

공학석사 학위논문

Polysiloxane을 이용한 다공성
SiC 세라믹 합성

Synthesis of Porous SiC Ceramics from
a Polysiloxane

지도교수 이 병 우

2007年 2月

한국해양대학교 대학원

재 료 공 학 과

김 도 완

本 論 文 을 金 度 完 의 工 學 碩 士 學 位 論 文 으 로 認 准 함

주 심 문 경 만 ㉠

위 원 김 윤 해 ㉠

위 원 이 병 우 ㉠

2007年 2月

한국해양대학교 대학원

재 료 공 학 과

김 도 완

목 차

1. 서론	1
2. 문헌 연구	5
2.1 Preceramic polymer (Polysiloxane)	
2.1.1 Polysiloxane의 정의	5
2.1.2 Polysiloxane의 가교	6
2.1.3 열분해 반응 (Pyrolysis Reaction)	11
2.2 다공질체	
2.2.1 기하학적 구조에 따른 분류	12
2.2.2 제조방법에 따른 분류	13
2.2.3 다공질 세라믹스의 용도	15
3. 실험방법	19
4. 실험결과 및 고찰	
4.1 Polysiloxane의 열분해에 의한 SiC 생성거동	28
4.2 팽창 가능한 미세구를 이용한 다공성 세라믹 제조	38
5. 결론	51
참고 문헌	52

1. 서론

과거에서부터 현재까지 전통 세라믹스 재료는 널리 사용되어지고 있으며, 현대 사회에서 여러 분야의 산업을 발전시키는데 있어서 이바지하는 바가 크다. 이에 반해, 전통 세라믹을 이용한 구조용 뉴세라믹스 분야에 있어서는 부분적인 성과는 있었지만 아직도 여러 가지 문제점들을 남겨두고 있다.

탄화규소는 전통 세라믹스이면서 또한 뉴세라믹스로도 많은 연구가 진행되고 있는 재료 중 하나이며 그 특성을 요약하면 Table 1과 같다. 탄화규소의 원자결합은 강한 공유결합을 이루고, 이로 인해 소결첨가제 없이 소결하기는 매우 어려운 재료이다. 탄화규소는 고온에서 용융되지 않고 2200°C 이상에서 승화 분해 되며, 열전도율과 경도가 높고 열팽창률이 비교적 작으며, 화학적으로도 안정한 우수한 특징을 가지고 있다.

이 탄화규소는 1892년 미국의 아키슨(Acheson)이 처음 합성한 이래 연마재나 내화재료로 사용하였으며, 또한 다른 세라믹 재료에 비해 고온 물성이 우수할 뿐만 아니라 내산화성, 내마모성, 내부식성 및 열충격 저항성이 우수하여 각종 노즐, 메커니컬 씬(mechanical seal), 내화판, 마그네트론 스퍼터링 타겟, 반도체용 치구, 열교환기 튜브, 킬른 퍼니처, 베어링, 밸브 트림(valve trims), 방탄 판 등으로 사용되어지고 있다 [1-3].

이러한 탄화규소의 특징들을 이용한 다공질 탄화규소 세라믹스는 낮은 밀도, 낮은 열전도도와 독특한 구조로 인하여 경량 구조재료, 단열재, 촉

매용 담체, 필터 등으로 산업적으로 많은 응용이 기대되는 재료이다. 다공성 foam은 그 크기를 수 마이크로미터에서 수 밀리미터 크기를 가지는 셀이라고 부르는 기공과 세라믹 wall이나 strut로 구성된 다공성 재료이다. 하지만, 앞에서 말한바와 같이 탄화규소는 강한 공유결합 물질이며 소결하는데 매우 어려운 문제점을 가지고 있다. 더욱이, 이러한 문제점들은 다공성 foam에 적용하는 데는 한정 되어진다.

그러나, 이러한 문제점들은 세라믹 전구체를 이용하여 극복 될 수 있으며, 이는 열분해에 의해 고분자에서 세라믹으로 변환될 수 있기 때문이다[4]. 최근 고분자를 이용한 세라믹 제조 방법이 크게 관심을 끌고 있다. Polysilane, polycarbosilane, polysilazane, polysiloxane 등의 무기 고분자 화합물은 열분해 과정에서 세라믹으로의 변화율이 75% 이상으로 높으며 1,000°C 부근의 비교적 낮은 온도의 열분해 과정에서 세라믹 제조 개발이 기대되고 있다[5-7]. 여러 가지 무기고분자 재료 중 Si-C-H-O로 이루어진 폴리실록산(polysiloxane)은 비교적 상품화된 것이 많아 구하기 쉽고 안정된 세라믹을 제조할 수 있는 것으로 보고되고 있다. 이 고분자재료의 좋은 성형성과 가공성을 이용하면 복잡한 형상의 제품제조가 가능하며, 낮은 온도에서 세라믹으로의 변화, 또한 분자구조의 제어나 화합물의 조성 조절로 신 개념의 세라믹 복합체 제조가 가능하여 이 분야에 깊은 관심을 갖기에 충분하다.

세라믹 전구체를 이용하여 만든 다공질 세라믹스는 낮은 밀도, 낮은 열전도도, 높은 통기성, 넓은 비표면적, 높은 열충격 저항성, 높은 강도 등으로 인하여 많은 주목을 받고 있다[8-11]. 이러한 특성들 때문에 세라믹 전구체를 이용한 다공질 세라믹스는 구조분야, 필터, 내화물, 충격흡

수제, 촉매담체와 의학적인 분야의 사용을 위한 우수한 재료 중의 하나로 각광받고 있다[9-15]. 이러한 세라믹 전구체를 이용한 다공질 세라믹스의 제조에는 replication methods[13,16], space holder methods [17,18], direct foaming methods[8,15,19,20], 이산화탄소 가스의 열역학적 불안정성을 이용한 microcellular foaming[21-23], 열처리 시에 사라지는 fugitive 상을 이용하는 방법 등의 5가지 방법이 현재 주로 사용되고 있다.

또한 최근에 세라믹 전구체와 팽창 가능한 미세구를 혼합한 성형체 제조, 열을 이용한 다공체 제조, 다공체의 crosslinking, crosslinking된 다공체의 열분해하는 공정을 통한 새로운 폐기공(closed-cell) 다공질 세라믹스 제조공정이 발표되었다[24]. 더욱이 최근에는 세라믹 전구체인 폴리실록산(polysiloxane)에 활성 filler를 첨가하여 새로운 제조공정 기술로 microcellular SiC[25]와 microcellular mullite[26]가 개발되었다.

본 연구에서는 비교적 저가의 preceramic polymer인 폴리실록산(polysiloxane)를 이용하여 Ar 분위기에서 열분해 온도에 따른 SiC 합성 거동을 고찰하고 팽창 가능한 미세구를 첨가하여 마이크로셀룰라 형태의 기공을 가지는 SiC 다공체를 제조하여 온도에 따른 밀도변화 및 기공 크기 변화와 미세구조 관찰 및 XRD 분석을 통해 합성 여부를 고찰하였다.

Table 1. Property of silicon carbide

Density	3.20g/cm ³
Hardness	H _m = 9.50~9.75, H _k = 2,600
Band strength	4,500kg/cm ³ (Bulk)
Melting point	[do not exist](T _d -2,500°C)
Coefficient of thermal expansion	$\alpha = 4\sim 5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
Thermal conductivity	k = 150kcal/(m · hr · °C)

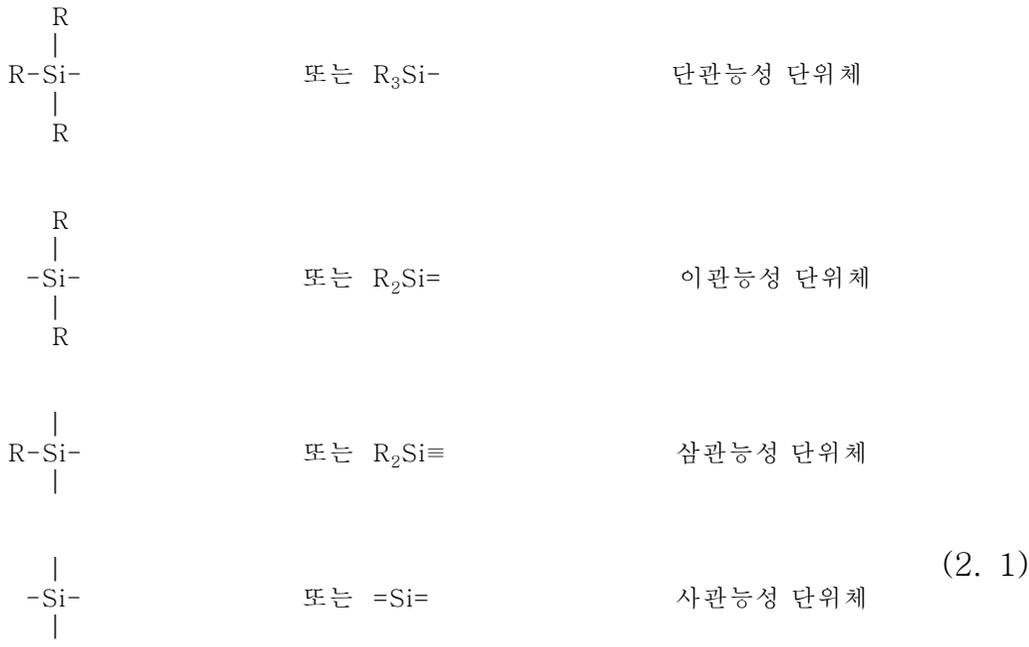
2. 문헌 연구

2.1 Preceramic polymer (Polysiloxane)

Preceramic polymer란 일반적으로 고분자의 주사슬에 유기그룹과 금속 원자나 세라믹화가 될 수 있는 원자들이 포함되어 열분해에 의해 세라믹화 시킬 수 있는 고분자를 말하며, 그 중 폴리실록산의 경우 실리콘 원자(Si)와 산소원자(O) 그리고 유기그룹을 포함하고 있는 화합물로 규정되며 실리콘 원자의 숫자는 물리적 물성에 큰 영향을 미친다.

2.1.1 Polysiloxane의 정의

형태에 있어서 식 (2. 1)에서 보는바와 같이 이관능성과 삼관능성 단위체는 산소원자에 의해서 Si원자와 Si원자가 분리되어 있으며 이러한 구조를 실록산이라고 호칭한다. 두개의 Si원자가 한 개의 산소원자에 의해서 분리되어있으면 그 화합물을 디실록산(disiloxane)이라고 하며 3개의 Si원자가 동일한 방법에 의해서 분리되어 있으면 트리실록산(trisiloxane)이라 하고, 다수의 Si원자가 이 방법에 의해 분리되어 있는 화합물을 총칭하여 폴리실록산(polysiloxane)이라 한다.



(2. 1)

2.1.2 Polysiloxane의 가교

폴리실록산은 식 (2. 2)에서 보는 것과 같이 선형분자로 이루어져 있으며 이런 원자의 배열은 낮은 유리전이온도를 부여함으로써 폭넓은 범위의 온도에서 사용을 가능할 수 있게 하였고, 우수한 열적 안정성과 내산화성, 화학적 안정성을 갖는다. 이 부정형의 고분자를 유용하게 이용하기 위하여 분자들 간의 가교가 필요하다. 이는 실리콘 화합물이 실리콘 원자나 산소원자 사이에 연결된 network가 많으나 적으냐에 따라 그 기본적인 형상과 특성이 결정되어지기 때문이다. 가교반응을 통해 3차원적인 네트워크를 형성하기 위해서는 사용되는 분자들 중 적어도 한개 이상의 삼관능성이 되어야만 하며, 대부분의 유기화학 원리가 여기에 사용되어

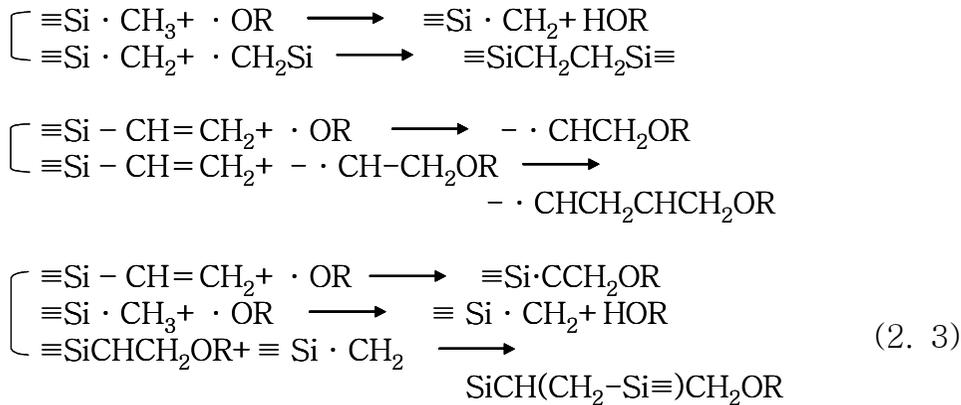
진다.

실록산 가교로 널리 사용되고 있는 반응의 종류는 다음과 같다.

- a. Peroxide를 사용한 free radical 반응.
- b. 축합반응.
- c. Hydrosilylation 부가반응.
- d. Hydrosilylation/Silanol 반응.



