

중석이 첨가된 고분자 유기물 열분해 방법에 의한 신세라믹복합체 개발

강건택 · 김득중 · Peter Greil*

성균관대학교 공과대학 재료공학과

*University of Erlangen-Nuremberg, Dept. of Material Science, Germany
(1998년 7월 8일 접수)

Development of Novel Ceramic Composites by Active Filler Controlled Polymer Pyrolysis with Tungsten

K. T. Kang, Deug J. Kim and Peter Greil*

Dept. of Materials Engineering, SungKyunKwan University

*University of Erlangen-Nuremberg, Dept. of Material Science, Germany
(Received July 8, 1998)

요 약

실리콘함유 고분자(Polysiloxane)의 세라믹변환과정에서의 부피수축효과를 조절하기 위하여 활성화금속으로 중석을 첨가하여 열분해 및 합성반응을 통해 신 세라믹 복합체를 개발하고 이의 세라믹화 과정이나 물성을 조사하였다. 제조된 시편의 미세조직은 고분자로부터 야기된 Si-O-C계열의 Glass기지상과, 분해잔여물(고상,기상)등과 활성화금속과의 반응으로 생성된 경도도의 탄화물로 이루어져 있어 향후 내마모재료로서의 응용을 기대할 수 있을 것이다. 제조된 복합체의 물성은 반응조건에 많이 의존함을 알 수 있었다. 1400~1500°C에서 열분해 시켜 제조한 복합체의 밀도는 95% 이상의 상대밀도와, 경도 값은 7~8.8 GPa 정도이고 탄성률은 220~230 GPa, 파괴인성은 6~6.8 MPam^{1/2}, 파괴강도는 380~470 MPa정도의 값을 나타내었다.

ABSTRACT

The formation, microstructure and properties of novel ceramic composite materials by active filler controlled polymer pyrolysis were investigated. Polymethylsiloxane filled with W is of particular interested because of the formation of ceramic bonded hard materials (WC-W₂C-SiOC) for wear resistant applications. Highly metal-filled polymer suspensions were prepared and their conversion to ceramic composites by annealing in N₂ atmosphere at 1000~1600°C were studied. Dimensional change, porosity and phase distribution (filler network) were analyzed and correlated to the resulting material properties. Microcrystalline composites with the filler reaction products embedded in a silicon oxycarbide glass matrix were produced. Depending on the pyrolysis conditions, ceramic composites with a density up to 95 TD%, a hardness of 7~8.8 GPa, a Young's modulus of 220~230 GPa, a fracture toughness of 6~6.8 MPam^{1/2} and a flexural strength of 380~470 MPa were obtained.

Key words : Ceramic hard materials, Polymer derived ceramic composite, Polysiloxane, Reactive filler, Tungsten carbide

1. 서 론

최근의 고분자재료의 발달은 실리콘을 함유한 많은 고분자재료들을 생산하기에 이르렀고 이를 세라믹 제조에 응용하려는 시도가 활발하게 진행되고 있다.¹⁻³⁾ Si-C-H-O로 이루어진 이들 고분자재료는 1200°C의 비교적

낮은 온도의 열분해과정에서 쉽게 세라믹으로 변환이 가능하며 polysilanes, -carbosilanes, -silanzanes, -siloxanes 등의 고분자 화합물은 열분해과정에서 세라믹으로의 변환율이 75% 이상으로 높아서 이들 재료를 이용한 세라믹 제조 개발이 기대되고 있다. 고분자재료의 좋은 성형성과 가공성을 이용하면 복잡한 형상의 제품

제조가 가능하며, 낮은 온도에서의 세라믹으로의 변환, 또한 분자구조의 제어나 화합물의 조성 조절로 복합체나 nano구조의 세라믹 복합체 제조가능성 등은 이분야에 깊은 관심을 갖기에 충분하다. 지금까지의 고분자를 이용한 연구는 주로 세라믹 코팅이나, fiber 제조, ceramic joining 정도에서 시도되고 있으며 ceramic bulk로의 응용은 많이 이루어지지 않고 있다. 이는 비중 1 g/cm^3 정도의 유기물이 3 g/cm^3 이상의 세라믹으로 변환하는 과정에서 50%이상의 큰 부피수축이 필수적이며 이 과정에서 균열이나 기공의 형성으로 세라믹의 물성을 제한하기 때문이다.

