

Dense Polycrystalline SiC Fiber Derived from Aluminum-doped Polycarbosilane by One-Pot Synthesis

Dong-Geun Shin, Eun-Bae Kong, Doh-Hyung Riu,[†] Younghee Kim,* Hong-Sik Park,** and Hyoun-Ee Kim***

Nano Materials Team, KICET (Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology), Seoul 153-801, Korea

*Eco Materials Team, KICET (Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology), Seoul 153-801, Korea

**DACC Co. Ltd, Gyeongsannam-do 641-120, Korea

***School of Materials Science Engineering, Seoul National University, Seoul, 151-742, Korea

(Received July 11, 2007; Accepted July 18, 2007)

One-Pot 합성공정으로 만든 Aluminium이 doping된 폴리카보실란으로부터 제조된 치밀한 결정화 탄화규소 섬유

신동근 · 공은배 · 류도형[†] · 김영희* · 박홍식** · 김현이***

요업(세라믹)기술원 나노소재팀

*요업(세라믹)기술원 환경재료팀

**주식회사 데크

***서울대학교 재료공학부

(2007년 7월 11일 접수; 2007년 7월 18일 승인)

ABSTRACT

Polyaluminocarbosilane was synthesized by direct reaction of polydimethylsilane with aluminum(III)-acetylacetonate in the presence of zeolite catalyst. A fraction of higher molecular weight polycarbosilane was formed due to the binding of aluminum acetylacetonate radicals with the polycarbosilane backbone. Small amount of Si-O-Si bond was observed in the as-prepared polyaluminocarbosilane as the result. Polyaluminocarbosilane fiber was obtained through a melt spinning and was pyrolyzed and sintered into SiC fiber from 1200~2000°C under a controlled atmosphere. The nucleation and growth of β -SiC grains between 1400-1600°C are accompanied with nano pores formation and residual carbon generation. Above 1800°C, SiC fiber could be sintered to give a fully crystallized β -SiC with some α -SiC.

Key words : Polyaluminocarbosilane, SiC fiber, Sintering, Sintering additive

1. 서 론

탄화규소 섬유는 고온에서의 물리화학적 안정성이 우수하여 우주항공산업, 에너지산업, 방위산업 등의 복합재료 분야에서 중요한 위상을 차지하는 소재이다. 탄화규소는 공유결합 특성이 강하고 자기확산계수가 매우 낮아 2100°C 이상에서 치밀화가 가능하다. 1973년에 Prochazka^{1, 4)} 등이 붕소, 탄소를 이용하여 치밀한 상압소결 탄화규소의 제조를 보고한 이래로 탄화규소의 소결과 물성에 미치는 붕소,²⁾ 알루미늄,³⁾ 탄소⁴⁾ 또는 다양한 금속산화물,⁵⁻⁷⁾ 질화물⁸⁾ 등 소결 첨가제의 영향에 대한 많은 연구가 보고되었다.

Honda⁹⁾ 등은 알루미늄이 탄화규소 입내에 고용되어 격

자확산계수를 증가시켜 치밀화를 촉진하는 한편, 입계 확산에는 영향이 없어 미세한 탄화규소 입자로 이루어진 소결체가 얻어지며, 알루미늄의 함량이 증가되면 입계의 삼중점 등에 제 2 상의 양이 많아져 고온강도는 저하되며, 1900°C 소결시 1% 정도의 알루미늄 만으로도 충분한 소결특성을 달성할 수 있다고 보고하였다.

금속산화물이나 질화물을 소결조제로 첨가하면 소결 중 액상이 형성되어 소결온도가 크게 낮아진다.¹⁰⁾ 탄화규소의 액상소결을 위한 소결조제는 알루미늄,⁵⁾ 이트리아,^{6,11)} 마그네시아⁷⁾ 등이 사용되어 왔다. 한편, 인성을 향상시키기 위해 $\beta \rightarrow \alpha$ 상변태 시 평판형의 길쭉한 입자가 형성되는 특성을 이용하는데, 액상소결조제를 첨가하여 1700~1900°C에서 소결한 후 열처리하는 공정이 사용되고 있다.¹²⁾ 최근에는 입계에 액상이 없는 탄화규소의 소결에 관한 보고도 이루어졌는데, Choi¹³⁾ 등은 AlN과 Sc₂O₃를 소결조제로 첨가하여 입계간 비정질상(IGP)이 없는 치밀한 탄화

[†]Corresponding author : Doh-Hyung Riu

E-mail : dhriu15@kicet.re.kr

Tel : +82-2-3282-2497 Fax : +82-2-3282-7769

규소 소결체를 제조하였다.

탄화규소 섬유에도 소결조제를 도입하는 방법이 이용될 수 있다. 섬유의 원료인 폴리카보실란에 직접 도핑하는 방법들이 활용되는데,^{14,21)} Ishikawa^{15,16,18)} 등은 소량의 알루미늄을 도핑한 폴리카보실란으로 전구체 섬유를 제조한 후 이를 고온에서 소결처리하여 500 nm 정도 크기의 결정립으로 이루어진 완전결정화된 Tyranno-SA 섬유를 제조하였다. 미국의 Dow Corning사에서는 티타늄과 소량의 붕소가 함유된 전구체 섬유로부터 Sylramic 탄화규소 섬유를 제조하였다.^{14,17)} 알루미늄을 폴리카보실란에 도핑하는 방법은 합성된 폴리카보실란에 알루미늄화합물을 첨가하여 재증합하는 방법으로 Ube Industries에서 특허화 하였다.¹⁸⁾ 또한 중국 국방과학기술대학에서는 폴리디메틸실란으로부터 폴리카보실란으로 전환되기 전단계 물질인 폴리실라카보실란(PSCS)을 합성한 후 이를 증합하는 과정에서 다시 알루미늄화합물과 반응시키는 공정으로 고온소결 SiC 섬유를 제조하였다.^{19,20)}

본 연구에서는 알루미늄이 도핑된 폴리카보실란(폴리알루미늄노카보실란)을 two-step 공정을 취하는 기존의 방법과는 달리 촉매공정을 활용하여 폴리디메틸실란으로부터 직접 폴리알루미늄노카보실란을 합성하는 방법을 택하였다.^{21,24)} 폴리디메틸실란에서 폴리카보실란으로 전환하는 단계에서 소결조제를 도핑하게 되면 균일한 알루미늄의 첨가가 가능하고 소결특성이 우수한 탄화규소 섬유를 제조할 수 있을 것으로 기대하였다. 얻어진 전구체 섬유를 1200~2000 °C 사이의 고온에서 열처리하며 소결온도에 따르는 미세구조의 변화를 관찰하였다. 특히, 1800 °C 이상에서 소결온도와 시간을 조절하여 소결조건에 따른 결정의 성장, 기공의 소멸 현상을 관찰하여 결정성장이 제어된 치밀화 조건을 찾고자 하였다.

2. 실험 방법

폴리디메틸실란(polydimethylsilane)은 Wurtz법에 의해 합성하였다.²²⁾ 질소분위기에서 10 리터 용적의 6 구 반응 플라스크에 3 리터의 톨루엔과 530 g의 Na 금속을 넣은 후 110 °C까지 가열 교반하며 1.3 리터의 다이메틸다이클로로실란을 8 시간 동안 서서히 적하하고 다시 8 시간 유지하였다. 합성이 끝난 후 메탄올로 잔류 Na를 제거하고 증류수와 메탄올 그리고 톨루엔으로 수 차례 세척하여 반응 부산물인 NaCl을 수십 ppm 이하로 제거하여 진공건조기에서 하루 동안 건조하여 하얀색 폴리디메틸실란 분말을 제조하였다.²³⁻²⁵⁾

폴리디메틸실란에 알루미늄 원료로 Al-acac(Al(III)-acetylacetonate)와 반응촉매로 제올라이트를 각각 5%와 1% 씩 첨가하여 고온고압 반응기에 넣고 350 °C와 400 °C에서 2 단계 반응시켰다(Fig. 1). Al-acac는 대기 중의 산

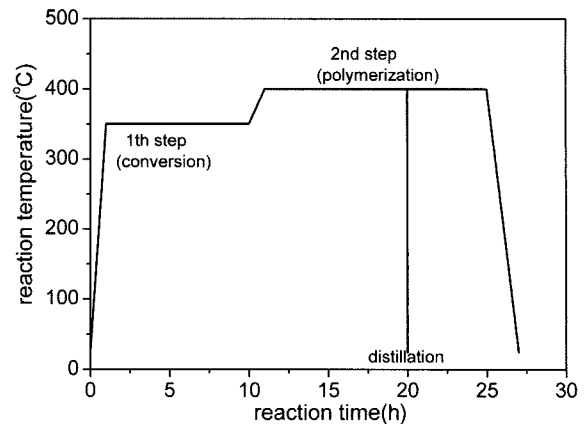


Fig. 1. Schematic diagram of 2 step process for polyaluminocarbosilane synthesis.

