가 1 나노미터 내지 1000 나노미터 범위의 크기 분포를 갖는, 제조 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 슬러리가 50 중량% 내지 85 중량%의 상기 고형물 입자를 갖는, 제조 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 슬러리가 75 중량% 내지 81 중량%의 상기 고형물 입자를 갖는, 제조 방법.

청구항 16

제12항에 있어서, 상기 고형물 입자가 콜로이드 실리카인 제조 방법.

청구항 17

제12항에 있어서, 상기 예비성형체를 소결시키는 단계를 포함하는, 제조 방법.

청구항 18

제1항에 있어서, 상기 고형물 입자가 1 나노미터 내지 1000 나노미터 범위의 크기 분포를 갖는, 제조 방법.

청구항 19

제1항에 있어서, 상기 슬러리가 50 중량% 내지 85 중량%의 상기 고형물 입자를 갖는, 제조 방법.

청구항 20

제19항에 있어서, 상기 슬러리가 55 중량% 내지 85 중량%의 상기 고형물 입자를 갖는, 제조 방법.

청구항 21

제20항에 있어서, 상기 슬러리가 75 중량% 내지 81 중량%의 상기 고형물 입자를 갖는, 제조 방법.

청구항 22

제1항에 있어서, 상기 예비성형체 유형이 2차원 (2D) 건조 섬유 (또는 프리프레그) 적층체(layup), 2D 제직 라미네이트 적층체(2D woven laminate layup), 핀 가이드된 섬유 배치 생성된 예비성형체(pin guided fiber placement created preform), 3차원 (3D) 제직 예비성형체(woven preform) 및 조물 예비성형체(braided preform)로 이루어지는 군으로부터 선택된, 제조 방법.

청구항 23

제7항에 있어서, 상기 슬러리가 15 중량% 내지 50 중량%의 상기 용매를 갖는, 제조 방법.

청구항 24

제23항에 있어서, 상기 슬러리가 19 중량% 내지 25 중량%의 상기 용매를 갖는, 제조 방법.

청구항 25

제13항에 있어서, 상기 슬러리가 15 중량% 내지 50 중량%의 상기 용매를 갖는, 제조 방법.

청구항 26

제25항에 있어서, 상기 슬러리가 19 중량% 내지 25 중량%의 상기 용매를 갖는, 제조 방법.

청구항 27

제1항에 있어서, 상기 슬러리가 15 중량% 내지 50 중량%의 상기 용매를 갖는, 제조 방법.

청구항 28

제27항에 있어서, 상기 슬러리가 15 중량% 내지 45 중량%의 상기 용매를 갖는, 제조 방법.

청구항 29

제28항에 있어서, 상기 슬러리가 19 중량% 내지 25 중량%의 상기 용매를 갖는, 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 개시는 세라믹 매트릭스 복합재의 제조 방법에 관한 것이다. 특히, 본 개시는 복합재의 예비성형체 내로의 매트릭스 재료의 침윤에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 세라믹 매트릭스 복합재 (CMC)는 복합재 재료의 하위군일 뿐만 아니라 세라믹의 하위군이다. CMC는 세라믹 매트릭스 내에 매립된 세라믹 섬유를 가져, 세라믹 섬유 강화된 세라믹 재료를 형성한다. 매트릭스 및 섬유는 임의의 세라믹 재료 또는 탄소 및 탄소 섬유를 포함할 수 있다.

[0003] 산화물 세라믹 재료는 2개의 카테고리, 모놀리식(monolithic) 산화물 세라믹 및 산화물 세라믹 매트릭스 복합재(CMC)로 나뉜다. 모놀리식 산화물 세라믹 재료는 1600℃ 초과에서 핫 프레스되고 소결된 순수한 산화물 세라믹 분말로 구성된다. 산화물 CMC는 산화물 세라믹 섬유로 강화된 산화물 세라믹 매트릭스로 구성된다. 산화물 섬유는 모놀리식을 능가하여 개선된 기계적 성질을 제공한다. 섬유 강화재의 깨지기 쉬운 성질로 인하여, 산화물 CMC는 전형적으로, 산화물 섬유/포(fabric) 상에 코팅된 액체 슬러리, 예컨대 사전 함침(pre-impregnating) ("프리프레깅(prepregging)"), 또는 산화물 섬유 예비성형체 내로의 액체 침윤, 예컨대 졸겔 가공(sol-gel processing)을 사용하여 제조된다.

[0004] 탄소 (C), 실리콘 카바이드 (SiC), 알루미나 (Al_2O_3) 및 멀라이트 (mullite; Al_2O_3-SiO_2) 섬유가 CMC에 흔히 사용된다. 입자 (이는 "위스커(whisker)" 또는 "소판(platelet)"으로서 지칭됨)가 매트릭스 내에 매립된다. 매트릭스 재료는 C, SiC, 알루미나 및 멀라이트를 포함한다.

[0005] 제조 공정은 통상적으로 하기 3개의 단계로 이루어진다: (1) 목적하는 형상의 예비성형체로의 섬유의 적층(lay-up) 및 고정, (2) 매트릭스 재료의 침윤; 및 (3) 최종 기계가공, 및 요구되는 경우, 다공도를 감소시키기 위한

함침 또는 코팅과 같은 추가의 처리.

