(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0063013
(43) 공개일자 2022년05월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 41/85 (2006.01) *C04B 35/565* (2006.01)
C04B 35/628 (2006.01) *C04B 35/65* (2006.01)
C04B 35/80 (2006.01) *C04B 35/83* (2006.01)
C04B 41/50 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C04B 41/85 (2013.01)
C04B 35/565 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0148847
(22) 출원일자 2020년11월09일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
한국재료연구원
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 (상남동)
(72) 발명자
이희정
서울특별시 서초구 청두곶3길 15
저우원
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797
이세훈
경상남도 창원시 성산구 창원대로1209번길 22
(74) 대리인
이인행

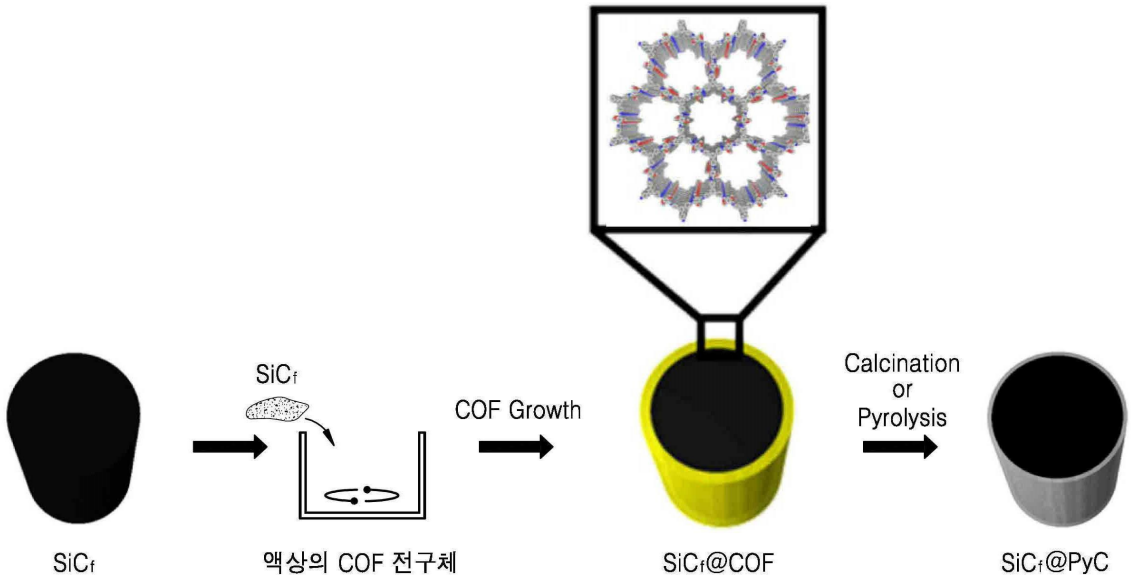
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **세라믹 복합체 및 이의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은, (a) SiC 섬유 혹은 탄소 섬유를 준비하는 단계; (b) 상기 SiC 섬유 혹은 탄소 섬유의 표면에 공유결합 유기구조체(COF; covalent organic framework)를 형성하는 단계; 및 (c) 상기 SiC 섬유 혹은 탄소 섬유를 열처리하여 SiC 섬유 혹은 탄소 섬유의 표면을 윤활성 탄소층으로 코팅하는 단계;를 포함하는 탄소가 코팅된 세라믹 복합체 제조 방법 및 이에 의해 제조된 세라믹 복합체를 제공한다.

대 표 도



(52) CPC특허분류
C04B 35/62897 (2013.01)
C04B 35/65 (2013.01)
C04B 35/80 (2020.05)
C04B 35/83 (2013.01)
C04B 41/5001 (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

(a) SiC 섬유 혹은 탄소 섬유를 준비하는 단계;

(b) 상기 SiC 섬유 혹은 탄소 섬유의 표면에 공유결합 유기구조체(COF; covalent organic framework)를 형성하는 단계; 및

(c) 상기 SiC 섬유 혹은 탄소 섬유를 열처리하여 SiC 섬유 혹은 탄소 섬유의 표면을 윤활성 탄소층으로 코팅하는 단계;를 포함하는,

세라믹 복합체 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 (b) 단계는,

SiC 섬유 혹은 탄소 섬유를 액상의 COF 전구체를 함유하는 조성물에 침지하고 가열하는 단계; 및

SiC 섬유 혹은 탄소 섬유의 기공에 상기 조성물이 침투하는 단계;를 포함하는,

세라믹 복합체 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 (b) 단계의 열처리는 약 70℃내지 약 200℃의 온도에서 수행되는,

