

Pre-ceramic Polymer의 열분해에 의한 세라믹스의 합성

양 현 수 · 강 필 현

충남대학교 공과대학 정밀공업화학과
(1993년 9월 25일 접수)

Synthesis of Ceramics via Pyrolysis of Pre-ceramic Polymers

Hyun-Soo Yang and Pil-Hyun Kang

Dept. of Fine Chem. Eng. and Chemistry
Chungnam Nat'l Univ., Taejon 305-764, Korea

(Received September 25, 1993)

1. 서 론

구조용 세라믹스는 고온 강도성, 내열성, 내마모성, 내열충격성 및 내식성 등이 우수하다. 세라믹스는 내열성에서 우수한 것은 잘 알려져 있으나 동시에 고온까지 고강도를 유지시키는 것은 쉬운 일이 아니다. 따라서 가스 터빈용 세라믹스나 엔진 세라믹스와 같이 고온에서 고강도를 필요로 하는 파인세라믹스의 기술개발이 필요하다. 여러 가지의 기능을 가진 파인세라믹 중에서 실리콘 화합물이 차지하는 비중은 매우 높으며 특히 구조재료의 분야에서는 이의 중요성이 간과될 수 없다. 근래에는 세라믹스의 비교적 낮은 파괴인성치에 의한 쉽게 깨어지는 약점을 개선시키기 위해서 세라믹스 매트릭스에 세라믹 섬유를 강화하여 초고온, 내열, 고인성 등의 물성을 지닌 섬유 강화세라믹스 복합재료(FRC)에 대한 연구 개발이 주목을 받고 있는데 이 경우 SiC섬유는 강화섬유 중에서 가장 유망한 재료로 간주되고 있다.

현재까지 알려진 고전적인 SiC 제조방법은 기상 증착방법에 의한 기상반응법[1], 상점촉반응시 증기의 응축에 의한 증발응축법[2], SiO₂를 원료로 탄소와의 환원에 의한 탄소 환원법[3], 수소-탄소 직접반

응법[4] 등이 있으며 대부분 세라믹스의 원료인 β-SiC 분말제조가 목적이었다. 이와 같은 합성 방법들은 천연원료를 사용하는 고전 세라믹스의 경우에서와 같이 원료 광물이 가진 순도 및 물성의 제한으로 원하는 성능을 가진 세라믹스의 합성이 어렵다. 따라서 고도의 특성과 기능을 가진 파인세라믹스를 합성하기 위하여는 고순도의 천연원료나 인공원료를 사용하거나 새로운 합성기술의 도입이 절실하다. 특히 분말 형태의 SiC는 소결의 어려움으로 소재용도의 다양화가 제한되었다. 지금까지 분말의 소결방법으로서 slurry pressing, hot isostatic pressing(HIPing), 및 sinter-HIPing 등이 소개되었으나[5] 이들 방식은 극한조건을 이용하기 때문에 비경제적인 면도 있으면서 동시에 제품의 품질에 문제가 있음이 지적되고 있다. 이상과 같은 무기화학적 방법은 공정면에서 복잡하고 비용면에서 매우 불리하므로 본 논문에서 취급하고자 하는 무기 고분자에 의한 세라믹스 합성방식이 새로운 관심을 얻게 되었다.

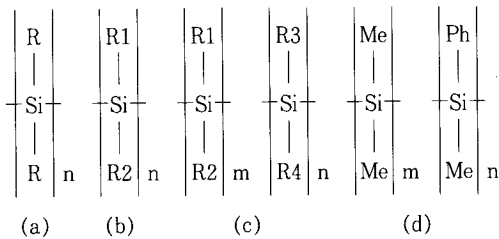
세라믹스 합성을 위한 무기고분자 열분해 방식은 탄소섬유가 polyacrylonitrile(PAN) 등의 유기고분자 섬유 열분해에 의하여 탄소섬유를 얻는 원리와 동일하다. SiC precursor로 사용된 polycarbosilane

(PCS)은 용매에 가용성이기 때문에 원하는 형태 및 용도로 변형이 되며 이것은 열분해되어 가지에 붙어 있는 알킬기 등의 유기물은 분해·제거되어 처음과 같은 형태를 갖는 Si, C 골격(skeleton)만을 남긴다. 따라서 이 합성기술은 무기화학적 방식으로 얻은 세라믹스 분말의 소결의 어려움으로 인하여 거의 얻을 수 없던 섬유 및 박막 형태의 세라믹스 제조는 물론 극미 분말 등 다양한 형태의 세라믹스를 얻을 수 있다는 점에서 중요한 차이가 있다. preceramic polymer인 무기고분자의 이론적 합성기술은 상당한 역사를 갖고 있으나 그것이 열처리에서 의하여 다양한 세라믹스로 전환된다는 기술이 소개된 것은 불과 10여 년이 되지 않았으며 그 이후 세라믹스 precursor로서 무기고분자 합성을 위한 연구는 폭발적으로 증가하고 있으며 현재에는 많은 공정과 기술이 상용화되었다. 본 논문에서는 본 연구실에서 수행한 실험결과를 중심으로 해서 preceramic polymer의 합성과 특성, polymer fiber의 합성, SiC섬유로의 전환 그리고 세라믹스 재료의 특성에 대해서 설명하고자 한다.

2. Preceramic Polymer의 합성

2. 1. 무기고분자 Polysilane의 합성과 특성

Polysilane은 Homopolymer 혹은 Copolymer로써 얻어지며 일반적 구조식은 다음과 같다. 즉,



Homopolymer

Copolymer

이때 R, Rn=alkyl, aryl, substituted aryl, hydrogen, Me₃Si 등이다. 이 물질의 합성에 관한 역사적 배경을 보면 약 70년 전에 Kipping[6]에 의해서 oligomeric phenylpolysilane, (Ph₂Si)_n, n=4 to 6을 합성 발표한 이래 1949년 Burkhard[7]이 처음으로 높은 결정성을 지닌 polymeric poly(dimethylsilylene)를 발표하였다. 그 이후 1975년까지 polysilane에 대한 관심이 없었으며 본격적으로 주목되기 시작한 것은 1975년 Yajima가 permethyl polymer(Me₂Si)_n 혹은 cyclic oligomer

(Me₂Si)₆ 등이 열처리에 의하여 SiC로 전환되는 사실을 발견한 이후이다[8, 9]. Table 1은 개발된 polysilane의 수율과 분자량을 나타내고 있다[10]. polysilane의 특성 중 우선 용매에 대한 용해성과 가열에 의한 용해성(solubility-fusability)은 실리콘의 측쇄에 결합된 유기물에 좌우된다. 화합물의 대칭성이 증가할수록 용융성은 감소하며 대칭성이 감소할수록 용해성이 증가하는 레진성 고체이다[11]. 불용, 불용성질을 갖는 대칭성 polysilane고분자로서는 (Me₂Si)_n, (MeEtSi)_n, (Et₂Si)_n, (Ph₂Si)_n 혹은 대부분의 poly(diarylsilylene)류가 이에 해당되며 용해, 용해성질을 갖는 비대칭성 고분자는 (PhMeSi)_n과 대부분의 poly(arylalkylsilylene) 등이 속한다. 또한 polysilane의 중요한 특성은 그의 bimodal 형태를 갖는 분자량 분포에 있다. 이 현상은 dichlorosilane의 sodium 응축에 의해서 합성할 경우에 나타나는데 이것은 합성이 상이한 두 가지의 합성경로에 의해서 진행된 이유라고 지적하고 있다[11]. polysilane은 SiC의 precursor로서 사용되는 것 이외에도 photoresist