소와 쉽게 반응하므로 가능한 대기와 접촉을 피하여 첨가하였다. 본 합성공정에서는 폴리카보실란으로의 전환과정에서 폴리디메틸실란과 Al-acac의 직접반응에 의해 폴리알루미늄노카보실란이 제조되므로 “One-Pot reaction” 방법이라고 하였다.^{21,24)} 반응의 첫 번째 단계는 촉매를 이용한 전환반응 공정으로 350 °C에서 10~20 시간 반응하였으며 전환된 폴리알루미늄노카보실란을 섬유상으로 용융방사하기에 적합한 분자량을 갖도록 조절하기 위해 두 번째 단계에서 400 °C로 승온하여 15 시간 동안 증합하였다. 증합된 시료는 다분산도(polydispersity)가 큰 폴리머와 올리고머, 그리고 전환반응 촉매인 제올라이트 분말이 혼합되어 있다. 그래서, 이를 상온에서 진공 여과하여 미반응물과 반응촉매를 제거 한 후, 250 °C 진공분위기의 석영 튜브로에서 1 시간 동안 유지하며 저분자량의 폴리카보실란을 제거하고 이를 다시 400 °C 질소분위기에서 5~15 시간 동안 재증합하여 고상의 폴리알루미늄노카보실란을 제조하였다.

FT-IR(FT/IR-460 Plus, JASCO Co., Japan), GPC (Waters 2414, Ireland) 그리고 ²⁹Si MAS NMR(Varian Unity Inova 200 MHz spectrometer, USA)로 폴리알루미늄노카보실란의 구조, 분자량, 결합특성을 분석하였다. Melting Point 측정장치 (BI9100, Bamstead/ Electrothermal, UK)와 TGA(TGA/SDTA 851°, Mettler, USA)를 이용하여 폴리알루미늄노카보실란의 녹는점과 열분해 거동 및 세라믹 수율을 분석하였다.

합성된 폴리알루미늄노카보실란은 주사기형 용융방사기에 장입하고 진공을 유지하며 방사온도(260 °C)까지 승온하여 3 시간 유지한 후 용융방사 하였다. 방사된 섬유는 연한 노란색을 띠었으며 직경 0.5 m 드럼에 권취하여 15 cm로 잘라서 회수하였다. 회수된 섬유는 200 °C의 대기에서 1 시간 동안 안정화하였다. 안정화 전의 섬유는 약하고 취성이 강해서 부스러지기 쉬웠으나 안정화 후에는 더욱 유연해지고 60 MPa 정도의 강도를 보였다.

안정화된 섬유는 정밀한 분위기 조절이 가능한 고온진

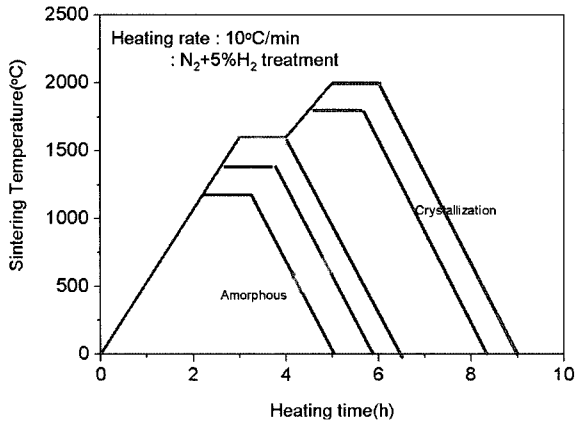


Fig. 2. Sintering schedule for the fabrication of dense SiC fiber.

공로를 이용하여 1200~2000°C의 다양한 온도에서 소결 하였다. 소결스케줄은 Fig. 2와 같다. 먼저 승온속도를 10 °C/min 으로 하여 1600°C까지 Ar 분위기로 열처리 한 후 1600°C에서 N₂+5% H₂ 분위기로 1 시간 처리한 후 다시 Ar 분위기로 전환하여 1800~2000°C까지 고온소결 하였다. 각 조건에서 소결된 섬유에 대해 FE-SEM(JSM-6700F, JEOL, Japan)을 통해 미세구조를 관찰하였으며 XRD(D/MAX-2500/PC, Rigaku, Japan), TGA(TGA/SDTA 851°, Mettler, USA) 등을 이용하여 고온 소결된 SiC 섬유의 특성을 평가하였다.

3. 결 과

3.1. 폴리알루미늄카보실란의 합성

Fig. 3은 폴리알루미늄카보실란에 대해 출발물질인 폴리디메틸실란 및 Al-acac의 FT-IR 스펙트럼의 변화를 비교한 것이다. Fig. 3(a)는 출발물질인 폴리디메틸실란의 스펙트럼이다. 736 cm⁻¹와 828 cm⁻¹에서 Si-CH₃ bending, 1242

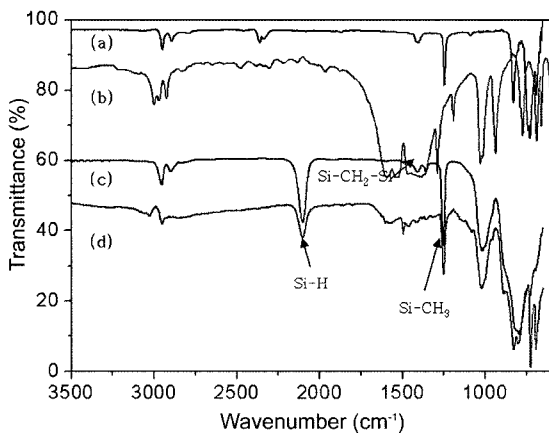


Fig. 3. FT-IR spectra of (a) polydimethylsilane, (b) Al(III)-acetylacetonate, (c) polycarbosilane, and (d) polyaluminocarbosilane.

cm⁻¹에서 Si-CH₃ stretching에 의한 피크가 나타났다. Fig. 3(b)는 Al-acac의 스펙트럼으로 600~1600 cm⁻¹에서 디케톤 관련 피크들이 복잡하게 나타났다. Fig. 3(c)와 Fig. 3(d)는 비교를 위한 각각 폴리카보실란²⁵⁾과 폴리알루미늄카보실란의 스펙트럼으로 2100 cm⁻¹에서 Si-H stretching에 의한 피크와 1242 cm⁻¹에서 Si-CH₃ stretching에 의한 피크가 특징적으로 나타났다. 이 때 Fig. 3(c)와 비교했을 때 Fig. 3(d)의 Si-H stretching 피크의 강도가 작아진 것을 알 수 있다. 또한 Fig. 3(d)의 폴리알루미늄카보실란에서 보이는 1300~1500 cm⁻¹의 복잡한 피크들은 Al-acac의 디케톤으로부터 얻어지는 피크와 일치함을 확인할 수 있는데, 폴리디메틸실란이 폴리카보실란으로의 전환과정에서 Al-acac가 Si-H의 수소와 치환 결합되어 Al-acac가 결합된 폴리카보실란으로 변화되는 것으로 판단된다. Al-acac는 알루미늄 원자 주위로 3개의 디케톤과 결합되어 있는 구조를 갖고 있는데, 합성과정에서 하나 또는 두개의 디케톤이 탈리되며 이들은 반응과정에서 산소의 공급원으로 작용할 것으로 추측된다.¹⁹⁾