[0006] 다수의 산화물 CMC는 2차원 (2D) 다겹 적층체(multi-ply lay-ups)이다. 이는 전형적으로 결합제를 함유하는 용매화된 산화알루미늄 매트릭스 슬러리로 건조 포를 프리프레깅함으로써 수행된다. 즉, 상기 슬러리는 용매, 매트릭스 결합제 및 입자를 함유한다. 매트릭스는 열경화성이며, 오직 부분적으로 경화되어, 후속 가공 동안 용이한 취급을 가능하게 한다. 프리프레깅된 산화물 CMC는 이후에, 매트릭스 재료를 완전히 경화시킬 온도에 가해질 것이다.

[0007] 이어서, 프리프레깅된 포로부터 산화물 CMC 복합재를 위한 겹들(plies)이 절단되고, 진공 백(vacuum bag) (오토클레이브 가공용)에서 적층되거나 또는 압축(compaction)을 위해 프레스 가공된다. 이것이 완료되면, 오븐 경화 및 소결 공정 단계가 수행되어 가공을 완료한다. 추가적인 고밀화가 목적되는 경우, 강성화된(rigidized) 산화물 CMC를 통한 침윤을 개선하기 위해, 통상적으로 20 내지 60% (중량 분율 기준)의 고형물을 함유하는 다양한 희석 슬러리로 진공 침윤이 수행된다.

[0008] 또 다른 통상의 가공 방법은, 건조 2D 겹들의 스택 또는 3차원 (3D) 예비성형체를 적층하고, 산화알루미늄 슬러리로 침윤시키는 것이다. 이러한 접근법에서, 2개의 도구 가공 플레이트(tooling plate) (가압판(platen)) 사이에 건조 겹들이 적층(stack)되고, 높은 고형물 함량, 종종 75% 이상 (중량 분율 기준)의 고형물을 함유하는 산화물 슬러리 제형(oxide slurry formulation)을 갖는 슬러리 배스(bath) 중에 침윤된다. 이에 이어서, 경화 단계 및 소결 단계가 후속된다. 이어서, 산화물 CMC는 강성화되며, "자립형(free standing)"이고, 이는 더 이상 도구에 있을 필요가 없음을 의미한다.

[0009] 경화된/소결된 "자립형" 산화물 CMC는 산화물 고형물의 낮은 중량 분율을 함유하는 산화물 슬러리 제형을 갖는 슬러리 배스 중에서의 산화물 CMC의 추가적인 일련의 (1회 이상의) 침지에 의해 재침윤될 수 있다. 이에 이어서 다시 경화 단계 및 소결이 후속된다. 이어서, 목적하는 밀도 및 다공도가 달성될 때까지 더 많은 희석 슬러리 (침윤을 개선하기 위함)로 재침윤 및 경화/소결 단계가 반복된다.

[0010] 이들 방법을 사용하는 산화물 CMC는 시간 소모가 클 수 있으며, 복잡한 기하구조를 갖는 복합재에서 구현되기에 어려울 수 있다. 2D 알루미나 산화물 프리프레그 접근법에 대해, 여러 중요한 어려움이 있다. 이들은 하기를 포함한다:

[0011] · 산화물 CMC 프리프레그로 복잡한 형상을 적층하는 것은, 종종 산화물 프리프레그가 불량한 드레이프성(drapability)을 갖고, 종종 불량한 유동 특성 (침윤된 서브미크론 입자로 인함)을 갖기 때문에, 도전적일 수 있다.

[0012] · 특히 축외 겹들(off-axis plies)을 사용하여 날카로운 반경 또는 날카로운 가장자리 둘레에 겹들을 형성하는 것은 주름 또는 다른 이상 형상(anomalies)을 겹들에 유발하지 않으면서 달성하기에 매우 어려울 수 있다.

[0013] · 특히 축외 겹들을 사용하는 경우, 복잡한 부품을 위한 겹 키트(ply kit)는 매우 클 수 있다 (다수의 다양한 크기 및 구성(configuration) 겹들). 이는 조립하기 위해 시간 소모가 클 수 있고, 인간 적층 오류를 낳을 수 있다.

[0014] · 겹 적층(ply lay-up), 진공 배깅(vacuum bagging) 및 오토클레이브 사이클링은 느릴 수 있고, 노동 집약적일 수 있다.

[0015] 또한, 슬러리 침윤은 또한 어려움을 가지며, 이들은 하기를 포함한다:

[0016] · 추가적인 슬러리 침윤은 외부 표면을 "밀봉할" 수 있으며, CMC의 내부 공극(internal porosity)에 접근 불가능하게 할 수 있다. 즉, 슬러리 입자는 이후의 가공 사이클에서 CMC의 중앙 내로 잘 침윤되지 않을 수 있다. 외부 CMC 표면은 낮은 다공도로 치밀화될 수 있으며, 매트릭스가 여전히 다공성 영역을 갖는 CMC의 중앙 내로 침윤되는 것을 억제할 수 있다. 내부 다공성 영역에 접근가능하게 하기 위해 추가적인 가공 단계, 예컨대 기계가공이 필요할 수 있다.

[0017] · 배스 중에서의 추가적인 슬러리 침윤은 목적하지 않은 위치에 매트릭스 축적(build ups)을 유발할 수 있으며, 이는 산화물 CMC 치수 공차(dimensional tolerance)를 유지하기 위해 최종 기계가공을 요구한다.