세라믹 복합체 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 (c) 단계는,

상기 공유결합 유기구조체가 열분해되어 탄소로 천이되는,

세라믹 복합체 제조 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 열분해는 불활성 분위기 혹은 진공 하에 600℃이상의 온도에서

수행되는, 세라믹 복합체 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 윤활성 탄소층은 50 내지 500 nm 두께로 코팅되는,

탄소가 코팅된 세라믹 복합체 제조 방법.

청구항 7

(A) SiC 섬유 혹은 탄소 섬유 프리폼을 준비하는 단계;

(B) 상기 SiC 섬유 혹은 탄소 섬유 프리폼을 구성하는 SiC 섬유 혹은 탄소 섬유의 적어도 일부 영역에 공유결합 유기구조체를 형성하는 단계;

(C) 상기 SiC 섬유 혹은 탄소 섬유 프리폼을 열처리하여 상기 SiC 섬유 혹은 탄소 섬유의 표면을 윤활성 탄소로 코팅하는 단계; 및

(D) 상기 윤활성 탄소로 코팅된 SiC 섬유 혹은 탄소 섬유 프리폼을 액상의 탄소 또는 세라믹 전구체를 함유하는 조성물로 함침 및 열처리하는 단계;를 포함하는,

섬유 표면에 탄소가 코팅된 세라믹 복합체 제조 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 단계 (D)는 적어도 1회 이상 수행되는,

세라믹 복합체 제조 방법.

청구항 9

SiC 섬유 혹은 탄소 섬유; 및

상기 SiC 섬유 혹은 탄소 섬유 표면에 공유결합 유기구조체가 열분해되어 형성된 윤활성 탄소 코팅층;을 포함하는,

세라믹 복합체.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 공유결합 유기구조체를 이용하여 세라믹 섬유 표면에 탄소가 코팅된 세라믹 복합체를 제조하는 방법 및 이에 의해 제조된 세라믹 복합체에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 세라믹스는 우수한 열적, 기계적 특성을 보유하나, 세라믹 분말을 이용하여 제조된 고밀도 세라믹은 기계적인 강도 측면에서 취성 파괴를 일으키는 단점이 있다. 이러한 단점을 해결하기 위하여 표면에 윤활성 탄소층이 코팅된 탄화규소 섬유 혹은 탄소 섬유를 첨가하여 파괴인성을 증가시킬 수 있다.

[0003] 일반적으로 탄화규소 섬유 혹은 탄소 섬유 및 이들로 직조된 프리폼에 탄소윤활층을 형성시켜 주는 방법은 액상함침법과 화학기상침투법(CVI)으로 대별할 수 있는데, 이중 화학기상침투법은 메탄이나 프로판 등의 탄화수소 가스를 열분해시켜 프리폼에 탄소윤활층을 형성시켜 주는 방법이다. 그러나, 긴 생산시간에 따른 고비용과 두꺼운 프리폼(>4㎜)은 침투가 어려워 프리폼의 두께방향으로 균일한 밀도를 갖는 복합재료를 제조하는 데 어려움이 따르게 된다. 한편, 액상함침법은 프리폼에 수지를 함침시킨 후 그 수지를 열분해 시켜 섬유 표면에 탄소 윤활층을 제조하는 방법으로, 제조장치가 비교적 간단하고 제조경비가 경제적인 장점은 있지만, 탄화과정에서 발생되는 휘발성 물질들로 인해 많은 기공이 발생하고 형성된 탄소 윤활층의 균일성이 매우 불량할 뿐 아니라 섬유와 탄소윤활층간의 계면접착이 좋지 않기 때문에, 제조된 복합재료의 밀도가 낮고 기계적 물성이 좋지 않은 단점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 한국등록번호 제10-1122696호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 기술적 사상이 이루고자 하는 기술적 과제는, 탄화규소 섬유 혹은 탄소 섬유 및 이들로 직조된 프리폼에 윤활성 탄소층을 형성함에 있어, 액상함침법의 단점을 극복하기 위하여 공유결합 유기구조체(COF)를 이용한 탄소 코팅 세라믹 복합체를 제조하는 방법을 제공하는 것이다. 그러나 이러한 과제는 예시적인 것으로, 본 발명의 기술적 사상은 이에 한정되는 것은 아니다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 일 관점에 의하면, 탄화규소 섬유 혹은 탄소 섬유 표면에 탄소가 코팅된 세라믹 복합체 제조 방법이 제공된다.

