

PCS의 전환공정에 따른 SiC 세라믹스 수율 및 산소 함량 변화

김정일 · 김원주 · 박지연[†]

한국원자력연구소 원자력재료기술개발부
(2004년 11월 16일 접수; 2005년 1월 7일 승인)

Variation of Yield and Oxygen Content of SiC-Based Ceramics with the Conversion Processes of PCS

Joung Il Kim, Weon-Ju Kim, and Ji Yeon Park[†]

Nuclear Materials Technology and Development, Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305-600, Korea
(Received November 16, 2004; Accepted January 7, 2005)

초 록

무기 고분자인 polycarbosilane (PCS)으로부터 탄화규소 (SiC) 세라믹스로의 전환을 열산화에 의한 불용화 처리를 한 후 열분해 하는 공정과 불용화 처리를 하지 않고 열분해 하는 두 공정으로 각각 행하고, 수율 및 산소 함량을 비교하였다. 또한 두 공정으로 얻어진 SiC 세라믹스의 고온 안정성 평가를 위해 진공분위기의 고온에서 열처리 하여 무게 감량을 비교하였다. 열산화에 의한 불용화 처리를 한 후 열분해 하여 얻어진 SiC 세라믹스의 수율이 불용화 처리를 하지 않고 열분해 하여 얻어진 SiC 세라믹스의 수율보다 높게 나타났으나, 이를 고온의 진공분위기에서 열처리 하였을 때는 열산화에 의해 불용화 처리를 한 공정으로부터 얻어진 SiC 세라믹스의 무게 감량이 크게 나타났다.

ABSTRACT

The conversions to SiC-based ceramics of a polycarbosilane (PCS) with and without oxidation curing were carried out. A yield and an oxygen content of converted SiC-based ceramics were evaluated. The weight losses of converted SiC-based ceramics by both processes analyzed to estimate the high temperature stability after heat treatment at high temperature in vacuum. The yield of SiC-based ceramics after oxidation curing was higher than that without curing process. However, the weight loss of SiC-based ceramics with oxidation curing was larger than that without curing process after heat treatment.

Key words : Polycarbosilane, SiC, Curing, Yield

1. 서 론

SiC는 높은 경도로 인해 연마재 등으로 오래 전부터 많은 응용이 되어 왔으며,¹⁾ 우수한 내열성, 내구성 및 고온 강도 특성을 이용한 고온 구조물로서 많은 관심이 집중되고 있다.^{2,4)} 최근 SiC의 제조방법 중 전구체인 무기고분자를 열분해하여 SiC 섬유 또는 복합체로 전환시키는 공정이 많은 관심의 대상이 되고 있다.⁵⁻⁷⁾

무기 고분자를 전구체로 사용하여 SiC를 제조할 경우 섬유 및 복잡한 형상의 성형체 제조 그리고 코팅 등의 다양하게 적용할 수 있는 장점이 있다.^{9,10)} SiC의 무기 고분자 전구체로는 -Si-C- 골격을 포함하는 PCS가 널리 알려져 있다.^{11,12)} PCS를 전구체로 하는 SiC의 제조공정은 SiC 섬유

를 제조하는 것로부터 도입되었다. 이 공정 중 PCS가 용융되어 형상이 변하는 것을 방지하고, 높은 수율의 SiC 세라믹스를 얻기 위해 PCS를 열분해 하기 전에 불용화 처리를 하게 된다. 불용화 처리를 하는 방법은 공기 중에서 PCS 섬유를 약 200°C로 가열해 산소를 개입시켜 가교하는 열산화 방법^{11,13)}과 불활성 분위기에서 전자빔이나 감마선 또는 이온빔 등을 조사하여 가교시키는 방법이 있다.^{5,9,14)} 열산화에 의한 불용화 공정에서는 다량의 산소가 PCS 섬유에 도입되어 Si-H결합이 산화되어 Si-OH결합이나 Si-O-Si의 가교를 이루어 불용화 처리가 이루어 지게 된다. 이렇게 섬유 속에 도입된 산소는 소성공정에서도 이탈되지 않고 SiC 섬유 속에 잔존하게 된다. 따라서 이러한 공정으로 만들어진 섬유는 Si-C-O 섬유로, 1300°C 이상이 되면 산소가 원인이 되어 열분해되고 역학적 특성을 잃게 된다.¹⁵⁾ 이러한 문제점의 해결을 위해 전자빔이나 이온빔 또는 자외선 등을 조사하여 가교시키는 방법이 있으나, 조사 공정의 추가로 인한 공정상이나 비용 면에서 어려움이 따른다.

