(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0064468
(43) 공개일자 2021년06월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C04B 35/64 (2006.01) *C04B 35/571* (2006.01)
C04B 35/626 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C04B 35/64 (2013.01)
C04B 35/571 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0152334
(22) 출원일자 2019년11월25일
심사청구일자 2019년11월25일

(71) 출원인
한국재료연구원
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 (상남동)
(72) 발명자
이세훈
경남 창원시 성산구 성주동 168 프리빌리지 2차 아파트
구지안
경상남도 창원시 성산구 창원대로 797 (상남동)
김준섭
경남 창원시 성산구 반림동 현대1차아파트(101~113동)
(74) 대리인
특허법인이지

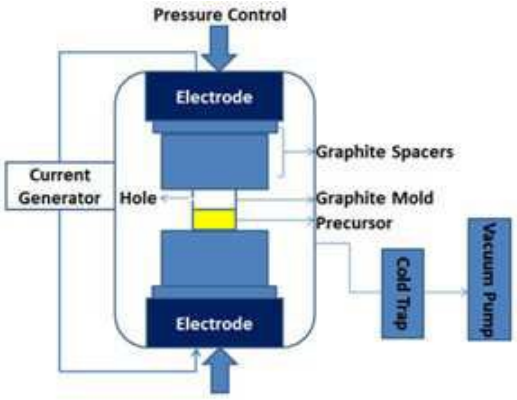
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **스파크 플라즈마 소결 공정을 이용한 전구체 세라믹의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은 스파크 플라즈마 소결(Spark Plasma Sintering, SPS) 공정을 이용한 전구체 세라믹의 제조 방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게 본 발명은 전구체 세라믹의 제조 공정 시간을 단축할 수 있고 전구체 열분해 시 세라믹 수율을 개선할 수 있고 전구체 세라믹의 대량 생산에 적합한 스파크 플라즈마 소결 공정을 이용한 전구체 세라믹의 고속 제조 방법 및 이에 의해 제조된 전구체 세라믹에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C04B 35/62645 (2013.01)
C04B 2235/6581 (2013.01)
C04B 2235/666 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	PNK6120
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	국가과학기술연구회
연구사업명	재료연구소 운영비지원사업
연구과제명	차세대 가스터빈용 초고온소재 개발(2/3)
기 여 율	1/1
과제수행기관명	한국기계연구원 부설 재료연구소
연구기간	2019.01.01 ~ 2019.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

i) 세라믹 전구체를 준비하는 단계;

ii) 상기 세라믹 전구체를 스파크 플라즈마 소결로(Spark Plasma Sintering Furnace)에서 열분해하는 단계; 및

iii) 정치(dwell)하는 단계;를 포함하고,

상기 단계 ii)는 5 - 100℃/분의 속도로 1,000 - 1,700℃로 가열하는 것을 포함하는, 전구체 세라믹의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 세라믹 전구체의 탄화수소계는 폴리실란 및 폴리카보실란 중 1 종 이상을 포함하는, 전구체 세라믹의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 세라믹 전구체 중 산-탄화규소계는 폴리실록산을 포함하는, 전구체 세라믹의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 세라믹 전구체 중 탄화 및 붕화 지르코늄계는 지르코늄 알콕사이드, 지르코늄 클로라이드, 및 지르코늄 나이트레이트 중 1종 이상을 포함하는, 전구체 세라믹의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 단계 ii)는 진공 또는 불활성 가스 분위기에서 열분해하는, 전구체 세라믹의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 단계 iii)는 0시간 초과 5시간 이하 동안 정치하는, 전구체 세라믹의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 단계 i)에서 액상 세라믹 전구체를 경화하는 단계를 더 포함하는, 전구체 세라믹의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 경화하는 단계는 액상 전구체를 3 - 100℃/분의 속도로 150 - 350℃까지 가열하고 1.5 - 5시간 동안 유지한 후 냉각하는 단계를 포함하는, 전구체 세라믹의 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 경화하는 단계는 비산화 분위기에서 수행되는, 전구체 세라믹의 제조방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 전구체 세라믹의 제조방법에 의해 제조된, 전구체 세라믹.