발명의 내용

[0018] 본 개시는, 용매, 매트릭스 결합제 및 입자를 갖는 슬러리로 제직 예비성형체(woven preform)를 침윤시키는 단

계를 포함하는, 세라믹 매트릭스 복합재의 제조 방법을 기술한다. 용매의 적어도 일부는 매트릭스 결합제를 경화시키지 않고 제거된다. 예비성형체의 목적하는 특성이 달성될 때까지 침윤 및 용매 제거가 반복된다. 목적하는 특성은 전형적으로 밀도, 다공도 및 섬유 부피 분율로 이루어지는 군으로부터 선택된 적어도 하나이다. 목적하는 특성이 달성된 후, 슬러리는 경화되고, 예비성형체는 소결된다.

[0019] 일 구현예에서, 용매의 적어도 일부는, 용매 및 매트릭스 결합제 사이의 화학적 또는 물리적 성질, 예컨대 비제한적으로 비점 온도 또는 증기압의 차이를 활용함으로써 제거된다.

[0020] 일 구현예에서, 용매의 비점 초과 및 매트릭스 결합제의 비점 미만의 온도로 예비성형체를 가열하여 용매를 증발시키고, 이어서 예비성형체 내로 슬러리를 침윤시키고, 증발된 용매를 흡인 배출하였다(draw off). 특정한 구현예에서, 용매는 이소프로필 알콜 또는 아세톤이고, 매트릭스 결합제는 알루미늄 실리케이트 또는 실란이고, 고형물 입자는 산화물 세라믹 재료이다.

[0021] 특정 구현예에서, 용매가 물일 수 있고, 입자가 매트릭스 결합제와 조합된 이산화규소일 수 있다는 것이 고려된다. 보다 특히, 특정 구현예에서, 입자는 콜로이드 실리카일 수 있다.

[0022] 일부 구현예에서, 고형물 입자는 1 나노미터 내지 1000 나노미터 범위의 크기 분포를 갖는다. 일부 구현예에서, 슬러리는 50 중량% 내지 85 중량%의 고형물 입자 및 15 중량% 내지 50 중량%의 용매를 갖는다. 특히, 일부 구현예에서, 슬러리는 75 중량% 내지 81 중량%의 고형물 입자 및 19 중량% 내지 25 중량%의 용매를 갖는다.

[0023] 일부 구현예에서, 산화물 세라믹 재료는 산화알루미늄, 이산화지르코늄 및 이트리아 안정화된 지르코니아로 이루어지는 군으로부터 선택된다.

도면의 간단한 설명

[0024] 본 발명의 더욱 나은 이해를 제공하기 위해 포함된 첨부 도면은 본 명세서에 포함되어 일부를 구성한다. 본원에 제시된 도면은 본 발명의 다양한 구현예를 예시하며, 설명과 함께, 본 발명의 원리를 설명하는 역할을 한다. 도면에서,

도 1은 슬러리 침윤에 의한 CMC의 고밀화를 위한 일반적인 시스템 배열을 예시한다.

도 2는 개시된 방법의 일 구현예의 흐름도이고;

도 3은 다양한 유형의 3D 섬유 아키텍처(architecture)를 예시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 본 개시에서 용어 "포함하는(comprising)" 및 "포함하다(comprise)"는 "포함하는(including)" 및 "포함하다(include)"를 의미할 수 있거나 또는 미국 특허법에서 용어 "포함하는(comprising)" 또는 "포함하는(comprise)"에 통상적으로 주어진 의미를 가질 수 있다. 용어 "~로 본질적으로 이루어지는" 또는 "~로 본질적으로 이루어지다"는 청구범위에 사용되는 경우, 미국 특허법에서 이들에 부여된 의미를 갖는다. 본 발명의 다른 측면은 하기 개시 (및 본 발명의 범위 내)에 기술되어 있거나 또는 이로부터 자명하다.

[0026] 용어 "실(thread)", "섬유", "토우(tow)" 및 "사(yarn)"는 하기 설명에서 상호교환가능하게 사용된다. 본원에 사용된 "실", "섬유", "토우" 및 "사"는 모노필라멘트, 멀티필라멘트사(multifilament yarn), 가연사(twisted yarn), 멀티필라멘트 토우(multifilament tow), 텍스쳐사(textured yarn), 조물 토우(braided tow), 코팅사(coated yarn), 2성분사, 뿐만 아니라 당업계의 통상의 기술자에게 공지되어 있는 임의의 재료의 연신 파단 섬유(stretch broken fiber)로부터 제조된 사를 지칭할 수 있다. "사"는 탄소, 나일론, 레이온, 유리 섬유, 면(cotton), 세라믹, 아라미드, 폴리에스테르, 금속, 폴리에틸렌, 유리, 및/또는 목적하는 물리적, 열적, 화학적 또는 다른 성질을 나타내는 다른 재료로 제조될 수 있다.

[0027] "슬러리"는 액체 담체 (용매) 중 고형물, 예를 들어 입자, 예컨대 세라믹 입자의 분산액을 의미하며, 이는 또한 첨가제, 예컨대 결합제, 계면활성제, 분산제 등을 함유할 수 있다.

[0028] "CMC"는 세라믹 매트릭스 복합재를 의미한다. CMC의 하위 카테고리는 "산화물 CMC"를 포함한다.

[0029] 본 발명, 이의 사용에 의해 얻어지는 이의 이점 및 목적의 더욱 나은 이해를 위해, 첨부되는 설명 대상(descriptive matter)을 참조하며, 본 발명의 비제한적인 구현예는 첨부 도면에 예시되어 있고, 상응하는 성분

은 동일한 참조 번호에 의해 확인된다.