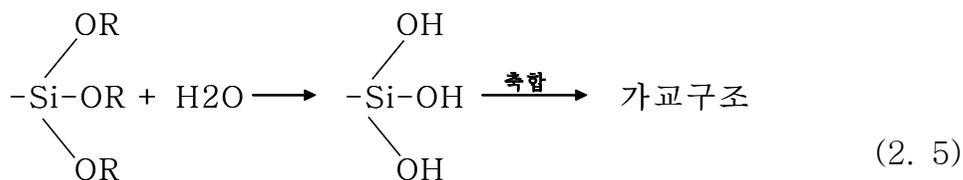
1) Peroxide를 사용한 free radical 반응



실록산의 free radical 가교기술은 dimethylsiloxane의 methyl 그룹들 중 일부를 vinyl 그룹으로 대체함에 의해서 소량의 aryloxy peroxide만으로도 경화를 가능케 하고 있다(식 2. 3). Peroxide에 대한 많은 연구와 개발이 있음에도 불구하고 아직 모든 용도에 공통적으로 쓸 수 있는 peroxide는 나타나지 않았으며, 실리콘고무 기술자들은 일정범위의 실록산 폴리머와 제한된 범위의 peroxide 즉, 2,4-dichlorovenzoylperoxide, dicumylperoxide, di-t-butylperoxide를 공기 중에서 고온경화 방법, dicumly 또는 di-t-butylperoxide는 두꺼운 형태나 carbon black을 함유하는 고무의 제조에 주로 사용된다. Vinyl기를 함유하고 있는 고무의 경화는 2차 경화 공정이 불필요하며 더욱 우수한 compression set 특성을 갖게 한다.

2) 축합반응을 사용한 가교반응





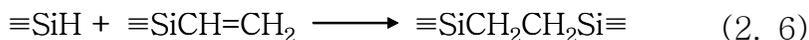
silanol 그룹의 축합반응은 실리콘화학에 있어서 상당히 중요한 위치를 차지하고 있다(식 2. 4). 만일 분자 내에 1개 이상의 silanol 그룹이 존재한다면 3차원적 가교가 가능해지며 가교도의 정도에 따라 경도와 물성변화가 가능하다.

Alkoxy, acyloxy, oxime과 같은 가수분해 가능 그룹이 원자에 결합되어 있는 상태라면 수분과 함께 상온에서도 가교가 가능하다(식 2. 5).

α, ω -silanol기를 갖는 polydimethylsiloxane이 tetra, 또는 trifunctional silane과 같이 존재할 경우, 3차원적으로 가교된 구조를 얻게 된다. 따라서 이러한 반응형식은 1액형, 2액형 제품을 가능케 한다. 이 가교를 위해서 사용되는 촉매는 tin 또는 titanate계 화합물들이다.

3) Hydrosilylation 반응을 사용하는 가교

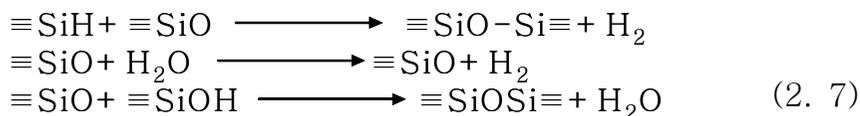
Si-H 결합을 갖는 실록산과 불포화 탄화수소 결합을 갖는 실록산과의 부가반응이다(식 2. 6).



4) Hydrosilane/Silanol 반응을 사용하는 가교

이 반응은 축합 또는 hydrosilyation 반응을 병행한다고 볼 수 있으며

1단계 반응 또는 2단계 반응으로 표현 할 수 있다(식 2. 7).



이 반응은 조건에 따라 동시에 일어날 수 있으며 실리콘 foam을 생산할 수 있는 이점으로 인해 산업적으로 활용되고 있다.

5) Radiation을 사용하는 가교

대부분의 폴리머에서처럼 polymethylsiloxane에도 이온화 방사(ionizing radiation)의 효과에 대한 깊은 관심과 연구가 있어 왔으며, 방사선을 사용하는 가교를 가능케 하였다. 이에는 일반적으로 2가지 가교형태가 있다.

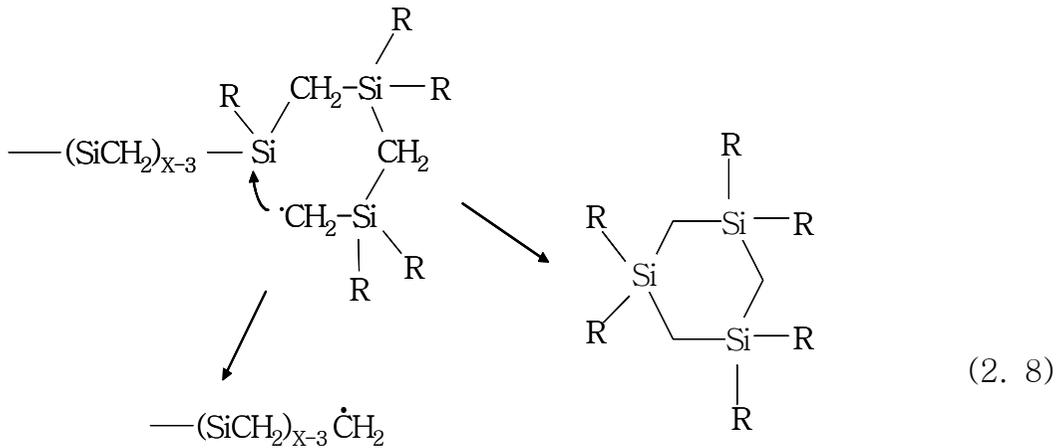
첫째, 높은 방사선 에너지를 생성시켜 polymethylsiloxane에 조사됨으로써 결합되어 있는 유기그룹들이 분해되어 라디칼을 형성함에 의해 반응되는 가교와 둘째, 혼합된 개시제의 활성화에 의존하게 되는 광개시 반응을 통한 가교가 있다.

실록산의 광개시 반응을 얻기 위해서는 잘 알려진 유기물의 광개시 반응이 그대로 적용되어지며, 따라서 polymethylsiloxane 폴리머에도 유기관능성 그룹들이 pendant 형태로 존재해야 한다.

이 광개시 반응은 잘 알려진 aromatic ketone을 광개시제로 사용하는 thiol-ene 반응과, 광개시제의 존재 하에 진행되는 hydridsilane-ene 반응이 바로 그들이다.

2.1.3 열분해 반응(Pyrolysis Reaction)

폴리 실록산은 SiC 세라믹제조에 좋은 출발물질이며, 열분해가 일어나기 전에 가교반응이 일어나며, 가교반응이 일어나는 정도는 매우 중요하다. 미국의 Seyferth 교수에 따르면, 선형의 탄화규소고분자는 열분해 후에 세라믹으로 많이 남지 않으며 낮은 분자량과 휘발성의 고리화합물로 된다고 하며, 이것은 사슬의 분열반응이 라디칼 메카니즘으로 진행되기 때문인 것으로 설명 하였다(식 2. 8)[40].



앞에서 말한바와 같이 높은 세라믹수율을 가지기 위해서는 우선 폴리 실록산이 자체적으로 가교반응이 쉽게 일어남으로서 망상구조의 고분자 (network polymer)를 형성 하던가 또는 반응성이 있는 작용기를 가져서 열분해과정 중에 가교반응이 잘 일어나도록 하여야 한다.

2.2 다공질체

다공질체(Porous Material)란 고체 속에 크기가 다양한 기공을 갖는 고체를 충칭하며, 다공체, 다공질 고체, 다공재료라고도 부른다. 이는 기

공이 없는 고체와는 다른 성질을 갖고 있는데 그것은 기공의 존재에 따라 고체구조 자체에 변화가 생기기 때문이며, 또한 표면의 미세구조가 갖는 일종의 계면현상의 차이에 기인한다. 이러한 다공성 소재는 현재 의료, 환경과 구조재료에 관련하여 많은 연구가 이루어지고 있다.

2.2.1 기하학적 구조에 따른 분류

1) Aggregate 형

Aggregate 또는 입자응집체(Agglomerate)란 미세입자를 소결하거나 바인더로써 고화시킨 것으로, 기공은 원료입자가 갖고 있는 내부의 세공 외에 입자들 사이에 존재하는 공극으로부터 생기며 입자사이에 존재하는 공극의 크기는 원료입자의 크기와 관련된다.

2) Sponge 형

Sponge 구조체(기포분산체)란 고체 속에 다양한 크기의 구형의 기공이 분산되어 있는 것으로 기공의 크기와 기공율의 제어가 비교적 쉬우며 일반적으로 높은 기공률을 갖고 있다.

3) 하니컴 형

하니컴형 다공체는 벌집형상의 무수히 많은 기공들이 뚫려있는 가동성 구조체를 말한다. 이것은 목적에 따라 다양한 기공율 및 공극 구조를 얻을 수 있다.

2.2.2 제조방법에 따른 분류

1) Replication Methods

이 방법은 고분자(일반적으로는 polyurethane)로 만들어진 스펀지 안으로 세라믹 슬러리(slurry)를 함침(infiltration)시키고 추가적인 슬러리를 squeezing 공정으로 제거한 후에 고분자를 burn-out시키고 고온에서 소결하여 다공성 세라믹을 제조하는 방법이다[16,23]. 이 방법은 열분해 후에 개기공 구조(open-cell structure)를 가지는 세라믹 전구체에 유용한 방법이다[28]. 그러나 이 방법은 Polyurethane foam에 세라믹 slurry를 coating하는 과정에서 strut내에 기공을 형성하게 된다. 이것이 다공성 세라믹스의 강도나 열 피로 저항성을 떨어트리게 되는 단점을 가지고 있다[30].

2) Direct Foaming Methods

Direct Foaming Methods는 세라믹 슬러리의 제조에서 발전된 blowing agent를 사용하여 foaming을 하는 방법이다[15,19,29,30]. 이 방법은 액상의 세라믹 전구체에 휘발성 액체나 burn-out이 가능한 solid를 첨가하거나 자체적으로 많은 양의 가스를 생성시키는 전구체를 사용하여 그들이 채우고 있던 공간을 기공으로 형성시키는 공정이다. 이 방법은 Replication Methods에 비하여 좀 더 잘 제어된 기공형상과 기공률을 얻을 수 있다.

3) 이산화탄소를 이용한 다공성 세라믹스의 제조

이 방법은 다공성 polymer를 생산하는 방법을 응용한 것으로 고체내의

기체의 용해도가 온도와 압력이라는 두 가지 변수에 의하여 변화하는 것을 이용한 방법이다. 그 제조 공정은 고압의 CO₂ 기체를 확산(diffusion)을 통하여 세라믹 전구체내에 포화시키고 다시 CO₂ 압력을 낮추거나 혹은 온도와 압력이라는 두 가지 변수를 이용하면 물질내의 CO₂의 용해도가 급격히 낮아져서 CO₂ 기체가 과포화 상태로 변하게 되고 이때 과포화된 CO₂ 기체를 다시 세라믹 전구체 외부로 방출하게 되는데 이때의 급격하게 방출되는 CO₂ 기체가 미처 물질의 표면까지 이동하지 못하고 내부에 기공을 형성하는 원리를 이용하는 것이다 [21,22,23].

4) 열처리 시에 사라지는 fugitive 상을 첨가하는 방법[36]

이 방법은 일반적인 다공질 세라믹스 제조에 있어서 가장 오랜 사용되었고, 연구되고 있는 방법 중에 하나이다. 이 방법은 열처리 즉 열분해 공정이나 소결 공정 동안에 분해 되어 사라지는 제2상을 첨가함으로써 그 상이 차지하고 있던 자리가 기공을 형성하는 것을 이용하는 것이다. 이 방법은 일반적으로 기공의 모양이나 형상의 제어가 쉽기 때문에 일반적으로 사용된다. 하지만 이 방법은 일반적으로 기공률이 50%이상의 고기공률 다공질 세라믹스를 제조하기 힘들다는 단점을 가지고 있다.

5) 기 타

위의 네 가지의 방법이 가장 일반적인 다공성 세라믹스의 제조공법이며, 그것들을 제외 하면 카본 뼈대위에 다양한 내화물들을 CVD하는 방법[31], hollow sphere를 소결하는 방법[34], carbon preform에 SiO

가스를 반응시키는 방법[35], 다공성 소금에 소재를 함침시키는 방법 [37] 등이 있다.

2.3 다공질 세라믹스의 용도

1) 자동차용 촉매담체

자동차의 엔진배기량의 용량을 향상되고 배기가스 온도가 낮아짐에 따라 저온활성 및 내마모성이 좋고 정화기 case에의 충전성, 경량성 등이 우수한 재료가 주로 사용되고 있다. 담체재료는 코디어라이트, 질화규소, 탄화규소, 지르콘 등이 있지만 열팽창계수가 작고 촉매활성이 큰 코디어라이트질이 주로 사용된다. 그러나 다공성 세라믹 자체로는 촉매활성에 큰 영향을 미치는 비표면적이 작기 때문에 촉매 담체에 비표면적과 내열성이 우수한 T-Alumina를 코팅하고 팔라듐이나 백금, 로듐 등의 귀금속 촉매물질을 함침 시켜 사용한다.

2) 탈취용 촉매담체

화학공장 도장공장, 인쇄공장등에서 배출되는 유황가스 등의 유기용제 성분의 제거, 석유난로의 착화시 발생하는 악취물질제거 등에 사용되는 산화 촉매의 담체로 사용된다. 이 역시 자동차 배기가스 제거용 촉매와 유사한 방법으로 비표면적과 기공특성이 우수한 다공질 재료에 촉매를 코팅하여 효능을 높일 수 있다. 또한 통기 저항을 작게 할 필요가 있어서 셀의 크기가 큰 것이 사용되며 형상은 두께가 두껍지 않은 다공성 세라믹이 사용된다.

3) 주물필터용 다공성 세라믹스

다공성 세라믹스의 셀 기공을 이용하여 용융금속의 필터로서 사용되며, 용융금속을 다공성 세라믹에 통과시키면서 주형에 주입하면 용탕중의 슬러그, dross와 같은 개재물을 제거할 수 있다. 주강용과 같이 온도가 높은 고온내구성을 요구하는 곳에는 일반적으로 플라이트질이 사용되며, 일반 주철용과 같이 온도가 다소 낮은 곳에는 SiC와 코디어라이트-플라이트 복합재가 사용된다.

4) 축열용 열교환기 엘레먼트

각종 연소로, 건조로, 보일러, 가스터빈 등의 배가스로 배출되는 폐열을 이용할 목적으로 열교환기가 사용되고 있다. 이는 배기가스에 축열제를 접촉시켜 폐열을 흡수하게 하고 이를 흡입공기와 다시 접촉시켜 방출케 함으로서 폐열을 이용하는 것인데 이 축열제에 다공성 세라믹스가 이용된다. 상기각종의 연소장치에서 배출되는 고온의 배기가스에는 아황산기체나 연소기체들의 산성가스가 포함되어 있을 수 있어서 내열성, 내산성, 내열충격성이 좋은 SiC계, 알루미늄노실리케이트계 또는 코디어라이트계 소재가 사용된다.