Table 1. Examples of Polysilanes and Related Polymers

Polymer	Yields, %	Mw × 10 ⁻³	n/m
(n-PrSiMe) _n	32	64-13	
(n-BuSiMe) _n	34	110-6	
(n-HexSiMe) _n	11	520-20	
(n-C ₁₂ H ₂₅ SiMe) _n	20	1200-19	
(n-Pr ₂ Si) _n	8	1350-9	
(n-PrSiMe) _n	39	1160-27	
(n-Bu ₂ Si) _n	34	110-6	
(n-Hex ₂ Si) _n	6	2000-1.2	
(PhSiMe) _n	55	190-8	
(p-MeOC ₆ H ₄ SiMe) _n	12	13	
(p-biphenylSiMe) _n	40	80	
(PhCH ₂ CH ₂ SiMe) _n	35	290-4.4	
[(p-n-BuC ₆ H ₄) ₂ Si] _n	6.2	230-2.1	
(PhSiMe ₂ SiMe) _n	9	13	
Copolymer			
(Me ₂ Si) _n (n-HexSiMe) _m	57	170-10	1.52
(Me ₂ Si) _n (PhSiMe) _m	60	900-70	1.51
(Me ₂ Si) _n (cyHexSiMe) _m	63	150-8	1.49
(PhC ₂ H ₄ SiMe) _n (PhSiMe) _m	18	400-3	1.0
(Me ₂ Si) _n (Ph ₂ Si) _m	70	350-2	1.13
(n-HexSiMe) _n (Ph ₂ Si) _m	51	360-3	0.83
(n-Hex ₂ Si) _n (Ph ₂ Si) _m	17	270	0.67

로서[12], 혹은 photo-initiator로서[8, 14] 매우 중요한 소재이다. 그 이유는 polysilane은 다른 고분자 화합물과 달리 sigma-electron delocalization을 보이기 때문에 이러한 현상으로 인하여 특수한 물리적 성질 즉 강력한 전자 흡수, 열전도성, 광학전도성 그리고 감광성을 갖고 있기 때문이다.

2. 2. Preceramic Polymer의 합성

2. 2. 1. SiC 합성을 위한 무기화학적 방법

전세계적으로 내열성이 강한 무기섬유 즉 SiC, boron nitride, alumina, glass 등을 개발하고 이들을 다른 금속이나 플라스틱과 연계함으로써 고온에서 열적으로 안정하고 높은 기계적 특성을 갖도록 많은 연구를 수행하였다(Glasso 등[15], 1966 : Broutman과 Krock[16], 1967 : Kreider[17], 1974 : Crane and Krukons[18], 1975). 아마도 가장 유망한 FRM(fiber reinforced metal)과 FRP(fiber reinforced plastic)을 위한 섬유로서는 탄소섬유이다. 그러나 FRM의 경우 고온에서 탄소는 금속과 반응하여 탄소물질로 전환된다. AVCO에서는 boron chloride 혹은 organic boride의 분해를 이용하여 섬유표면에 boron을 증착한 섬유를 개발하였다[19]. 결국 무기 섬유 강화 재료는 고온에서 안정한 무기섬유의 열적, 기계적 특성을 이용하는 것이었으며 가장 바람직한 강화섬유가 SiC섬유이다. 종전에는 SiC섬유 합성을 위하여 $SiCl_4$, CCl_4 그리고 H_2 등을 증기상에서 반응시켰으며 이 반응을 통하여 순도와 강도가 높은 SiC 섬유를 얻었으나 직경이 불균일하고 길이가 짧으며 (2~3mm) 매우 비용이 크다. 그 이후 CVD를 이용한 SiC 증착 섬유가 나타났으며 그 예로서 텅스텐 가열선(~12.7 μ m) 위에 dichloromethyl-silane $CH_3SiHCl_2 + H_2$ 을 화학 증착하거나 혹은 9vol% $CH_3SiH_2Cl_2 + 26vol\% CH_3SiCl_3 + 65vol\% H_2$ 혹은 $C_2H_5SiCl_3 + CH_3SiCl_3$ 혼합물을 사용할 수 있다[20]. 이와 같은 기술을 이용하여 AVCO에서는 탄소섬유 위에 SiC를 화학증착한 SiC/C로 개발하였으며 CTI(Composite Technology Incorp.)에서는 BORSIC의 상표를 갖는 SiC 섬유를 개발하였다[19]. 이상과 같은 무기화학적 방법은 매우 복잡하며 비용면에서 매우 불리하므로 유기실리콘 고분자 precursor에 의한 세라믹 합성 기술이 새로운 관심을 얻게 되었다.

2. 2. 2. Preceramic Polymer의 합성

현재 Preceramic Polymer 섬유를 이용하여 SiC 섬유(Nicalon)와 Si-Ti-C-O(Tyranno) 등이 상품화되

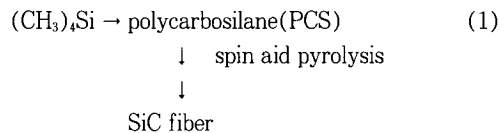
Table 2. Ceramic Fibers from Precursor Polymers

Year	Polymer	Ceramic fiber
1974	polysilazanes	SiC-Si ₃ N ₄
1975	polycarbosilane	SiC
1978-1983	polysilastyrene	SiC
1981-1984	polytitanocarbosilane	Si-Ti-C-O
1982	polysilazane	Si ₆ NyCz
	methylchloropolysilane	SiC
	polydisilylazane	SiC(Si ₃ N ₄)
1983	polycarbosilanes	SiC
1984	polycarbosilane	Si-N-O
1986	polycarbosilane	Si ₃ N ₄

었으며 silicon oxynitride 그리고 silicon nitride 등 다양한 세라믹 섬유가 상용화로 시도되고 있다. 현재 까지 알려진 preceramic polymer와 세라믹 섬유는 Table 2와 같다[21]. Fig. 1은 본 연구실에서 수행한 여러 가지 형태와 용도의 SiC 세라믹스를 제조하는데 precursor로서 이용할 용해성 copolymer와 homopolymer를 제조하는 경로를 간략하게 소개한 것이며 Fig. 2는 문헌에 발표된 자료를 근거로 본 연구실에서 앞으로 수행하고자 하는 SiC-TiC(혹은 Si-Ti-C-O)와 SiC-Si₃N₄(혹은 Si-N-C-O)섬유를 제공하는 preceramic polymer의 제조경로와 용도를 나타낸 것이다.

(1) Polycarbosilane(PCS)의 합성

PCS에 관한 최초의 연구는 Verbeek와 Winter [22]에 의하여 이루어졌다. 그들은 Fritz와 Matern [23]이 전개한 원리를 이용하여 tetramethylsilane 혹은 methylchlorosilane을 고온에서 열처리하여 Si-C-Si- 결합을 갖는 용해성 polycarbosilane을 합성 (eq. 1)할 수 있는 실험적 사실을 발견하였으며 이것은 열분해되어 SiC로 전환되었다.



그러나 SiC 기술에 대한 관심은 전술한 바와 같이 Yajima와 그의 공동연구자들[8, 24]에 의하여 이루어졌다. Yajima 등은 알려진 Kumada 재배열을 Burkhard의 poly(dimethyl)silane (PDS)에 적용하여 방사 가능한 용해성 -Si-C-Si-결합을 갖는 polycarbosilane(PCS)을 얻었으며(eq. 2) 이때 PDS로부터 PCS로의 반응메카니즘을 설명하였다(eq. 3).

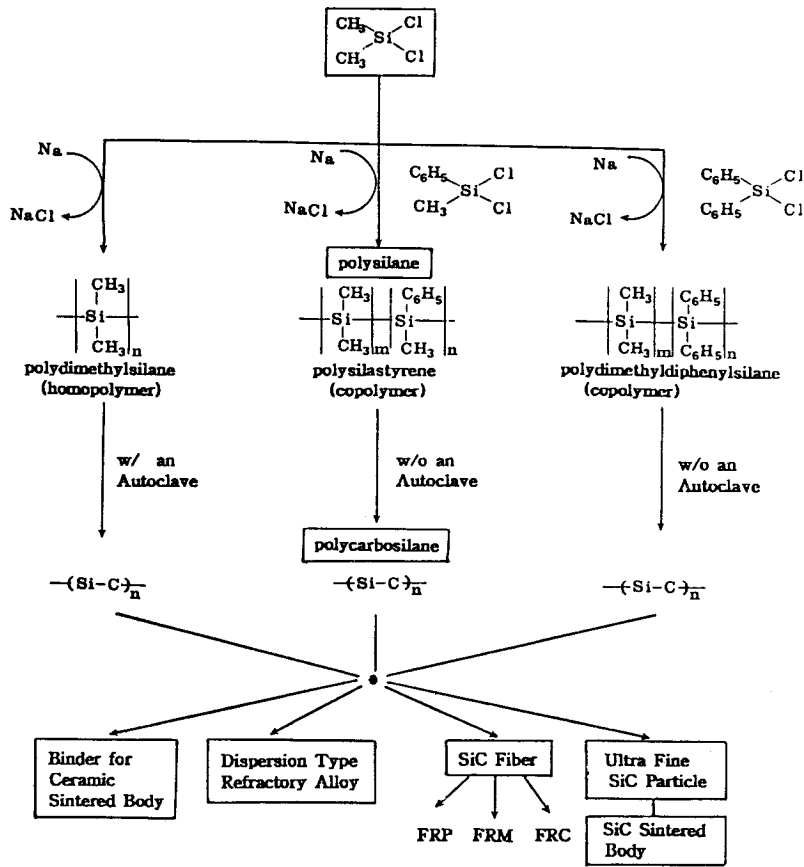


Fig. 1. Ceramic fibers from homo- and co-polymer fibers being prepared in the laboratory in CNU.

