

고분자 열분해에 의한 MoSi₂/SiC 세라믹 복합체

김범섭 · 김득중 · 김동표*

성균관대학교 공과대학 재료공학과

*충남대학교 공과대학 정밀공업화학과

(2000년 6월 12일 접수)

MoSi₂/SiC Ceramic Composites Prepared by Polymer Pyrolysis

Bum-Sup Kim, Deug-Joong Kim and Dong-Pyo Kim*

Dept. of Mater. Eng., Sungkyunkwan University, 300 Chunchun-dong, Jangan-gu, Suwon, 440-746, Korea

*Dept. of Fine Chemical Engineering and Chemistry Chungnam University, 220 Kung-dong, Taejon, 305-764, Korea

(Received June 12, 2000)

초 록

발열체로 응용 가능한 MoSi₂/SiC 세라믹 복합체를 고분자 열분해 방법에 의하여 제조하고 이의 세라믹화 과정과 물성을 조사하였다. 고분자 유기물(Polymethylsiloxane)에 Si, SiC, MoSi₂를 첨가하여 1320~1450°C의 온도와 질소분위기 아래서 반응시킨 후 크기 및 무게변화와 반응과정에서 형성된 상들을 조사하였다. 제조된 복합체의 미세조직은 고분자로부터 야기된 Si-O-C 계열의 유리 기자상과, MoSi₂, SiC로 이루어져 있으며 향후 발열재료의 응용이 기대되었다. 1400°C에서 열분해시켜 제조한 복합체의 밀도는 86~90%이었으며, 파괴강도는 213~284 MPa, 열팽창계수는 4~7×10⁻⁶, 전기비저항 측정 결과 500°C까지 저항 값은 온도가 증가함에 따라 감소하였다.

ABSTRACT

The formation, microstructure and properties of MoSi₂/SiC ceramic composites by polymer pyrolysis were investigated for the application of heating element material. Polymethylsiloxanes were mixed with Si, SiC, MoSi₂ as filler and ceramic composites prepared by pyrolysis in N₂ atmosphere at 1320~1450°C were studied. Dimensional change, density variation and phases were analyzed and correlated to the resulting material properties. Microstructures of ceramic composite prepared by polymer pyrolysis were composed of MoSi₂, SiC and silicon oxycarbide glass matrix. Depending on the pyrolysis conditions, ceramic composites with a density of 86~90 TD%, a fracture strength of 213~284 MPa, a thermal expansion coefficient of 4~7×10⁻⁶ were obtained. The electrical resistivity of the specimen decreased with increasing of temperature up to 500°C.

Key words : Polymer pyrolysis, MoSi₂/SiC composite, Heating material

1. 서 론

현재 발열소재로 많이 사용하는 소재로서 SiC, MoSi₂가 있다. SiC는 1000°C 이하에서만 사용 가능한 금속발열체에 비해서 내산화성과 열충격에 대한 저항성이 우수하며¹⁾ 공기중에서 최고 1650°C까지 승온 가능하여 산업계에 폭넓게 사용되고 있으며, MoSi₂는 융점(2.020°C)이 높고 고온에서의 내산화성 및 기계적 성질이 양호하다. 또한 저항이 작고 온도에 따른 변화가 완만하여 급속 가열할 수 있는 특성이 있어 대표적인 고온발열체로 사용되고 있으며 현재 최고 1900°C까지 사용하는 상용제품이 등장하고 있다.²⁾ 그러나 두 재료는 모두 분말을 이용한 소결 방법으로 제조되며 이 경우 성형의 어려움 및 높은 소결 온도는 경제적으로 많은 제약이 되고 있다.