[†]Corresponding author : Ji Yeon Park
E-mail : jypark@kaeri.re.kr
Tel : +82-42-868-2311 Fax : +82-42-862-5496

PCS를 SiC로 전환하는 공정은 SiC 복합체 제조에도 응용될 수 있다.^{6,7)} SiC 섬유를 제조할 때는 PCS의 용융이 일어나서 섬유의 형상변화가 일어나지 않게 공정을 제어해야 하는 어려운 점이 있지만, SiC 복합체의 제조에 있어서는 용융이 일어나 형상이 다소 변하더라도 기지를 채우는 공정에 있어서의 문제점만 발생하지 않으면 된다. 따라서, 형상 유지를 위한 불용화 공정을 거치지 않아도 될 것이다. 여러 보고들에 의하면, 불용화 처리를 하지 않았을 때 수율이 20~96 wt%라는 다양한 결과가 보고되고 있다.^{8,10,11)} 따라서 본 연구에서는 불용화 처리를 하지 않고 PCS를 SiC로 전환하는 공정에서 높은 수율을 얻기 위한 승온 속도의 영향을 고찰하고, 이의 수율을 열산화에 의한 불용화 처리 후 얻어진 SiC 세라믹스의 수율과 비교하였으며, 두 공정으로 제조된 SiC 세라믹스의 고온 안정성을 평가하고자 하였다.

2. 실험 방법

SiC 세라믹스의 전구체로 무기 고분자인 PCS (NIPUSI Type A, Nippon Carbon Co., Japan)를 사용하였다. 이를 SiC 세라믹스로 전환하는 공정은 PCS의 열산화를 통해 불용화 처리를 한 후 열분해를 하여 SiC 세라믹스를 얻는 공정과 불용화 처리를 하지 않고 PCS의 열분해를 통해 SiC 세라믹스를 제조하는 두 공정으로 나누어 실험 하였다. 열산화를 통한 불용화 처리는 공기 중에서 10°C/h의 승온속도로 240°C까지 승온 후 2시간 동안 PCS에 산소를 개입시켜 가교 하였다. 그 후 60°C/h의 승온속도로 1300°C까지 Ar 분위기에서 가열 후, 2시간 동안 열분해 하여 SiC 세라믹스로 전환하였다. 불용화 처리를 하지 않는 공정에서는 500°C 이하에서 5, 10, 30°C/h의 승온속도로 나누어 각각 500°C까지 승온을 한 후 1시간 동안 유지 하였다. 그 후 60°C/h의 승온 속도로 1300°C까지 가열 하여 2시간 동안 열분해 하였다. 이때, 모든 공정은 Ar 분위기 하에서 행하여졌다.

두 공정으로 얻어진 SiC 세라믹스의 수율 및 산소 함량을 비교하였고, 또한 두 공정으로 제조한 SiC 세라믹스의 고온특성을 평가하고자 각 공정으로 제조한 SiC 세라믹스를 1600°C의 진공분위기에서 3시간 동안 열처리를 행하였다. 얻어진 SiC에 대하여 X-선 회절분석, TG-DTA, FT-IR을 사용하여 특성을 분석하였고, 수율은 무게변화를 측정하여 구하였다. 또한 산소 함량은 Oxygen-nitrogen determinator (TC-136, LECO, America)를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PCS의 전환공정에 따른 SiC의 형성

Fig. 1에 사용 원료인 PCS의 TG-DTA결과를 나타내었

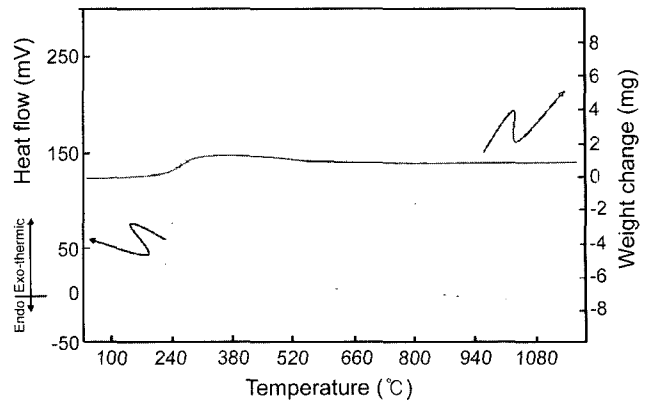


Fig. 1. TG-DTA trace of as-received PCS heat treated in air.