5) 디젤엔진용 필터

디젤엔진에서 발생하는 카본을 주제로 한 미립자에 의한 환경오염 방지를 위하여 미립자 제거용 필터로서 다공성 세라믹스가 사용되어진다. 디젤용 세라믹스 필터는 디젤엔진으로부터 배출되는 미립자를 포함한 가스를 다공성 소재를 통과시키면서 미립자만 선별적으로 제거시키는

필터이다. 재질로는 현재까지 자동차용 담체와 동일한 코디어라이트질이나 탄화규소질이 사용되고 압력손실과 포집효율을 고려하여 기공율을 35~55%, 평균기공크기를 10~35 μm 로 조절하여 40~95%의 포집효과를 얻을 수 있다.

6) 생체용 다공성 세라믹스

생체재료로서의 다공성 세라믹스에 대한 연구는 Hullbert 등[36]에 의해 임플란트의 표면이나 내부의 기공으로 생체조직이 자라 들어간다는 개념에서 시작되었다. 생체조직과 임플란트 사이의 계면 면적을 증가시킴으로서 생체조직 내에 인식된 임플란트의 움직임 줄이는 결과를 가져왔다. 이 때의 계면은 살아있는 생체조직이 기공 속으로 자라 들어가면서 늘어나게 된다. 이런 방법으로 임플란트가 부착되는 것을 흔히 생물학적 고정이라 한다. 생물학적 고정은 단순한 형태상의 고정에 의해 얻어지는 것보다 더 복잡한 응력상태를 견딜 수 있다. 그러한 생체조직이 기공 속으로 자라 들어가 건강하게 살아남기 위해서는 기공의 크기가 100~150 μm 이상이 되어야 한다. 이런 기공크기는 자라 들어간 연결된 생체조직에 혈관이 들어가야 하기 때문이다.

7) 폐수처리용 촉매담체

담체를 이용한 생물막 폐수처리 공정은 반응기 내에 다종다양한 미생물이 증식할 수 있을 뿐만 아니라 슬러지 수명이 길고, 슬러지의 자기산화가 촉진되기 때문에 폐슬러지의 발생량이 적은 이점이 있다. 또한 다양한 미생물종이 군집을 형성함으로써 온도나 pH변동, 충격부하 및 난

분해성 물질유입에 따른 대처능력이 뛰어나고, 슬러지 부상 등과 같은 문제점을 줄일 수 있다고 알려져 있다[37]. 최근 일본에서는 미생물 담체에 요구되는 물성치로 흡수율 150% 이상, 기공률 80% 이상, 충전밀도 0.2~0.24 등으로 설정하였다. 외국의 경우 재질과 용도에 따라 기공의 크기를 제어하고 고기공률에 큰 비표면적을 갖는 담체가 개발되어 이용되고 있다. 유럽에서는 세라믹 담체를 이용하여 생물학적 질소, 인 제거가 일부 실용화되어 있으며 일본에서도 담체를 이용한 합병정화조가 운전되고 있다.

3 실험 방법

3.1 Polysiloxane의 열분해에 의한 SiC 생성 거동

본 연구에서 주원료로 세라믹 전구체인 polysiloxane(YR3370, GE Toshiba Silicons Co., Ltd, Tokyo, Japan)을 사용하였다. 덩어리(chunk)의 polysiloxane을 알루미나 유발로 10분간 분쇄하고 100 mesh의 체에 거른 후 분말을 몰드(mold)에 넣어 20MPa의 압력을 가해 원판형(diameter: 15mm)으로 일축성형한 후 폴리실록산의 높은 세라믹 수율을 얻기 위해 상온~180℃까지 단계별로 가교 반응을 시켰다. 가교된 시편을 튜브로(tube furnace)에 아르곤 가스 분위기에서 승온속도를 1℃/min으로 하여 1200~1500℃에서 1시간 열분해하여 SiC 생성하였다.

열분해한 시편을 CuK α X-선을 이용하여 주사각도 $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$ 까지 X-선 회절분석(Rigaku: D/Max-2000)을 실시하여 SiC 합성 여부를 분석 하였고 온도에 따른 SiC 생성 변화를 주사전자현미경(FESEM-JEOL: JSM 6700F)으로 관찰 하였으며 에너지분산형 스펙트로메타(EDS-OXFORD 6841)로 성분 분석을 하였다.

3.2 팽창 가능한 미세구를 이용한 다공성세라믹 제조

세라믹 전구체로써는 비교적 저가의 polysioxane(YR3370, GE Toshiba Silicons Co., Ltd, Tokyo, Japan)을 사용하였고 여기에 팽창 가능한 미세구(461DU40, Expancel, Sundsvall, Sweden), 비활성 Filler로 SiC powder(Grade UF-15, Germany), 활성 filler로 Carbon black를 사용하였고, 소결성을 증진시키기 위해 소결 조제용 분말 Al_2O_3 (AKP30, Sumitomo Chemical Co., Tokyo, Japan), Y_2O_3 (99.9% pure, Shin-Etsu Chemical Co., Tokyo, Japan)를 사용하였다. 팽창 가능한 미세구는 thermoplastic(poly(methyl methacrylate))의 껍질로 이루어져있으며 내부에는 탄화수소 가스(hydrocarbon gas)를 가지고 있다. 온도가 증가함에 따라 내부 탄화수소 가스의 압력은 증가하며 열가소성고분자 껍질(thermoplastic shell)은 온도가 증가함에 따라 연화(softening)를 띄게 되어 내부의 압력에 의해 팽창하게 된다. 팽창하지 않은 미세구(461DU40, Expancl, Sundsvall, Sweden)의 평균 size는 $9\sim 15\mu m$ 이며 팽창한 미세구의 평균 size는 $20\sim 30\mu m$ 정도이다. 팽창한 미세구의 형상을 Fig. 1에 나타내었다.

덩어리(chunk)의 polysioxane을 알루미늄 유발로 10분간 분쇄하고 100 mesh의 체에 거른 분말을 SiC powder와 Al_2O_3 , Y_2O_3 , 그리고 탄소열환원 반응(carbothermal reduction)을 위한 carbon source를 polysioxane의 10 wt%C를 첨가하여 alumina jar와 alumina ball(diameter: 8mm, 20ea/100g)을 사용하여 24시간 건식으로 1차 혼합 후 1차 혼합된 분말과 팽창 가능한 미세구를 첨가하여 polyethylene jar에 teflon balls(diameter: 10mm, 20ea/100g)로 3시간 동안 추가적

으로 2차 혼합을 하였다. 실험 조성은 Table 2에 나타내었다.

2차 혼합된 분말을 사각 틀(Cu jig)에 넣고 oven에서 140°C-1h 동안 유지하여 발포 시켰다(Fig. 2). 발포된 시편을 공기 중 상온~180°C까지 단계별로 가교 반응을 시킨 후 아르곤 가스 분위기에서 열분해 및 탄소 열환원 반응(carbothermal reduction)을 하였다(Table 3). 대략적 공정의 개념도와 시편의 형상을 Fig. 3에서 나타내었으며 제조공정은 Fig. 4와 같다.

제조된 시편의 밀도는 무게/부피(weight-to-volume ratio)로 하여 측정하였고 기공도(porosity)는 open cell은 mercury porosimeter(Auto-Pore IV Series, USA)를 사용하여 측정하였고 closed cell은 microcellular ceramic의 bulk density와 이론밀도(theoretical density - 3.2g/cm³)로부터 계산하여 다공질 세라믹의 총 기공도를 측정하였다.

CuK α X-선을 이용하여 주사각도 20° < 2 θ < 80° 까지 X-선 회절분석(Rigaku: D/Max-2000)을 실시하여 SiC 합성 여부를 분석하였고 미세구조를 주사전자현미경(SEM-JEOL: JSM 5800)으로 관찰 하였다.

Table 2. The experimental composition of SiC microcellular ceramic

Specimen	Comp. 1 (wt%)	Comp. 2 (wt%)
Expandable microsphere	10	10
Polysiloxane	81	54
Carbon black	9	6
SiC	0	30
Al ₂ O ₃	2	2
Y ₂ O ₃	3	3

Table 3. The experimental condition of SiC microcellular ceramics

Experimental parameters	Experimental condition
① Powder mixing	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Ball milling : 24 + 3h ◆ (1) milling : Alumina Jar ◆ (2) milling : Polyethylene Jar
② Foaming	<ul style="list-style-type: none"> ◆ 140°C-1h Jig (8cm×8cm×1cm)
③ Crosslinking	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Thermal crosslinking - heating rate : 1°C/min
④ Pyrolysis	<ul style="list-style-type: none"> ◆ 220°C-0.5h, 450°C-0.5h, 700°C-0.5h, 1200°C-1h ◆ heating rate : 1°C/min. - Argon atmosphere
⑤ Carbothermal Reduction	<ul style="list-style-type: none"> ◆ 1700°C~1800°C-2h ◆ heating rate : 5°C/min. - Argon atmosphere

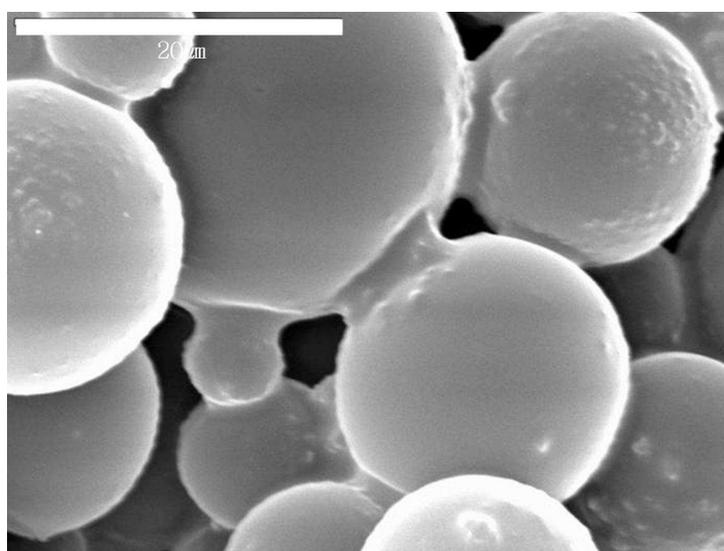
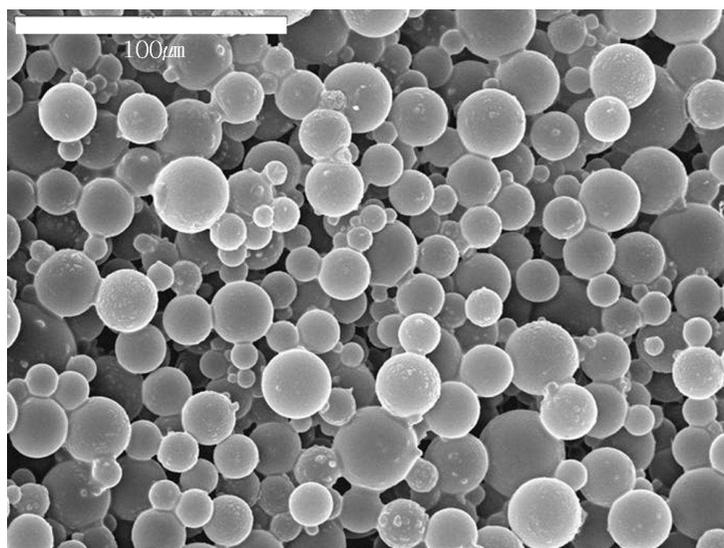
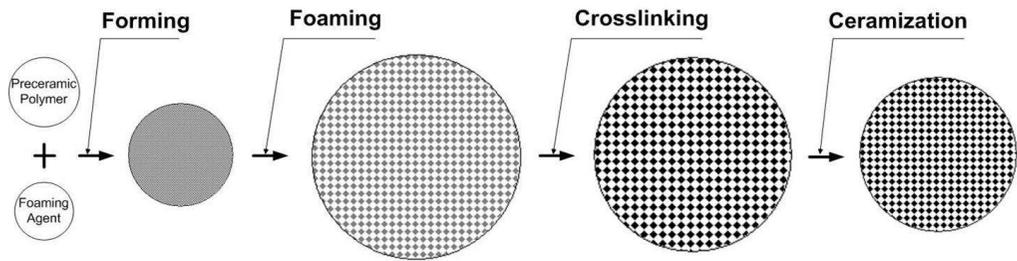


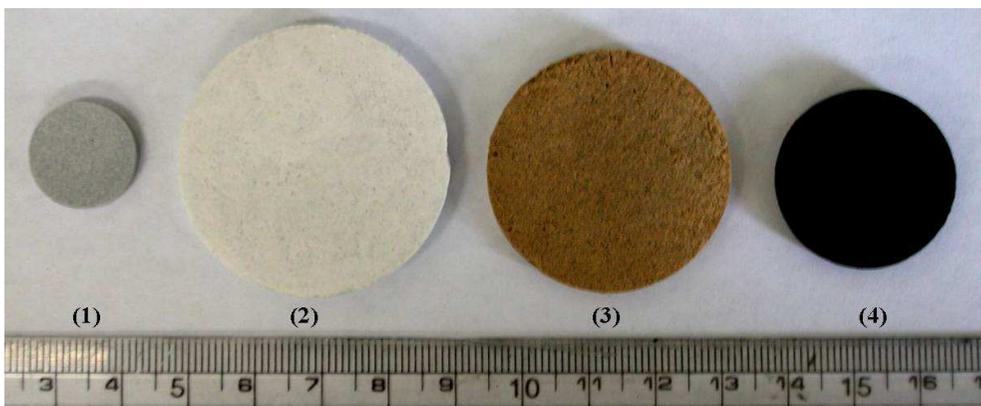
Fig. 1. SEM photographs of expanded microspheres heat-treated at 140°C.