최근 고분자재료를 이용한 세라믹복합체 개발이 활발히

진행되고 있으며 이를 고분자재료는 1200°C의 비교적 낮은 온도의 열분해과정에서 쉽게 세라믹으로 변환이 가능하다.³⁻⁵⁾ polysilanes, -carbosilanes, -silazanes, -siloxanes등의 고분자화합물은 열분해과정에서 세라믹 변환율이 75% 이상으로 높아서 이를 재료를 이용한 세라믹 제조 개발이 기대되고 있다. 고분자재료의 좋은 성형성과 가공성을 이용하면 복잡한 형상의 제품제조가 가능하며, 낮은 온도에서의 세라믹으로의 변환, 또한 분자구조의 제어나 화합물의 조성 조절로 복합체나 나노 구조의 세라믹 복합체 제조가능성 등을 이분야에 깊은 관심을 갖기에 충분하다. 지금까지의 고분자를 이용한 연구는 주로 세라믹 코팅이나, 세라믹 섬유 제조, 세라믹 접합 정도에서 시도되고 있으며 세라믹 자체로의 응용은 많이 이루어지지 않고 있다. 이는 비중 1 g/cm³ 정도의 유기물이 3 g/cm³ 이상의 세라믹으로 변환하는 과정에서 균열이나 기공의 형성으로 세라믹의 물성을 제한하기 때문이다.

이를 해결하기 위하여 최근 고분자 열분해 과정 중 첨가제를 첨가하여 고분자의 수축을 첨가제의 반응에 의한 팽창효과를 이용하여 상쇄시키려는 연구가 활발히 진행중이며 적당한 첨가제의 첨가는 기지상과 충진제와의 당목구조를 형성시키므로 수축율을 감소시킬 수 있어 유사원형의 세라믹 복합체 개발이 가능하다.⁶⁾

따라서 본 연구에서는 취급과 세라믹 변환에 용이한 고분자 유기물로서 Polymethylsiloxane을 이용하여 이에 Si, SiC, MoSi₂를 첨가하여 탈열체로 사용 가능한 전도성 MoSi₂/SiC 복합체를 제조하고, 이 과정에서 고분자 열분해 및 세라믹 변환 과정을 조사하며, 제조된 MoSi₂/SiC 복합체의 특성 평가를 통하여 신공정의 새로운 세라믹 복합체를 개발하고자 한다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 원료분말로서 독일 Hules사의 Polymethylsiloxane(NH2100)을 사용하였다. 이 고분자는 하얀 분말상태이고, 분자식 [CH₃SiO_{3/2}]으로 평균 분자량은 22,862 g/mol이다. 여기에 첨가제로서 Si, SiC, MoSi₂ 분말을 첨가하였다. Fig. 1은 전체 실험과정을 도식화하였다.

Greil 등의 연구에 의하면 첨가할 첨가제의 함량은 첨가제 자체가 성형체의 골격을 유지할 수 있는 50 vol% 이내에서 조절되어야 하며 첨가제의 세라믹화 되는 과정에서의 volume 팽창을 고려하면 일반적으로 40 vol% 정도가 적당하다고 보고하고 있다.⁷⁾ 본 실험에서도 전체 첨가제의 량은 40 vol%로 고정하였다. NH2100 60 vol%, 첨가제로서 Si (<8 μm), SiC(0.8 μm), MoSi₂(10 μm)를 40 vol% 첨가하였고, 가교반응을 위한 촉매로서 Aluminumacetate(C₁₅H₂₁AlO₆)를 NH2100량의 2 wt%를 첨가하여 습식혼합하였다. 습식혼합은 먼저 고분자 원료를 아세톤에 녹인 후, 아세톤 속에서 초음파로 분산한 첨가제(Si, SiC, MoSi₂)와

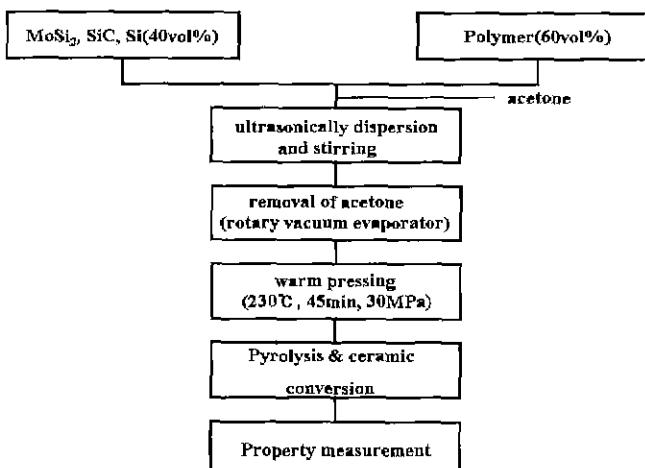


Fig. 1. Flow chart of experimental procedure.