최근 active metal을 첨가하여 고분자 열분해과정과 동시에 금속의 세라믹으로의 변환반응을 시도하여 고분자의 수축을 금속의 반응에 의한 팽창효과를 이용 상쇄시키려는 연구가 진행되고 있으며, 이 경우 적당한 첨가원소나 함량 조절로 제조과정에서 수축율을 감소시킬 수 있어 near net shape의 세라믹 복합체 제조가 가능하다.⁴⁾ 이 경우 고분자재료의 좋은 성형성을 이용한 사출성형이나 압출성형이 용이하고, 기계가공이 가능하여 복잡한 형태의 제품제조와, 낮은 수축율을 이용한 정밀 칩수 조정의 가능성은 세라믹 제조의 새로운 전기를 마련할 것으로 보인다.

본 연구에서는 이런 점에 착안하여 쿼급과 세라믹 변환이 용이한 고분자유기물로서 Polymethylsiloxane을 선택하고 이에 중석을 첨가하여 열분해 과정 및 세라믹으로의 변환과정을 조사하고, 나아가서 제조된 복합체의 특성을 평가하여 신공정의 새로운 세라믹 복합체를 개발해 보고자 한다.

2. 실험방법

본 실험에서는 세라믹전구체로서 고분자 원료를 독일 Huels사의 상품명 NH2100인 Polymethylsiloxane을 사용하였다. 이 고분자는 분자식 $[\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}]_n$ 으로 상온에서 하얀 분말상태의 원료이고 평균분자량은 $22,862 \text{ g/mol}$ 이다. Active filler로서 대한중석사의 중석분말($1.08 \mu\text{m}$)를 사용하였다.

Greil 등의 연구에 의하면⁵⁾ 첨가할 filler의 함량은 filler자체가 성형체의 골격을 유지할 수 있는 50 vol%이내에서 조절되어야 하며 filler의 세라믹화 되는 과정에서의 volume 팽창을 고려하면 일반적으로 40 vol%정도가 적당하다고 보고하고 있다. 본 실험에서도 우선적으로 전체 filler의 량을 40 vol%로 결정하였다. NH2100 60 vol%, filler로서 중석 40 vol%에 가교반응을 위한 촉매로서 Aluminiumacetylacetonate($\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{AlO}_6$)를 NH2100량의 2 wt%를 첨가하여 습식혼합 하였다. 습식혼

합은 먼저 고분자 원료를 아세톤에 녹인 후, 아세톤 속에서 초음파로 분산한 filler와 혼합한 후 약 1시간정도 교반하고 건조과정에서의 무거운 금속과 가벼운 고분자간의 분리를 방지하기 위하여 Rotary Evaporator로 용매를 제거하였다. 용매가 제거된 원료는 다시 건조기에서 12시간이상 완전 건조시켰으며 막자사발을 이용 분말상태로 만들었다. 이렇게 제조된 분말을 일반적인 플라스틱 성형방법과 유사하게 지름 40 mm크기의 성형틀에 넣어 230°C에서 30 MPa의 압력으로 45분 동안 유지시켜 주었다.

열분해 및 세라믹화 반응은 수직 튜브로에서 실험하였고, 질소 분위기를 사용하였다. NH2100은 분해반응이 550°C에서 시작되어 약 800°C에서 완료되므로⁶⁾ 550°C에서 4시간 유지한 후 850°C까지 1°C/min의 속도로 승온하였고, 합성반응은 1400°C~1500°C에서 각각 4시간씩 유지시켜주었다.