Fig. 4는 폴리카보실란 섬유(a)와 폴리알루미늄카보실란 섬유(b)에 대한 ²⁹Si-NMR 분석결과를 보여주고 있다. chemical shift가 0.135 ppm과 -17.07 ppm인 것은 각각 SiC₄ 및 SiC₃H 결합에 의한 피크이다. 이들의 비 즉, SiC₄/SiC₃H 비를 측정하여 폴리카보실란의 구조를 추정할 수 있다.²⁵⁾ Hasegawa²⁷⁾ 등 폴리카보실란의 구조를 massive한 판상형으로 설명하였는데, SiC₄는 주로 구조의 내부에서 나타나는 결합의 형태이고, SiC₃H는 주로 표면에서 나타나는 결합 형태이다. 그러므로, SiC₄/SiC₃H 비가 크다는 것은 분자량이 매우 큰 구조의 폴리카보실란이거나 또는 표면의 SiC₃H 결합에서 수소가 다른 화학종과 치환되어 SiC₃H의 결합비가 작아졌을 경우이다. chemical shift-38.2 ppm에서 나타나는 Si-Si의 피크는 합성과정에서 폴

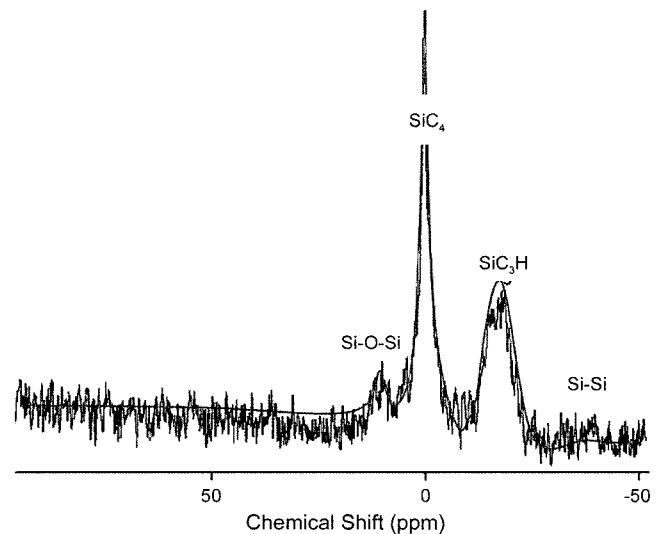


Fig. 4. ²⁹Si MAS NMR spectrum of polyaluminocarbosilane.

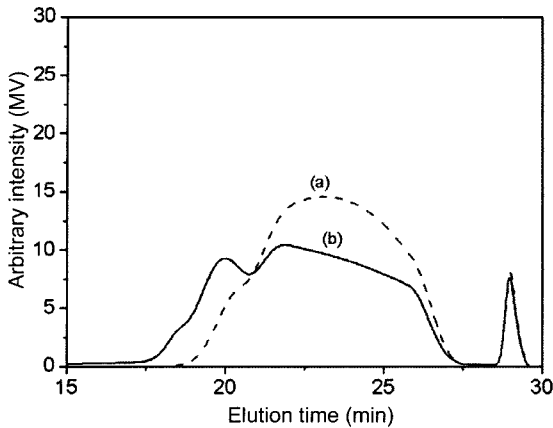


Fig. 5. GPC chromatograms of (a) polycarbosilane and (b) polyaluminocarbosilane.

리디메틸실란의 일부가 폴리카보실란으로 전환되지 않았을 경우 나타날 수도 있는데, Fig. 5를 보면 이 위치에서 피크가 거의 나타나지 않은 반면 오히려 8.0 ppm에서 Si-O-Si 결합과 관련된 피크가 나타난 것을 알 수 있다. 이는 반응 중 일부의 전환되지 않은 Si-Si의 결합이 내부에 존재하는 산소에 의해 Si-O-Si 결합으로 바뀌어서 나타난 것으로 추측할 수 있으며, 결합에 관계한 산소는 Al-acac의 분해로 발생한 디케톤으로부터 공급되었다고 판단된다.

합성된 폴리알루미늄카보실란의 분자량 분포를 폴리카보실란²⁵⁾과 비교하기 위해 GPC 분석을 행하였으며 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 일반적으로 GPC 분석을 할 경우 분자량이 큰 화학종이 먼저 검출되며 결과 피크는 측

정시료의 분자량 분포를 나타내게 된다. Fig. 5(a)는 폴리카보실란의 GPC 곡선으로 용출시간 20~27.5 분에 걸쳐 넓은 피크를 보였으며, Fig. 5(b)에 나타낸 폴리알루미늄카보실란의 GPC 곡선의 경우 피크의 분포 자체는 Fig. 5(a)와 큰 차이가 없었다. 전체적인 분자량의 분포는 폴리카보실란과 같으나 용출시간 20 분에서 관찰된 확연한 피크는 분자량이 큰 부분이 새로이 형성되었음을 의미한다. 이 고분자량 부분은 Al-acac가 표면에 분포하는 SiC₃H 결합의 수소와 치환결합 또는 가교결합 되어 발생한 것임을 Fig. 4의 NMR 분석결과로부터 알 수 있었다.

Al-acac와 폴리카보실란의 결합은 Fig. 6과 같은 몇 가지 반응 형태를 따를 수 있다. 즉, 합성과정에서 저분자의 폴리카보실란이 형성되고 이 과정에서 초기에 도입되었던 Al-acac가 저분자 폴리카보실란 표면의 Si-H 결합과 치환되며 경우에 따라 Al-acac가 형성된 폴리카보실란 간의 가교역할을 하게 되어 고분자량 부분이 새로이 발생하게 된다. 이 때 일부의 디케톤들이 제거되고 또한 폴리알루미늄카보실란의 중합이 이루어진다. 용출시간 28 분에 나타난 피크는 분석시 사용된 THF 용매에 기인하여 발생한 피크이다.

Fig. 7(a)는 폴리알루미늄카보실란 섬유를 상온에서 1000 °C까지 10°C/min으로 승온하였을 때 온도에 따른 열중량 변화를 나타내었다. 전반적으로 폴리카보실란 섬유의 열분해와 유사한 거동을 보이고 있는데, 200°C 부근에서 소폭의 무게감소가 일어났으며 다시 350~800°C까지 여러 차례 지속적인 무게 감소가 일어났다. 800°C 이상에서는 무게변화가 없었으며 1000°C에서 60%의 세라믹 수율을

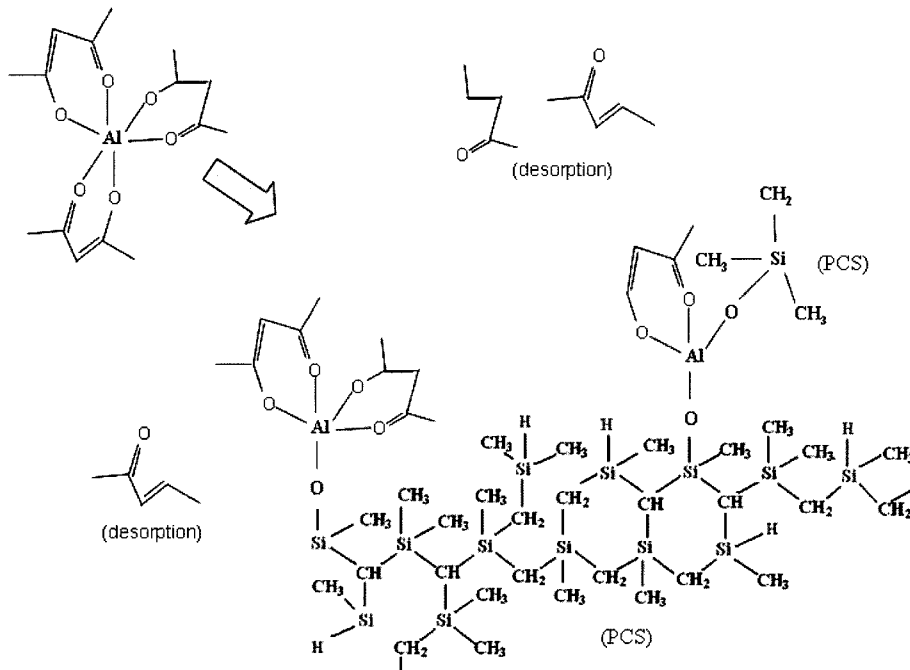


Fig. 6. Schematics of polyaluminocarbosilane synthesis mechanism.