[0007] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 탄소가 코팅된 세라믹 복합체 제조 방법은 (a) SiC 섬유 혹은 탄소 섬유를 준비하는 단계, (b) 상기 SiC 섬유 혹은 탄소 섬유의 표면에 공유결합 유기구조체(COF; covalent organic framework)를 형성하는 단계 및 (c) 상기 SiC 섬유 혹은 탄소 섬유를 열처리하여 SiC 섬유 혹은 탄소 섬유의 표면을 윤활성 탄소층으로 코팅하는 단계를 포함할 수 있다.

[0008] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 (b) 단계는, SiC 섬유 혹은 탄소 섬유를 액상의 COF 전구체를 함유하는 조성물에 침지하고 가열하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0009] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 (b) 단계의 열처리는 약 70℃ 내지 약 200℃의 온도에서 수행될 수 있다.

[0010] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 (c) 단계의 열처리는 약 600℃ 내지 약 2000℃의 온도에서 수행될 수 있다.

[0011] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 (c) 단계는, 상기 공유결합 유기구조체가 열분해되어 탄소로 천이될 수 있다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 열분해는 불활성 분위기 혹은 진공 하에 600℃ 이상의 온도에서 수행될 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 윤활성 탄소층은 50 내지 500nm 두께로 코팅될 수 있다.

[0014] 본 발명의 다른 관점에 의하면, (A) SiC 섬유 혹은 탄소 섬유로 제조된 프리폼을 준비하는 단계, (B) 상기 SiC 섬유 혹은 탄소 섬유의 적어도 일부 영역에 공유결합 유기구조체 (COF)를 형성하는 단계, (C) 상기 SiC 섬유 혹은 탄소 섬유 프리폼을 열처리하여 상기 SiC 섬유 혹은 탄소 섬유 프리폼의 표면을 윤활성 탄소층으로 코팅하는 단계 및 (D) 상기 윤활성 탄소층으로 코팅된 SiC 섬유 혹은 탄소 섬유 프리폼을 적용하여 섬유강화 세라믹 복합재료를 제조하는 단계를 포함하는 탄소 섬유 혹은 SiC 섬유 표면에 탄소가 코팅된 세라믹 복합체를 제조하는 방법이 제공된다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 단계 (B) 및 (C)는 적어도 1회 이상 수행될 수 있다.

[0016] 본 발명의 다른 관점에 의하면, SiC 섬유 혹은 탄소 섬유 및 상기 SiC 섬유 혹은 탄소 섬유 표면에 공유결합 유기구조체가 열분해되어 형성된 윤활성 탄소층을 포함하는 탄소가 코팅된 탄화규소 복합체가 제공된다.

발명의 효과

[0017] 본 발명의 기술적 사상에 의할 경우, SiC 섬유 혹은 탄소 섬유 및 이들로 구성된 프리폼의 내부까지 섬유 표면에 균일하게 윤활성 탄소층을 형성시킬 수 있고, 제조된 세라믹 복합재료의 기계적 강도 및 파괴인성을 향상시킬 수 있다. 또한 액상의 공유결합 유기구조체 전구체 내에서 SiC 섬유 혹은 탄소 섬유 표면에 직접 공유결합 유기구조체를 생성시킴에 따라 형성된 윤활성 탄소층의 두께 조절이 용이할 수 있다. 상술한 본 발명의 효과들은 예시적으로 기재되었고, 이러한 효과들에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 SiC 섬유 혹은 탄소 섬유 표면에 탄소가 코팅된 세라믹 복합체 제조 방법을 나타낸 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 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.

[0020] 본 발명은, (a) SiC 섬유 혹은 탄소 섬유를 준비하는 단계, (b) 상기 SiC 섬유 혹은 탄소 섬유의 표면에 공유결합 유기구조체(COF; covalent organic framework)를 형성하는 단계 및 (c) 상기 SiC 섬유 혹은 탄소 섬유를 열처리하여 SiC 섬유 혹은 탄소 섬유의 표면을 윤활성 탄소층으로 코팅하는 단계를 포함하는 탄소가 코팅된 탄화규소 복합체 제조 방법을 제공한다.