열분해 및 세라믹화 반응이 끝난 각 시편의 증량손실과 수축율을 구하기 위해 질량은 0.001 g까지, 길이변화는 0.01 mm까지 측정하였다. 밀도는 아르키메데스법에 의하여 각 시편을 증류수와 함께 비커 속에서 2시간 이상 끓인 후, 물이 식은 후 최저 3시간 이상을 증류수속에 방치 한 뒤 측정하였다. 각 시편의 이론 밀도는 열분해 및 세라믹화 반응이 끝난 시편을 미분쇄하여 Micrometric사의 Accupyc 1330 Gas Pycnometer로 측정하여 추정하였다.

최종시편의 상분석을 위해 각 시편의 표면을 다이아몬드 휠로 갈아낸 다음 XRD 분석을 하였다. 미세조직 관찰은 위하여 먼저 시편을 열경화성 수지로 마운팅한 후 60 μm , 30 μm , 10 μm 의 다이아몬드 휠에서 순서대로 연마한 다음 6 μm , 3 μm , 1 μm 다이아몬드 paste를 사용하여 미세연마를 하였다. 미세연마가 끝난 시편은 Potassium Ferricyanide와 Potassium Hydroxide를 섞은 부식액에 30~60초간 화학적 부식을 하였으며 미세조직의 관찰은 주사전자현미경을 이용하였다.

탄성율은 초음파 전파속도를 측정하여 계산하였으며, 시편의 경도는 미세연마된 시편을 Vickers indenter를 이용하여 측정하였고, 파괴인성은 Indentation fracture 방법으로 측정하였다. 꺾임 강도 시편은 다이아몬드 절단기를 이용하여 3.5~4.5 mm 정도의 두께와 길이 20 mm 이상으로 가공하고 다이아몬드 휠을 사용하여 모서리 가공을 하였다. 만들어진 시편은 지지점간 거리 16 mm 지그를 이용 상온에서 3점 꺾임 강도를 구하였다.

3. 실험결과 및 고찰

질소분위기에서 반응시킨 시편의 반응온도에 따른 수

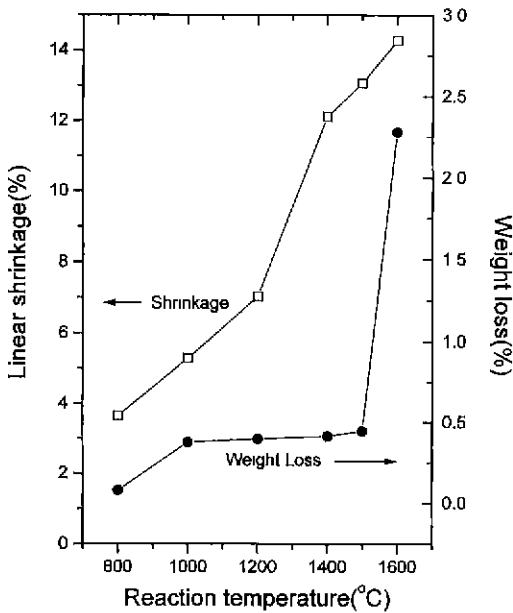


Fig. 1. Variation of linear shrinkage and weight loss as a function of the pyrolysis temperature.