혼합한 후 약 1시간정도 교반하고 건조과정에서의 무거운 첨가제와 가벼운 고분자간의 분리를 방지하기 위하여 회전 진공 건조기로 용매를 제거하였다. 용매가 제거된 원료는 상온에서 완전 건조되었으며 막자사발을 이용 분말상태로 만들었다. 이렇게 제조된 분말을 일반적인 플라스틱 성형법과 유사하게 지름 40 mm 크기의 성형틀에 넣어 230°C에서 30 MPa의 압력으로 45분 동안 유지시켜 주었다.

열분해 및 세라믹화 반응은 수직 튜브로에서 실현하였고, 질소 분위기를 사용하였다. NH2100은 분해반응이 550°C에서 시작되어 약 800°C에서 완료되므로⁸⁾ 550°C에서 4시간 유지한 후 850°C까지 1°C/min의 속도로 승온하였고, 합성반응은 1320°C~1450°C에서 각각 4시간씩 유지시켜 주었다.

열분해 및 세라믹화 반응이 끝난 각 시편의 중량손실과 수축율을 구하기 위해 질량은 0.001 g까지, 길이변화는 0.01 mm까지 측정하였다. 밀도는 아르카메테스법에 의하여 각 시편을 중류수와 함께 비이커 속에서 2시간 이상 끓인 후, 물이 식은 후 최저 3시간 이상을 중류수속에 방치한 뒤 측정하였다. 각 시편의 이론 밀도는 열분해 및 세라믹화 반응이 끝난 시편을 미분쇄하여 Micrometrics사의 Accupyc 1330 Gas 피크노미터로 측정하여 추정하였다.

최종 시편의 상분석을 위해 각 시편의 표면을 다이아몬드 훈으로 갈아낸 다음 XRD 분석을 하였다. 미세조직 관찰을 위하여 SiC 연마지로 1000, 1500, 2000의 순서대로 연마한 다음 6 μm, 3 μm, 1 μm 다이아몬드 paste를 사용하여 미세연마를 하였다. 미세연마가 끝난 시편은 CF₄로 플라즈마 에칭을 하였으며 미세조직의 관찰은 주사전자 현미경을 이용하였다.

시편의 파괴 강도는 지지점간 거리 16 mm, 크로스 헤드 속도 0.5 mm/min의 조건으로 상온에서 파괴 하중을 구한 뒤 3점 껍임 강도를 구하였다.

열팽창계수를 측정하기 위해 각 시편을 다이아몬드 절단기를 이용하여 막대형태로 가공한 후 열기계분석기(Thermal Mechanical Analyzer, SETRAM TMA92-France)에 Quartz glass holder를 이용하여 약 700°C까지 온도 변화에 따른 길이 변화를 구하여 열팽창 계수를 계산하였다.

각 시편의 전기적 성질은 Model 2243 IEEE Interface (Keithley)와 Model 224 Programmable Current Source(Keithley)를 이용하여 실온에서 500°C까지의 전기비저항 측정을 하였다. 가열로 내에서 5°C/min으로 승온시키며 대기 중에서 4접점법으로 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 실험 조성

Fig. 2는 C-Mo-Si로 이루어진 상태도를 나타내었다.⁹⁾ Mo Si₂, SiC간에 이상영역이 존재하며 조성조절에 의한 두 상단으로 이루어진 복합체 제조가 가능함을 보여준다. 고분자

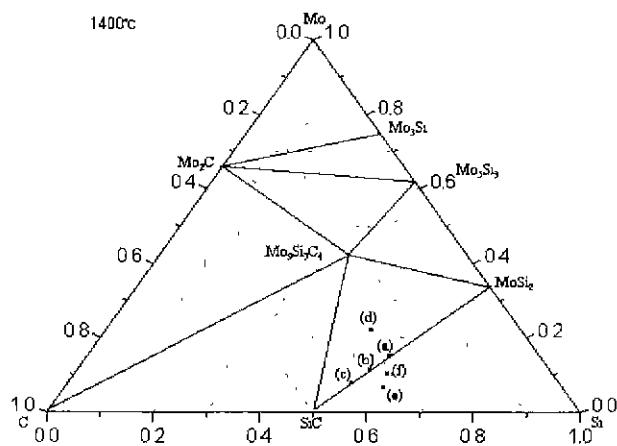


Fig. 2. C-Mo-Si phase diagram(at%).