[0021] 본 발명의 다른 관점에 의하면, (A) SiC 섬유 혹은 탄소 섬유 프리폼을 준비하는 단계, (B) 상기 SiC 섬유 혹은 탄소 섬유 프리폼을 구성하는 SiC 섬유의 적어도 일부 영역에 공유결합 유기구조체를 형성하는 단계, (C) 상기 SiC 섬유 혹은 탄소 섬유 프리폼을 열처리하여 상기 SiC 섬유 혹은 탄소 섬유의 표면을 윤활성 탄소층으로 코팅하는 단계 및 (D) 상기 윤활성 탄소층으로 코팅된 SiC 섬유 혹은 탄소 섬유 프리폼을 적용하여 섬유강화 세라믹 복합재료를 제조하는 단계를 포함하는 탄소가 코팅된 탄화규소 복합체 제조 방법을 제공한다.

[0022] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 탄소가 코팅된 세라믹 복합체 제조 방법을 나타낸 모식도이다.

[0023] 이하, 도 1을 참고하여 탄소가 코팅된 세라믹 복합체의 제조방법을 각 단계별로 설명한다.

[0024] 먼저, 본 발명에서 제조하고자 하는 복합체의 지지체로써, SiC 섬유 또는 탄소섬유 또는 이들 섬유로 구성된 프리폼(preform)을 준비한다. SiC 섬유 또는 탄소 섬유 프리폼은 탄화규소 혹은 탄소로 이루어진 섬유를 직접 직조하여 제조할 수 있으며, 바람직하게는 SiC 섬유 또는 탄소 섬유를 필라멘트 권선(filament winding)이나 브레이딩(braiding)하여 제조될 수 있다. 그러나, SiC 섬유 또는 탄소 섬유 프리폼이 이에 제한되는 것은 아니며, 다공성의 특성을 나타내는 프리폼을 제조할 수 있는 통상의 방법을 통해 프리폼을 제조할 수 있다.

[0025] 다음으로, SiC 섬유 또는 탄소 섬유 또는 이들 섬유로 구성된 프리폼을 액상의 공유결합 유기구조체(COF; covalent organic framework) 전구체를 함유하는 조성물에 침지하여 COF 전구체가 SiC 섬유 또는 탄소 섬유 또는 이들 섬유로 구성된 프리폼의 기공에 유입되도록 한다. 이어서, SiC 섬유 또는 탄소 섬유 또는 이들 섬유로 구성된 프리폼이 침지된 액상의 COF 전구체를 함유하는 조성물을 가열함으로써 SiC 섬유 또는 탄소 섬유의 표면 또는 프리폼을 구성하는 SiC 섬유 또는 탄소 섬유의 적어도 일부 영역에 공유결합 유기구조체를 형성한다. 공유결합 유기구조체는 공유 결합에 의해 유기 빌딩 단위(organic building unit)가 연결되어 형성한 확장된 유기 구조체로서 금속 원소 대신 가벼운 원소인 H, B, C, N 및 O에 의해 주로 형성될 수 있다. 이러한 공유결합성 유기 골격구조체는 경직성(rigid)의 다공성(마이크로- 및 메조-다공성) 구조를 가질 뿐만 아니라, 열적 안정성이 우수하며, 밀도도 낮다. 또한, 종래 알려진 제올라이트, 다공성 실리케이트(porous silicates) 등의 물질보다 비표면적이 크다. 본 발명의 실시예에서, 2D 또는 3D 결정 구조를 갖는 COF가 형성될 수 있다.

[0026] 다른 실시예로서, SiC 섬유의 표면에서 공유결합 유기구조체를 직접 합성하는 방법도 가능한다. 예를 들어 공유결합 유기구조체 물질을 합성하는 용기 내에 SiC 섬유 혹은 프리폼을 장입한 후 공유결합 유기구조체를 합성함에 따라 SiC 섬유 표면에서 공유결합 유기구조체 층이 성장하게 할 수 있다. 이 경우 용기 내 SiC 섬유 또는 프리폼는 공유결합 유기구조체를 합성하기 위해 투입되는 용액 내에 담지된 채 소정의 온도로 가열되는 과정이 수행될 수 있다.

[0027] 다음으로, SiC 섬유 또는 탄소 섬유 또는 이들 섬유로 구성된 프리폼을 열처리하여 SiC 섬유 또는 탄소 섬유 또는 이들 섬유로 구성된 프리폼의 표면을 윤활성 탄소층으로 코팅하는 단계를 수행한다. 이때, 열처리는 약 70℃ 내지 약 200℃의 온도에서 수행될 수 있다.