$[(CH_3)_2Si]_n, n \sim 30 \rightarrow$ polycarbosilane \rightarrow SiC fibers (2)
 (PDS) 450-470°C in N₂
 (~50% conversion)

<반응 메카니즘>

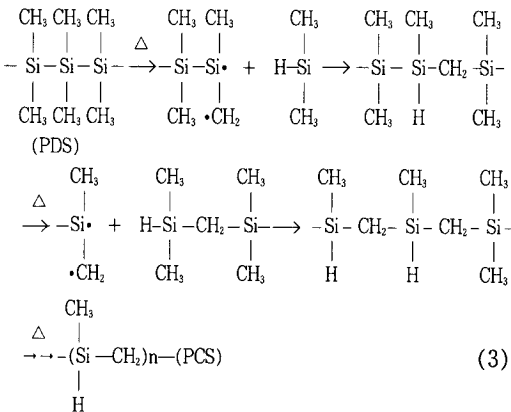


Fig. 3은 본 연구실에서 수행한 dimethyldichlorosilane(DDS)으로부터 PCS를 합성하고 이를 1200 ~ 1500°C에서 열처리하여 세라믹스를 제조하는 실험 절차에 대해서 간단하게 소개한 것이다. 시료준비로부터 PCS 합성할 때 주요한 반응공정은 (1) 축중합 반응에 의한 polydimethylsilane(PDS) 합성, (2) PDS의 분리, 정제, (3) 열처리반응(PCS의 합성), (4) PCS의 분리, 정제 등이다. 합성한 PDS와 PCS의 화학조성은 Table 3과 같다.

합성한 PCS의 분자구조는 평면 형태이며 1H-, 13C- 그리고 29Si-NMR의 분석 결과에 의하면 Si원자에 4개의 탄소원자가 결합(SiC₄), Si원자에 3개의 탄소원자와 1개의 수소원자(SiC₃H), 혹은 Si원자에 x개의 탄소원자와 (4-x)개의 Si원자(SiC_xSi_{4-x}, x = 1, 2 or 3)가 결합된 것으로 알려져 있다[25].

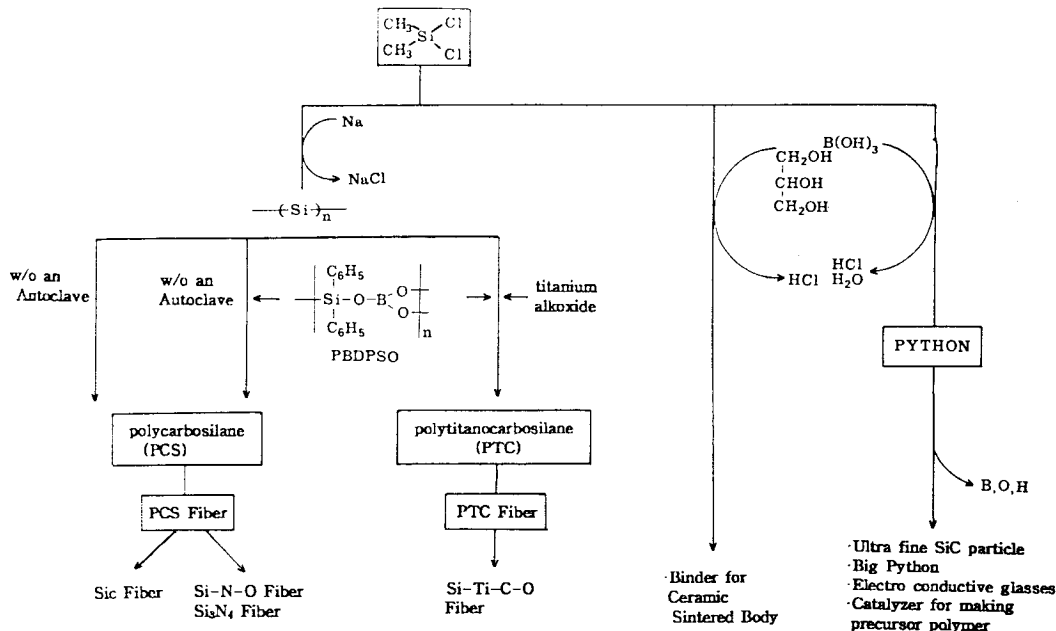


Fig. 2. Ceramic fibers from polymer fibers reported in various literatures.

Table 3. Characteristics of Polydimethylsilane and Polycarbosilane(at 470°C)

	polycarbosilane	polydimethylsilane
density	1.116	
melting point(°C)		
Ts	176	
Tm	194	
Molecular weights		
Mn	1470	
Mw	2980	
IR absorbance ratios		
A(2100)/A(295)	2.6	
A(1355)/A(2950)	0.3	
Elemental Analysis(wt %)		
Si	47.1	47.4
O	0.84	0.52
C	37.0	39.50
H	7.0	9.24

(2) Poly(titanocarbosilane)의 합성

Yajima 등[24]과 Yamamura[26]는 PDS와 titanium alkoxide를 polyborodiphenylsiloxane을 촉매로 하여 약 340°C에서 반응하여 열적 안정성이 증가된 세라믹스를 합성하였으며 합성경로를 PDS의 Si-Si 결합의 해열, Si-H와 Si-CH₂-Si 결합의 형성, Si-H 결합의 응축과 새로운 Si-Ti-C 결합의 형성(eq. 4)

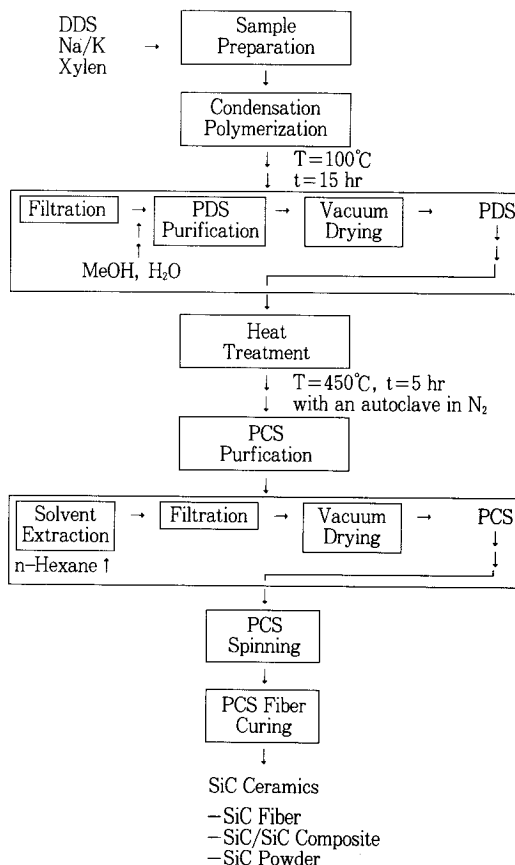
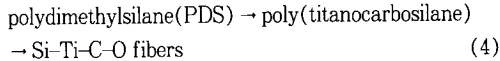


Fig. 3. Homopolymer-based SiC ceramics.

에 의해서 이루어졌다고 보았다.



(3) Polysilastylene(PSS)

Verbeek[22]와 Yajima[8]의 발표 이후 많은 연구자들이 여러 가지 종류의 세라믹스를 합성하기 위하여 precursor polymer 시스템에 관하여 연구하였다. West 등은[27] 부가중합시 필요한 광개시제, photo-resist-용으로 이용하는 microelectronics, SiC의 고분자 precursor용, 그리고 전도성 필름 제조를 위하여 용해성 polysilane을 공중합방법에 의하여 제조하였으며(eq. 5) 제조한 polysilane은 실리콘 원자의 측쇄 치환기의 종류에 따라 고분자의 결정성, 유리전이온도 등이 다르며 서로 다른 특성을 갖는다고 보고하였다[27].