축률과 중량감소율은 Fig. 1에 도시하였다. 반응온도가 증가함에 따라 수축률이 증가하여 1400°C 이상의 온도에서 12%이상의 수축율을 보여주고 있다. Polymethylsiloxane 고분자의 열분해는 200°C에서 Cyclic fragments의 방출로 인하여 분해되기 시작하며, 반응온도가 높아짐에 따라 Si-H, Si-C, C-H 결합이 파괴되고 800°C에서 Si-O-C 유리상이 형성된다.⁷⁾ 유리상이 형성되면 유리의 점성거동에 의한 재배열과정에서 치밀화 거동을 나타내고, 1200~1400°C에서는 glass 점도감소로 인한 추가적인 치밀화가 이루어지고 있는 것으로 사료된다. 1400°C 이후에서는 텅스텐의 탄화 반응 등을 통한 고상 입자의 성장으로 인해 고상입자간의 연결조직이 형성되고 따라서 수축률은 1400°C이후에서 완만한 증가를 나타내고 있다. 중량감소의 경우는 Si-O-C 유리상이 형성되는 800°C부근에서 열분해가 완료됨에 따라 추가적인 중량감소를 보이지 않다가 1500°C이상에서 급격한 중량감소를 보여주고 있다. 이는 1500°C이후에서 Si-O-C 유리 지지상이 불안전해지면서 다음과 같은 carbothermal reduction반응에 의하여 SiO 기체로 증발하는 것으로 사료된다.

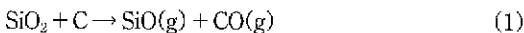


Fig. 2는 반응온도별 밀도를 나타낸 것이다. 반응온도가 증가함에 따라 비중이 낮은 고분자가 분해되면서 비

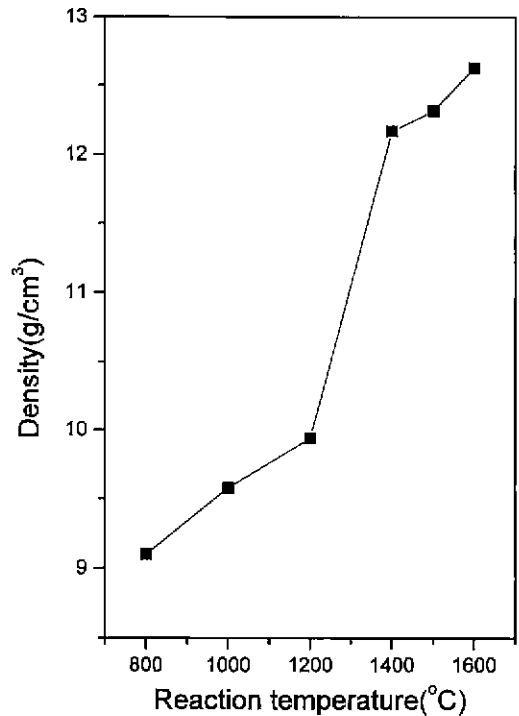


Fig. 2. Variation of density as a function of the pyrolysis temperature.

중이 높은 세라믹으로의 전환되고 어느 정도의 치밀화 과정을 통해 밀도가 증가하고 있다. Fig. 3은 온도별로 반응시킨 시편을 미분체하여 이의 밀도를 측정하여 이론밀도로 추정하고, 아르키메데스 방법으로 열린 기공량을 측정한 후 닫힌 기공량을 환산한 것이다. 열린 기공의 경우 Si-O-C 유리의 점도감소와 고상입자간의 연결조직이 형성되는 1200~1400°C구간에서 급격히 감소하고, 내부의 기공들이 닫힌 상태로 전환되면서 닫힌 기공량은 증가함을 보여준다. 전체 기공량은 온도가 증가함에 따라 감소하고 있고 특히 1400, 1500°C에서 95% 이상의 상대밀도를 보여주고 있다.

Fig. 4은 반응온도별 XRD 분석결과 이다. 고분자의 분해물과 활성화금속(중석)의 반응은 1000°C에서는 W₂C와 WC의 형태로 탄화물이 형성되나 1400°C이후에서는 W₂C의 형태로만 탄화물이 존재한다. 이는 고분자의 열분해시 메탄가스는 1000°C이후에서는 거의 방출되지 않으며 1000°C이후에서 거의 대부분의 방출가스는 수소가스로 존재함⁴⁾ 따라 온도가 올라갈수록 Si-O-C 유리상과 W와의 계면에서의 조성이 탄소가 적은 영역으로 이동하고 또한 W-C계에서 W가 많은 조성영역에서 텅스텐은 낮은 온도에서는 WC, 높은 온도에서는 W₂C의 상태로 평형을 이루기 때문이다. 이때 W₂C →