청구항 11

제10항에 따른 전구체 세라믹을 포함하는 전구체 세라믹 복합체.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 스파크 플라즈마 소결(Spark Plasma Sintering, SPS) 공정을 이용한 전구체 세라믹의 제조 방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게 본 발명은 전구체 세라믹의 제조 공정 시간을 단축할 수 있고 전구체 열분해 시 세라믹 수율을 개선할 수 있고 전구체 세라믹의 대량 생산에 적합한 스파크 플라즈마 소결 공정을 이용한 전구체 세라믹의 고속 제조 방법 및 이에 의해 제조된 전구체 세라믹에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 전구체 세라믹 (precursor-derived ceramics)은 고분자 형태인 기상, 액상 혹은 고상의 전구체를 1000 ℃ 이상의 온도에서 열분해 하여 얻는 세라믹으로 대표적인 예로 폴리카보실란(polycarbosilane, PCS)을 열분해 하여 얻는 탄화규소 (silicon carbide) 세라믹, 폴리실록산(polysiloxane)을 열분해 하여 얻는 SiOC 및 기타 소재로 ZrC 등이 있다.

[0004] 탄화규소는 SiC의 화학식으로 표시되는 난융성(難融性) 공유결합 화합물이며, 높은 경도, 높은 분해온도, 전기·열의 전도성을 특징으로 한다. 알루미나가 산화물 세라믹의 대표라면 탄화규소는 비산화물 세라믹의 대표라고 할 수 있다.

[0005] 비산화물 세라믹의 대표적인 존재로, 탄화규소는 숫돌 따위의 연마재료, 또는 발열체와 바리스터 등의 전기재료, 내화물로서 없어서는 안 되는 공업용 강화재료이다.

[0007] 그러나, 탄화규소 세라믹을 제조하는 공정은 복잡하고 용이하지 않아 제조단가가 매우 높은 문제점이 있다.

[0008] 종래의 탄화규소 전구체 열분해 공정은 튜브 로(tube furnace) 또는 박스 로(box furnace) 방식을 이용하였다. 상기 공정은 매우 느린 가열/냉각 속도 때문에, 공정 시간이 매우 길어지고 대량생산을 위한 제조 공정에 적합하지 않았다.

[0009] 또한, 상기 제조 방법의 문제점을 해결하기 위해 개발된 마이크로웨이브 및 플래시 히팅(flash heating)과 같은 열분해 방식은 열분해 공정 시간이 단축되고 소결 온도를 낮출 수 있으나, 대형 소재 제작 시 온도 불균일성의 문제가 있었다.

[0011] 본 발명의 배경 기술로는 대한민국 공개특허 제10-2018-0094934호에 마이크로파 소결로 및 소결 방법이 기재되어 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명의 목적은 공정 시간을 단축할 수 있고 대량생산을 위한 제조 공정에 적합한 전구체 세라믹의 제조방법

을 제공하는 것이다.

[0014] 본 발명의 다른 목적은 전구체 세라믹의 제조 수율을 높일 수 있고 제조 비용을 절감할 수 있는 전구체 세라믹의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0015] 본 발명의 다른 목적 및 이점은 하기의 발명의 상세한 설명, 청구범위 및 도면에 의해 더욱 명확하게 된다.

과제의 해결 수단

[0017] 일 측면에 따르면, i) 세라믹 전구체를 준비하는 단계; ii) 상기 세라믹 전구체를 스파크 플라즈마 소결로(Spark Plasma Sintering Furnace)에서 열분해하는 단계; 및 iii) 정치(dwell)하는 단계;를 포함하고, 상기 단계 ii)는 5 - 100℃/분의 속도로 1,000 - 1,700℃로 가열하는 것을 포함하는, 전구체 세라믹의 제조방법이 제공된다.

[0018] 일 실시예에 따르면, 상기 세라믹 전구체 중 탄화규소계는 폴리실란 및 폴리카보실란 중 1종 이상 포함할 수 있다.

[0019] 일 실시예에 따르면, 상기 세라믹 전구체 중 산-탄화규소계는 폴리 실록산을 포함할 수 있다.

[0020] 일 실시예에 따르면, 상기 세라믹 전구체 중 탄화 및 붕화 지르코늄계는 지르코늄 알콕사이드, 지르코늄 클로라이드 및 지르코늄 나이트레이트 중 1종 이상 포함할 수 있다.

[0021] 일 실시예에 따르면, 상기 단계 ii)는 진공 또는 불활성 가스 분위기에서 열분해할 수 있다.