[0030] 본 개시는, 예비성형/몰드 도구(mold tool) (이는 또한 "도구" 및 "주입 도구(injection tool)"로서 상호교환가능하게 지칭됨)에서 예비성형체, 예컨대 2D 제직 라미네이트 적층체(2D woven laminate layup), 핀 가이드된 섬유 배치 생성된 예비성형체(pin guided fiber placement created preform), 3D 제직 예비성형체 또는 조물 예비성형체(braided preform) (상기 섬유 예비성형체 유형들은 이하에 "예비성형체" 또는 "섬유 예비성형체"의 용어에 포함됨)의 슬러리 침윤에 의해 세라믹 매트릭스 복합재를 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명의 방법의 특징은 결합제의 완전한 경화 또는 고정(setting)의 허용 없이 주입 도구로부터 슬러리 용매를 제거하는 것이다.

[0031] 본 발명의 방법은 용매 및 결합제 사이의 화학적 또는 물리적 성질의 차이를 이용하거나 또는 활용한다. 성질 차이를 사용하여, 용매를 제거하고 결합제를 완전히 경화시키지 않는 방법은 생성된 CMC의 밀도, 다공도 및 섬유 부피 분율의 더 우수한 제어를 가능하게 할 수 있다. 미경화된 결합제는 입자/결합제가 몰드 내에서 유동하도록 하여, 설계 인자, 예컨대 최종 CMC 설계 인자, 예컨대 밀도, 다공도 및 섬유 부피 분율 등의 조작을 가능하게 한다.

[0032] 침윤물

[0033] 일부 구현예에서, 이 공정에 사용된 주입 슬러리(injection slurry)는, 산화알루미늄 입자 또는 이트리아 안정화된 지르코니아 (YSZ 또는 ZrO_2)를 포함하는 산화물 세라믹 재료, 매트릭스 결합제 ("결합제") 및 용매를 포함한다. 이 슬러리 중 입자는 전형적으로 1 나노미터 내지 1000 나노미터의 크기 분포를 갖는 서브미크론 분쇄 입자이다. 일 구현예에서, 입자는 이산화규소, 및 특정한 구현예에서 콜로이드 실리카 입자일 수 있다. 슬러리는 50 내지 85% (중량 분율 기준) 범위의 고형물 및 15 내지 50% (중량 분율 기준) 범위의 용매를 가질 수 있다. 55 내지 85% (중량 분율 기준) 범위의 고형물 및 15 내지 45% (중량 분율 기준) 범위의 용매를 갖는 슬러리는 50 내지 54% 범위의 고형물를 사용하는 것보다 더 시간 효율적일 수 있다. 60 내지 75% (중량 분율 기준)의 고형물 및 25 내지 40% (중량 분율 기준)의 용매를 갖는 슬러리가 사용될 수 있는 것이 예상된다. 특정한 구현예에서, 산화알루미늄 슬러리는 75 내지 81% (중량 분율 기준) 범위의 고형물 및 19 내지 25% (중량 분율 기준) 범위의 용매를 갖는다.

[0034] 사용된 결합제는 알루미늄 실리케이트, 실란, 또는 통상적으로 알려져 있는 다른 매트릭스 결합제일 수 있다. 사용된 용매는 고도 휘발성 용매, 예컨대 이소프로필 알콜 (IPA), 아세톤 등이다. "고도 휘발성"은 매트릭스 결합제보다 더 휘발성임을 의미한다. 일부 구현예에서, 용매는 물일 수 있다.

[0035] 이에 따라, CMC는 3개의 성분을 포함한다: (1) 용매, (2) 매트릭스 결합제, 및 (3) 입자. CMC는 상기 3개의 성분의 임의의 조합을 포함한다. 예를 들어, 용매는 이소프로필 알콜, 아세톤 또는 물 중 임의의 것일 수 있고; 매트릭스 결합제는 알루미늄 실리케이트, 실란 또는 통상적으로 알려져 있는 다른 매트릭스 결합제 중 임의의 것일 수 있고; 입자는 산화알루미늄 입자 또는 이트리아 안정화된 지르코니아 (YSZ 또는 ZrO_2)를 포함하는 세라믹 재료일 수 있거나, 또는 이산화규소 (이는 콜로이드 실리카를 포함함)일 수 있다. 이들 성분 각각은 본원에 상술한 바와 같이 특성화(characterization)될 수 있다.

[0036] 섬유 예비성형체

[0037] 2D 제직 건조 섬유 (또는 프리프레그) 적층체, 3차원 (3D) 제직 예비성형체, 핀 가이드된 섬유 배치 생성된 예비성형체, 조물 예비성형체 또는 다른 예비성형체(들)는 산화알루미늄 섬유로 제조될 수 있다. 2D 아키텍처는 0°/90°, 0°/-45°/90°/45° 또는 이의 임의의 조합을 포함하는 라미네이트 구조체 겹 적층 스케쥴(laminate structure ply lay-up schedule)을 가질 수 있다. "0°/90°" 적층 스케쥴은, 연속 층에서, 임의의 기준(datum)에 대하여 경사(warp) 섬유가 0°와 90°에서 교호(alternate)하는 것을 의미한다. "0°/-45°/90°/45°" 적층 스케쥴은, 연속 층에서, 임의의 기준에 대하여 경사 섬유의 상기 각도를 제공한다. 유사하게, 0°/-60°/90°/60° 적층이 사용될 수 있다.