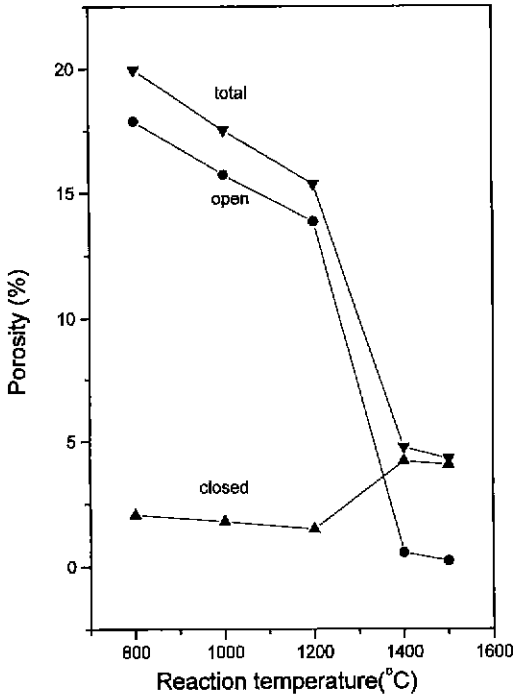


Fig. 3. Variations of porosities as a function of the pyrolysis temperature.

W+WC 공석반응의 온도는 1575+5 K로 알려져 있으므로 1300°C이상의 온도에서 역공석반응이 일어나는 것으

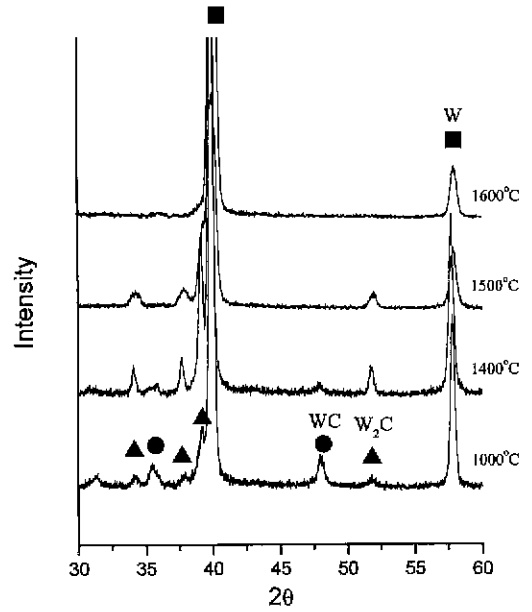
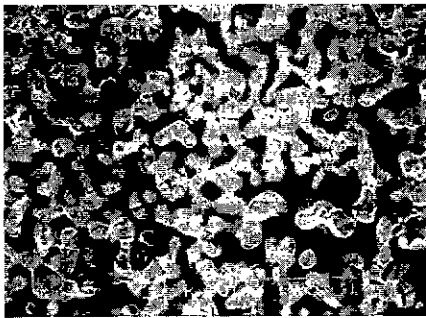
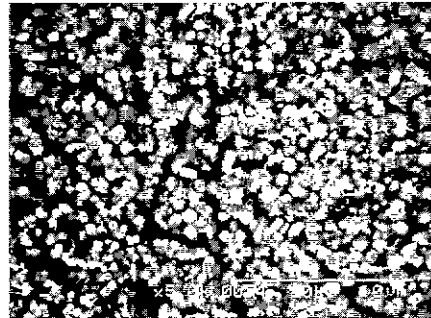


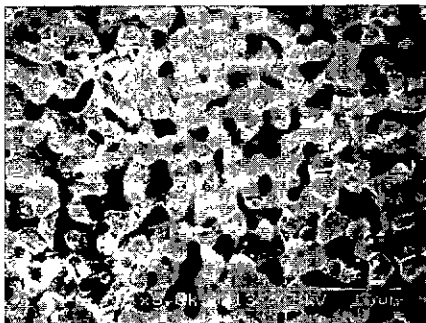
Fig. 4. XRD-spectrum of specimens pyrolyzed at various temperatures.