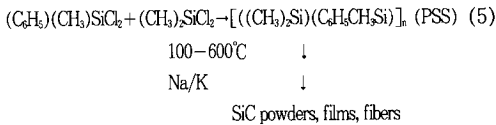
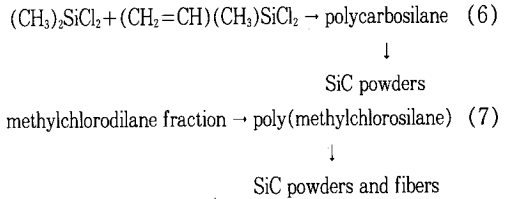


Fig. 4는 본 연구실에서 preceramic copolymer를 합성하기 위한 실험절차를 나타낸 것이다. 본 연구실에서는 dichlorodimethylsilane(DDS)과 phenylmethyldichlorosilane로부터 공중합체를 합성하며 이로부터 세라믹스를 얻었다. 시료준비에서부터 copolymer 합성까지의 주요한 공정은 (1) 축중합반응, (2) crude polymer의 분리, 정제, (3) copolymer의 분리, 정제, (4) copolymer의 안정화 등이다. 용해성 PSS의 전환율은 약 50%이며 이때 약 10%의 불용성 고분자와 30%의 oligomeric cyclic polymers로 전환된다. 안정화는 열처리방식과 자외선방사식이 있는데 이때 산소 혹은 가교제(cross-linkage agent)를 첨가한다[53]. 본 연구실에서는 공중합체의 연화점보다 낮은 약 100°C의 온도에서 5~10시간 동안 공기산화하는 열처리방식을 이용하였다. 이때 고분자는 가교결합에 의하여 표면이 견고하고 불용, 불용 성질로 바뀐다.

(4) poly(methylchlorosilane)의 합성

Schilling 등[28]은 chlorosilanes을 disilylation 반응에 의하여 polycarbosilanes와 SiC 분말을 얻는데 성공하였으며(eq. 6) Baney 등[29]은 methylchlorosilane의 -Si-Si-와 -Si-Cl결합의 재분배를 통하여

poly(methylchlorosilane)을 합성하였으며 이들의 열분해를 통하여 SiC 분말과 섬유를 제조하였다(eq. 7). 반응온도의 증가에 따라서 고분자의 분자량이 증가추세를 보이고 있다.



(5) polysilazanes

세라믹스 precursor로 사용하기 위한 목적으로 -Si-N결합을 갖고 있는 유기실리콘고분자인 polysilazane을 합성한 것은 최근의 일이지만 polymer의 이론적 합성은 1974년에 Verbeek[30]에 의해서 methyltrichlorosilane와 methylamine의 반응에 의해 tris(N-methylamino) methylsilane이라는 polysilazane을 합성하였으며(eq. 8) 이것의 특성에 대해서 Penn 등[31]이 연구하였다.

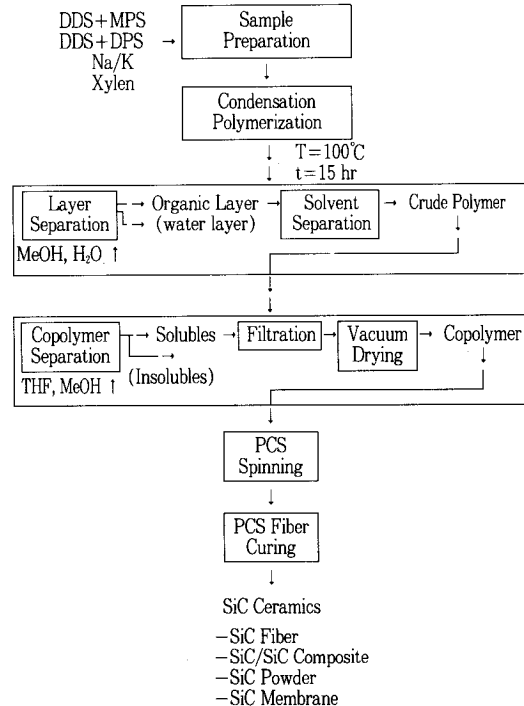
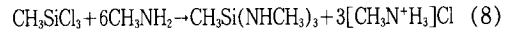
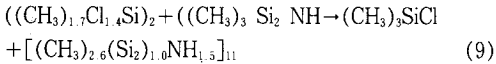


Fig. 4. Copolymer-based SiC ceramics.

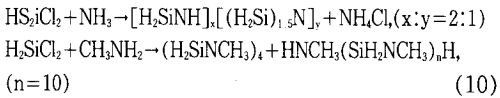
합성한 고분자의 일반적인 분자식은 $[\text{CH}_3(\text{CH}_3\text{NH})\text{Si}(\text{CH}_3\text{N})]_x[\text{CH}_3\text{Si}(\text{CH}_3\text{N})_{1.5}]_y$, $x=y$ 로 알려져 있다[32].

(6) polydisilylazanes

polydisilylazanes는 disilanes의 $-\text{Si}-\text{Cl}$ 와 hexamethyldisilazanes의 $-\text{Si}-\text{N}$ 결합의 재분배반응을 통하여 합성하였다(eq. 9)[33, 34].



이외에 chlorosilanes와 ammonia를 dichloromethane과 같은 극성용매를 이용한 합성방법이 보고되었다(eq. 10)[35].



3. Polymer 섬유로부터 세라믹스 섬유로의 전환

3. 1. polycarbosilane(PCS) 섬유

3. 1. 1. 방사(spinning)

방사하기 전에 PCS의 방사성과 연화점을 조절하기 위하여 가능한 한 균일한 성분을 갖는 PCS가 필요하다. 이를 위하여 PCS를 불활성기체 혹은 진공분위기에서 증류에 의하여 저분자량의 탄소실리콘물질들을 제거하여야 하는데 보통 증류온도는 280°C가 적절하다.

다음은 정제된 PCS를 200~300°C 범위의 온도에서 1개의 구멍을 갖는 노즐을 통하여 약 100m/min의 속도의 회전드럼에 감긴다. 상업적으로는 보통 500m/min 이상의 속도에서 다수의 구멍을 갖는 노즐을 통하여 보빈에 감긴다[19]. 그 다음 단계로서는 방사된 preceramic fiber를 안정화한다.

3. 1. 2. polycarbosilane(PCS) 섬유의 안정화(curing)

SiC섬유의 구조적 혹은 기계적 특성은 PCS의 안정화 상태에 크게 좌우된다. 일반적으로 섬유의 안정화는 고분자의 연화점 부근 혹은 그 이하에서 가열하는 열처리방식과 불활성 분위기와 상온에서 고분자 표면을 자외선을 방사하거나 혹은 상온에서 오존산화 방식으로 수행하며 이때 가교제(cross-linkage agent)를 첨가하기도 한다[53]. 안정화된 섬유는 표면이 망상결합을 갖는 구조에 의하여 견고하며 불용, 불용성

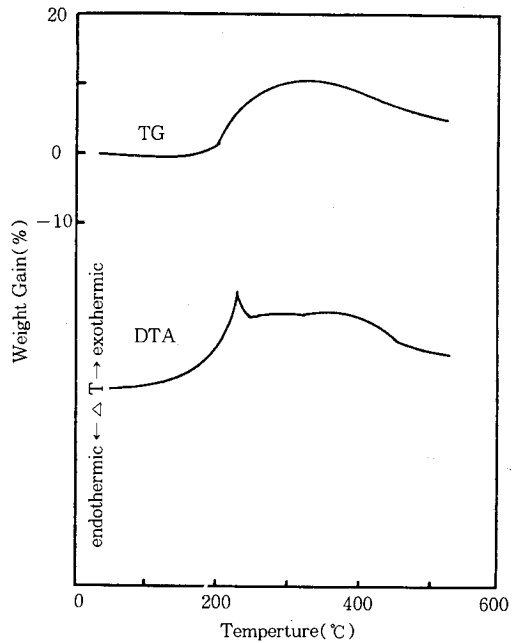


Fig. 5. TG and DTA curve of polycarbosilane in air.