Fig. 2. Photographs of foamed specimen.



(a)



(b)

- (1) Forming preceramic polymer and foaming agent mixture
- (2) Growing a large number of bubbles from foaming agents
- (3) Cross-linking the microcellular preceramics
- (4) Transforming the microcellular preceramics into microcellular ceramic

Fig. 3. The microcellular ceramic process: (a) a conceptual picture, (b) a real specimen.

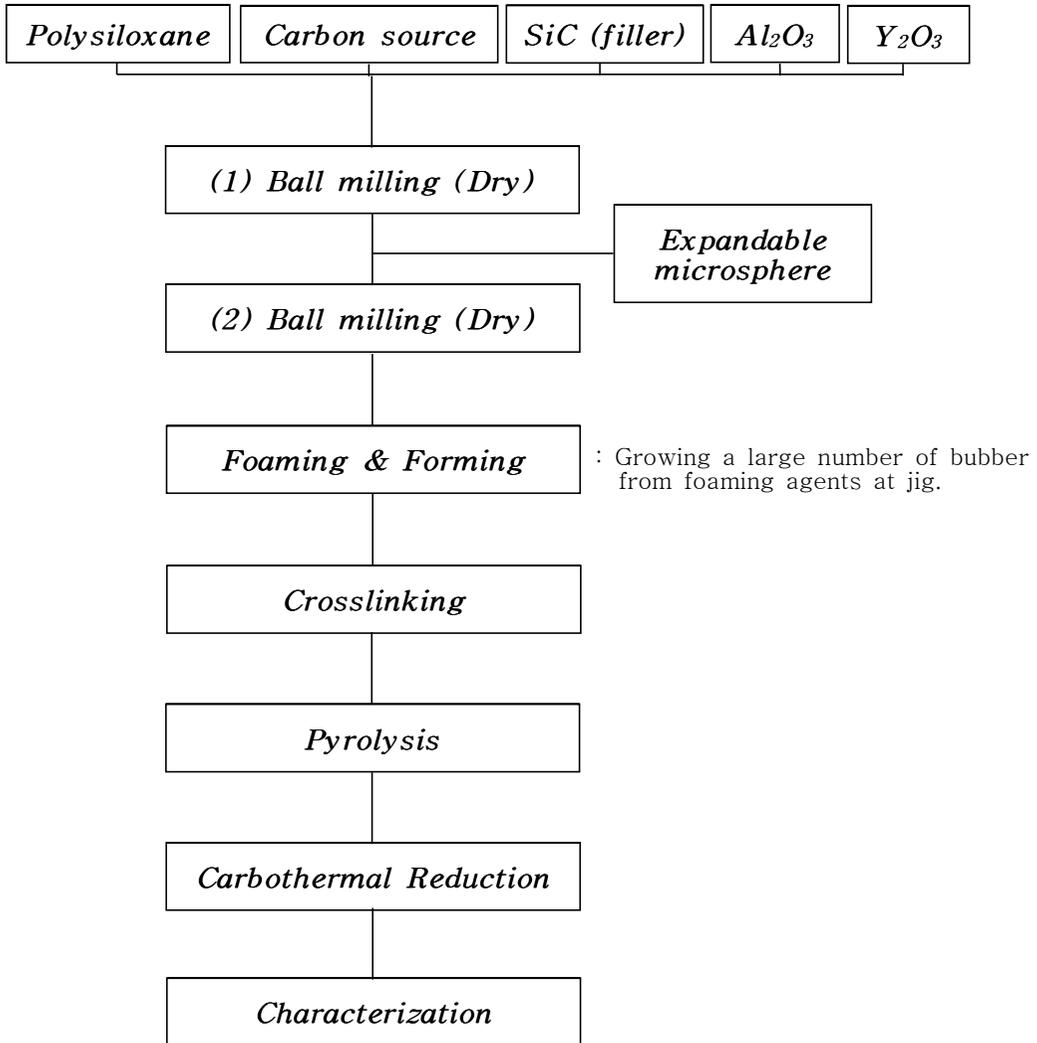


Fig. 4. Flow diagram for microcellular ceramic process.

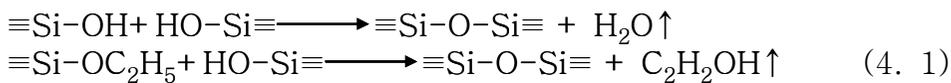
4. 실험결과 및 고찰

4.1 Polysiloxane의 열분해에 의한 SiC 생성 거동

폴리실록산은 preceramic polymer의 한 종류로 Si-O-C의 주축(back bone)을 이루며 불활성 분위기(inert atmosphere)에서 승온 속도를 느리게 하여 상온에서부터 열처리하면 일반적으로 가교가 일어나고 고분자에서 저분자로 열분해하여 세라믹으로 변화된다.

폴리실록산의 열분해 과정에서 반응성격과 열분해 온도를 측정하기 위한 방법으로 열칭분석(TG)과 시차 열분석(DTA)을 하였다.

Fig. 5는 아르곤 가스 분위기에서 승온 속도를 1°C/min.으로 하여 폴리실록산의 TG-DTA 측정 결과이다. 170~180°C 부근에서 시차열분석 곡선(DTA curve)이 변곡점을 가지며, 이 부근에서 폴리실록산의 가교반응이 시작됨을 알 수 있다. 180~250°C 부근에서 1차적 무게 감소가 일어나는데, 일반적으로 폴리실록산은 90°C에서 용융되며 180°C 이상의 온도에서 비교적 빠른 가교반응을 일으키며, 고분자 사슬 내에 결합되어 있는 작용기들이 수분(H₂O)이나 알콜 증기(C₂H₅OH)를 발생하는 응축반응(condensation reaction)이 일어난다(식 4. 1).



이는 용융상태의 고분자내에 기공을 형성하게 하고, 이런 기공을 이용한 다공질체 제조 실험 보고서[39]도 있지만 예비실험 결과 본 실험에서 cell wall이나 strut내에 기공을 형성하게 하여 기계적 강도에 악영향

을 미치므로 본 실험에서는 가교 반응을 상온~180°C에서 단계별로 매우 느리게 반응시켜 발생하는 기포들이 충분히 빠져 나갈 수 있는 시간을 주어 실험 하였다.

760~1227°C 부근에서 주 무게 감소가 일어나며, 이 온도구간이 열분해 구간으로 간주되어진다. 1227°C에서 급격한 무게 감소가 일어나고 발열 피크(exothermal peak)가 나타나며 폴리실록산의 결정화가 일어남을 XRD로 확인 하였다(Fig 6). 폴리실록산의 총 무게 감소는 약 46% 이상이 되고, 이는 약 54%의 세라믹 수율을 나타내었으며, 이미 보고된 자료에서 비교적 고가인 폴리카보실란(polycabosilane)의 약 57%의 세라믹 수율과 거의 차이를 보이지 않았다[38].

Fig. 7은 열분해 온도 변화에 따른 SiC 형성 거동을 FESEM으로 표면을 관찰하였다. 가교된 시편을 튜브 로에서 아르곤 가스 분위기에 1300°C-1hr 열분해한 시편의 표면으로부터 SiC 형성이 일어나는 것을 볼 수 있으며 온도가 증가함에 따라 SiC 형성량이 증가함을 볼 수 있다. 이는 Fig. 6의 XRD 측정 결과에서도 온도가 증가됨에 따라 결정화도가 증가함을 알 수 있고, Fig. 8에서 EDS 분석 결과 표면으로부터 SiC 생성물과 Si-O-C의 비정질 유리상이 관찰됨을 확인하였다.

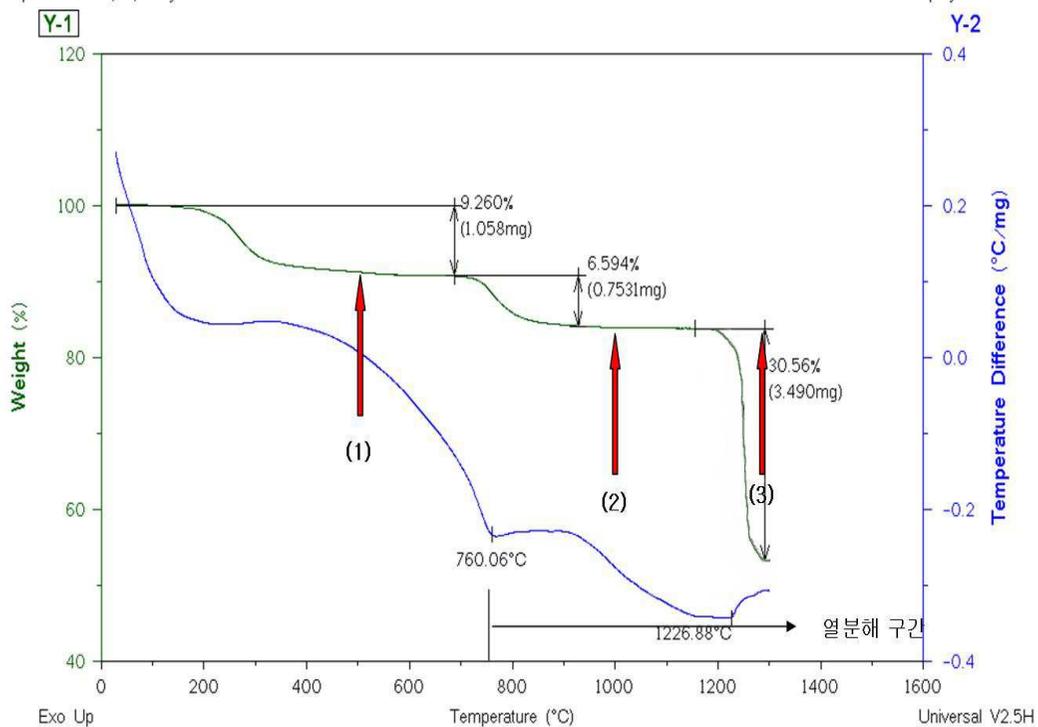


Fig. 5. TG-DTA curves of the Polysiloxane : heating rate 1°C/min in argon atmosphere.

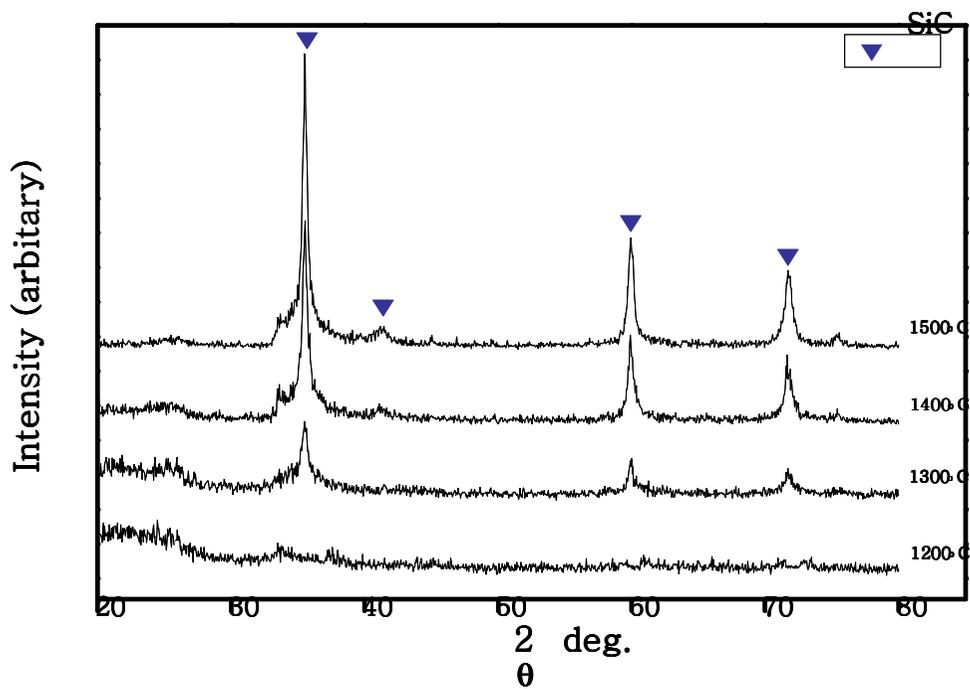
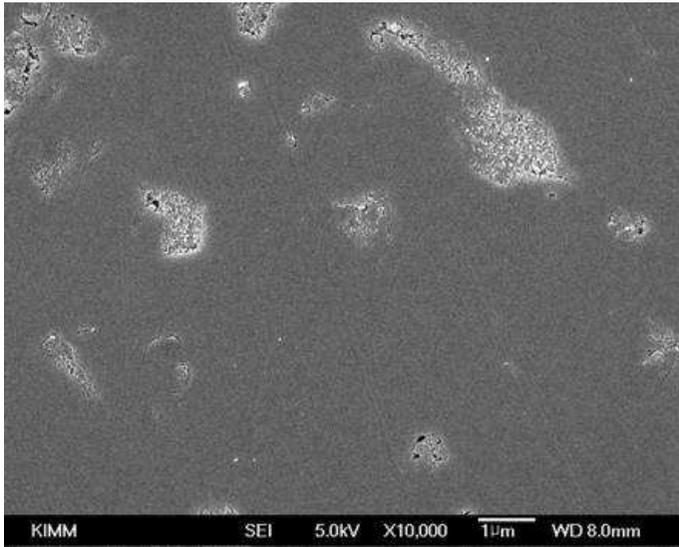
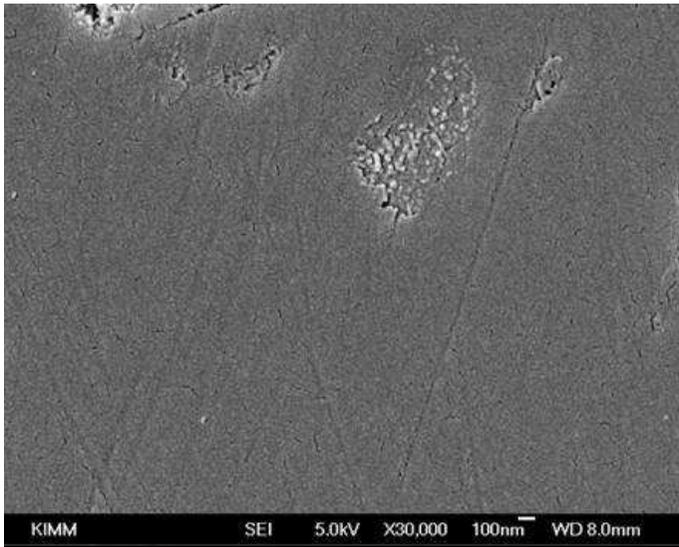


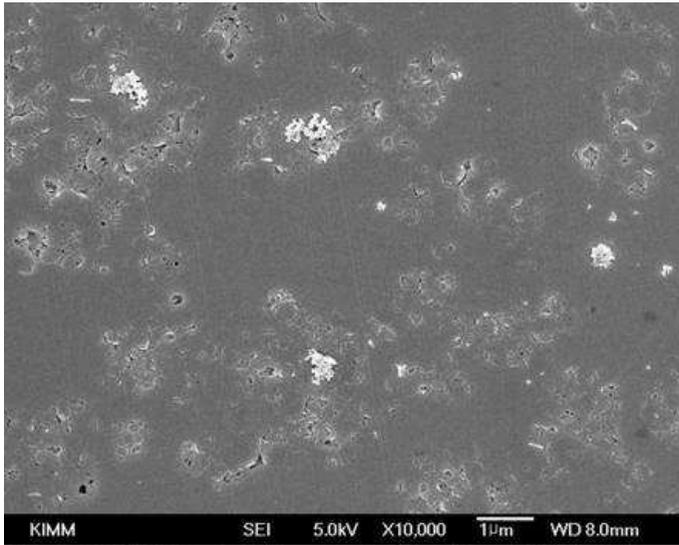
Fig. 6. XRD patterns of the synthesized SiC heat-treated at different temperatures.