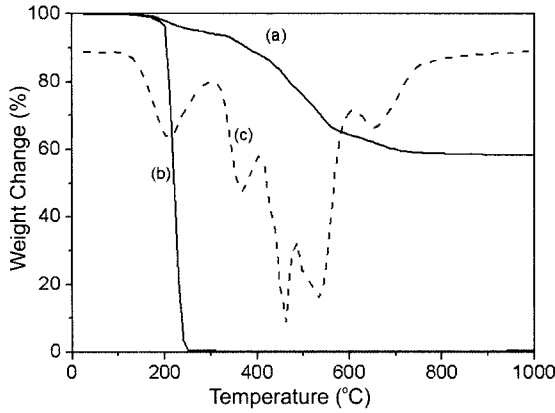


Fig. 7. TG analysis of (a) polyaluminocarbosilane, (b) Al(III)-acetylacetonate under N₂ atmosphere and (c) DTG curve of (a).

얻었다. Fig. 7(c)의 DTG 곡선과 비교하면 각각 200, 360, 460, 540 그리고 660°C 부근에서 무게변화의 피크가 나타나는데, 각 각의 온도구간에서 폴리알루미노카보실란의 열분해가 일어났음을 보여주고 있다. 폴리카보실란 섬유를 고온열처리하면 CH₄, H₂가 주 열분해 부산물이며 각각 550, 650°C 부근에서 발생한다.^{25,26} 또한, 보다 낮은 온도에서는 분자량이 큰 C₂H₆를 포함하여 실란계 화합물인 (CH₃)₃SiH, (CH₃)₂SiH₂ 등이 함께 발생한다²⁶⁻²⁹. 350°C에서의 무게변화 피크는 쉽게 증발/응축 될 수 있는 저분자량의 올리고실란으로 인해 발생한 것이다. 한편, 200°C에서의 무게감소는 Fig. 7(b)에 나타낸 Al-acac가 분해되기 시작하는 온도와 일치하며 합성과정에서 치환도핑된 Al-acac의 디케톤이 분해/제거된 것으로 생각된다.

3.2. 폴리알루미노카보실란 섬유의 열분해 및 소성공정

폴리알루미노카보실란 섬유를 200°C 대기환경에서 1 시간 안정화 처리하였다. 이를 각각 1400, 1600, 1800°C 그리고 2000°C에서 소결하여 탄화규소 섬유를 제조하였다. 소결 중 잔류탄소의 효과적인 제거를 위하여 1600°C에서 N₂+5% H₂ 분위기에서 1 시간 열처리하는 단계를 포함하였다.³⁰

Fig. 8은 각각 1400, 1800 그리고 2000°C에서 소결하여 얻은 탄화규소 섬유의 XRD 측정 결과를 비교한 것이다. 1400°C 소결시료는 35°에서 β-SiC의 특성 피크가 넓게 나타나는 것으로 미루어 (Fig. 8(a)), 나노 사이즈의 SiC 입자가 형성되었을 것으로 추측할 수 있다. Fig. 8(b)의 1800°C 소결시료는 35°, 60°, 72°에서 β-SiC의 피크가 크게 나타났으며, 33° 부근에서 α-SiC의 특성 피크도 관찰되었다. 이로부터 1800°C 이상에서는 β-SiC의 결정성장과 더불어 일부의 β-SiC 결정이 α-SiC로의 상전이가 이루어짐을 알 수 있었다. 상전이로 인한 α-SiC의 형성은 Tyranno-SA 섬유에서도 나타나고 있으며,³¹ Cao와 Li 등³²은 1800°C 소결

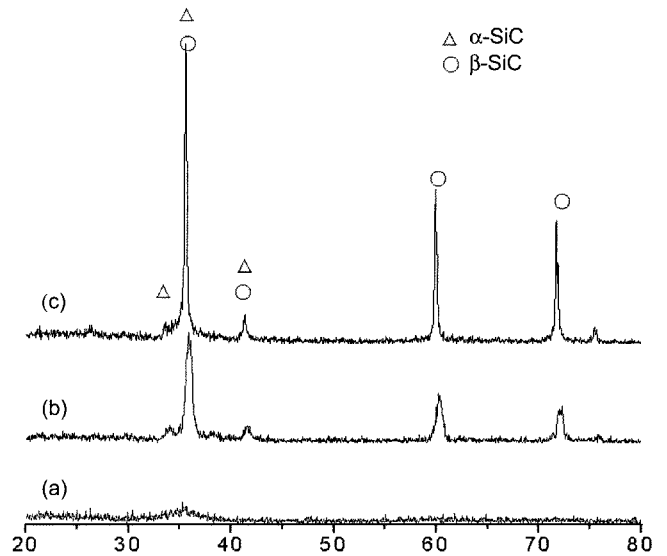


Fig. 8. XRD patterns of SiC fiber sintered at (a) 1400°C, (b) 1800°C and (c) 2000°C.

한 SiAlC 섬유와 SiCO 섬유의 XRD 피크를 비교하여 알루미늄을 도핑하여 소결한 경우에 도핑하지 않은 경우보다 α-SiC 결정이 더 적게 형성된다고 보고하였다. Fig. 8(c)는 2000°C에서 소결한 섬유의 XRD 결과로 특성 피크의 강도가 매우 강해졌고 피크의 폭도 매우 좁아져 결정의 성장을 예측할 수 있다. SiO₂ 상 또는 잔류탄소의 상과 관련된 피크는 관찰되지 않았다.

Fig. 9는 폴리알루미노카보실란 섬유를 고온 소결하여 얻어진 탄화규소 섬유의 단면에 대한 저배율의 주사전자현미경 사진이다. Fig. 9(a)는 1400°C 소결섬유의 파단면으로 매끈하고 치밀한 파단면을 가지고 있으며, Fig. 9(b)

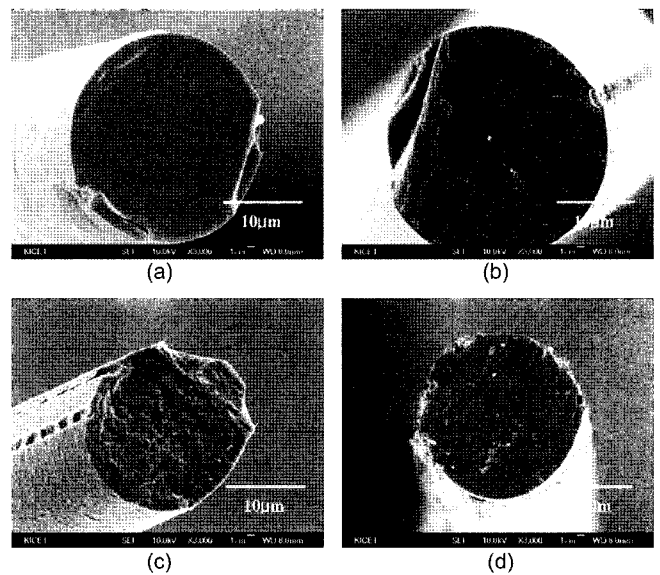


Fig. 9. Cross-section image of SiC fiber sintered at (a) 1400°C, (b) 1600°C, (c) 1800°C, and (b) 2000°C.