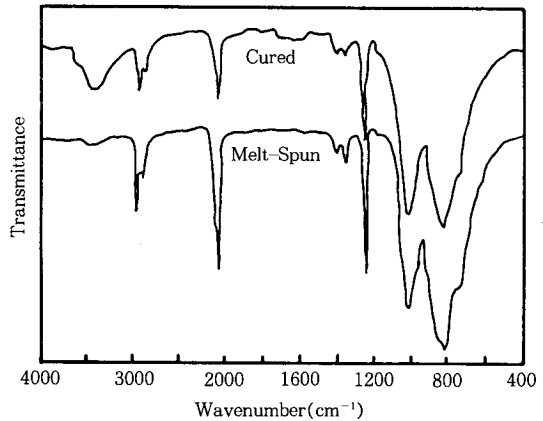


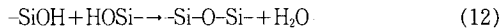
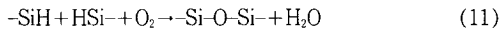
Fig. 6. IR spectra of polycarbosilane precursor fiber; above:cured fiber, below:melt spun, uncured.

이므로 최종 열처리 온도에 이르기까지 거의 분해되지 않고 열적으로 안정하다. 안정화된 섬유는 질소 혹은 진공상태에서 1,200~1,300°C로 가열하여 SiC 섬유로 전환시킨다. Fig. 5은 공기 중에서 가열하여 얻은 PCS의 TG-DTA 곡선인데 산화반응에 의한 발열반응 피크가 약 200°C에서 나타남을 알 수 있다. Fig. 6은 안정화 전후의 PCS의 IR 스펙트럼을 나타

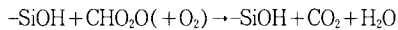
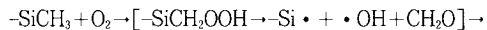
내고 있다. PCS가 안정화함으로써 Si-CH₂-Si의 CH₂기의 wagging에 의하여 1,020cm⁻¹가 보이며 다음과 같은 피크의 강도가 감소하고 있다: 2,950cm⁻¹, 2,900cm⁻¹(Si-CH₃의 C-H stretching), 2,100cm⁻¹(Si-H stretching), 1,400cm⁻¹(Si-CH₃의 CH₂ deformation), 1,250cm⁻¹(Si-CH₃ deformation), 800cm⁻¹(Si-CH₃ rocking, Si-C stretching). 또한 새로운 피크 즉 3,680cm⁻¹(O-H기의 stretching)와 1,710cm⁻¹(C=O stretching)가 나타나며 1,020cm⁻¹ 부근에는 피크의 흡수, 중복 등이 일어난다. 이것은 Si-O-Si 혹은 Si-O-C의 Si-O-기의 stretching에 의하여 발생하는 것이다.

Ichikawa 등[36]은 PCS의 공기 중에서의 산화반응에 대한 반응메카니즘을 제안하였는데 주요반응은 ① 2개의 Si-H기들의 산화반응에 의한 Si-O-Si의 생성(eq. 11, 12), ② Si-H의 산화에 의한 Si-OH의 생성(eq. 13), ③ Si-CH₃의 산화에 의한 Si-OH와 formaldehyde의 생성, ④ 2개의 Si-OH 간의 탈수응축에 의한 Si-O-Si의 생성 등이다(eq. 14). 안정화한 PCS는 Si-O-Si기들의 가교결화에 의하여 불용성 고분자가 된다.

Cross-linking reaction



Si-OH bond formation



3. 1. 3. 열처리

안정화된 polycarbosilane 섬유는 열처리에 의하여 SiC 섬유로 전환된다. 열처리 중 유기실리콘고분자가 SiC 결합으로 전환되는 과정을 IR스펙트럼을 이용하여 관찰할 수 있다(Fig. 7). 700°C에서의 흡수피크가 나타나지 않음은 C-H, Si-H 그리고 Si-CH₃ 결합이 없어진 것을 의미하며 이것은 SiC로 전환됨을 알 수 있다. 1,000~1,200cm⁻¹ 흡수피크는 아마도 Si-O결합에 기인되며 600~1,000cm⁻¹는 SiC에 기인한다.

Fig. 8에는 preceramic fiber를 여러 가지 온도에서 열처리한 시료들의 X-선 회절분석 스펙트럼을 나타낸 것이다. 온도의 증가에 따라서 2θ=35°에서의 회

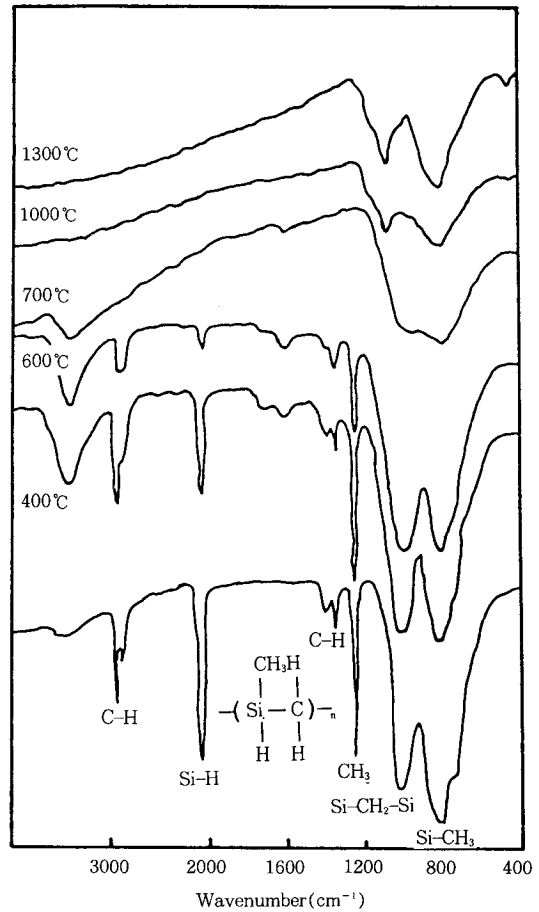


Fig. 7. IR spectra of cured polycarbosilane heat treated from 400 to 1,300°C.

전패턴이 달라져서 β-SiC(111)로 변화되고 있으며 1,200°C 이후에서의 2θ=65° 회전패턴은 β-SiC(220) 그리고 SiC(311)로 나뉜다. 800~1,000°C에서의 중간폭이 매우 큰 것은 이 온도에서의 원자배열이 매우 무질서함을 나타내는 것이며 이것은 β-SiC 원자배열로의 전이를 나타내는 것이다. 1,100°C 이후부터는 완전한 결정구조를 갖는다. 결정알갱이(grain)는 매우 균일하며 보통 10nm로 측정된다.

3. 2. SiC-Si₃N₄ 섬유

Si₃N₄ 섬유는 polysilazane precursor의 약 1,200°C에서의 열처리에 의하여 제조되며 열처리과정중에 약 38%의 무게 손실이 일어난다[31]. 이때 섬유는

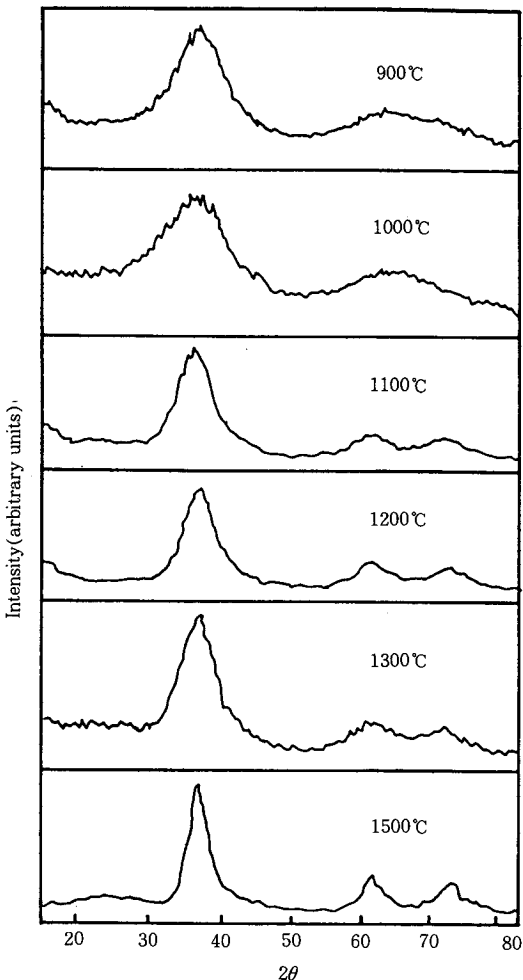


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of precursor fibers heat treated at various temperatures.