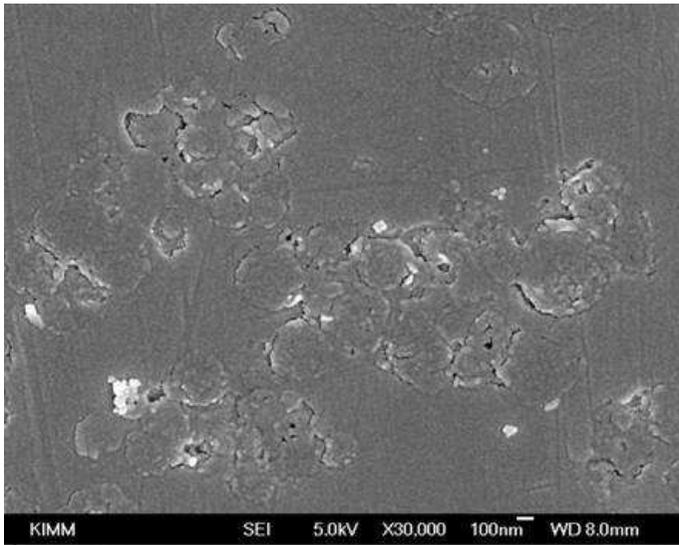
(a)



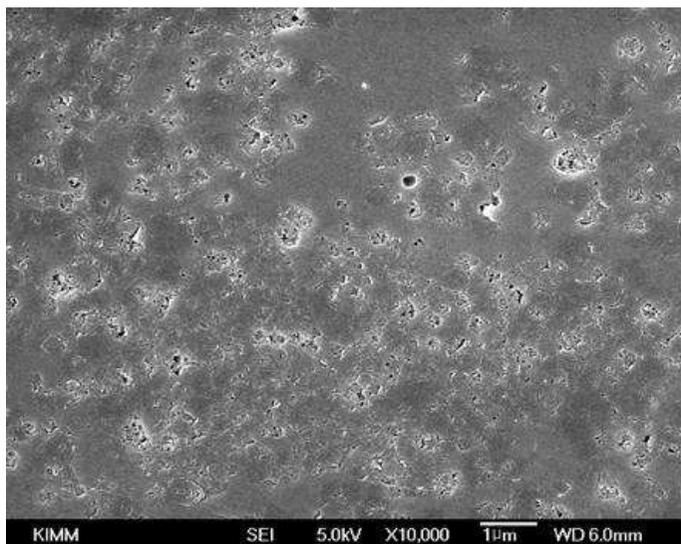
(b)



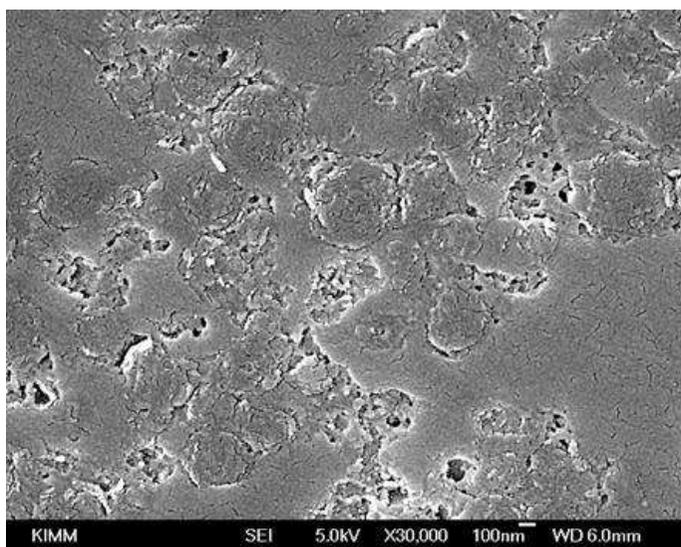
(c)



(d)

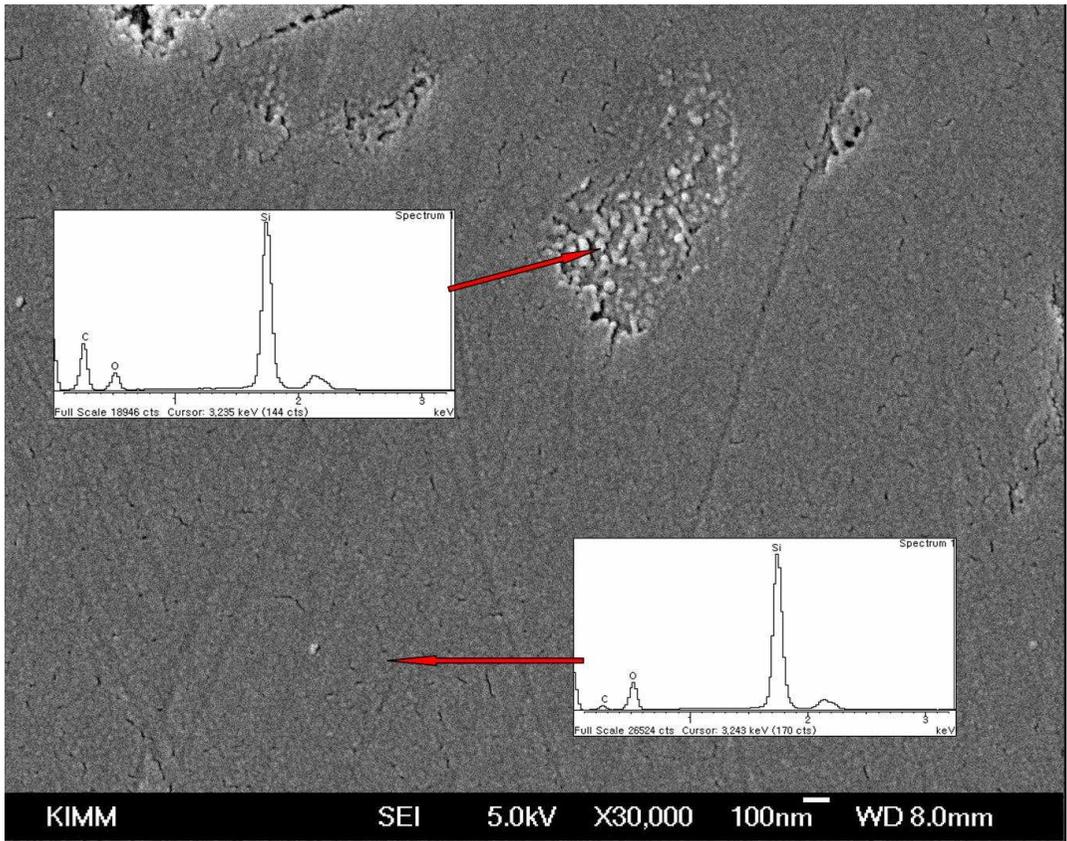


(e)

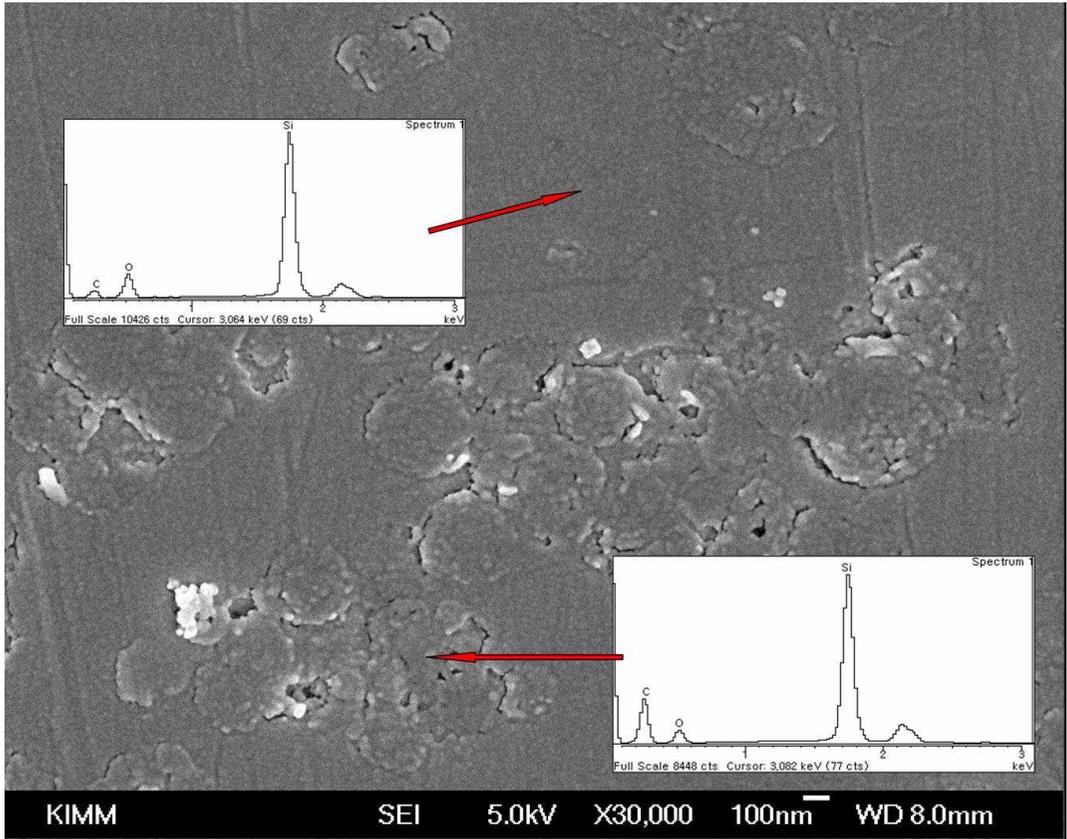


(f)

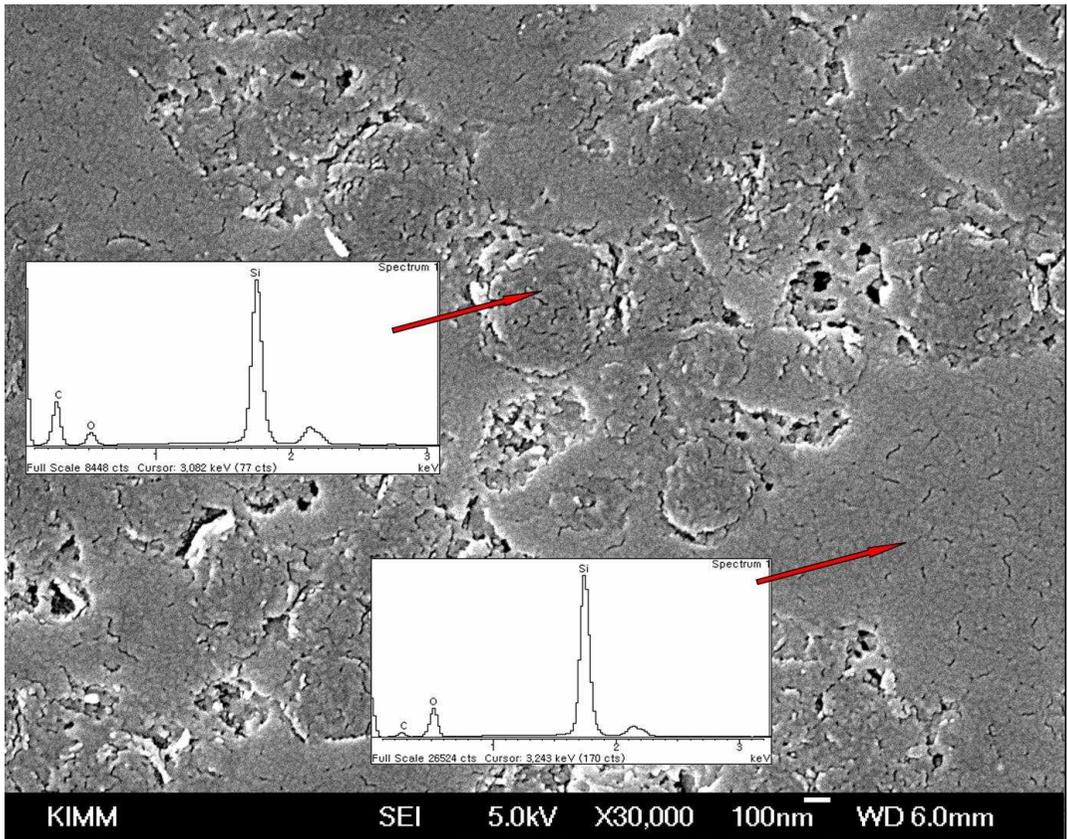
Fig. 7. FESEM photographs of typically polished surfaces pyrolyzed at different temperatures in argon: (a, b) 1300°C, (c, d) 1400°C, (e, f) 1500°C.