[0038] 일부 경우에, 예비성형체는 제조되는 품목의 준정형(near net shape) 기술이다. 즉, 예비성형체는 목적하는 최종 형상 (정형)에 매우 근접하며, 이는 표면 마무리, 기계가공 또는 연마(grinding)에 대한 필요성, 및/또는 폐기물을 감소시킬 수 있다. 또한, 가공 시간이 감소될 수 있다.

[0039] 3D 섬유 아키텍처는 도 3에 도시되어 있는 바와 같은 직교(310), 겹대겹(ply-to-ply)(320) 또는 각도 상호맞물림(interlock)(330)일 수 있다. 경사 및 위사(weft) (fill) 방향으로의 섬유 부피는 용도에 따라 달라질 수 있

다. 산화알루미늄 섬유는, 예를 들어 3M® Nextel® 섬유 등급 중 임의의 섬유 및 임의의 데니어(denier)의 섬유, 또는 다른 유사한 섬유일 수 있다.

[0040] 도구 가공 및 장비

[0041] 도 1은 본 방법을 구현하여 산화물 CMC를 제조하기 위해 사용될 수 있는 매트릭스 침윤 시스템의 단순화된 다이어그램을 예시한다. 상기 시스템은 매트릭스 슬러리를 제공하기 위한 매트릭스 입구(105), 및 매트릭스 슬러리 및 특히 슬러리의 용매를 예비성형체 (미도시됨)로부터 제거하기 위한 매트릭스 출구(110)를 포함한다. 예비성형체는 주입 도구(115)의 공동에 배치되며, 상기 공동은 예비성형체에 대한 상보적인 형상(complementary shape)을 갖는다. 주입 도구는, 공동이 노출되어 예비성형체를 수용할 수 있도록 적어도 2개의 부분으로 존재한다.

[0042] 주입 도구(115)의 부분들은 상부 가압판(120a) 및 하부 가압판(120b)을 갖는 도구 프레스(tool press)에 의해 함께 유지될 수 있다. 가압판들(120a, 120b)은 매트릭스 슬러리의 침윤의 압력에 대해 주입 도구의 부분들을 함께 유지하는 목적을 수행한다. 주입 도구에 열을 가하기 위한 히터 (미도시됨)는 도구 프레스의 부분일 수 있거나 또는 이와 분리될 수 있다.

[0043] 매트릭스 입구(105)는, 매트릭스 슬러리를 정압 하에 튜브(130)를 통해 주입 도구(115)의 1개 이상의 입구 포트(135)에 제공하기 위한 실린더 인젝터(125)를 포함한다. 밸브(160)는 용매가 예비성형체의 고밀화 동안 제거될 때 예비성형체 내로의 유동을 억제하기 위해 제공될 수 있다. 매트릭스 출구(110)는, 매트릭스 트랩(145) 및 튜브(155)를 통해 주입 도구(115)의 1개 이상의 출구 포트(140)에 부압을 제공하기 위한 진공 펌프(150)를 포함한다.

[0044] 1개 이상의 입구 포트(135)에서 매트릭스 슬러리에 가해진 정압은 1개 이상의 출구 포트(140)에서 가해진 부압과 함께, 침윤 동안 예비성형체 전체에 걸친 매트릭스 슬러리의 분포를 균등하게 하는 것을 도울 수 있다. 매트릭스 트랩(145)은 슬러리 침윤 동안 1개 이상의 출구 포트(140)를 빠져나오는 과량의 슬러리를 포획할 수 있다. 1개 이상의 출구 포트(140)에 가해진 부압은 또한 예비성형체의 고밀화를 위해 용매를 흡인 배출할 수 있다.

[0045] 사용 시, 밸브(160)는 개방되어, 매트릭스 슬러리가 정압 하에 실린더 인젝터로부터 주입 도구 내 예비성형체로 제공되는 것을 가능하게 한다. 매트릭스 슬러리를 예비성형체 전체에 걸쳐 흡인하는 것을 돕기 위해 진공 펌프에 의해 부압이 가해질 수 있다. 주입 도구를 빠져나오는 슬러리는 슬러리가 예비성형체를 침윤시켰다는 것에 대한 표시일 수 있다. 주입 도구를 빠져나오는 과량의 슬러리는 트랩에 의해 포획될 수 있다.

[0046] 밸브(160)는 예비성형체의 고밀화 동안 폐쇄될 수 있다. 공정의 이 부분에서, 용매는 매트릭스 슬러리로부터 분리되며, 1개 이상의 출구 포트에 가해진 부압에 의해 주입 도구로부터 흡인될 수 있다. 슬러리 중 고형물 산화물 입자 및 결합제는 예비성형체의 틈새 공간(interstitial space)에 남아있으며, 이에 의해 예비성형체가 더 조밀하도록 한다.

[0047] 공정

[0048] 도 2는 본 개시에 따른 산화물 CMC의 제조 방법에 대한 흐름도(200)를 예시한다. 2D 제직 라미네이트 적층체, 3D 제직 예비성형체, 핀 가이드된 섬유 배치 생성된 예비성형체, 조물 예비성형체 또는 다른 예비성형체 (일반적으로, "예비성형체")가 통상의 기술자에게 알려져 있는 기술에 따라 제조된다(210).

[0049] 단계(220)에서 예비성형체를 주입 도구, 예컨대 수지 이송 몰드 도구(Resin Transfer Mold tool)에 배치한 다음, 주입 도구를 주입 도구 프레스(230) 내에 로딩하며, 상기 주입 도구 프레스(230)는 상기 도구에 후속적으로 압력을 가하는 동안 상기 도구를 함께 유지하도록 주입 도구에 압력을 가한다.