무정형이며 주로 Si, C, O로 구성되었고 SiC와 Si_3N_4 그리고 C의 균일혼합물임이 관찰되었다. 평균저항치는 $7 \times 10^5 \Omega \text{cm}$ 로서 semiconductor 범위에 있다고 알려져 있다. 인장강도, elongation 그리고 인장파괴 modulus는 섬유직경이 $9.9 \mu\text{m}$ 일 때 각각 0.72GPa, 0.36% 그리고 201GPa이며 직경이 $73.7 \mu\text{m}$ 일 경우 각각 0.008GPa, 0.20% 그리고 4GPa임을 보고하였다. 자료에서 알 수 있듯이 SiC- Si_3N_4 섬유는 비교적 낮은 elongation율을 보이고 있다.

3.3. SiC-TiC섬유

SiC-TiC섬유는 polytitanocarbosilane precursor (polycarbosilane와 titanium tetrabutoxide을 반응하여 얻음)의 열처리에 의하여 얻어진다[37]. Okamura 등[37]에 의하면 용융방사하여 얻은 polymer fiber를 1-7days를 열안정화하였으며 이것을 1,000~1,400°C에서 Ar분위기에서 열처리함으로써 얻었다. 밀도, 인장강도, Young's modulus는 Table 15에 나타나 있으며 Okamura 등에 의하면 1,300°C 이상에서는 인장강도가 감소하였는데 이것은 β -SiC와 TiC의 결정화에 기인한다고 주장하였다.

3.4. Si-Ti-C-O섬유(Tyranno)

Tyranno fiber는 일본의 Ube사에서 합성되었다[38]. polytitanosilane(PTC)(평균분자량 = 1,300~1,600)을 용융방사하고 약 180°C에서 안정화한 후 이를 800~1,500°C 범위의 질소 분위기에서 열처리하여 얻었다. 인장강도는 SiC인 경우 1,200°C에서 최고값을 보인데 비하여 1,300°C에서 최고값인 3.0GPa을 보였다. 1,400°C 이상에서의 인장강도는 감소되었는데 이것은 급속한 결정화속도와 SiC, TiC 알맹이의 성장에 기인한다고 보았다. Tyranno와 SiC섬유의 인장강도는 각각 1,200°C 이상에서 그리고 1,100°C 이상에서 감소하기 시작하였다[38]. 이것은 섬유로부터 탄소 이탈과 표면에서의 SiO_2 형성에 기인한다고 보았다. 또한 Tyranno섬유의 고온에서의 우수한 열안정성은 첨가된 티탄늄이 탄소 혹은 섬유에 있는 다른 원소들과 형성하는 강력한 결합력에 기인한다고 보았다.

3.5. 유기 알루미늄 Polymer섬유

일본의 Sumitomo사에서 Sumika 알루미늄섬유(85% γ - Al_2O_3 , 15% SiO_2)를, 3M사에서 Nextel(62% Al_2O_3 , 24% SiO_2 그리고 14% B_2O_3)를, 유기 알루미늄 고분자를 이용하여 개발되었다. Sumika 알루미늄의 합성기술을 보면 trialkyl aluminium 혹은 trialkoxy aluminium에 수분을 첨가하여 유기 알루미늄 고분자, polyaluminosilicate를 합성하고 이를 alkylsilicate 등이 첨가한 유기용매에 용해하여 얻은 높은 점성을 갖는 혼합용액을 방사하여 건조방사한다. 이러한 precursor fiber를 727°C 이상의 온도에서 열처리하여 알루미늄계 섬유를 얻는다[39].

4. 세라믹스 섬유 특성

4.1. 구조와 기계적 특성

Table 4에는 preceramic polymer로부터 얻은 Nicalon을 비롯하여 다양한 섬유들의 밀도, 섬유직경, 인장강도, Young's modulus 등에 관한 자료를 보이고 있다[21].

Fig. 9는 섬유직경과 인장강도 및 Young's modulus와의 상관성을 나타내고 있다. 결과적으로 SiC 섬유의 기계적 특성은 preceramic 섬유의 균일하며 극소한 직경에 달려 있기 때문에 이들을 조절할 수 있는 우수한 섬유방사기술이 필요하다. SiC 섬유의 열저항과 내산화성 실험은 고온의 가스화염 실험으로 가능하다. polymer precursor 섬유의 화학적 조성을 Table 4를 통해서 비교할 수 있으나 참고로 Yajima 등이 비교를 위하여 발표한 polymer fiber, 안정한 후의 fiber, SiC fiber, 1,250°C의 공기 가열 후의 SiC fiber의 화학적 조성은 다음과 같다[40].

precursor fiber	Si C _{1.903} O _{0.031} H _{4.406}
fiber after curing	Si C _{1.623} O _{0.613} H _{3.326}
SiC fiber	Si C _{1.463} O _{0.358} H _{0.030}
SiC fiber after heating in air at 1,250°C	Si C _{1.089} O _{0.633} H _{0.088}

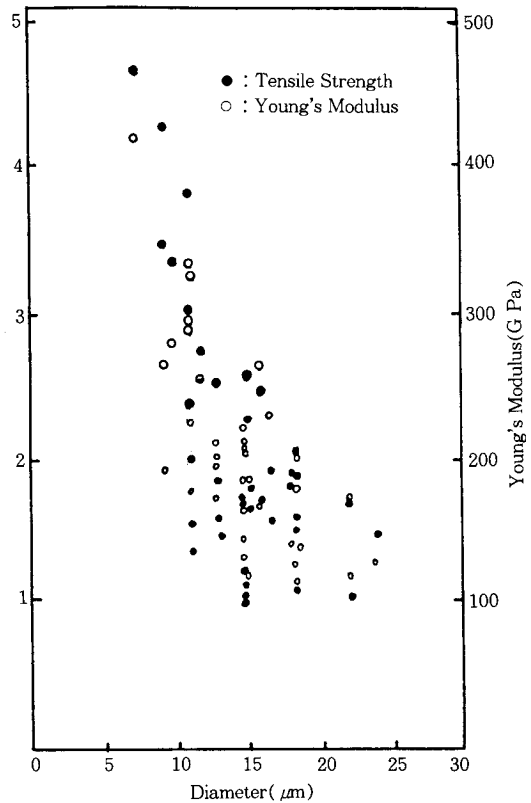


Fig. 9. Relation of between and diameter tensile and young's modulus of SiC fiber.

Table 4. Ceramic Fibers

Ceramic fiber		Density (gcm ⁻³)	Dimeter (μm)	Tensile strength (GPa)	Young's modulus (GPa)	Method
Carbon	Torayca T300	1.76	7	3.53	230	Precursor
	T800	1.80	5	5.59	294	
	M40	1.81	6	2.74	392	
	Carbonic HM50	2.13	10	2.74	490	
Silicon carbide	HM60	2.17	10	2.94	588	CVD
	SiC/C	3.0	140	3.44-4.48	427	
	SiC (Nicalon)	2.55	15	2.75	196	
Si-Ti-C-O (Tyranno)		2.3-2.4	8-12	2.8-3.0	200-220	Precursor
Silicon oxynitride		2.3	11-13	1.8	150	
Alumina	Nextel	2.7	10-20	1.72	152	Precursor
	Sumika alumina	3.2	17	2.6	250	
	Fiber FP	3.90	20	1.38	379	
Boron	B/W	2.49	140	3.51	392	CVD
Glass	E	2.54	10	2.45	75.5	Melt
	S	2.48	10	3.43	87.2	
W		19.4	13	4.02	407	Drawing
Steel		7.74	13	4.12	196	

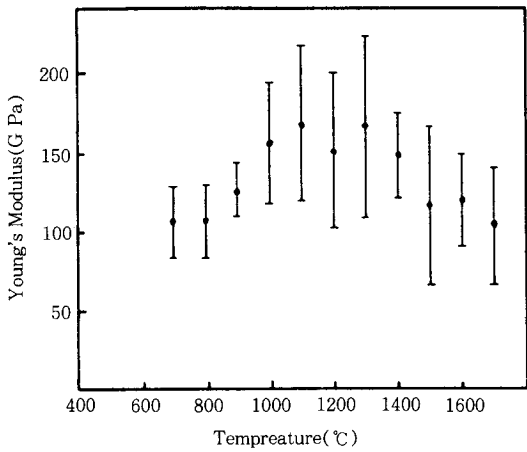


Fig. 10. Variation of the young's modulus of precursor fiber with heat-treatment temperatures.