다. 측정 조건은 6°C/min의 승온속도로 공기 중에서 행하였다. 약 200°C에서 무게 증가와 동시에 발열반응이 일어나는 것을 볼 수 있다. 이는 PCS에 산소가 개입되어 가교반응이 일어나고 있음을 보여주며, 이 결과로부터 열산화를 통한 PCS의 불용화 처리온도를 240°C로 선택하였다. 약 500°C에서 organic side group의 분해와 Si-C 골격의 형성에 의한 무게 감소를 볼 수 있다. Hasegawa¹³⁾는 550과 750°C 사이의 온도에서 Si-H와 Si-CH와 같은 side chains의 분해가 일어나고 급격한 밀도 증가와 함께 망상구조와 삼차원 구조를 갖는 무기물 구조로 전환이 일어난다고 설명하고 있다. 따라서, 500°C 이상에서 PCS의 무기물로의 전환이 일어나는 것을 알 수 있다. 이로부터 불용화 처리를 하지 않았을 경우 승온속도의 영향을 500°C 이하에서 고찰하였다. 더 이상의 승온에 따른 뚜렷한 무게 변화를 볼 수 없다. 열산화를 통한 불용화 처리를 한 후 열분해하여 얻어진 SiC 세라믹스와 불용화 처리를 하지 않고 500°C 이하에서 승온속도를 변화시킨 후 열분해하여 제조된 SiC 세라믹스의 수율을 Table 1에 나타내었다. 열산화를 통한 불용화 처리 공정 후의 SiC 세라믹스가 다른 불용화 처리를 하지 않은 시편들에 비해 높은 수율을 나타내는 것을 알 수 있다. 이는 산소의 개입에 의해 산화물이 형성되고, 이에 의해 불용화처리를 하지 않은 시편보다 수율이 증가된 것으로 여겨진다. 불용화 처리를 하지 않은 경우, 승온 속도가 증가함에 따라 점차적으로 수율이 다소 감소하는 경향을 보이지만, 66~72 wt% 정도의 높은 수율을 보이고 있다. 60°C/h 이상의 빠른 승온 속도로 승온을 하였을 경우는 foam의 형성과 함께 급격한 수율 감소를 볼 수 있었다. Ly 등¹²⁾은 불용화 공정을 거치지 않은 PCS는 열 분해 도중 oligomer들의 급격한 기화로 인해 foam이 형성된다고 설명하고 있다. 따라서, 30°C/h 이하의 승온 속도에서는 불용화 처리를 하지 않더라도 약 70 wt% 정도의 높은 수율을 얻을 수 있음을 알 수 있었다. 제조공정에 따른 산소의 함량을 알아보기 위해 각 공정으로 만들어진 SiC 세라믹스의 화학분석을

Table 1. Yield and Oxygen Contents of SiC-Based Ceramics with Conversion Process

Heating conditions	Oxidation curing	5°C/h	10°C/h	30°C/h
Yield (wt%)	82.21	71.52	69.84	66.48
Oxygen contents (wt%)	21.21	1.65	1.27	1.01

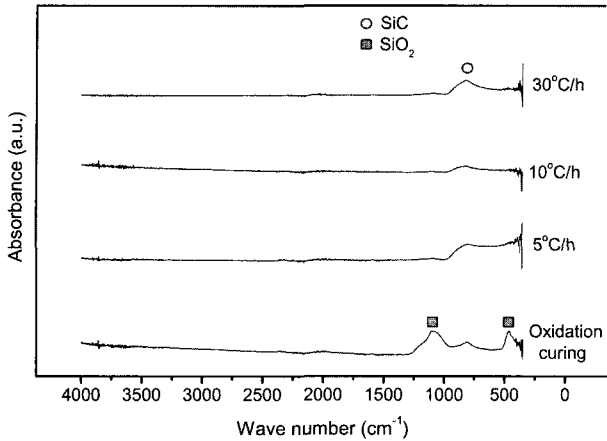


Fig. 2. FT-IR spectra of SiC-based ceramics.