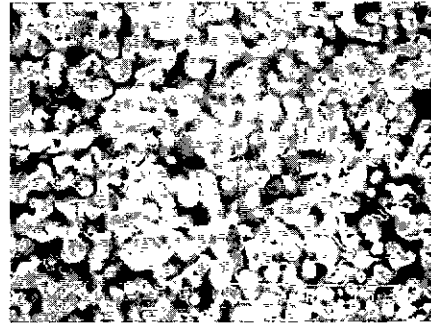
1500°C



800°C



1600°C



1400°C

Fig. 5. Microstructures of specimens pyrolyzed at various temperatures.

로 생각된다.⁸⁾ 1600°C에서는 Si-O-C 유리상이 불안정해짐에 따라 앞의 식 (1), (2)와 같은 carbothermal reduction반응이 일어나 800°C이후에 생성된 탄화물과 Si-O-C 유리상이 CO가스와 SiO₂ 가스로 방출되는 것으로 사료된다. NH2100 열분해시 C는 17.9%, Si는 41.8%가 최종적으로 남는 것으로 알려져 있으며⁹⁾ 결론적으로 NH2100 60 vol% -W 40 vol% 조성은 열분해 반응 후 W-C-Si 상평형도의 W-W₂C-W₅Si₃ 고상 영역에 포함될 것으로 예측할 수 있었으나 XRD분석 상으로는 실리사이드의 형성을 관찰할 수 없었다.

Fig. 5는 각각 800, 1400, 1500, 1600°C에서 열분해 반응시킨 시편의 미세조직을 전자현미경으로 관찰한 사진이다. 800°C에서부터 탄화물의 생성이 시작되지만 육안으로 구분할 수는 없었고, 입자크기는 1 μm 정도로 첨가한 텅스텐의 초기입자크기와 차이가 없었다. 전반적으로 Si-O-C 유리 기지상 내에 고상입자가 고루 분산되어 있음을 보여주고 있다. 1400°C에서는 탄화물이 생성량이 증가함에 따라 고상입자의 성장거동과 함께 고상입자간의 연결조직이 형성되고 고상입자 간의 연결조직이 형성됨으로 열린기공은 현저하게 줄어들고 닫힌 기공량은 어느 정도 증가한다. 1500°C에서는 Fig. 4의 XRD측정결과에서 나타났듯이 탄화물은 거의 W₂C의 형태로만 존재하며 그 생성량도 가장 많았다. 이는 1500°C에서 탄화물은 W₂C의 형태로 안정화되고 또한 입자가 더욱 성장함으로써 일부 고상 입자들이 각진 모양으로 존재하고 있음을 잘 설명해 준다. 1600°C에서는 고상입자는 더욱 성장하여 각진 입자의 형상이 두드러지게 나타나지만 XRD측정결과에서 나타났듯이 Carbothermal Reduction반응에 의해 탄화물이 거의 존재하지 않으므로 이는 반응에 의한 filler의 확장이 아니라 Si-O-C glass의 휘발과 텅스텐입자의 Grain Growth에 의한 것으로 사료된다. Fig. 5의 미세조직 사진에서 닫힌 기공은 Si-O-C 유리상과 고상입자간의 계면에서 둥근 형태로 존재하고 있다. 이는 닫힌 기공이 가스의 방출에 의해 형성되는 것으로 짐작케 하고 따라서 생성된 가스의 제거와 계면에서의 반응속도의 제어가 활성화금속이 첨가된 고분자 유기물 열분해 방법에 의한 신세라믹복합체의 제조에 중요한 역할을 할 것으로 사료된다.