[0028] SiC 섬유 또는 탄소 섬유 또는 이들 섬유로 구성된 프리폼에 형성된 COF 층을 열분해에 의하여 윤활성 탄소층으로 전환하기위하여 바람직하게는 불활성 분위기 혹은 진공 하에 약 600℃ 이상 온도의 열분해 조건에서 열처리가 수행될 수 있다. 상기 조건에서 공유결합 유기구조체가 열분해되어 탄소로 천이될 수 있다. 즉, 비탄소 재료의 상당 부분이 제거될 수 있다.

[0029] 윤활층인 탄소 코팅층은 최종적으로 제조되는 복합체의 기계적강도 및 인성을 향상시킬 수 있다. 또한, SiC 섬유를 SiC 매트릭스와 복합화할 경우 SiC 슬러리의 침투를 향상시킬 수 있다. 이때, 상기 코팅층은 20 내지 1000 nm의 두께로 SiC 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.

[0030] 탄화규소 복합체 프리폼의 고밀화를 위하여, 상기 윤활성 탄소층이 코팅된 SiC 섬유 혹은 탄소 섬유 프리폼을 액상의 탄소 또는 세라믹 전구체를 함유하는 조성물로 함침 및 열처리하는 단계를 더 수행할 수 있다. 액상의 탄소 전구체는 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.

[0031] 상기와 같은 방법으로 SiC 섬유 혹은 탄소 섬유 표면에 공유결합 유기구조체가 열분해되어 형성된 윤활성 탄소층을 포함하는 탄소 복합체 혹은 탄화규소 복합체가 제조된다. 본 발명의 실시예에 따라 공유결합 유기구조체를 사용하여 SiC 섬유 혹은 탄소 섬유 표면에 탄소를 코팅할 경우, 윤활성 탄소층 두께의 제어가 용이하고, 상대적으로 저렴한 원료로 대량생산할 수 있어 경제성이 있다. 또한, 섬유 내부로 탄소 혹은 탄화규소 기지물질을 균일하게 침투시킬 수 있고, 탄화규소 복합체 혹은 탄소 복합체의 기계적 강도를 향상시킬 수 있다.

[0032] 이하에서는 본 발명의 기술사상의 이해를 돕기 위한 실험예를 제시한다. 이는 본 발명의 이해를 돕기 위해서 제시되는 것으로서 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0033] 공유결합 유기구조체로는 CTF-1을 사용하였다. 도 2에는 합성된 CTF-1의 구조식이 나타나 있다.

[0034] 플라스크 내에 SiC 섬유를 미리 투입한 후 공유결합 유기구조체인 CTF-1을 합성하였다. 플라스크 내에 SiC 섬유를 장입한 후, 질소분위기 글로브 박스 내에서 클로로포름 5ml와 트리플릭산 2.83ml를 혼합하였다. 혼합이 완료된 혼합용액을 글로브 박스 외로 인출한 후 상기 혼합용액에 1,4 디시아노벤젠(1,4-dicyanobenzene) 513mg을 클로로포름 40ml에 용해하여 제조한 용액을 시린지 펌프를 이용하여 2ml/min의 속도로 투입하였다. 투입이 완료된 후 표 1에 나타낸 온도 및 시간 조건에서 유지한 후 상온으로 냉각하였다. 다음, 상기 혼합용액에 약 15mol/L의 농도를 가지는 암모니아 수용액을 추가로 투입한 후 1시간 동안 교반하였다. 교반이 완료된 후 필터를 이용하여 표면에 CTF-1이 코팅된 SiC 섬유를 분리하였다. 분리된 SiC 섬유는 증류수 및 유기용매로 세척 및 건조하였다.