통해 산소함량을 분석하여 Table 1에 나타내었다. SiC 세라믹스의 수율 변화 경향과 유사한 산소 함량 변화 경향을 보이고 있으며, 특히 열산화에 의한 불용화 처리 시편의 경우 가장 높은 산소 함량을 나타내는 점을 고려하면, 이러한 높은 수율이 산화물에 의한 영향이라는 것을 예상할 수 있다. 이러한 산화물의 결합 형태를 알아보기 위해 FT-IR 분석을 행하였고, 이의 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 열산화에 의한 불용화 처리 시편의 경우 480~456 cm⁻¹와 1100~1000 cm⁻¹에서 Si-O-Si나 Si-O-C 결합의 Si-O 신축의 진동 흡수 스펙트럼과 845~800 cm⁻¹에서 SiC 결합의 Si-C 신축의 흡수 스펙트럼을 관찰할 수 있다. 이러한 결과로부터 열산화에 의한 불용화 처리시 SiC 외에도 산소의 가교로 인한 Si_xO_yC_z나 SiO₂와 같은 산화물이 형성되는 것을 알 수 있다. 불용화 처리를 하지 않은 시편에서는 이러한 산화물 흡수 스펙트럼이 거의 관찰되지 않았다. 각 공정에 따라 제조된 분말들의 X선 회절분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 모든 공정에서 β-SiC상의 분말이 제조되었으며, 열산화에 의해 불용화처리를 한 시편은 Fig. 2에서 보여진 산화물들이 공존하면서 다소 결정성이 떨어지는 것으로 여겨진다. Ly 등¹²⁾은 열산화에 의해 불용화 처리를 할 경우 β-SiC의 결정화를 억제하는 결과를 가져 온다고 설명하고 있다.

3.2. PCS의 전환공정에 따른 SiC의 고온 안정성

열산화에 의한 불용화 처리 후 열분해 해서 얻어진

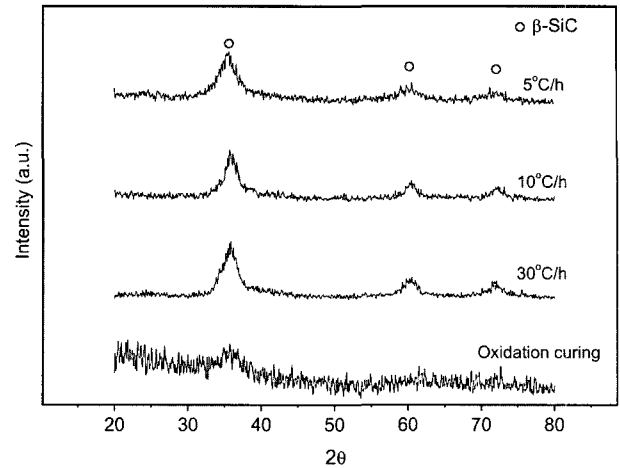


Fig. 3. XRD patterns of obtained SiC-based ceramics.

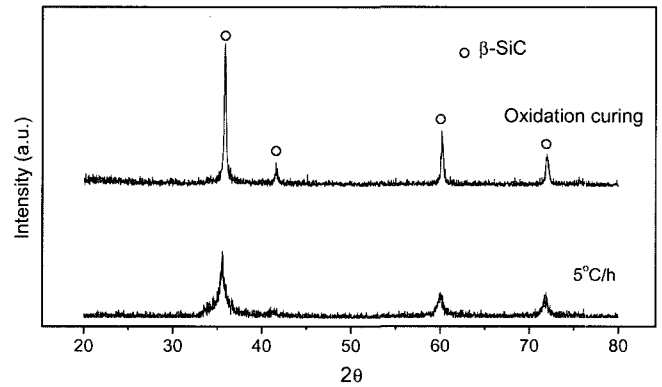
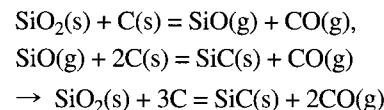


Fig. 4. XRD patterns of heat treated SiC-based ceramics at 1600°C in vacuum.