질소분위기에서의 NH2100 60 vol%-W 40 vol% 시편의 세라믹화 거동을 요약하여 Fig. 6에 도시하였다. 450°C~800°C에서 고분자의 열분해에 의한 가스상의 방출로 열린 기공이 생성되고, 800°C에서 Si-O-C glass와 탄화물이 생성되기 시작하며 생성된 Si-O-C glass가 배열등을 통해 수축 및 치밀화 된다. Si-O-C glass 기지상의 수축은 열린 기공량을 감소시키고 1400°C에 이르러서는 거의 닫힌 기공만이 존재하게 되며 텅스텐을 합

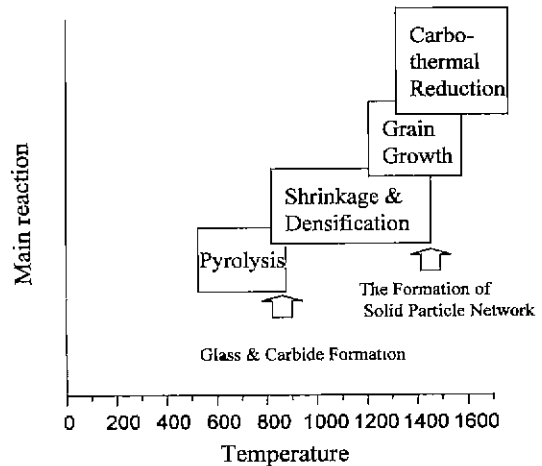


Fig. 6. Scheme of active filler controlled pyrolytic conversion of polymer to ceramics.

유한 입자의 연결조직이 형성된다. 즉 텅스텐과 탄화물로 이루어진 고상입자들이 기지상이 되고 이후 입자성장과 탄화환원반응을 거친다.

Fig. 7은 반응온도별 비이커스 경도값과 탄성율의 변화를 나타 낸 것이다. 고상입자간의 연결조직이 형성되는 1200~1400°C구간에서 밀도의 급격한 증가는 또한 이 구간에서의 기계적 물성의 급격한 증가와 잘 일치하고

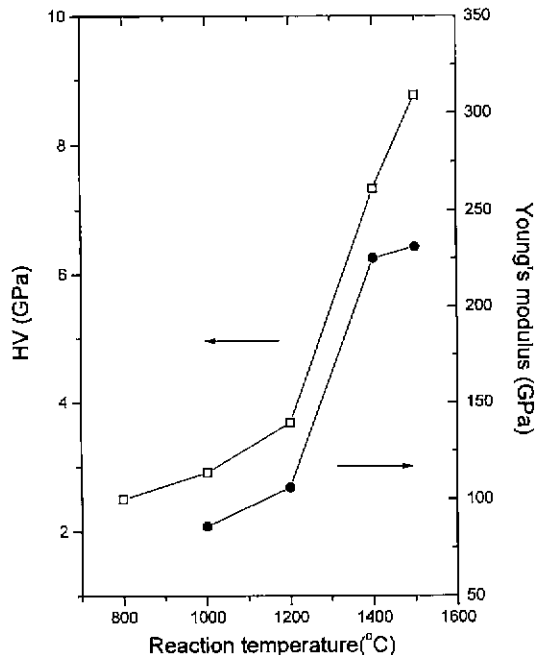


Fig. 7. Variation of hardness and Young's modulus as a function of the pyrolysis temperature.