와 Fig. 9(c)에서는 섬유 전반에 걸쳐 미세 기공들이 발달하였다. 한편, Fig. 9(c)는 Fig. 9(b)에 비해 섬유의 직경이 현저히 작아졌는데, 이러한 섬유경의 감소는 열분해 과정에서 발생한 미세 기공들이 소결공정을 거치면서 소멸되고 조직이 치밀화 되면서 소결/수축된 것에 기인한다. SiOC 섬유의 밀도를 2.0, SiC 섬유의 밀도를 3.0 이라고 할 때 소결수축률이 약 30% 정도로 계산되었는데, Fig. 9(b) 와 Fig. 9(c)의 직경의 비는 이러한 계산된 수축률과 일치하는 값을 보였다. Fig. 9(d)는 결정이 매우 치밀하고 내부에는 기공이 거의 없는 잘 발달된 SiC 다결정체의 파 단면을 보여주고 있다. 표면에 보이는 섬유길이 방향의 기공은 폴리알루미늄오카보실란을 용융방사하여 섬유로 만드는 과정에서 용융체 내에 존재하는 기포가 방사과정에서

서 혼입되어 섬유의 표면에 길이방향 기공이 형성된 것이다.

Fig. 10은 각각 1400°C, 1600°C, 1800°C 그리고 2000°C에서 소결된 섬유의 파단면과 표면에 대한 미세구조이다. 1400°C 소결섬유의 단면과 (Fig. 10(a)) 표면은 (Fig. 10(b)) 매우 매끈하고 기공이 없었다. 이러한 형상은 Fig. 8의 XRD 결과에서 관찰된 바와 같이 나노 사이즈의 β -SiC 입자가 균일하게 분산되어 있으며 전반적으로 비정질의 형상을 가지고 있음을 보여주는 것이다. 1600°C에서 소결한 섬유의 내부는 Fig. 10(c)에서와 같이 미세기공이 많이 생성되었고 입자의 크기는 수십 나노미터로 성장하였다. 이러한 미세 나노 기공의 크기와 β -SiC 입자의 크기는 1400~1600°C의 온도구간에서 수 많은 새로운 β -SiC 입자의 핵형성과 성장, 그리고 비정질 SiOC의 분해와 연관된 현상으로서, 이 온도구간에서 나노 기공과 나노 β -SiC 입자의 크기 및 균일한 생성을 제어하는 것이 이후의 섬유 소성단계에서 미세구조 조절에 중요한 역할을 할 것으로 생각된다.

소결온도를 증가시켜 1800°C가 되면 SiC 결정의 성장과 기공 크기의 증가 및 나노 기공 빈도의 현저한 감소가 관찰되었다. 1600°C 소결 섬유 (Fig. 10(c))에 비해 β -SiC 입자가 매우 커졌으며 밀도 역시 증가하였으나 입자들 간의 삼중점에는 나노 입자들과 보다 크게 성장한 나노기공들이 여전히 관찰되었다. 표면의 미세구조를 보면 단면의 미세구조와 달리 소결온도 전반에 걸쳐 매우 치밀한 구조를 나타내었다. 2000°C에서 소결한 섬유는 1800°C에서 소결한 섬유에서 관찰되던 기공이 모두 소멸된 완전 치밀한 조직을 나타내었다. 또한 이방성 결정입자들의 성장도 관찰되었다.

이상과 같은 소결온도에 따른 미세구조의 발달과정을 관찰한 결과 폴리알루미늄오카보실란 섬유의 열분해 및 소결공정에는 β -SiC 입자의 핵형성 및 성장, 그리고 이와 함께 동반되는 나노기공의 형성과 소멸 등이 혼재하는 과정으로 생각된다. 1400°C에서 비정질의 SiCO 구조를 가지고 있는 Fig. 10(c)의 섬유는 1600°C에서 기지상의 열분해가 가속화되어 이 과정에서 도입된 수소가스는 고온 열분해시 CO(g)와 함께 섬유내 잔류하는 과량의 탄소를 CH_4 (g)의 형태로 제거하는 역할을 하였다.³³⁾ 이로 인해 1600°C 열처리 과정에서 섬유 내에는 탄화규소 결정입자들과 함께 다량의 나노 기공이 남게 되었다. 1800°C 이상의 소결공정에서는 결정의 입성장과 함께 기공제거를 통한 치밀화 과정이 진행되어 2000°C 소결 섬유 (Fig. 10(g))는 내부에 기공이 없는 매우 치밀한 미세구조를 갖게 되었다. 이 때 탄화규소 결정입자의 크기는 100~500 nm 이상이었으며 1 μm 이상으로 성장한 입자들도 관찰되었다. 2000°C 소결 섬유에 대한 EDS 분석 결과 36 wt% C와 63 wt% Si(C/Si=1.3) 그리고 0.4~0.9 wt% 알루미늄으로 구성되었으며 섬유 내부에 산소는 측정되지 않았다. 또한, Fig.

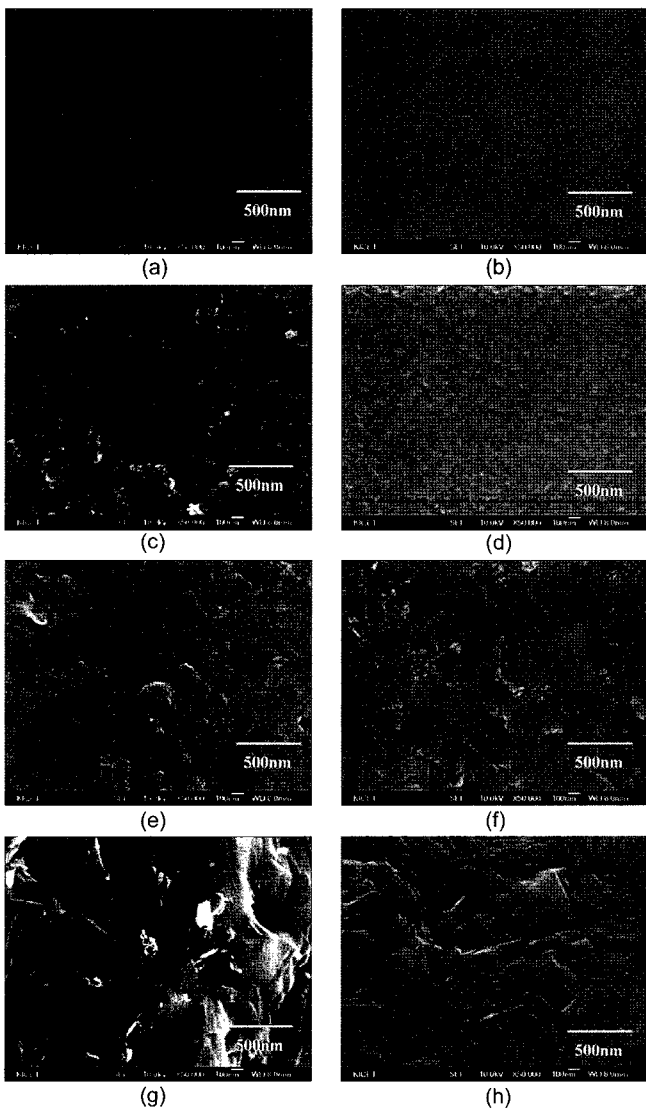


Fig. 10. Cross-section and surface images of SiC fibers sintered at 1400 (a,b), 1600 (c,d), 1800 (e,f), and 2000°C (f,g) : a,c,e,g are cross-sections and b,d,f,h are surface images of the SiC fiber.

8의 XRD 분석결과와 달리 섬유 내 SiC 입자들 간의 삼중점에는 미량의 잔류탄소가 여전히 존재하였다.