SiC 세라믹스에서 산소를 제거했을 때의 경향 및 불용화 처리를 하지 않은 시편과 수율을 비교하기 위해 1600°C의 진공분위기에서 고온 열처리를 행하였다. Fig. 4는 열처리 후 상변화를 나타낸 것으로 두 공정에서 만들어진 세라믹스는 β-SiC임을 알 수 있고, 열산화에 의한 불용화 처리 시편에서 Fig. 3에서 보여진 열처리 전의 분말보다 뚜렷한 결정성의 증가를 볼 수 있다. Fig. 5에 이들의 무게 변화를 도시하였다. 1600°C의 진공분위기에서 열처리를 하여 산소를 제거하였을 경우 열산화에 의해 불용화 처리를 한 분말의 무게 감량이 불용화 처리를 하지 않은 분말에 비해 6배 이상 큰 것을 알 수 있고, 처음 PCS 원료에 대하여는 각각 29.37 wt%와 64.04 wt%의 SiC 세라믹스 수율을 나타낸다. 이는 다음과 같은 반응들



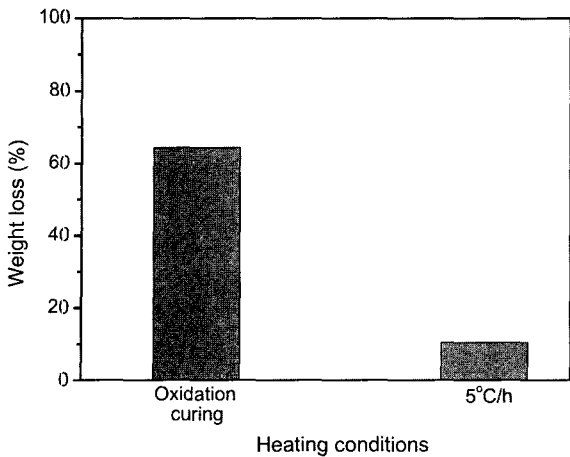
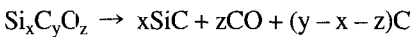


Fig. 5. Weight loss of SiC-based ceramics after heat treatment.

그리고,



에 의한 무게 감량으로 여겨진다. 이로부터 열산화에 의한 불용화처리 공정에서는 산소의 가교에 의한 산화물 형성으로 1300°C에서는 높은 수율을 보이지만, 이러한 산소로 인해 보다 고온인 1600°C의 진공분위기에서는 큰 무게 감량을 보이는 것을 알 수 있다. 따라서, 고온 응용을 위한 SiC 복합체 제조에서 기지를 채울 때 PCS를 불용화 처리를 하지 않고 바로 열분해 하여 기지를 채우는 공정이 열산화에 의한 불용화 처리를 하여 기지를 채우는 복합체보다 더 높은 고온 특성을 보일 것으로 여겨진다.

4. 결 론

1300°C의 열분해 온도에서 PCS의 열산화를 통한 불용화 처리 공정 후에 얻은 SiC 세라믹스가 불용화 처리를 하지 않은 SiC 세라믹스에 비해 높은 수율을 나타내었다. 열산화에 의한 불용화 처리 시편의 경우 가장 높은 산소 함량을 보이는 것으로부터 이러한 높은 수율이 산화물에 의한 영향이라는 것을 알 수 있었고, 불용화 처리를 하지 않았을 경우에는 승온속도의 조절로 oligomer의 급격한 기화를 방지하므로 불용화 처리를 한 SiC 세라믹스 보다 는 낮지만 약 70 wt%의 높은 수율을 얻을 수 있었다.

두 공정으로 제조된 SiC 세라믹스를 1600°C의 진공분위기에서 열처리를 하여 산소를 제거하였을 경우에는 열산화에 의해 불용화 처리를 한 분말의 무게 감량이 불용화 처리를 하지 않은 분말에 비해 6배 이상 큰 것을 알 수 있다. 따라서, 고온 응용을 위한 SiC 복합체 제조에서 기지를 채울 때는 PCS를 불용화 처리를 하지 않고 바로 열분해 하여 기지를 채우는 공정이 열산화에 의한 불용

화 처리를 하여 기지를 채우는 복합체보다 더 높은 고온 특성을 보일 것으로 생각된다.