원료로 사용한 Polymethylsiloxane은 Si-C-O-H로 이루어져 있으며 Si/C의 비율은 1:1로서 이상적으로 분해과정에서 O와 H가 제거된다면 SiC 생성이 가능하다. 실험조성은 MoSi₂, SiC, 연결선을 중심으로 Mo와 Si를 추가하여 Fig. 2에 표시한 다섯 조성을 선택하였다. 각 조성에 의하여 1400°C 온도로 열분해시켜 제조된 시편의 XRD 분석 결과는 Fig. 3에 각각 나타내었다. NH2100 60 vol%와 MoSi₂ 40 vol%의 (a)조성에서는 MoSi₂, SiC, Mo₉Si₇C₄의 3개상이 형성되었다. SiC가 각각 10, 20 vol% 첨가된 (b)와 (c)에서도 (a)와 같이 MoSi₂, SiC 이외에 Mo₉Si₇C₄ 상이 관찰되었으며 SiC가 증가될수록 MoSi₂ 상의 비율이 낮아지고 SiC 상이 증가하였다. Mo가 10 vol% 추가 첨가된 (d)에서는 Mo₉Si₇C₄ 상이 뚜렷이 증가됨을 알 수 있었다. 그러나 Si를 각각 5, 10 vol% 첨가한 (e)와 (f)의 조성에서는 MoSi₂와 SiC 상만이 관찰되었다. 이를 통하여 시편내의 반응에 참가하는 Si의 량이 다른 안정상을 형성하면서 감소하였음을 알 수 있

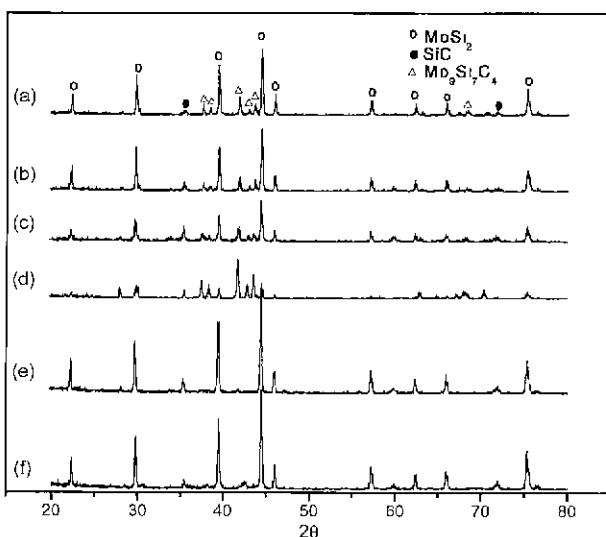


Fig. 3. XRD analysis of each compositions pyrolyzed at 1400°C.

었다. siloxane의 분해반응과정에서 Si-O-C 유리상의 형성은 여러 논문에서 보고되고 있으며¹⁰⁾ 여기서도 Si-O-C 유리상이 형성되면서 반응에 참여하는 Si량은 감소하고 Si가 추가 첨가된 조성에서만 원하는 MoSi₂와 SiC로만 이루어진 조성 영역을 찾을 수 있었다. 이후의 모든 분석은 (e)와 (f)의 조성을 선택하여 진행하였다. (e)의 정확한 조성은 NH2100 (60 vol%), MoSi₂(20 vol%), SiC(10 vol%), Si(10 vol%)이며 (f)의 조성은 NH2100(60 vol%), MoSi₂(30 vol%), SiC (5 vol%), Si(5 vol%)이다.

3.2. 열분해 및 세라믹화 거동

Fig. 4는 열팽창 측정기를 이용한 시편의 수축거동을 나타내었다. 수축은 600°C부터 시작되어 1100°C 이상에서 급격한 수축 증가를 보인다. polymethylsiloxane의 열분해는 200°C에서부터 시작되며 반응온도가 높아짐에 따라 Si-H, Si-C, C-H 결합들이 파괴되면서 600°C에서 비정질상을 형성한다.⁸⁾ 이와 함께 수축은 시작되며 800°C에서 Si-O-C 유리상을 형성하면서 치밀화가 가속되고 1100°C 이상의 고온에서 유리상의 점도감소로 인하여 추가적인 치밀화가 일어나는 것으로 생각된다.