(a)



(b)



(c)

Fig. 8. EDX analysis of typically polished surfaces pyrolyzed at different temperatures in argon: (a) 1300°C, (b) 1400°C, (c) 1500°C.

4.2 팽창 가능한 미세구를 이용한 다공성세라믹 제조

4.2.1 사각 틀을 이용한 발포 공정

발포 공정 시 140°C의 oven에서 사각 틀 및 시편의 온도 변화를 Fig. 9에 나타내었고 140°C에서 1시간동안 발포 시킨 시편의 과단면을 SEM으로 관찰 하였다(Fig. 10). Fig. 9에서 보는바와 같이 140°C로 가열된 oven에서 사각 틀이 140°C가 되는데 걸리는 시간은 약 38분 정도였으며 내부 시편이 140°C가 되는데 걸리는 시간은 약 53분 정도가 걸렸으며 이후 온도의 변화는 없었다. 예비 실험결과 가공공정 전 발포 공정의 유지시간 및 온도는 매우 중요하며 최종 시편의 결과물에도 영향을 미치게 되는데, 온도가 낮을 경우 기공 형성제인 미세구가 충분한 발포가 되지 않았고, 온도가 높을 경우는 과도한 발포로 인해 미세구가 터져 시편이 수축하는 결과가 나타났다. 반면에 적당한 온도에서 시간이 짧을 경우에 마찬가지로 미세구는 충분한 발포를 하지 않았으며 시간이 긴 경우에도 미세구가 터져 시편이 수축하는 결과가 나타났다. 이런 결과는 microcellular 형태의 기공을 만들지 못 하며 초기 안정된 시편을 제작하기 힘든 결과를 가지고 온다. 본 실험에서 사각 틀을 이용한 발포 공정의 온도 및 유지시간은 140°C에서 1시간동안 유지하는 것이 가장 적합하였고 Fig. 10에서 보는 것과 같이 미세구가 최대적정 크기까지 발포가 된 것을 볼 수 있으며 발포된 미세구 주위에 치밀한 strut조직을 볼 수 있다.

4.2.2 Filler 첨가의 효과

Filler의 첨가는 Bulk density를 높이거나 물성을 개량시키기 위해서 사용되는데, 원래 가격을 내리기 위한 수단으로 사용되었으나, 현재는 물성을 개량시키기 위한 것으로 중요한 의미를 갖는다. 본 실험에서 filler의 첨가는 물성을 개량시키기 위한 목적으로 활성 filler인 carbon black과 불활성 filler인 SiC를 첨가하여 미반응 Si-O-C가 활성 filler인 carbon black과 반응하여 CO 기체를 방출하면서 SiC로 전환되며, 불활성 filler 첨가는 부피수축률을 낮추는 것과 동시에 밀도를 낮추고 기공도는 높여 다공질 세라믹의 특성을 향상시키는데 목적이 있다.

Fig. 11은 제조공정에 따른 시편의 무게 변화율을 나타낸 것이다. Fig. 11에 (a)는 Comp. 1 조성으로 발포 공정과 가교 공정에서는 무게 변화가 없다가 1200°C에서 열분해에 의해 약 18%의 무게감소 일어났으며, 이후 소결온도에서 무게감소는 1700°C에서 약 50%, 1750°C에서 약 53%, 1800°C에서 약 69%의 무게감소가 일어났다. 1800°C에서 급격하게 무게감소가 일어나는 결과는 활성 filler로 첨가한 carbon black에 의해 탄소열환원 반응이 활발히 이루어져 잔류하는 Al-Y-Si-O-C에서 Al-Y-SiC의 결합에 의해 기인하는 것으로 보여 진다.

(b)는 Comp. 2 조성으로 1200°C의 열분해에 의해 약 17%의 무게감소가 일어났으며 1700°C에서 약 49%, 1750°C에서 약 52%, 1800°C에서 약 58%의 무게감소가 일어났다. Comp. 2는 Comp. 1과같이 1700°C와 1750°C에서 유사한 무게감소를 하다가 1800°C에서 Comp. 1같이 급격한 무게감소는 아니지만 1700°C에서 1750°C사이의 무게감소에 비해 무게감소가 두 배가량 증가하였다. 이는 폴리실록산의 함량이 적음으로 인

하여 잔류하는 Al-Y-Si-O-C의 양이 작기 때문에 탄소열환원 반응이 활발히 이루어진다고 해도 무게감소는 결과적으로 Comp. 1보다 작다.

Fig. 12는 각 공정에 따라 부피감소를 나타내며 두 조성에서 가교반응까지는 부피변화가 없다가 열분해 공정에서 급격한 부피변화가 생겼다. 이는 폴리실록산이 열분해에 의해 strut조직의 두께가 얇아지면서 전체적인 부피가 감소함을 나타내며, 발포된 사진(Fig. 10)과 소결된 사진(Fig. 15, 16, 17)으로부터 알 수 있다. (a)와 (b)의 그래프에서 전반적으로 가교공정 이후 열분해 및 소결까지의 부피는 수축하며 SiC filler에 의해 Comp. 2가 Comp. 1보다 부피수축률이 낮은 것을 볼 수 있다.

Fig. 13에서 Comp.2가 Comp. 1보다 밀도가 낮은 것을 볼 수 있는데 이는 불활성 filler에 의해 부피수축률이 낮아짐으로 인한 결과이다. Comp. 2는 소결온도가 올라감에 따라 밀도는 증가 하였다.

반면에 Comp. 1은 소결온도가 증가함에도 불구하고 밀도가 낮아지는 것을 볼 수 있는데, 1800℃에서 Comp. 1의 무게가 급격히 떨어짐에 의해 밀도가 낮아지는 결과가 나타났다.

Fig. 14는 기공도를 나타내고 있으며 Comp. 2는 밀도가 증가함에 따라 기공도는 떨어지며 반대로 Comp. 1은 밀도가 떨어짐에 따라 기공도는 증가함을 보여주고 있다. Filler를 첨가함으로써 기공도를 72~75% 이상으로 향상 시켰다.

4.2.3 소결 온도의 효과

Fig. 15, 16, 17는 1200℃에서 열분해한 후 1700℃, 1750℃, 1800℃에서 탄소열환원 반응 및 소결시킨 시편의 파단면이다. 각 온도별로

filler가 들어가지 않은 Comp.1 조성의 시편사진에서 온도가 1700℃에서 1800℃로 증가함에 따라 strut조직의 치밀화는 증대되는 것을 볼 수 있으며, 1700℃에서는 open cell과 close cell이 공존 하지만 온도가 올라감에 따라 치밀화가 일어남으로 인해 cell의 형태가 깨어지면서 1800℃에서는 open cell이 존재한다. 그러나 기공형성제인 expandable microspheres의 자리는 확연히 보여주고 있으며 기공형태를 유지 하기 위해서는 낮은 온도가 적당함을 나타낸다.

반면에 filler를 첨가한 Comp. 2 조성에서는 microcellular 형태의 close cell이 온도가 올라가더라도 유지하고 있으며, 이는 filler의 첨가에 의해 구조적인 측면서 물성을 향상 시킨 결과이다. Comp. 1 조성에 비해 폴리실록산의 량이 적기 때문에 strut조직의 치밀화는 사진으로는 구별하기 어려웠다. 하지만 온도가 증가함에 따라 기공크기가 작아짐을 볼 수 있는데, 이는 소결성이 증진됨을 나타내며 불활성 filler인 SiC 첨가에 의한 안정된 cell이 만들어졌음을 의미한다.

Fig. 18은 소결 온도별 XRD pattern을 나타내었다. 두 조성 모두 온도가 올라감에 따라 결정화도는 증가하였고, Comp. 2 조성의 intensity 값이 SiC filler에 의해 Comp. 1 조성 보다 intensity가 높은 것을 확인할 수 있다. 1800℃에 intensity가 1750℃의 intensity에 비해 급격히 올라가는 이유는 탄소열환원 반응에 의해 SiC 생성량이 증대되었음을 보여준다.

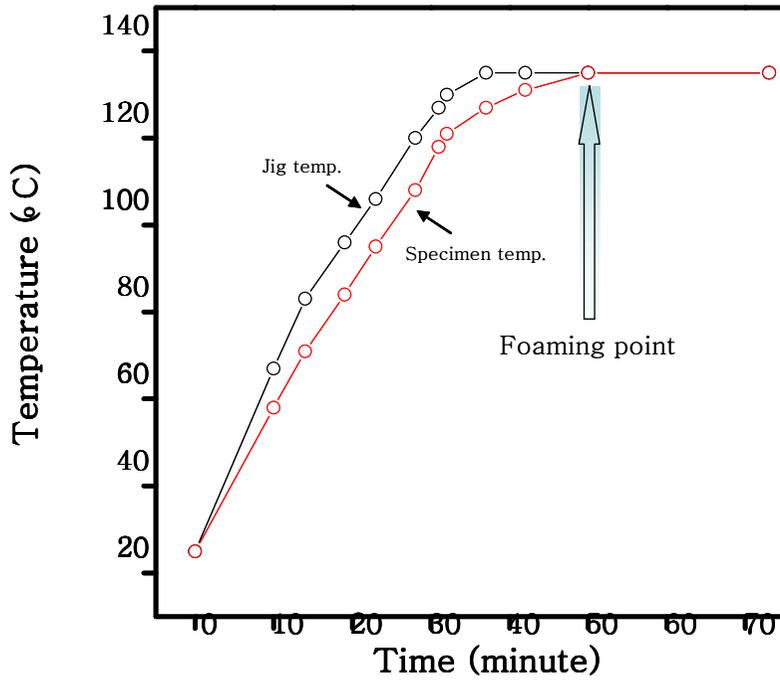
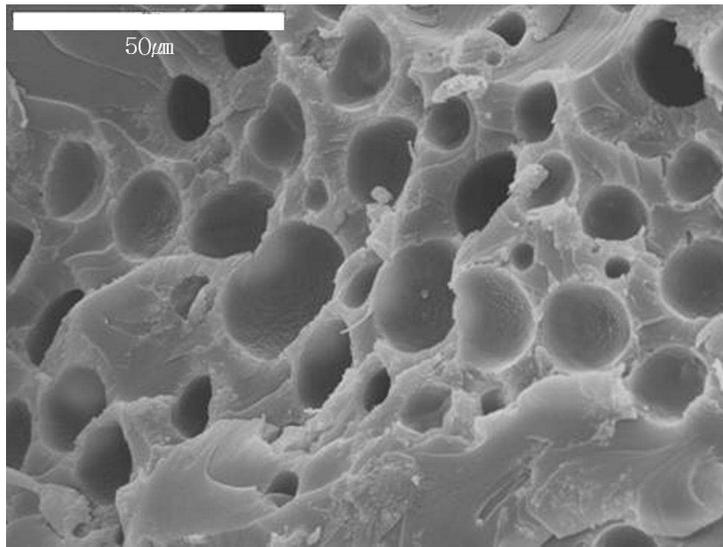
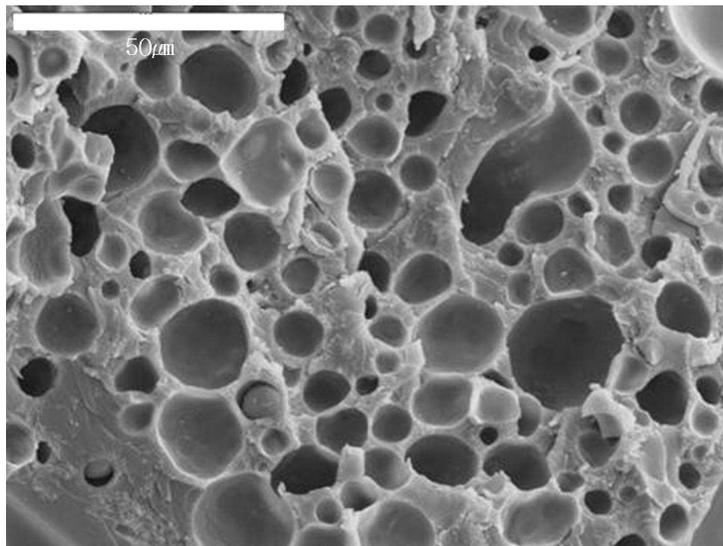


Fig. 9. Temperature variation of jig and specimen as foaming process



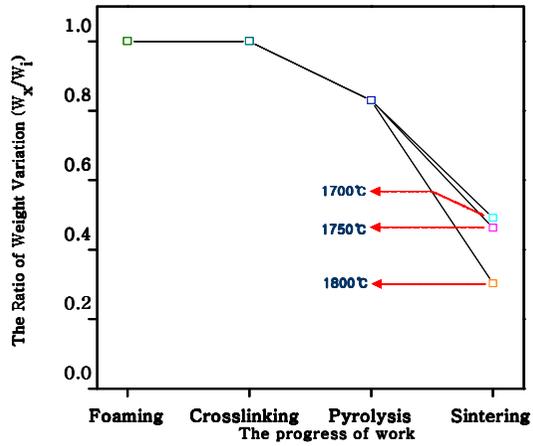
(a)



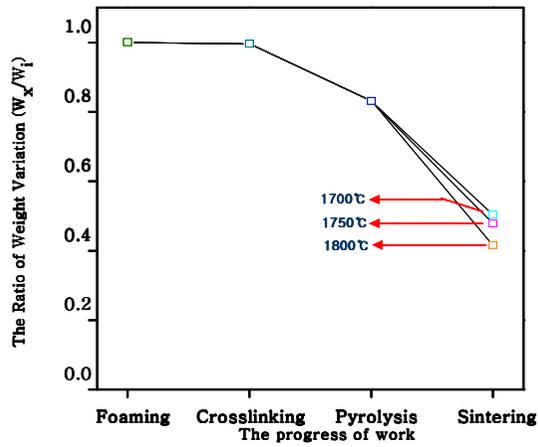
(b)

Fig. 10. Fracture surfaces of foamed material at 140°C:

(a) Comp. 1, (b) Comp. 2.