2000°C에서 결정의 조대 성장은 섬유의 물성저하를 초래하게 되므로 소결온도/시간을 조절하여 결정성장을 제어하며 최적 치밀화를 이루는 조건을 찾을 필요가 있었다. Fig. 11(a-d)은 각각 1800°C에서 1 시간(Fig. 11(a))과 4 시간(Fig. 11(b)) 소결한 섬유와 1850°C에서 1 시간(Fig. 11(c)) 그리고 1900°C에서 1 시간(Fig. 11(d)) 소결한 섬유의 파단면에 대한 미세구조이다. 1800°C, 1 시간 소결 섬유(Fig. 11(a))에서는 수십 나노미터 이하의 작은 입자들이 탄화규소 결정들 사이에 많이 모여 있는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 작은 입자들은 소결온도가 높아지면서 ((a)→(c)→(d)) 탄화규소 결정의 성장과 함께 조금씩 사

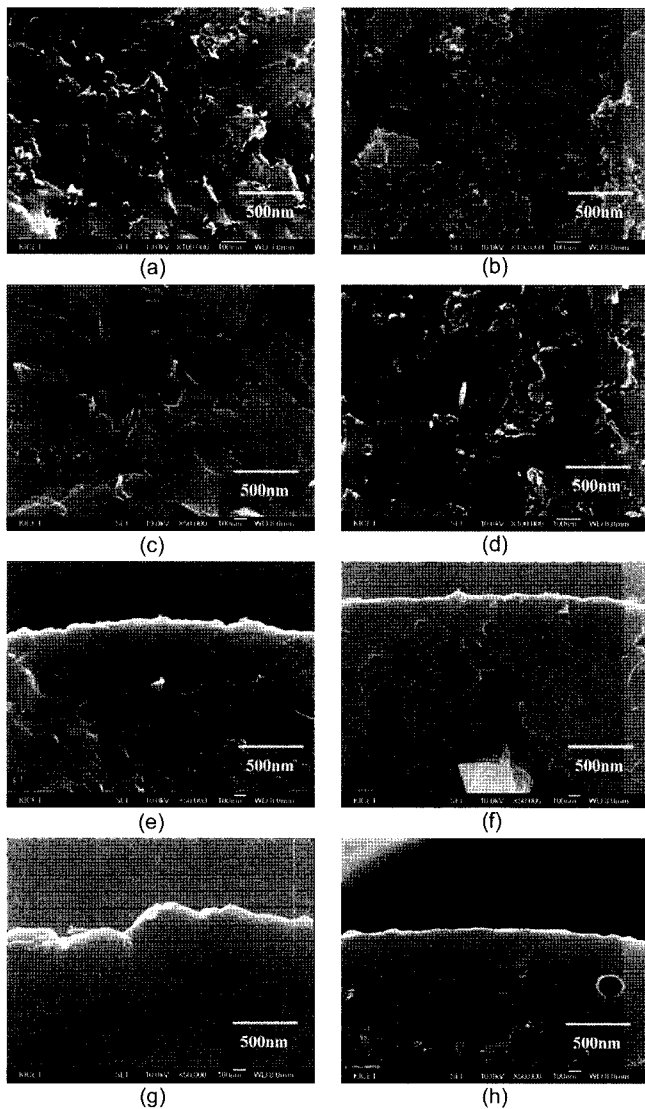


Fig. 11. FE-SEM images of fracture surface of SiC fiber sintered at 1800°C, 1 h (a,e), 1800°C, 4 h (b,f), 1850°C, 1 h (c,g), and 1900°C, 1 h (d,h) : a,b,c,d are interior regions and b,d,f,h are surface regions.

라져 1900°C 및 2000°C에서는 거의 관찰되지 않았다. 반면, 1800°C에서 소결시간을 4 시간으로 길게 하면((a)→(b)) 탄화규소 결정의 성장은 크게 일어나지 않거나 오히려 작아졌으며 작은 입자의 클러스터들 역시 크게 줄어든 것을 관찰하였다. 이러한 작은 입자들은 소결과정에서 아직 성장되지 않은 SiC 입자들로 소결온도가 높아짐에 따라 큰 입자들로 흡수되어 SiC 입자의 성장 및 치밀화에 기여하는 것을 알 수 있다. Ishikawa^{15,16,18} 등의 보고에 의하면 Tyranno-SA 섬유제조시 1500~1700°C에서 CO 가스의 방출이 일어나고 1800°C 이상에서 치밀화가 이루어지는데, 이 때 소결조제로서의 알루미늄은 탄화규소 입내에 고용되어 격자확산계수를 증가시켜 소결시 치밀화를 촉진시키게 되며 반면 입계확산에는 영향을 미치지 않는다고 하였다.⁹ 그러나 (a)→(c)→(d) 루트와 같이 큰 입자의 성장과 더불어 입계에 군집되어 있는 작은 입자들의 소멸현상은 격자확산속도의 증가와 더불어 입계의 원활한 확산이 동반되면서 이루어진 결과로 판단된다. SiC의 계면확산속도는 붕소나 탄소가 첨가되면 향상되는 것으로 알려져 있는데,⁴ 섬유의 소결과정에서도 섬유 내에 잔류하는 소량의 탄소가 주로 작은 입자의 클러스터 주위에 존재하여 이들이 계면 확산을 돕는 것으로 생각되었다.

Fig. 11(e-h)에서는 섬유의 치밀화가 표면에서 부터 이루어지는 것을 보여주고 있다. (e)→(g)→(h)와 같이 소결온도를 높일 경우 내부로의 치밀화 진행과 동시에 결정성장이 크게 일어나 1900°C 소결 조건에서는 결정의 크기가 1 μm 가량 조대해져 2000°C 소결시료와 큰 차이가 없었다. 반면 (e)→(f)와 같이 1800°C에서 소결온도를 4 시간으로 길게 한 경우 결정성장을 억제할 수 있었으나 완전한 치밀화는 이루지 못했다.

Fig. 12는 1800°C에서 1 시간 동안 소결한 섬유의 고분

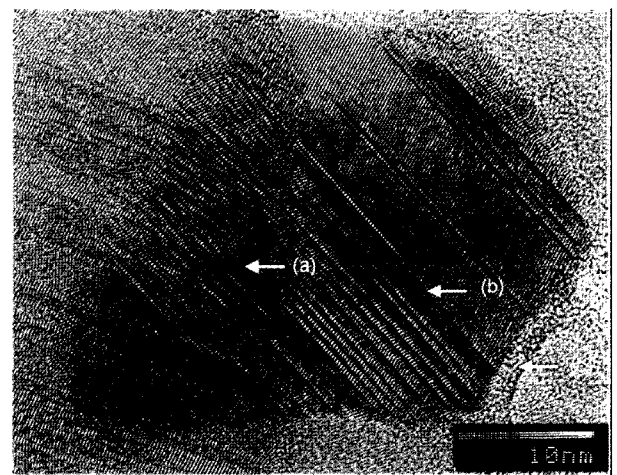


Fig. 12. HR-TEM image of SiC fiber sintered at 1800°C, 1 h: (a) two β-SiC nano-crystal folded, (b) stacking fault composed of twins, and (c) amorphous layer of extra free carbon.