질소분위기에서 4시간 동안 반응시킨 시편의 반응온도에 따른 상대밀도는 Fig. 5에 도시하였다. Fig. 5에서 상대밀도는 온도별로 반응시킨 시편을 미분쇄한 후 이의 밀도를 측정하여 이론밀도로 추정하고 아르키메데스 방법으로 밀도를 측정하여 상대밀도를 환산한 결과이다. 반응온도가 증가함에 따라 비중이 낮은 고분자가 분해하면서 1450°C까지 두 조성 모두 밀도가 증가하여 (f) 조성의 경우 90%의 상대밀도를 (e) 조성의 경우 86%의 상대밀도를 보이다가 그 이상의 온도에서는 감소하였고 (f) 조성의 밀도가 (e) 조성 보다 더 높은 값을 나타내었다.

Fig. 6은 반응온도별 중량손실을 나타낸 것인데 두 조성 모두 1400°C 이상의 온도에서 무게변화가 증가하기 시작하였으며 특히 상대적인 Si 함량이 많은 f 시편의 경우 많은

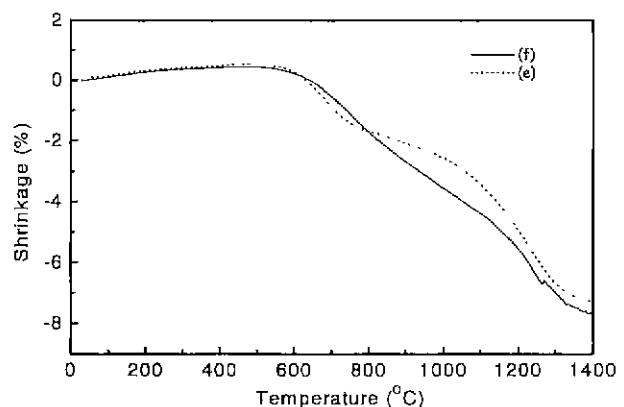


Fig. 4. Dilatogram of green body containing different compositions under continuous heating condition.

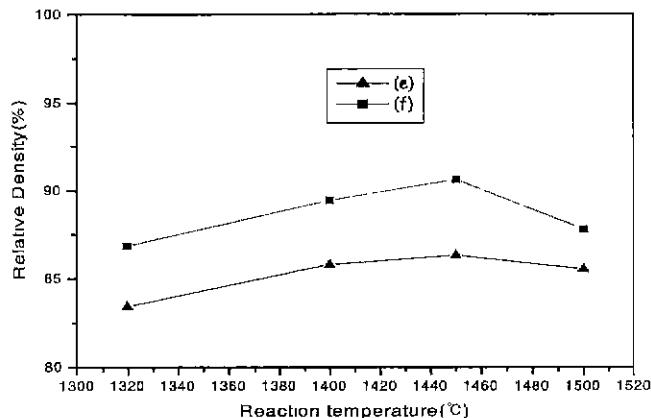


Fig. 5. Variation of relative density as a function of the pyrolysis temperature.

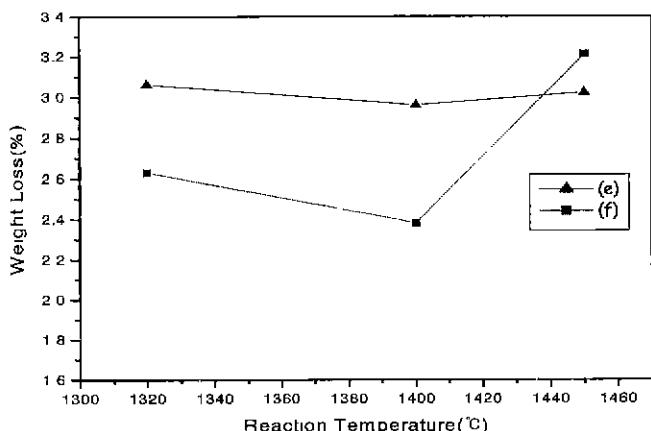


Fig. 6. Variation of weight loss as a function of the pyrolysis temperature.