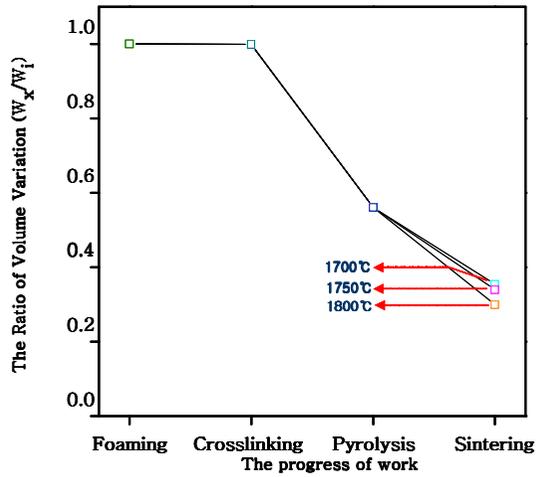


(a)

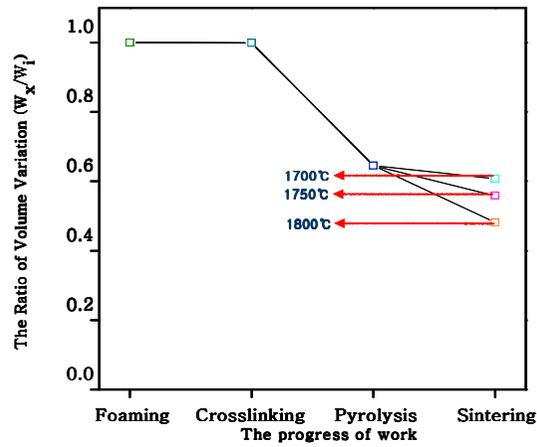


(b)

Fig. 11. The ratio of weight variation as a function of production process: (a) Comp. 1, (b) Comp. 2.



(a)



(b)

Fig. 12. The ratio of volume variation as a function of production process: (a) Comp. 1, (b) Comp. 2.

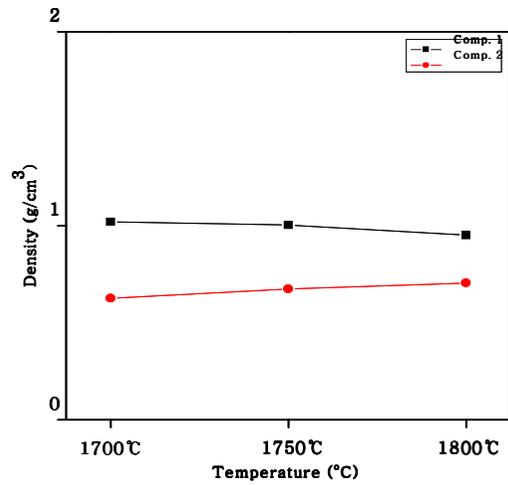


Fig. 13. Density of SiC microcellular as a function of sintering temperature.

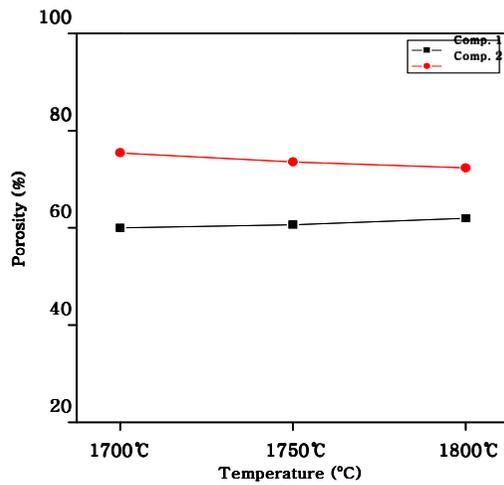
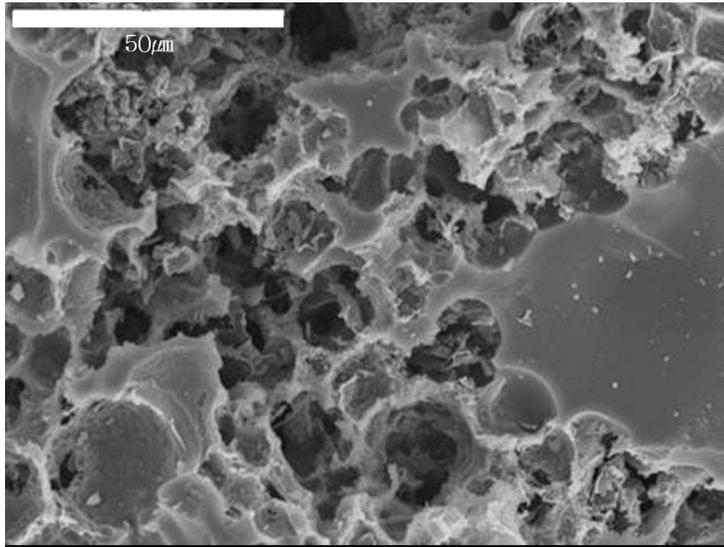
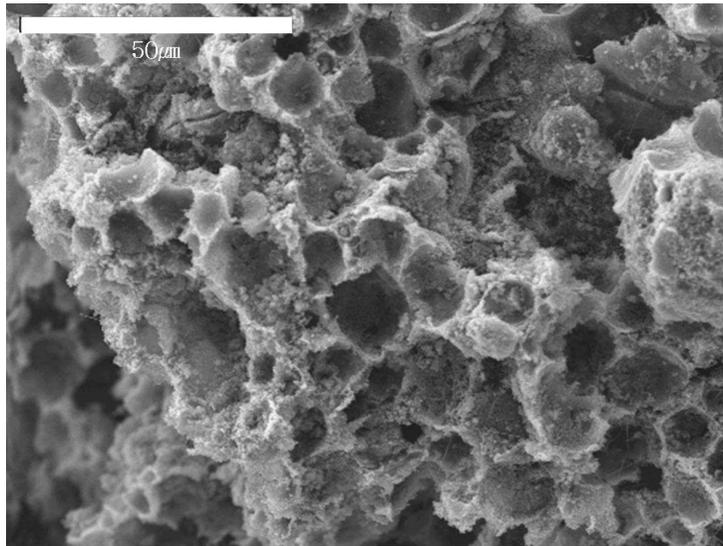


Fig. 14. Porosity of SiC microcellular as a function of sintering temperature.

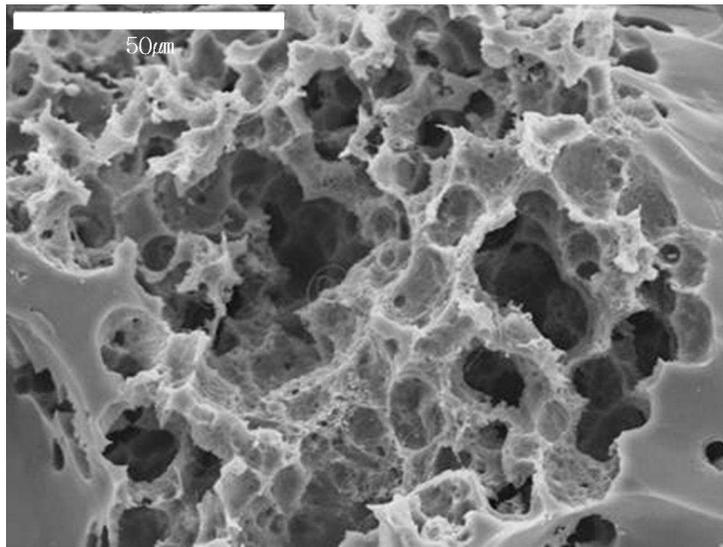


(a)

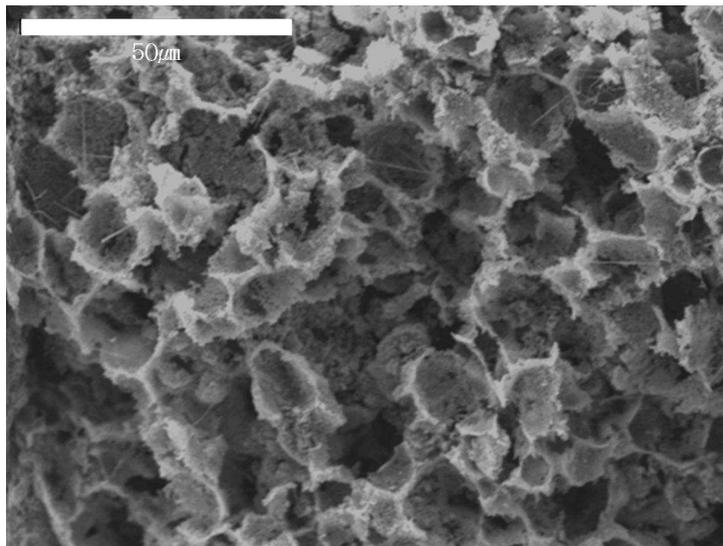


(b)

Fig. 15. SEM photographs of the prepared SiC microcellular ceramics at 1700°C: (a) Comp. 1, (b) Comp. 2.

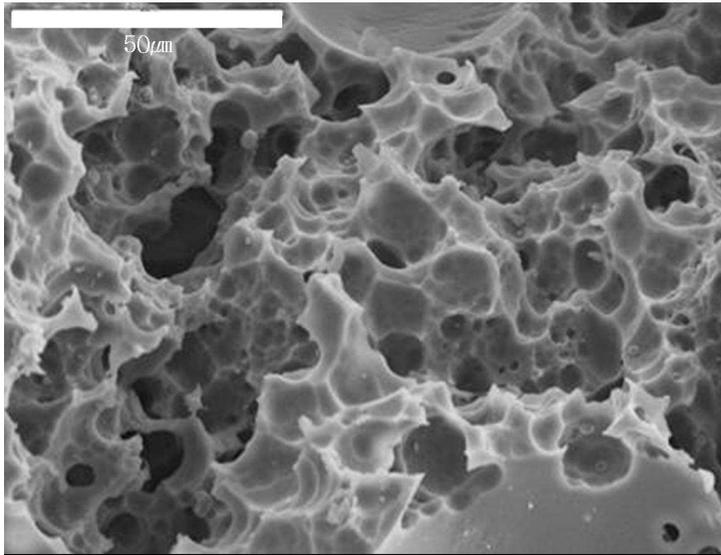


(a)

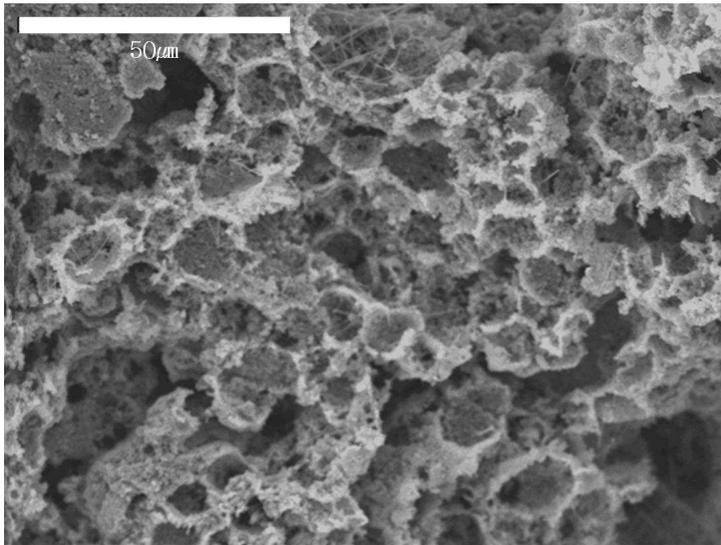


(b)

Fig. 16. SEM photographs of the prepared SiC microcellular ceramics at 1750°C: (a) Comp. 1, (b) Comp. 2.

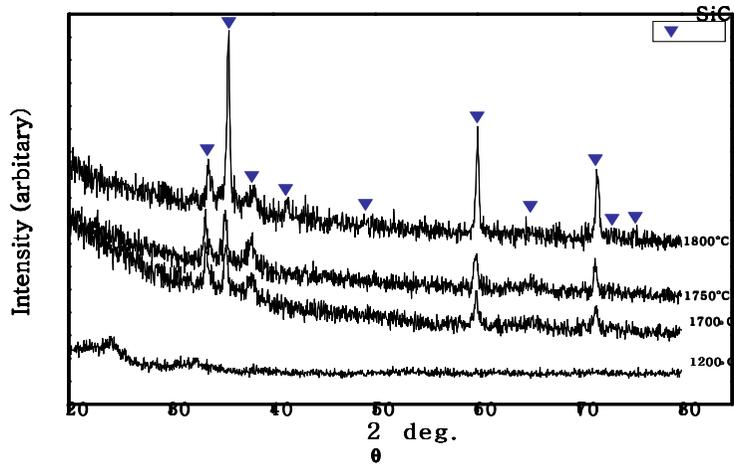


(a)

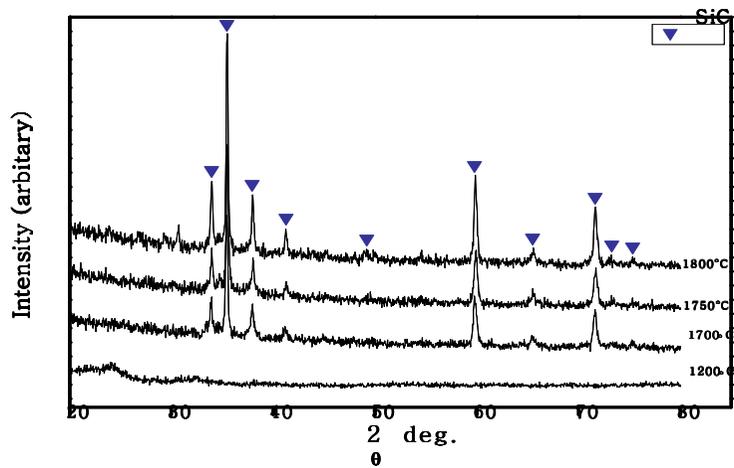


(b)

Fig. 17. SEM photographs of the prepared SiC microcellular ceramics at 1800°C: (a) Comp. 1, (b) Comp. 2.