감사의 글

본 연구는 한국원자력연구소의 자체연구개발사업의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. K. Yamada and M. Mohri, "Properties and Applications of Silicon Carbide Ceramics"; pp. 13-44 in Silicon Carbide Ceramics-1 Fundamental and Solid Reaction. Ed. by S. Somiya, Y. Inomata, Elsevier applied science, London and New York, 1991.
2. K. Sato, A. Tezuka, O. Funayama, T. Isoda, Y. Terada, S. Kato, and M. Iwasa, "Fabrication and Pressure Testing of a Gas-Turbine Component Manufactured by a Pre ceramic-Polymer-Impregnation Method," *Comp. Sci. Tech.*, **59** 853-59 (1999).
3. R. E. Tressler, "Recent Development in Fibers and Interphases for High Temperature Ceramic Matrix Composites," *Composites: Part A*, **30** 429-37 (1999).
4. L. L. Snead, R. Jones, A. Kohyama, and P. Fenici, "Status of Silicon Carbide Composites for Fusion," *J. Nucl. Mater.*, **233-7** 1-1692 (1996).
5. T. Seguchi, N. Kasai, and K. Okamura, "Preparation of Heat-Resistant Silicon Carbide Fiber From Polycarbosilane Fiber Cured by Electron Beam Irradiation," in: Proceedings of the International Conference on Evolution in Beam Applications, pp. 702-06 (1991).
6. M. Kotani, T. Inoue, A. Kohyam, K. Okamura, and Y. Katoh, "Consolidation of Polymer-Derived SiC Matrix Composites: Processing and Microstructure," *Comp. Sci. Tech.*, **62** 2179-88 (2002).
7. M. Sugimoto, Y. Morita, T. Seguchi, and K. Okamura, "Development of SiC Fiber-Reinforced SiC Composites by Radiation-Cured Pre ceramic Polymer," *Key Eng. Mater.*, **164-65** 11-4 (1999).
8. S. Matthews, M. J. Edirisinghe, and M. J. Folkes, "Effect of Pre-Pyrolysis Heat Treatment on the Preparation of Silicon Carbide from a Polycarbosilane Precursor," *Ceram. Inter.*, **25** 49-60 (1999).
9. J. C. Pivin and P. Colombo, "Conversion of Organic-Inorganic Polymers to Ceramics by Ion Implantation," *Nucl. Instr. and Meth. B*, **120** 262-65 (1996).
10. K. Kakimoto, F. Wakai, J. Bill, and F. Aldinger, "Synthesis of Si-C-O Bulk Ceramics with Various Chemical Compositions from Polycarbosilane," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** [9] 2337-41 (1999).
11. H. Q. Ly, R. Taylor, R. J. Day, and F. Heatley, "Conversion of Polycarbosilane (PCS) to SiC-Based Ceramic Part 1. Characterization of PCS and Curing Products," *J. Mater. Sci.*, **36** 4037-43 (2001).
12. H. Q. Ly, R. Taylor, R. J. Day, and F. Heatley, "Conversion

- of Polycarbosilane (PCS) to SiC-Based Ceramic Part II. Characterisation of PCS and Curing Products," *J. Mater. Sci.*, **36** 4045-57 (2001).
13. Y. Hasegawa, "Synthesis of Continuous Silicon Carbide Fibre Part6 Pyrolysis Process of Cured Polycarbosilane Fibre and Structure of SiC Fibre," *J. Mater. Sci.*, **24** 1177-90 (1989).
 14. A. Singh, "Radiation Processing of Carbon Fibre-Reinforced Advanced Composites," *Nucl. Instr. and Meth. B*, **185** 50-4 (2001).
 15. M. Takeda, Y. Imai, H. Ichikawa, N. Kasai, T. Seguchi, and K. Okamura, "Thermal Stability of SiC Fiber Prepared by an Irradiation Curing Process," *Comp. Sci. Tech.*, **59** 793-99 (1999).