무게감소를 나타내었다. 이는 1400°C 이후에서 Si-O-C 유리 기지상이 불안전해지면서 다음과 같은 탄소열 환원반응에 의하여 SiO 기체로 증발하는 것으로 사료된다.¹¹⁾

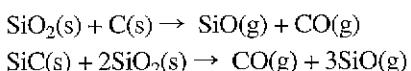


Fig. 7은 1400°C, 질소분위기에서 소결한 시편을 미세연마 후 CF4로 플라즈마 에칭시킨 다음 주사전자현미경으로 관찰한 미세조직 사진이다. 두 조성 모두 검은 부분(a)의 Si-O-C 유리 기지상과 고상 입자들로 이루어져 있었다. 첨가한 입자의 굵기로 보아 회색의 굵은 입자(b)는 MoSi₂ 상임을 알 수 있었으며 작은 입자들은 SiC 입자들로 추정되었고 일부 SiC 입자들은 전자 빔의 반사에 의하여 밝은 흰색(c)으로 보이고 있었다. filler로 첨가한 1 μm 크기의 SiC 보다 훨씬 작은 입자들이 많이 관찰되는 것으로 보아 첨가한 SiC과의 반응에 의하여 새로운 SiC 입자가 생성되는 것으로 생각된다.

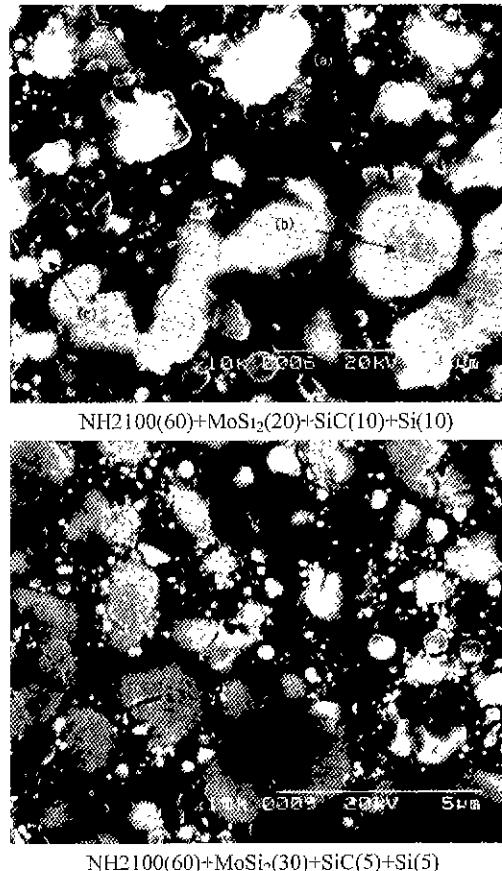


Fig. 7. Microstructure of specimen pyrolyzed at 1400°C.

3.3. 재료의 특성

Fig. 8은 1400°C, 질소분위기에서 소결한 시편의 파괴강도를 나타낸 것이다. (e) 조성의 시편보다는 상대적으로 높은 밀도와 낮은 기공율을 나타내었던 (f) 조성의 시편이 파괴강도가 더 큰 것을 알 수 있다. (e)의 경우 약 213 MPa 이었고 (f)는 284 MPa의 값을 나타내었다. 이러한 이유는 고상입자간의 연결조직이 형성되고 1400°C에서 반응한 시편의 상대적으로 높은 밀도와 잘 일치하고 있다. 또한 강등의 논문에 따르면¹²⁾ 60 vol% polymethylsiloxane에 40 vol% 중석을 첨가하여 1400°C, 질소분위기로 제조한 시편의 파괴강도는 476 MPa를 나타내고 있는데 이 경우 이론밀도에 약 95%에 도달한 반면 본 실험에서 제조한 시편의 경우는 이론밀도에 86%와 90% 정도를 나타냈으므로 중석을 첨가한 시편 보다 더 작은 파괴강도 값을 나타내었다.

Fig. 9는 1400°C, 질소분위기에서 소결한 시편의 열팽창계수를 열기계분석기를 이용하여 $\pm 0.4 \times 10^{-6}$ 의 오차 범위로 측정한 결과이다. 두 조성의 열팽창계수를 측정하기 위해 약 700°C까지 승온했을 때 시편은 양의 팽창을 나타내었고 다시 온도를 하강하였을 때 가역적으로 거동하였다. 이러한 점으로 미루어보아 온도에 따른 다른 상변화에 의한 부피변화가 거의 일어나지 않는 안정한 재료로 사료된다. 또한 두