(a)



(b)

Fig. 18. XRD patterns of the sintered SiC heat-treated at different temperature: (a) Comp. 1, (b) Comp. 2.

5. 결 론

Pre-ceramic polymer인 폴리실록산을 주원료로 아르곤 분위기에서 열분해를 통해 SiC 세라믹의 합성거동을 관찰하였고 팽창 가능한 미세구(expandable microsphere)를 첨가하여 사각 틀에서 가열 공정을 통하여 팽창시킴으로써 발포성형 특성을 제어 하였으며 열분해 및 carbothermal reduction을 통해 다공성 SiC 세라믹스를 제조하였다. 이상의 결과를 아래에 구체적으로 나타내었다.

- 1) 비교적 저가의 폴리실록산을 이용하여 약 54%의 높은 세라믹 수율 얻었으며 저온에서 열분해를 통하여 SiC 세라믹 합성거동을 XRD, SEM, EDS 분석결과로 관찰 할 수 있었다.
- 2) 본 실험에서 사각 틀을 이용하여 지금까지 개발된 다공질 세라믹스 제조공법과 다른 새로운 제조공정을 개발하였고 복잡한 형상 제조에 유리한 고분자 특성을 이용하여 near net shape 성형이 가능하였다.
- 3) 소결 공정 시 SiC 분말을 filler로 첨가함으로써 filler를 첨가하지 않은 시편에 비하여 수축 현상을 억제하였으며, 기공률을 70%이상으로 증가 시켰고 closed cell 기공형태를 제조할 수 있었다.
- 4) 소결 온도가 올라감에 따라 미세 구조 측면에서 strut 조직의 치밀화는 증대 되었으며, filler를 첨가 하지 않은 조성이 filler를 첨가한 조성보다 치밀한 미세 구조가 관찰되었다.
- 5) 1800℃에서 탄소열환원 반응에 의해 SiC 결정화도는 증가하였다.

참 고 문 헌

1. W. L. Vaushn and H. G. Maahs, "Active-Passive Transition in the Oxidation of Silicon of Carbide and Silicon Nitride in Air," J. Am. Ceram. Soc., 73 [9], 1540 (1990).
2. S. Ogihara, K. Maeda, Y. Takeda and K. Nakamura, "Effect of Impurity and Carrier Concentrations on Electrical Resistivity and Thermal Conductivity of SiC Ceramics Containing BeO," J. Am. Ceram. Soc., 68 [1], c16 (1985).
3. L. J. Schioler, "The Engine Ceramics," Am. Ceram. Soc. Bull., 64 [2], 268 (1986).
4. R. Riedel, G. Passing, H. Schönfelder, R.J. Brook, "Synthesis of dense silicon-based ceramics at low temperatures" Nature, 355, 714 (1992).
5. R. W. Rice, "Ceramics from Polymer Pyrolysis," Bull. Am. Ceram. Soc., 62 [8], 889 (1983).
6. K. J. Wynne, "Ceramics via Polymer Pyrolysis," Ann. Rev. Mater. Sci., 14, 2997 (1984).
7. M. Peukert, T. Vaahs, and M. Brueck, "Ceramics from Organometallic Polymer," Ads. Mater., 2398 (1990).
8. P. Colombo and M. Modesti, "Silicon Oxycabide Ceramic Foams from a Preceramic Polymer," J. Am. Ceram. SoC., 82

- [3], 573 (1999).
9. J. Saggio-Woynasky, C. E. Scott and W. P. Minnear, "Processing of Porous Ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 71, 1674 (1992).
 10. P. Sepulveda, "Gelcasting Foams for Porous Ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 76, 61 (1997).
 11. P. Colombo and J. R. Hellmann, "Ceramic Foams From Preceramic Polymer," *Mat. Res. Innovat.*, 6, 260 (2002).
 12. P. Sepulveda, f. S. Ortega, M. D. M. Innocentini and V. C. Pandolfelli, "Properties of highly Porous Hydroxyapatite Obtained by the Gelcasting of Foams," *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 [12], 3021 (2000).
 13. F. F. Lange and K. T. Miller, "Open-Cell, Low-Density Ceramics Fabricated From Reticulated Polymer Substrates," *Adv. Ceram. Mater.*, 2 [4], 827 (1987).
 14. P. Colombo and T. Gambaryan-Roisman, M. Scheffler, P. Buhler and P. Greil, "Conductive Ceramic Foams from Preceramic Polymer," *J. Am. Ceram. Soc.*, 84 [10], 2265 (2001).
 15. P. Sepulveda and J. G. P. Binner, "Processing of Cellular Ceramics by Foaming and in situ Polymerization of Monomers," *J. Europ. Ceram. Soc.*, 19, 2059 (1999).
 16. K. Schwartzwalder and A. V. Somers, "Method of Making

- Porous Ceramic," U.S. Pat., No. 3090094 (May 21, 1963).
17. T. J. Fitzgerald and A. Mortensen, "Processing of microcellular SiC foams Part I Curing kinetics of polycarbosilane in air," *J. Mater. Sci.*, 30, 1025 (1995).
 18. T. J. Fitzgerald, V. J. Michaud and A. Mortensen, "Processing of Microcellular SiC foams Part II Ceramic foam Production," *J. Mater. Sci.*, 30, 1037 (1995).
 19. H. X. Peng, Z. Fan, J. R. G. Evans and J. J. C. Busfield, "Microstructure of Ceramic Foams," *J. Europ. Ceram. Soc.*, 20, 807 (1999).
 20. W. Wu, T. Fujiu and G. L. Messing, "Synthesis of cellular inorganic materials by foaming sol-gels," *J. Non-Cryst. Solids*. 121, 407 (1990).
 21. Y. W. Kim, S. H. Kim, X. Xu, C. H. Choi, C.B. Park and H. D. Kim, "Fabrication of Porous Pre ceramic Polymer Using Carbon Dioxide," *J. Mater. Sci. Lett.*, 21, 1667 (2002).
 22. Y. W. Kim and C. B. Park, "Processing of microcellular preceramics using carbon dioxide," *Comp. Sci. Tech.*, 21, 2371 (2003).
 23. Y. W. Kim, S. H. Kim, C. Wang and C. B. Park, *J. Am. Ceram. Soc.*, in press.
 24. Y. W. Kim, S. H. Kim, C. Wang and C. B. Park, *J. Am. Ceram. Soc.*, in review.

25. Y. W. Kim, S. H. Kim, I. H. Song, H. D. Kim, C. B. Park, "Fabrication of Open-Cell, Microcellular Silicon Carbide Ceramics by Carbothermal Reduction," *J. Am. Ceram. Soc.*, 88, 2949 (2005).
26. Y. W. Kim, H. D. Kim, C. B. Park, "Processing of Microcellular Mullite," *J. Am. Ceram. Soc.*, 88, 3311 (2005).
27. 이성우, 이승범, 조항근, "다공질 세라믹스," *세라미스트*, 4 [6], 56 (2001).
28. X. Bao, M. R. Nangrejo and M. J. Edirisinghe, "Preparation of silicon carbide foams using polymeric precursor solutions," *J. Mater. Sci.*, 35, 4365 (2000).
29. Brenzy R, Green DJ, "Mechanical behavior of ceramics," Swain M (ed) *Materials Science and Technology*, (1994).
30. Minnear WP, "Forming Science and Technology for Ceramics," Cima MJ (ed) *Ceramic Transaction*. (1992).
31. A. J. Sherman, R. H. Tuffias and R. B. Kaplan, "Refractory Ceramic Foams: A Novel, New High-Temperature Structure," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 70, 1674 (1991).
32. D. J. Green, "Fabrication and mechanical Properties of Lightweight Ceramics Produced by Sintering of Hollow Spheres," *J. Am. Ceram. Soc.*, 68 [7], 403 (1985).
33. Y. Aoki and B. McEnaney, "SiC foams produced by siliciding

- carbon foams," *Brit. Ceram. Transaction.* 94, 133 (1995).
34. O. Lyckfekdt and J. M. F. Ferreira, "Processing of Porous Ceramics by Starch Consolidation," *J. Europ. Ceram. Soc.*, 68 [7], 403 (1985).
 35. A. Mortensen and T. J. Fitzgerald, "Processing of Microcellular SiC Foams," *J. Am. Ceram. Soc.*, 79 [8] 2074 (1996).
 36. S. F. Hullbert, J. C. Bokros, L. L. Hench, J. Wilson and G. Heimke, "Ceramics in Slinical Application: Past, Present, and Future," *Hing Tech Ceramics*, edited by P. Vincenzini, Elsevier, Amsterdam, Netherland. 189 (1987).
 37. Bitton. G., *Wast ewat er Microbiology*, John Wiley & Son s, INC., New York, NY. 89 (1994).
 38. S. Zhu, S. Ding, H. Xi and R. Wang, "Low-temperature fabrication of porous SiC ceramic by preceramic polymer reaction bonding," *Mater. Letters.*, 59, 595 (2005).
 39. Jong Won Baek, Deug Joong Kim, "Ceramic Foams by the Self-Blowing of Polymer" *J. Kor. Ceram. Soc.*, 41 [7], 555 (2004).
 40. D. Seyferth, M. Zeldin. K. J. Wynne, and H. R. Allock, in "Inorganic and Organometallic Polymers", *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.* 360, 21, Am. Chem. Soc., Washington, DC, (1988).

Synthesis of Porous SiC Ceramics from a Polysiloxane

Do-Wan Kim

Dept. of Materials Engineering, Graduate School of Korea
Maritime University, Busan 606-791, Korea

ABSTRACT

Porous ceramics have been widely used in many areas, such as filters, insulators, biomedical implants, catalytic supports, gas sensors, lightweight structure material, and absorbents. Recently, porous silicon carbide ceramic have been increasingly studied because they were proved to exhibit a unique combination of good oxidation resistance and thermal-shock resistance as well as excellent mechanical and chemical stability. However, due to the covalent nature of Si-C bonds, SiC ceramics normally needed to be sintered at high temperatures or/and with the addition of sintering agents, which have limited the application of porous SiC

ceramics. New processing routes that overcome these problems are the preceramic polymer processes, during which the polymer precursors convert into ceramic materials.

Preceramic polymer polysiloxane were adopted as the starting materials for the fabrication of SiC ceramics. During the heat treatment process, polysiloxane experienced an organic-inorganic transformation at a low temperature of 1300°C.

Microcellular ceramics are defined as cellular ceramics with cell sizes $\leq 30\mu\text{m}$ and cell densities $\geq 10^9$ cells/cm³. These advantages contribute to the high impact strength, high toughness, high fatigue life, high stiffness-to-weight ratio, high thermal stability, low thermal conductivity, high resistance to chemical corrosion and high surface area.

In this work, processing techniques for producing microcellular silicon carbide with cell densities greater than 10^9 cells/cm³ and cells smaller than $30\mu\text{m}$ have been developed by a reaction method that incorporates a polysiloxane and reactive fillers (carbothermal reduction). The strategy adopted for making microcellular SiC ceramics involved the following steps: (1) fabricating preceramic foams by heating a mixture of polysiloxane, carbon black (used as a carbon source), Al₂O₃-Y₂O₃ (used as a sintering additive), expandable microspheres (used as sacrificial templates), and SiC (an optional inert filler); (2) cross-linking the polysiloxane in the foamed body;

(3) transforming the polysiloxane by pyrolysis into silicon oxycarbide; (4) synthesizing SiC by carbothermal reduction.

Highly porous, open-close cell, microcellular SiC ceramics have been fabricated by the expansion method using expandable microspheres. Carbon black can be used as carbon source for producing open-close cell, microcellular SiC by carbothermal reduction. The addition of inert filler was beneficial for increasing the porosity and for improving dimensional control. A higher sintering temperature resulted in an increased dense strut, but decreased the porosity at Comp. 2 and increased the porosity at Comp. 1.

감사의 글

어렵고 힘들게만 느껴졌던 대학원의 과정이 저를 보살피고 아껴주시는 주위 모든 분들의 관심과 격려로서 어느덧 마무리를 짓게 되어 감사의 인사를 드립니다. 먼저 배움의 길과 인생의 길의 방향을 잡아 주시고 언제가 끝일지 모르는 저의 인생의 마지막 날까지 닦고 싶은 이병우 교수님께 말로 표현할 수 없는 깊은 감사의 인사를 고개숙여드립니다. 학부와 대학원 과정에서 많은 지식과 지혜를 가르쳐 주시고 전해주신 김영식, 문경만, 이성열, 최일동, 김윤해 교수님들께 감사드립니다. 대학원의 꿈을 갖게 하고 논문의 방향을 잡아주시며 연구의 목적과 올바른 가르침을 주신 한국기계연구원 김해두, 송인혁 박사님 및 세라믹연구팀 친구들께 감사를 포함합니다. 이미 졸업을 하였지만 많은 조언과 충고를 해주신 이선길, 김경태, 김세호, 엄호천, 김현기 및 여러 선배님들과 실험실에서 물신양면으로 도움을 주신 후배님들께도 감사합니다.

마지막으로 어려운 생활고에서도 힘들다는 말 한마디 하지 않고 항상 밝은 표정으로 뒷바라지를 해주는 사랑스런 아내와 아들 창학이에게 감사하며 사랑한다는 말을 전하고 긴 학업의 여정에서 언제나 제자리에서 버팀목이 되어주신 부모님께 감사하다는 말씀을 전해드립니다.