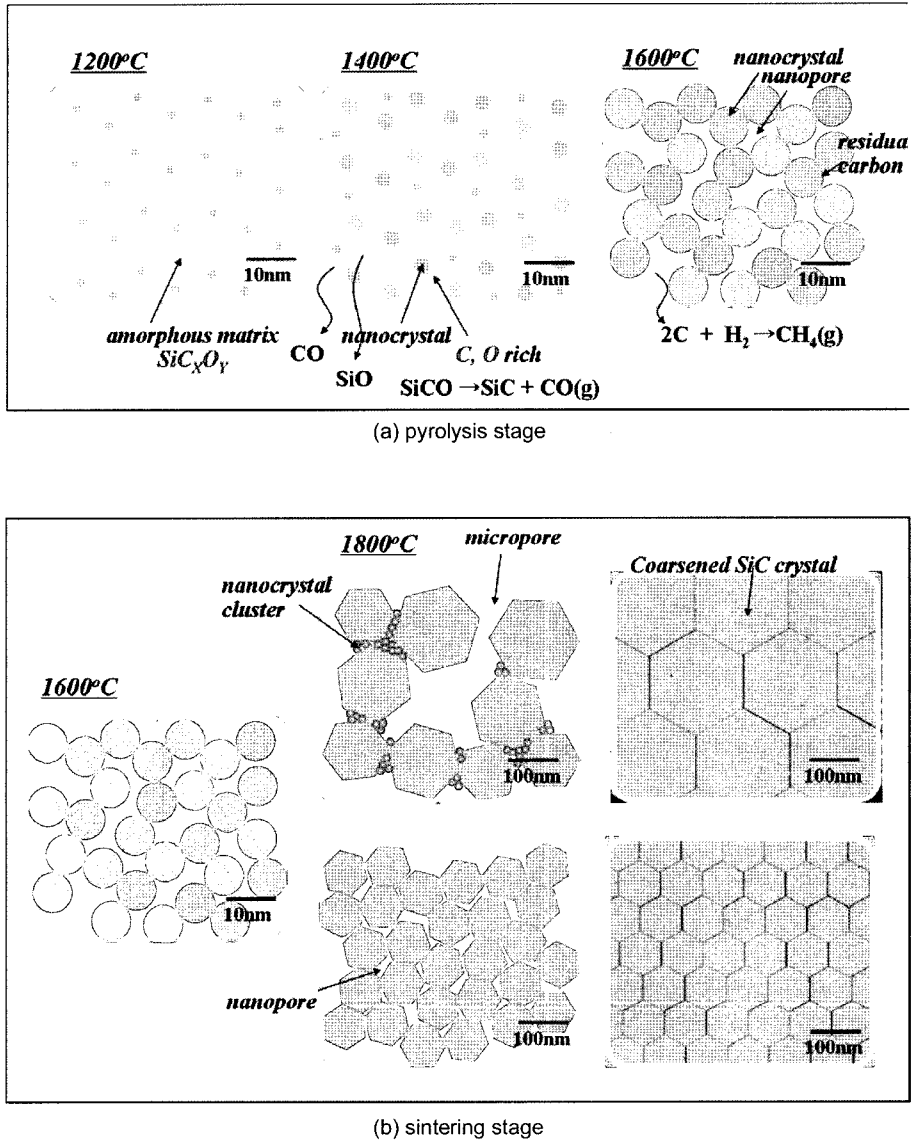


Fig. 13. Schematic model of nanopore and SiC nanocrystal formation during the high temperature pyrolysis of polycarbosilane derived SiC fiber (a) Pyrolysis stage and (b) Sintering stage.

해능 투과전자현미경 사진이다. 30~40 nm 크기의 탄화규소 결정립이 중앙에 있고 왼쪽 부분에 다른 결정립이 겹쳐있다. 중앙의 탄화규소 결정립에는 적층결합이 많이 관찰되고 있으며 쌍정면들도 많이 관찰되었다. 결정립의 크기를 고려했을 때 이들은 작은 입자 클러스터의 일부임을 알 수 있다. 결정립 주위로 잔류탄소들이 1~2 nm 범위에서 비정질 형태로 존재하는 것으로 보이는데, 이렇게 결정립 주위에 존재하는 잔류탄소들이 입자계면 활성화를 도와 결정립 성장에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

Fig. 13에 탄화규소섬유의 열분해 과정 및 고온 소결 과정에서 섬유 내부에 발생하는 기공형성과 결정성장 거동의 모식도를 나타내었다. 섬유의 고온 열처리과정은 열분해단계(Fig. 13(a))와 소결단계(Fig. 13(b))로 나누어 생각

할 수 있다. Fig. 13(a)는 1200~1600°C의 열분해 단계의 모식도이다. 열처리온도 1200°C 전 후에 비정질 SiCO 기지상으로부터 탄화규소 결정의 핵생성 및 성장이 일어나며 열처리온도가 1400°C가 되면 핵성장 과정에서 결정들을 둘러싼 비정질 기지상의 탄소와 산소의 함량이 매우 커지게 되고 이들은 CO(g) 또는 SiO(g)의 형태로 기화되어 1600°C에서는 나노 기공 형성과 함께 다공성 조직을 갖게 된다.^{23,34)} 1600°C의 열분해시 비정질 기지상은 기화되고 수십 나노미터로 성장한 탄화규소 결정입자와 나노 기공들이 남게 되면서, 또한 결정입자 표면에 소량의 탄소가 잔류하게 된다. 이 때 형성된 나노 기공과 나노 결정의 크기 및 분포의 균일성 등은 이후 소결공정에서의 입성장과 치밀화에 큰 영향을 미치게 된다. 이 단계에서 열처

리 분위기를 수소분위기로 치환하면 섬유내의 탄소의 함량을 감소시킬 수 있어서 Si/C의 stoichiometry의 조절이 가능하다.^{30,33)} Fig. 13(b)는 열분해된 SiC 섬유의 소결단계의 모식도이다. 1600°C에서 나노 SiC 결정과 나노기공이 균일하지 않고 잔류탄소의 양이 많게 되면 1800°C 고온 소결시 일부 결정입자의 조대화가 일어나고, 이에 따라 섬유의 치밀화가 제한적으로 이루어진다. 반면 1600°C에서 잔류 탄소의 양을 최소한으로 조절하고 작고 균일한 SiC 나노 결정과 나노 기공으로 되어 있을 경우 고온 소결시에도 균일한 입자의 성장이 제어되면서 치밀화를 이룰 수 있게 될 것으로 생각된다. 앞으로 열분해 및 소결 단계의 중간 공정에서의 잔류 탄소와 첨가제(Al, B) 등의 영향에 대한 추가적인 연구가 필요하다.

4. 결 론

제올라이트 촉매공정을 통해 폴리디메틸실란과 Al(III)-acetylacetonate를 직접 반응시키는 “One-Pot reaction”을 통해 알루미늄이 도핑된 폴리알루미늄노카보실란을 합성하였고 이를 용융방사 및 고온 소결하여 완전결정화 SiC 섬유를 제조하였다. 폴리디메틸실란이 카보실란으로 전환되는 과정에서 Al-acac가 폴리카보실란 분자의 표면에 존재하는 SiC₃H의 수소와 치환결합하여 폴리알루미늄노카보실란이 형성되었으며 합성된 폴리알루미늄노카보실란에는 Si-O-Si 결합이 관찰되었다.

1600°C 소결 시 비정질 SiOC 상이 SiO (g), CO (g) 등으로 분해되며 섬유 내 나노 기공의 수가 많아졌으나 소성조제인 알루미늄과 잔류 탄소가 존재하는 가운데 1800°C 이상의 고온 소결공정을 통해 섬유의 치밀화와 결정 성장이 이루어졌다. 섬유의 소결과정에서 탄화규소 결정 계면에 수십 나노의 작은 입자들이 클러스터를 이루고 있으며 그 주위에 존재하는 잔류탄소가 결정성장 및 치밀화에 기여한 것으로 판단된다. 1900°C 이상의 소결공정을 통해 치밀하고 완전 결정화된 SiC 섬유를 제조하였으나 탄화규소 결정이 500 nm 이상 조대해졌으며 1 μm 이상의 결정들도 발생하였다. 완전결정화 탄화규소 섬유는 고온에서의 내산화 특성이 크게 향상될 것으로 예상되며 차세대 고온보강재 또는 라이에이션 히터 등 다양한 응용처가 있을 것으로 예상된다. 이를 위해서는 열분해 및 소결공정을 개선하여 치밀하면서 균일한 나노사이즈의 결정으로 이루어진 섬유의 제조에 대한 지속적인 연구가 필요하다.