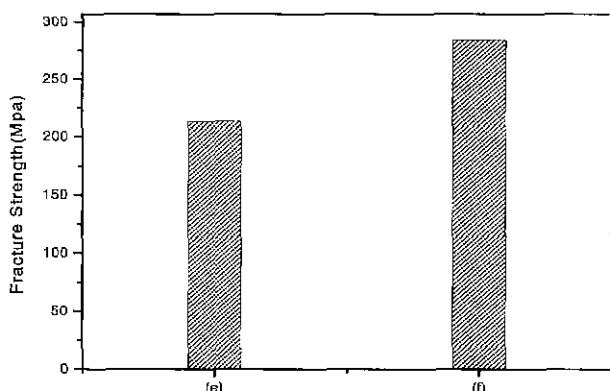


Fig. 8. Mechanical property of specimen pyrolyzed at 1400°C.

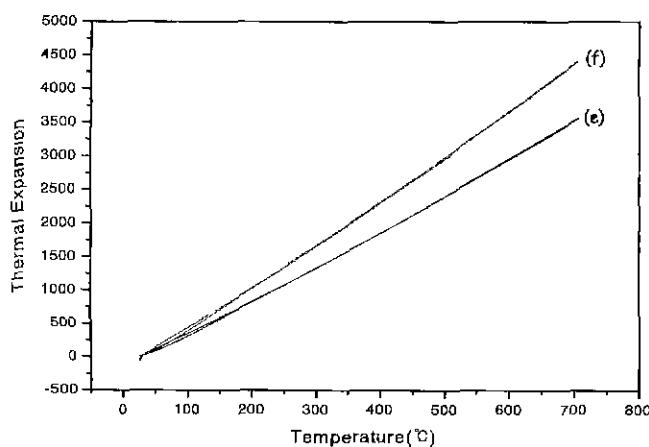


Fig. 9. Thermal expansion of specimen pyrolyzed at 1400°C.

조성 각각의 열팽창계수(α)는 (e)의 경우 $4\sim5\times10^{-6}$ 이었고 (f)는 $5\sim7\times10^{-6}$ 을 나타내었다. 열팽창계수 값은 (e)가 다소 낮은 값을 나타낸 것으로 보아 (f) 보다는 팽창효과가 더 작음을 알 수 있었다. 이는 MoSi₂의 열팽창계수인 $7\sim8\times10^{-6}$ 보다는 낮은 값을 보였지만 SiC의 열팽창계수인 $4\sim5\times10^{-6}$ 과는 비슷한 값을 나타내었다. 또한 비슷한 조성의 Si-O-C 유리상의 열팽창계수가 3.14×10^{-6} 으로 보고되고 있으므로¹³⁾ (e), (f) 두 조성 모두 Si-O-C 유리상의 열팽창계수 보다는 MoSi₂와 SiC가 첨가되었음으로 인하여 더 큰 값을 보였으며 상대적으로 MoSi₂가 더 첨가된 (f)의 조성이 (e) 보다는 더 큰 열팽창계수 값을 나타낸 것으로 사료된다.

Fig. 10은 본 실험에서 제조한 시편의 비저항 측정결과를 나타낸 것이다. 두 조성 모두 500°C까지 승온시키며 비저항을 측정한 결과 온도가 상승함에 따라 저항이 감소하였다. 일반적으로 순수 SiC의 경우 1000°C 이상의 온도에서는 正(+) 저항온도계수(PTC, Positive Temperature Coefficient)를 나타내지만 그 이하의 온도에서는 負(-) 저항온도계수(NTC, Negative Temperature Coefficient)를 나타낸다.¹⁴⁾ 본 실험에서 500°C까지의 저온 영역에서 저항값이 감소하는 것으로 보아 순수 SiC의 저온 영역의 curve와 일치함을 보였다. 또

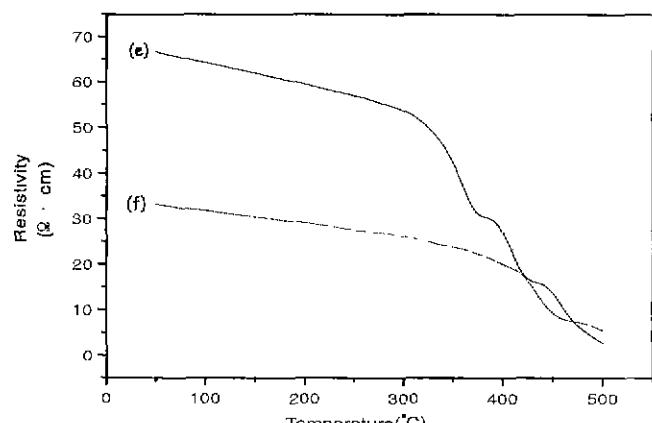


Fig. 10. Electrical resistivity of specimen pyrolyzed at 1400°C.