[0050] 주입 도구 및 프레스에서 예비성형체는 단계(240, 242, 244, 246, 248 및 250)에서 제1 슬러리 침윤에 가해진다. 단계(240)에서, 슬러리를 주입 도구의 입구 포트 내로 그리고 상기 도구 내의 예비성형체 내로 정압에서 주입한다. 예비성형체를 통해 슬러리를 균등하게 분산시키는 것을 돕기 위해 부압 또는 진공압을 가할 수 있다(242).

[0051] 특정한 구현예에서, 슬러리는, 서브미크론 산화알루미늄 입자 및 실란 결합제로 구성된 IPA 용매화된 혼합물이다. 예비성형체는, 예를 들어 8.56" x 8.56" x 0.938" (21.7 cm x 21.7 cm x 2.4 cm)의 공칭 크기를 갖는 항공기 안테나 윈도우 하우징일 수 있다. 슬러리는 200 내지 250 psi (10340 내지 12930 mmHg)의 압력 및 약 50 cc/min의 유량에서 주입 도구 내로 주입될 수 있다. 상기 항공기 안테나 윈도우 하우징 예에 더하여, 산화물

CMC는 터빈 배기 구조체(turbine exhaust structures), 레이돔(radome), 미사일, 위성 및 다른 고온 환경 응용을 포함하는 다른 응용에서의 용도를 갖는다.

[0052] 이어서, 주입 도구 상에서의 슬러리의 압력은 완화되고, 주입 몰드 도구(injection mold tool)를 가열함으로써 예비성형체 내 슬러리에 열이 가해진다(244). 슬러리가 사전결정된 온도에 이를 때, 용매를 예비성형체로부터 흡인 배출하기 위해 용매 제거 단계(246)가 개시된다. 진공 펌프를 사용하여 주입 도구의 출구 포트에서 부압을 가하여, 용매를 흡인 배출하는 것을 도울 수 있다. 용매의 제거 후, 열이 제거되고, 주입 도구는 단계(248)에서 냉각되도록 한다. 슬러리로부터의 용매의 제거는 예비성형체의 틈새 공간에 슬러리의 고형물 산화물 입자를 남기며, 이에 의해 예비성형체를 더 조밀하게 한다.

[0053] 매트릭스 결합제를 완전히 경화시키지 않으면서 용매를 제거하는 것은 용매 및 결합제 사이의 상이한 물리적 성질을 이용함으로써 가능하게 된다. 물리적 성질 차이는 각각 상이한 비점, 상평형도(phase diagram), 증기압 방정식 및 곡선 등을 포함한다. 즉, 결합제는 "B 스테이징(B-staging)"된다. "B 스테이징"은, 접착제로부터 용매의 적어도 일부를 제거하여, 구성(construction)이 "스테이징되도록" (이는 오직 부분적으로 경화된 고형물를 의미함) 하는 공정이다.

[0054] 특정한 구현예에서, 용매 및 매트릭스 결합제 사이의 비점 차이를 사용하여, 용매를 비등 제거(boil off)시키지만, 매트릭스 결합제를 경화시키는 것을 방지할 수 있다. 일례에서, 슬러리는 서브미크론 산화알루미늄 입자 및 실란 결합제로 구성된 IPA 용매화된 혼합물이다. 이 예에서, 슬러리의 온도를 대기압에서 180° F (82.5℃)의 IPA 용매의 비점 (이는 250° F (121.1℃)의 실란 결합제의 경화 온도 미만임)으로 상승시키기 위해 열이 가해진다. 이에 따라, 슬러리의 온도를 약 180° F (82.5℃)로 상승시키는 것은 실란 매트릭스 결합제를 경화시키지 않으면서 IPA 용매가 비등 제거 또는 증발되도록 할 것이다. 증발된 용매를 흡인 배출하기 위해 진공 흡입 압력이 주입 도구에 가해질 수 있다. 예를 들어, 20 inHg (508 mmHg)의 흡입 압력이 사용될 수 있다.

[0055] 용매의 제거는 예비성형체에서 자유/개방 다공도(free/open porosity)를 생성할 수 있다. 즉, 예비성형체에서 개방 부피는 예비성형체 중 결합제로부터 용매를 제거함으로써 생성된다. 예를 들어, 슬러리가 80 중량%의 고형물 및 20 중량%의 용매를 포함하는 경우, 제거된 용매는 일부 다공도가 예비성형체에 남아있도록 한다.

[0056] 단계(250)에서, 산화물 CMC가 목적하는 밀도, 다공도 및/또는 섬유 부피 분율을 갖는지에 대한 결정이 이루어진다. 산화물 CMC가 목적하는 밀도, 다공도 및/또는 섬유 부피 분율을 갖지 않는 경우, 동일하거나 또는 상이한 슬러리 제형으로 단계(240 내지 250)에 따라 제2 슬러리 침윤이 수행될 수 있다.

[0057] 제2 침윤에서, 제1 용매 제거로부터 생성된 예비성형체에서의 개방 부피는 슬러리로 채워진다. 이어서, 제2 침윤은 용매 스트리핑되어(stripped), 요구되는 경우, 추가적인 침윤을 위한 자유/개방 다공도를 생성한다. 이는 목적하는 CMC 밀도, 다공도 및/또는 섬유 부피 분율이 달성될 때까지 반복된다.