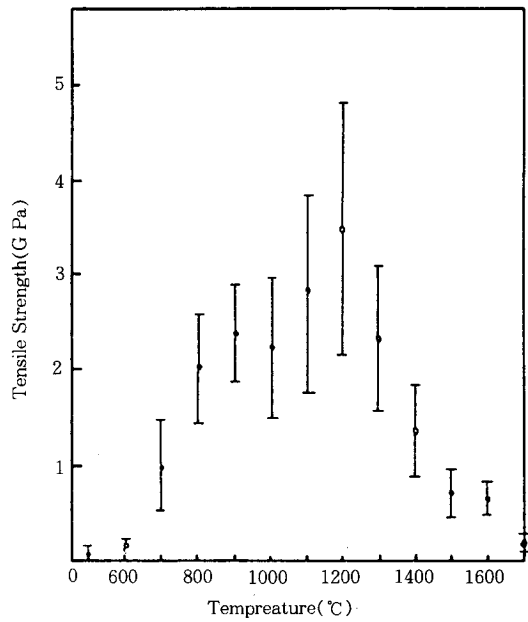


Fig. 11. Variation of the tensile strength of precursor fiber with heat-treatment temperatures.

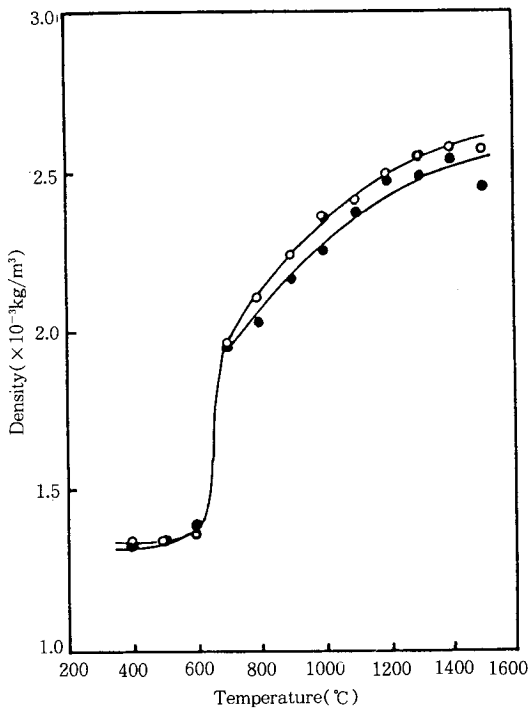


Fig. 12. Variation of density of PCS fiber in various heating temperatures. ○ : in vacuum, ● : in an N₂ flow.

4.2. 열처리 온도에 따르는 기계적 특성의 변화
 Yajima 등[40]은 polymer 섬유 열처리에 있어

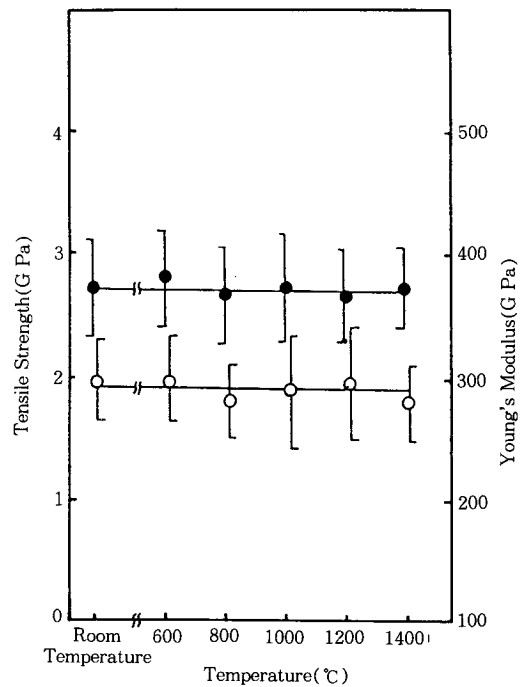


Fig. 13. Tensile strength and young's modulus of SiC fiber at high temperature in vacuo.

서 열처리온도가 Young's Modulus와 인장강도의 변화에 미치는 영향에 대해서 발표하였다(Fig. 10과 11). SiC섬유의 Young's Modulus는 온도변화에 대해서 매우 균일한데 비해 인장강도는 1,200~1,250°C에서 가장 최고치를 나타내며 1,300°C 이후에서는 감소한다. Fig. 12은 진공상태에서 혹은 질소 분위기에서 SiC섬유의 밀도를 나타내고 있는데 700°C 이상에서 밀도는 점진적으로 증가하며 인장강도의 경향과 달리 변곡점이 나타나지 않는다[41]. 그림에 의하면 밀도의 최대값은 이론값($3.20 \times 10^{-3} \text{kg/m}^3$)에 비하여 약 80%를 보이고 있다. SiC섬유의 고온에서의 특성을 확인하기 위해서 Yajima 등은 진공의 탄소발 열체를 내장한 전기히터를 사용하여 Young's Modulus와 인장강도를 측정하였다(Fig. 13). 그림에 나타난 바와 같이 1,400°C까지 두 개의 성질이 일정하였으며 이것은 종전의 SiC섬유(tungsten core에 SiC 증착된)는 온도의 증가에 따라서 감소한 결과와 비교가 된다[42].

5. 결 론

본 연구실에서는 preceramic polymer로서 주 monomer인 dimethyldichlorosilane의 축중합과 열처리로 부터 polycarbosilane을 합성하였으며 또한 comonomer로서 methylphenyldichlorosilane(onephenylgroup) 혹은 diphenyldichlorosilane(two phenyl groups)를 사용하여 공중합반응한 결과 공중합체 preceramics를 합성하였으며 이들의 열처리에 의한 세라믹스로의 전환에 관해서 오랫동안 연구하였다. 이외에도 현재 본 연구실에서는 계속하여 실리콘과 다른 금속을 포함한 세라믹스 즉 Si-Ti-C-O(SiC-TiC), Si-N-C-O(SiC-Si₃N₄), Si-Al-C-O 등을 제공할 preceramic polymer를 합성중에 있다. polymer precursor의 합성과 열처리를 통한 세라믹스 특히 섬유제조는 다양한 공정을 거치게 되는데 이때 우수한 구조성재료로서의 세라믹스 제조에 필요한 핵심기술은 다음과 같으며 지속적인 연구개발이 필요하다.

첫째로 중요한 기술은 섬유화에 필요한 다음과 같은 polymer의 특성과 화학이다.

유동학적 특성 : 용융방사상태에서 안정적이어야 함,
 화학적 반응성 : 고체섬유 안정화에 있어서 균일, 신속, 조절 가능해야 하며,

섬유의 조성 : 균일하며 고순도이어야 하고,

열분해 기술 : 섬유의 화학조성이 조절 가능하며 높은 전환율을 갖도록 함.

이중에서 polymer의 순도와 polymer 섬유 안정화는 앞으로 계속 연구개발하여야 할 매우 중요한 기술이다. 특히 안정화 기술에 있어서 기상화학적 방법과 에너지 활성화 방법이 주목을 끌고 있으며[43, 44] 또한 안정화단계를 단축한 전성방사(dry spinning) 기술도 제안되고 있다[45, 46].

둘째로 중요한 기술은 섬유의 인장강도를 증가시키는 것이다. 이와 같은 특성은 내부의 결함(flaw)의 크기와 분포에 달려 있으며 이것은 polymer의 순도에 크게 좌우된다고 보고되었다[47, 48]. 결함의 크기와 세라믹섬유의 인장강도와의 관계를 보면 약 1μm 직경의 결함은 섬유의 인장강도를 약 1.75GPa 감소하며 0.1μm의 결함을 보상하면 약 2.86GPa의 강도를 증가시킬 수 있다고 한다[47].