한 순수 SiC, MoSi₂에 비해 두 조성 모두 높은 저항값을 나타냈으며 이는 저항이 큰 유리상이 존재하기 때문으로 생각되었다.

4. 결 론

polymethylsiloxane(NH2100)과 첨가제로서 MoSi₂, SiC를 첨가하고 추가로 Si를 첨가하여 MoSi₂/SiC 상만으로 이루어진 시편을 제작할 수 있었다. 고분자 열분해 과정에서 유리상의 형성과 함께 수축은 600°C부터 시작하여 유리상의 점도감소와 함께 1100°C 이상에서 급격한 감소를 보인다. 1400°C에서 4시간 열처리하여 제조된 복합체의 미세조직은 MoSi₂/SiC 상과 Si-O-C의 유리상으로 이루어졌으며 제조된 소결체의 상대밀도는 두 조성 각각 86, 90%를 나타내었다. 이들 시편의 열팽창계수는 $4\sim7\times10^{-6}$ 이었고 파괴강도는 213~284 MPa이었으며 전기비저항 측정 결과 온도 상승 시 저항이 감소하였다.

감사의 글

이 논문은 (1998)년 한국 학술 진흥 재단의 학술 연구비에 의하여 지원되었음.

REFERENCES

1. 한인섭, 양준환, 정윤중, ‘반응결합 소결법을 이용한 SiC 복합체 제조,’ 한국요업학회지, 31(5), 561-571 (1994).
2. 서창열, 장대규, 심건주, 조덕호, 김원백, ‘이규화물리브렌 고온발열체의 고온산화거동,’ 한국재료학회지, 6(1), 57-66 (1996).
3. R. W. Rice, ‘Ceramics from Polymer Pyrolysis,’ *Bull. Am. Ceram. Soc.*, 62(8), 889-892 (1983).
4. K. J. Wynne, ‘Ceramics via Polymer Pyrolysis,’ *Ann. Rev. Mat. Sci.*, 14, 297-334 (1984).
5. M. Peuckert, T. Vaahs and M. Brueck, ‘Ceramics from

- Organmetallic Polymer," *Adv. Mat.*, 2398-2404 (1990).
6. P. Greil, "Active Filler Controlled Pyrolysis of Preceramic Polymer (AFCOP)," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(4), 835-848 (1995).
 7. P. Greil and M. Seibold "Modeling Dimesional Change during Polymer-Ceramic Conversion for Bulk Component Fabrication," *J. Mater. Sci.*, **27**, 1053-1060 (1992).
 8. T. Erny, M. Seibold, O. Jarchow and P. Greil, "Microstructure Developement of Oxycarbide Composites during Active-Filler-Controlled Polymer Pyrolysis," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(1), 207-213 (1993).
 9. P. Villars, A. Prince and H. Okamoto, "Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams." Materials Park, OH : ASM International (1994).
 10. F. I. Hurwitz, P. HeiMann, S. C. Farmer and D. M. Hembree "Characterization of the Pyrolytic Conversion of Polysilsesquioxanes to Silicon Oxycarbides," *J. Mater. Sci.*, **28**, 6622 (1993).
 11. M. Seibold and P. Greil, "Thermodynamics and Microstructural Developement of Ceramic Composite Formation by Active Filler Controlled Pyrolysis (AFCOP)," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **11**, 105 (1993).
 12. 강건택, 김득중, P. Greil, "증석이 첨가된 고분자 유기물 열분해 방법에 의한 신세라믹 복합체 개발," *한국요업학회지*, **35**(9), 939-944 (1998).
 13. G. M. Renlund, S. Prochazka and R. H. Doremus, "Silicon Oxycarbide Glasses : Part II. Structure and Properties," *J. Mater. Res.*, **6**(12), 2723-2734 (1991).
 14. 신용덕, 송준태, "SiC 복합체의 전기 저항률," *전기전자재료*, **12**(3), 36-40 (1999).