Table 1. Mechanical Properties of Specimens Pyrolyzed at Various Temperature

Property Samples	Fracture strength (MPa)	Fracture toughness (MPam ^{1/2})	HV (GPa)
1400(N ₂)	476	6.83	7.3
1500(N ₂)	381	6.10	8.8

있다. 800°C에서 Si-O-C 유리상의 형성으로 어느 정도의 경도를 가지다가 온도가 증가함에 따라 Si-O-C 유리상의 재배열등을 통한 치밀화 단계를 거쳐서 경도 및 탄성율이 증가하고 반응에 의한 탄화물의 생성량이 가장 많고 또한 각진 입자모양이 관찰되는 1500°C에서 최대치를 갖게된다. 1600°C에서는 두드러진 각진 입자양상을 보여주지만 탄화환원반응에 의해 Si-O-C 유리상이 상당량 휘발되고 또한 탄화물이 생성되지 않음으로 인해 급격히 경도가 감소함을 알 수 있었다. Table 1은 1400과 1500°C에서의 기계적 물성을 나타낸 것이다. 파괴강도와 파괴인성은 경도의 경우와 달리 탄화반응이 덜 일어나고, 형성된 고상입자의 크기가 작은 1400°C에서 열분해 반응시킨 시편에서 더 우수한 값을 보여주었다.

4. 결 론

Polymethylsiloxane(NH2100)에 활성화 금속으로 증석을 첨가하여 고분자 유기물 열분해방법을 이용 1400~1500°C에서 반응시켜 상대밀도 95% 이상의 세라믹복합체를 제조하였다. 열분해시 생성된 유리상과 텅스텐과 분해물과의 반응에 의한 filler의 확장은 수축과 기공의 감소에 크게 기여하였다. 미세조직은 Silicon oxycarbide 유리기지상 내에 텅스텐과 그 반응물로서 증석탄화물이 고루 분산되어져 있음을 보여주었다. 제조과정에서 잔류하고 있는 기공과 미세조직의 발달은 기계적 성질에 크게 영향을 줄 수 있었으며, 제조된 상대밀도 95%이상의 세라믹복합체는 경도 값은 7~8.8 GPa 정도이고 탄성율은 220~230 GPa, 파괴인성은

6~6.8 MPam^{1/2}, 파괴강도는 380~470 MPa정도의 값을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단-독일과학재단(DFG)의 국제 공동사업에 의한 한독국제공동연구 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

REFERENCE

1. R. W. Rice. "Ceramics from Polymer Pyrolysis." *Bull. Am. Ceram. Soc.*, **62**, 889-892 (1983).
2. K. J. Wynne. "Ceramics via Polymer Pyrolysis," *Ann. Rev. Mat. Sci.*, **14**, 297-334 (1984).
3. M. Peuckert, T. Vaahs and M. Brueck, "Ceramics from Organometallic Polymer," *Adv. Mat.*, 2398-404 (1990).
4. P. Greil, "Active Filler Controlled Pyrolysis of Pre-ceramic Polymer (AFCOP)," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 835-848 (1995).
5. P. Greil and M. Seibold "Modeling Dimensional Change during polymer- Cerami Conversion for Bulk Component Fabrication," *J. Mater. Sci.*, **27**, 1053-1060, (1992)
6. T. Erny, M. Seibold, O. Jaichow and P. Greil, "Micro-structure Developement of Oxycarbide Composites during Active-Filler-Controlled Polymer Pyrolysis," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**, 207-213 (1993).
7. F. I. Hurwitz, P. HeiMann, S. C. Farmer and D. M. Hembre "Characterization of the Pyrolytic Conversion of Polysilcsesquioxanes to Silicon Oxycarbides," *J. Mater. Sci.*, **28**, 6622-6630, (1993).
8. D. K. Gupta and L. L. Seigle, "Free Energies of Formation of WC and W₂C and the Thermodynamic Properties of Carbon in Solid Tungsten," *Met. Trans.* **6A**, 1939-1943 (1975).
9. H. Schmidt, P. Buhler and P. Greil "Pyrolytic Conversion of Poly(Methylsiloxane) to Silicon(Oxy)carbide Ceramics," pp.299-306, Fourth Euro-Ceramics, Vol.1, Edited by C. Galassi (1995).