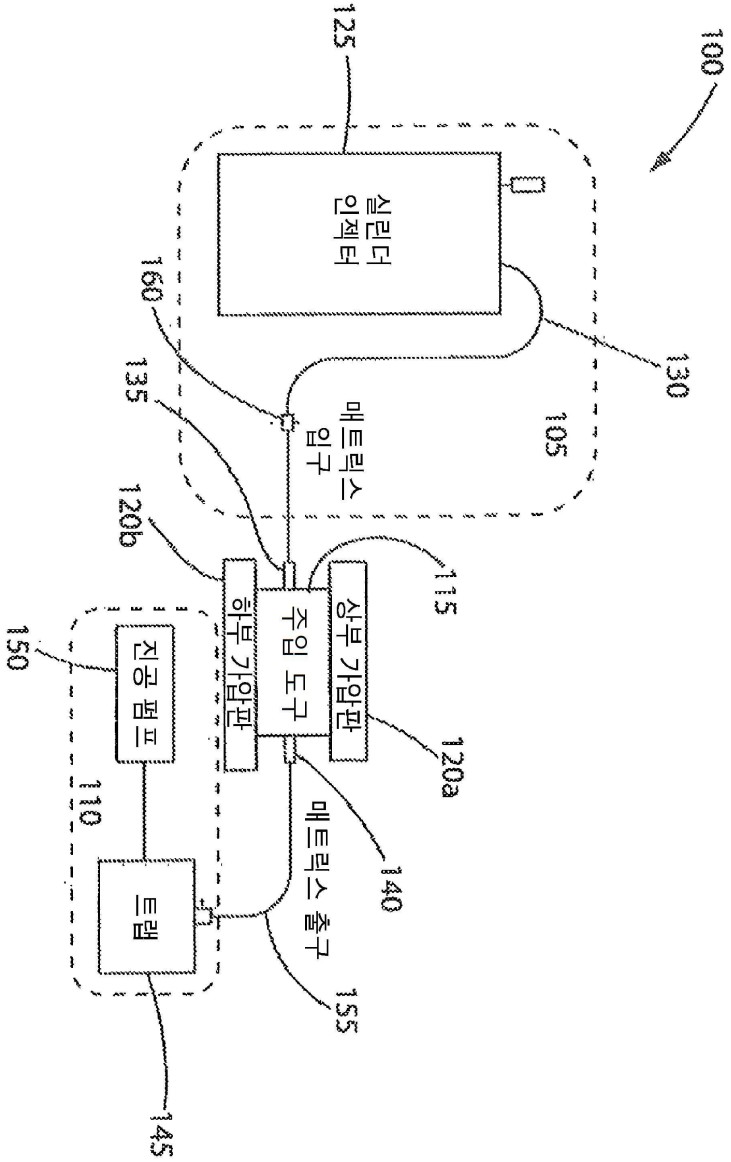
[0058] 특정한 구현예에서, 제1 침윤에서와 동일한 슬러리 제형이 사용된다. 이 구현예에서, 희석 또는 대안적인 슬러리 제형이 필요하지 않다. 항공기 안테나 윈도우 하우징의 제1 침윤에서 상기 논의된 구현예에서와 같이, 슬러리는 200 내지 250 psi (10340 내지 12930 mmHg)의 압력 및 약 50 cc/min의 유량에서 주입 몰드 내로 주입될 수 있다. 제2 침윤에서의 슬러리의 부피는 통상적으로 제1 침윤에서의 슬러리의 부피 미만이다.

[0059] 침윤의 완료 후, 주입 도구 및 예비성형체는 예비성형체 중 매트릭스 결합제를 경화시키기(252) 위한 온도로 가열된다. 매트릭스 결합제의 경화 후, 주입 도구로부터 열이 제거되며, 상기 도구가 단계(254)에서 냉각되도록 한다. 프레스로부터 주입 도구가 제거된다(256). 이어서, CMC는 탈형 (즉, 주입 도구로부터 제거)(258)되고, 소결된다(260). 전형적인 소결 온도는 1000℃ 내지 1200℃이다.