셋째로 중요한 기술은 세라믹섬유의 탄성 modulus를 증가시키는 것이다. LeGrow 등에 의하면 탄성 modulus의 증가는 precursor polymer의 균일한 조성 과 섬유밀도의 증가에 달려있다고 보고하였다[49]. 결정성이 큰 세라믹스에 비하여 낮은 밀도를 갖는 세라믹스 섬유는 주로 상당히 많은 pore volume에 기인하고 있다. 최근에 HPZ 열분해로부터 섬유의 무게와 조성의 변화없이 밀도가 증가한 섬유를 합성하였다[50].

넷째로 중요한 기술은 세라믹섬유의 고온 열적 안정성(high temperature thermal stability)을 증가시키는 것이다. 열안정성은 열적 변화에 있어서 초기의 인장강도를 유지하는 백분율로 나타내는데 현재의 섬유는 1,200~1,400°C 정도의 열적 변화에 있어서 상당한 인장강도의 감소를 갖는다[51, 52]. 이러한 결과는 섬유의 형태뿐만 아니라 섬유 가공조건에 영향을 받는다. 이와같은 세라믹스 강도의 손실에 대해서 Langley 등은[53] 결정성장과정에서 섬유 내의 알맹이(grain)들의 계면에 있는 조그마한 pore 혹은 hole들의 형성과 내부 혹은 표면 결함에 기인한다고 설명하였다.

감 사

이 연구는 1991년도 한국과학재단 특정목적기초연구비 지원(과제번호 : 91-04-00-01)에 의한 결과이며 본 연구자들은 한국과학재단에 감사하는 바입니다.

참고문헌

1. Y. Okabe, J. Hejo, and A. Kato, *J. Less*

- Commun. Materials*, **68**, 29(1979).
2. T. Hirai, T. Goto, and T. Kaji, *Kyokai Shi*, **91**, 502(1983).
 3. T. Hase and M. Suzuki, *ibid.*, **86**, 541(1978).
 4. Y. Hasegawa and K. Okamura, *J. Material Sci.*, **18**, 470(1983).
 5. S. Dutta, *Ceramic Transaction*, **2**, 201(1987).
 6. F. S. Kipping, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 2291(1924).
 7. C. A. Burkhard, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 963(1949).
 8. S. Yajima, K. Okamura, and J. Hayashi, *ibid.*, 1209(1975).
 9. S. Yajima, T. Iwai, T. Yamamura, K. Okamura, and Y. Hasegawa, *J. Material Sci.*, **16**, 1349(1981).
 10. J. E. Mark, H. R. Allcock, and R. West, "Inorganic Polymers," 186, Academic Press, New York(1990).
 11. *ibid.*, 204(1990).
 12. S. Gauthier and D. J. Worsfold, *J. Macromolecules*, **22**, 2213(1989).
 13. R. West, A. R. Wolff, and D. J. Peterson, *J. Radiation and Curing*, **13**, 35(1986).
 14. A. R. Wolff and R. West, *Appl. Organomet. Chem.*, **1**, 7(1987).
 15. F. Galasso, M. Basche, and D. Kuehl, *Appl. Phys. Lett.*, **9**, 37(1966).
 16. L. J. Broutman and R. H. Krock, "Modern Composite Materials," Ma 414, Addison Wesley(1967).
 17. K. G. Kleider, "Composite Materials," Vol. 4, 230, Academic Press, New York(1974).
 18. R. L. Crane and V. J. Krukonic, *Ceramic Bull*, **54**, 184(1975).
 19. W. Watt and B. V. Perov, "Strong Fibers," Vol. 1, 206, North-Holland-Amsterdam, New York(1985).
 20. F. J. Galasso, M. Basche, and D. Kuehl, *J. Appl. Phys. Lett.*, **9**, 37(1966).
 21. K. Okamura, *Composites*, 107(April 1987).
 22. W. Verbeek and G. Winter, *Ger. Offen.* **2**, 236, 78(1974).
 23. G. Fritz and E. Matern, "Carbosilanes Synthesis and Reactions", Springer-Verlag, New York(1986).
 24. S. Yajima, T. Iwai, T. Yamamura, K. Okamura, and Y. Hasegawa, *J. Material Sci.*, **16**, 1349(1981).
 25. Y. Hasegawa and K. Okamura, *ibid*, **21**, 321(1986).
 26. T. Yamamura, *Polymer preprints*, **25**, 8(1984).
 27. R. C. West, L. L. Hench, and D. R. Ulrich, "Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites", 235, John Wiley & Sons, New York(1984).
 28. C. L. Schilling, J. P. Wesson, and T. C. Williams, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **62**, 912(1983).
 29. R. H. Baney, J. H. Gaul, and T. K. Hilty, *Organometallics*, **2**, 859(1983).
 30. W. Verbeek, U. S. Patent 3853567(1974).
 31. B. G. Penn, F. E. Ledbetter, J. M. Clemons, and T. G. Daniels, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 3751(1982).
 32. K. J. Wynne and R. W. Rice, *Ann. Rev. Material Sci.*, **14**, 297(1984).
 33. J. H. Gaul Jr., U. S. Patent 4340619(1982).
 34. R. H. Baney, "Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites", 235, John Wiley & Sons(1984).
 35. D. Seyferth and G. H. Wiseman, *ibid*, 265(1984).
 36. H. Ichikawa, F. Machino, H. Teranischi, and T. Ishikawa, "Silicon-Based Polymer Science", 619, Advanced Chemical Series, John M. Zeigler(1990).
 37. K. Okamura, M. Sato, and Y. Hasegawa, Proceedings Fifth Int. Conf. on Composites Materials, San Diego, CA(July 1985).
 38. T. Yamamura, T. Hurushima, Kimoto, M. Shibuya, and Y. Iwai, 6th World Conf. on High Tech. Ceramics, Milan, Italy(June 1986).
 39. Y. Abe, S. Horikiri, K. Fujimura, and E. Ichiki, Proceedings Fourth Int. Conf. on Composites Materials, Tokyo, Japan(Oct. 1982).
 40. S. Yajima, K. Okamura, T. Matsuzawa, Y. Hasegawa, and T. Shishido, *Nature*, **297**, 706(1979).
 41. Y. Hasegawa, M. Ilmura, and S. Yajima, *J. Material Sci.*, **15**, 720(1980).

42. S. Yajima, H. Kayano, K. Okamura, M. Omori, J. Hayashi, T. Matsuzawa, and K. Akutsu, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **55**, 1065(1976).
43. G. E. LeGrown, T. F. Lim, J. Lipowitz, and R. S. Reaach, *Am. Cer. Soc. Bull.*, **66**, 363(1987).
44. K. Okamura, M. Sato, and Y. Hasegawa, *Ceram. Int.*, **13**, 55(1987).
45. W. Verbeek, U. S. Patent 3853567(1974).
46. M. Arai, N. Hayato, F. Osamu, and I. Takeski, Eur. Patent Application 86308752, 4(1986).
47. R. M. Salinger, T. D. Barnard, C. T. Li, and L. G. Mahone, *SAMPE. Q.*, **19**, 27(1988).
48. L. C. Sawyer, M. Jamieson, D. Brikowski, I. Haider, and R. T. Chen., *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, 798(1987).
49. J. A. Rabe, J. Lipowitz, L. Frevel, and W. Sand-
er, Proceedings of 126th Ann. Conf. on Compos-
ites and Adv. Ceramics, Cocoa Beach, FL
(1988).
50. T. J. Clark, M. Jaffe, J. Rabe, and N. R. Lang-
ley, *Ceram. Eng. Sci. Proce.*, **7**, 901(1986).
51. L. C. Sawyer, R. T. Chen, F. Haimbuch, P. Z.
Hagert, E. R. Prack, and M. Jaffe, *ibid*, 914
(1986).
52. N. R. Langley, D. H. Filsinger, J. A. Rabe, M.
Jaffe, and T. J. Clark, Proceedings of a Joint
NASA/Dept. of Defence Conf., Washing, D. C.
(1986).
53. R. West, X. H. Zhange, P. I. Djurovich, and H.
Stuger, "Science of Ceramic Chemical Process-
ing", L. L. Hench and D. R. Ulrich, Eds., 337,
John Wiley & Sons, New York(1986).