표 1

[0035]

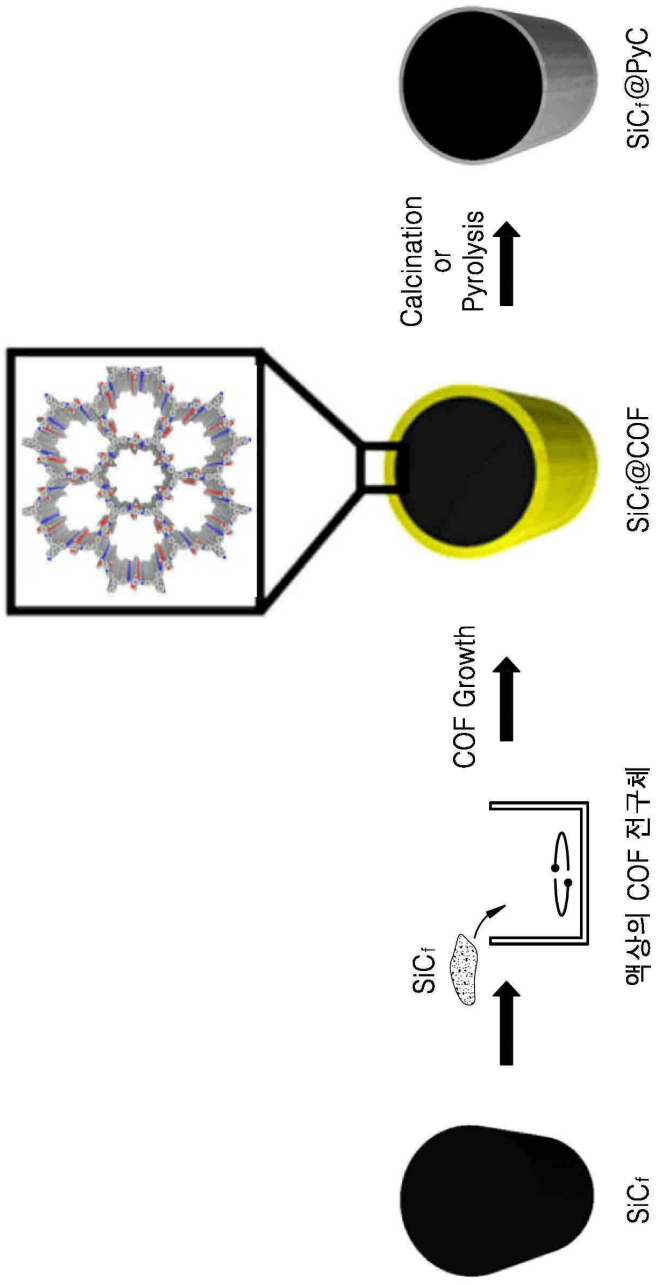
시편	온도(℃)	시간(h)
시편 1	50	16
시편 2	50	8
시편 3	40	24
시편 4	40	16
시편 5	40	8
시편 6	30	24
시편 7	30	8

[0036] 도 3에는 시편 1의 SiC 섬유를 주사전자현미경(SEM)으로 측정한 결과가 나타나 있다. 도 3을 참조하면, SiC 섬유 표면에 CTF-1 층이 균일하게 형성되어 있는 것을 확인할 수 있다.

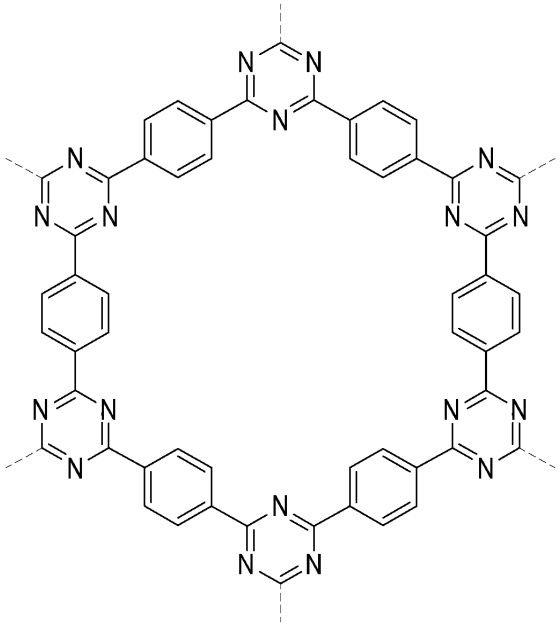
[0037] 이상에서 설명한 본 발명의 기술적 사상이 전술한 실시예 및 첨부된 도면에 한정되지 않으며, 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 여러 가지 치환, 변형 및 변경이 가능하다는 것은, 본 발명의 기술적 사상이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어 명백할 것이다.

도면

도면1


SiCf
액상의 COF 전구체
SiCf
COF Growth
SiCf@COF
Calcination
or
Pyrolysis
SiCf@PyC

도면2



도면3