Acknowledgment

본 연구는 산업자원부의 차세대신기술개발사업(GNT 02002-5) 및 소재원천기술개발사업 (GRT 07048-1)의 연구

비 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. S. Prochazka, “The Role of Boron and Carbon in the Sintering of Silicon Carbide,” in “*Special Ceramics 6*” British Ceram. Research Association, 171-81 (1975).
2. H. Suzuki and T. Hase, “Boron Transport and Change of Lattice Parameter during Sintering of β-SiC,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **63** [5-6] 349-50 (1980).
3. W. Bocker, H. Landfermann, and H. Hausner, “Sintering of α-SiC with Additions of Aluminum,” *Powder metall. Int.*, **10** [2] 87-9 (1978).
4. S. Prochazka and R. M. Scanlan, “Effect of Boron and Carbon on Sintering of SiC,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **58** [1-2] 72 (1975).
5. M. A. Mulla and V. D. Krastic, “Pressureless Sintering of β-SiC with Al₂O₃ Additions,” *J. Mater. Sci.*, **29** 5321-26 (1994).
6. K. Negita, “Effective Sintering Aids for Silicon Carbide Ceramics Reactivities of Silicon Carbide with Various Additives,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **69** [13] C308-10 (1986).
7. D. Foster and D. P. Tompson, “The Use of MgO as a Densification Aid for α-SiC,” *J. Euro. Ceram. Soc.*, **19** 2823-31 (1999).
8. J. K. Lee, H. Tanaka, and H. Kim, “Formation of Solid-solutions between SiC and AlN during Liquid-phase Sintering,” *Mater. Lett.*, **29** 1-6 (1996).
9. S. Honda, T. Nagano, K. Kaneko, and H. Kodama, “Compressive Deformation Behavior of Al-doped β-SiC at Elevated Temperature,” *J. Euro. Ceram. Soc.*, **22** 979-85 (2002).
10. R. A. Alliegro, L. B. Coffin, and J. R. Tinklepaugh, “Pressure-Sintered Silicon Carbide,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **39** 386-89 (1956).
11. A. K. Samanta, K. K. Dhargupta, and S. Ghatak, “Decomposition Reactions in the SiC-Al-Y-O System during Gas Pressure Sintering,” *Ceram. Int.*, **27** 123-33 (2001).
12. W. J. Moberlychan, J. J. Cao, and L. C. De Jonghe, “The Roles of Amorphous Grain Boundaries and the β-α Transformation in Toughening SiC,” *Acta. Mater.*, **46** [5] 1625-35 (1998).
13. H. J. Choi, Y. W. Kim, M. Mitomo, T. Nishimura, J. H. Lee, and D. Y. Kim, “Intergranular Glassy Phase Free SiC Ceramics Retains Strength at 1500°C,” *Scripta Mater.*, **50** 1203-07 (2004).
14. A. R. Bunsell and M. H. Berger, “Fine Diameter Ceramic Fibers,” *J. Europ. Ceram. Soc.*, **20** 284-87 (1995).
15. T. Ishikawa, Y. Kohtoku, K. Kumagawa, T. Yamamura, and T. Nagasawa, “High-Strength Alkali-Resistant Sintered SiC Fiber Stable to 2,200°C,” *Nature*, **391** 773-75 (1998).
16. T. Ishikawa, “Advances in Inorganic Fibers,” *Adv. Polym. Sci.*, **178** 109-44 (2005).
17. D. C. Deleeuw, J. Lipowitz, and P. P. Lu, “Preparation of Substantially Polycrystalline Silicon Carbide Fibers from Polycarbosilane,” US Patent No. 5,071,600 (1991).

18. T. Ishikawa, Y. Harada, Y. Inoue, and H. Yamaoka, "Silicon Carbide Fiber Having Excellent Alkali Durability," US patent No. 5,945,362 (1999).
19. F. Cao, D. P. Kim, X. D. Li, C. X. Feng, and Y. C. Song, "Synthesis of Polyaluminocarbosilane and Reaction Mechanism Study," *J. Appl. Polym. Sci.*, **85** 2787-92 (2002).
20. D. F. Zhao, X. D. Li, C. M. Zhen, and T. J. Hu, "Production Mechanism of Polyaluminocarbosilane using Aluminum Acetylacetonate with Polysilacarbosilane," *J. Univ. Sci. Tech. Beijing*, **29** [2] 130-34 (2007).
21. D. H. Riu, S. G. Shin, Y. Kim, Y. K. Jeong, H. S. Park, and H. E. Kim, "Fabrication of Nanocrystalline Al-doped Silicon Carbide Fiber and its Practical Uses," *Proceedings of International Fiber Conference 2006, Extreme & Aesthetic Textiles*, **A3-12** 103-04 (2006).
22. T. Ohnaka, "Industrial Scale Fabrication and Application of Polysilane," in *Development of Organosilicon Polymers*, Ed. by H. Sakurai, CMC, Tokyo, 99-114 (1999).
23. D. H. Riu, Y. Kim, D. G. Shin, and H. R. Kim, "Characterization of SiC Fiber Derived from Polycarbosilane," *Ceramic Trans.*, **154** 77-86 (2003).
24. D. H. Riu, Y. Kim, D. G. Shin, H. S. Park, D. W. Lim, and C. S. Yoon, "Manufacturing Method of Metal Doped Polycarbosilane and Manufacturing Method of Nano-Crystallized Silicon Carbide Fiber Comprising the Same," Korean patent No. 10-0684649.
25. D. G. Shin, D. H. Riu, Y. Kim, H. R. Kim, H. S. Park, and H. E. Kim, "Characterization of SiC Fiber Derived from Polycarbosilanes with Controlled Molecular Weight (in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **42** [8] 593-98 (2005).
26. H. Q. Ly, R. Taylor, R. J. Day, and F. Heatley, "Conversion of Polycarbosilane (PCS) to SiC-Based Ceramic Part II. Pyrolysis and Characterization," *J. Nucl. Mater.*, **231** 245-48 (1996).
27. S. Yajima, Y. Hasegawa, J. Hayashi, and M. Imura, "Synthesis of Continuous Silicon Carbide Fibre with High Tensile Strength and High Young's Modulus," *J. Mater. Sci.*, **13** 2569-76 (1978).
28. E. Bouillon, F. Langlais, R. Pailler, R. Naslain, F. Cruege, J. C. Sarthou, A. Delpuech, C. Laffon, P. Lagarde, M. Monthieux, and A. Oberlin, "Conversion Mechanism of a Polycarbosilane Precursor into an SiC-Based Ceramic Material," *J. Mater. Sci.*, **26** 1333-45 (1991).
29. G. Chollon, M. Czerniak, R. Pailler, X. Bourrat, R. Naslain, J. P. Pillot, and R. Cannet, "A Model SiC-Based Fiber with a Low Oxygen Content Prepared from a Polycarbosilane Precursor," *J. Mater. Sci.*, **32** 893-911 (1997).
30. T. Shimoo, Y. Katase, K. Okamura, and W. Takano, "Carbon Elimination by Heat-Treatment in Hydrogen and Its Effect on Thermal Stability of Polycarbosilane-Derived Silicon Carbide Fibers," *J. Mater. Sci.*, **39** 6243-51 (2004).
31. K. Itatani, T. Tanaka, H. Suemasu, A. Nozue, and I. J. Davies, "Fabrication and Fracture Behavior of Silicon Carbide Composites Containing Chopped Tyranno Si-Al-C Fiber," *J. Australasian Ceram. Soc.*, **41** [1] 1-7 (2005).
32. F. Cao, X. D. Li, P. Peng, C. X. Feng, J. Wang, and D. P. Kim, "Structure Evolution and Associated Properties on Conversion from Si-C-O-Al Ceramic Fibers to Si-C-Al Fibers by Sintering," *J. Mater. Chem.*, **12** 606-10 (2002).
33. M. Takeda, A. Saeki, J. I. Sakamoto, Y. Imai, and H. Ichikawa, "Effect of Hydrogen Atmosphere on Pyrolysis of Cured Polycarbosilane Fibers," *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [5] 1063-69 (2000).
34. T. F. Cooke, "Inorganic Fibers-A Literature Review," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** [12] 2959-78 (1991).