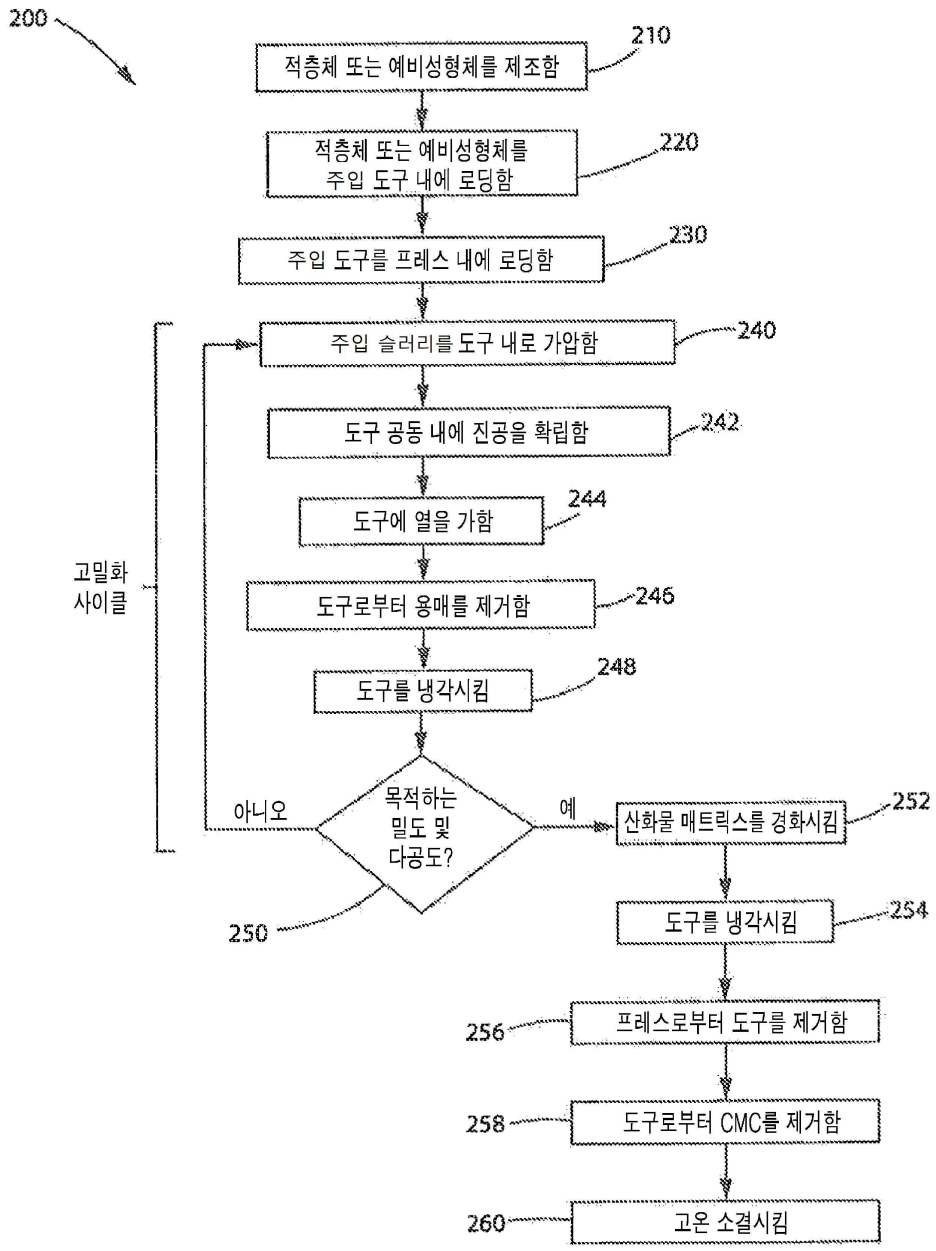
[0060] 다른 구현예는 하기 청구범위 내에 있다.

도면

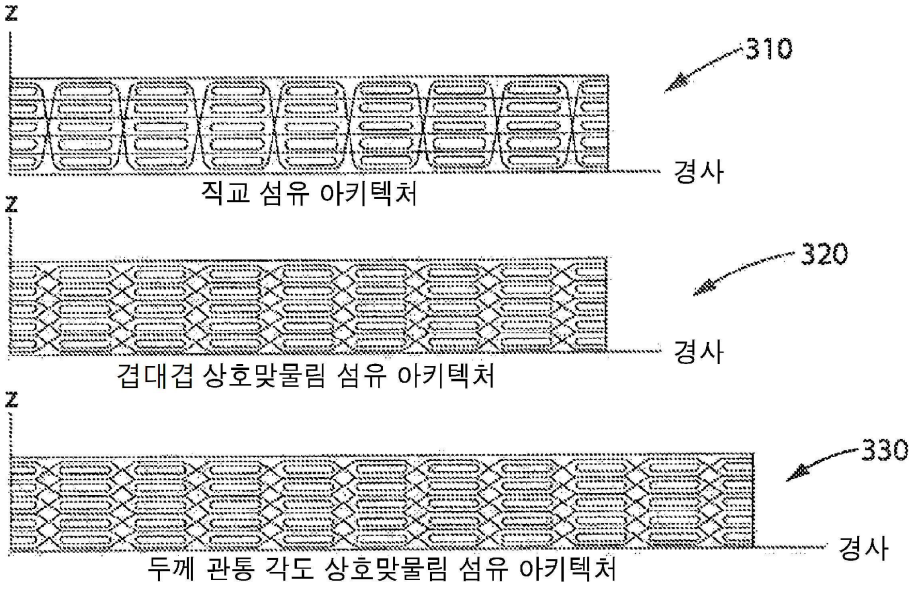
도면1


100
125
실린더 인젝터
160
130
135
매트릭스 입구
105
120b
115
하부 가압판
주입 도구
상부 가압판
150
진공 펌프
120a
110
140
매트릭스 출구
트랩
155
145

도면2


200
적층체 또는 예비성형체를 제조함
210
적층체 또는 예비성형체를 주입 도구 내에 로딩함
220
주입 도구를 프레스 내에 로딩함
230
주입 슬러리를 도구 내로 가압함
240
도구 공동 내에 진공을 확립함
242
도구에 열을 가함
244
도구로부터 용매를 제거함
246
도구를 냉각시킴
248
목적하는 밀도 및 다공도?
250
아니오
예
고밀화 사이클
산화물 매트릭스를 경화시킴
252
도구를 냉각시킴
254
프레스로부터 도구를 제거함
256
도구로부터 CMC를 제거함
258
고온 소결시킴
260

도면3


z
310
경사
직교 섬유 아키텍처
z
320
경사
겹대겹 상호맞물림 섬유 아키텍처
z
330
경사
두께 관통 각도 상호맞물림 섬유 아키텍처