[0022] 일 실시예에 따르면, 상기 단계 iii)는 0 시간 초과 5시간 이하 동안 정치할 수 있다.

[0023] 일 실시예에 따르면, 상기 단계 i)에서 액상의 세라믹 전구체를 경화하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0024] 일 실시예에 따르면, 상기 경화하는 단계는 액상 전구체를 3 - 100℃/분의 속도로 150 - 350℃까지 가열하고 1.5 - 5시간 동안 유지한 후 냉각하는 단계를 포함할 수 있다.

[0025] 일 실시예에 따르면, 상기 경화하는 단계는 비산화 분위기에서 수행할 수 있다.

[0027] 다른 측면에 따르면, 본원의 전구체 세라믹의 제조방법에 의해 제조된, 전구체 세라믹이 제공된다.

[0029] 또 다른 측면에 따르면, 본원의 전구체 세라믹을 포함하는 전구체 세라믹 복합체가 제공된다.

발명의 효과

[0031] 일 실시예에 의하면, 스파크 플라즈마 소결 공정을 이용한 전구체 세라믹 제조 방법을 이용하여, 결정도 및 결정 성장 속도를 개선하여 전구체 세라믹의 제조공정 시간을 단축할 수 있고 대량생산이 가능하게 할 수 있다.

[0032] 일 실시예에 의하면, 전구체 세라믹의 제조 수율을 높일 수 있고 제조 비용을 절감할 수 있다.

[0033] 일 실시예에 의하면, 다양한 종류의 전구체 세라믹 복합체를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0035] 도 1은 스파크 플라즈마 소결(Spark Plasma Sintering, SPS) 장치를 개략적으로 나타낸 도면이다.

도 2는 SPS를 이용하여 열분해 시 승온속도를 10 - 100℃/분으로 변화시키며 SiC 분말로 제조된 성형체에 PCS를 함침시킨 후 열경화 및 열분해 하는 PIP 공정을 반복할 때 PIP 횟수에 따른 상대밀도 변화를 나타내는 도면이다.

도 3a는 열경화된 시편을 1,500℃까지 50℃/분의 일정한 속도로 승온하여 제조한 시편의 형상을 보여주는 도면

이다.

도 3b는 열경화된 시편을 250 - 750℃까지 5℃/분으로 천천히 승온 한 후 이후 50℃/min 속도로 1,500℃까지 승온하여 제조한 시편의 형상을 보여주는 도면이다.

도 4는 아르곤 및 진공 분위기 하에서의 상이한 온도 및 정치 시간에서 열분해된 탄화규소계 경화 전구체에 대한 XRD 패턴을 나타낸 도면이다.

도 5는 아르곤 또는 진공 분위기 하에서, 1,500℃/0h에서 열분해로 제조한 탄화규소계 전구체 세라믹의 HRTEM 및 매핑 결과를 나타내는 도면이다.

도 6은 아르곤 또는 진공 분위기 하에서, 1,500℃/2h에서 열분해로 제조한 탄화규소계 전구체 세라믹의 HRTEM 및 매핑 결과를 나타내는 도면이다.

도 7은 아르곤 및 진공 분위기 하에서의 튜브 로(Tube Furnace, TF) 및 SPS를 이용하여, 1,400℃에서 1시간 동안 열분해된 탄화규소계 전구체 세라믹의 XRD 패턴을 비교해서 나타낸 도면이다.

도 8은 상승된 온도 및 상이한 정치 시간에서, 아르곤 및 진공 분위기 하에서 열분해된 SiC 벌크 샘플의 미세구조를 나타낸 도면이다.

도 9는 반응 (1) 및 반응 (2)에 대한 상이한 압력 하에서 온도가 상승함에 따른, 탄화규소계 전구체 세라믹의 깁스 자유 에너지(Gibb's Free energy)를 나타낸 도면이다.

도 10은 아르곤 또는 진공 분위기 하에서, 1,100℃/0h에서 열분해로 제조 한 탄화규소계 전구체 세라믹의 HRTEM 및 매핑 결과를 나타내는 도면이다.

도 11은 SPS 및 TF에서 열분해로 제조한 탄화규소계 전구체 세라믹에 대한 라만 분광법 분석 결과를 나타낸 도면이다.

도 12a는 1,400℃/1h, 아르곤 분위기 하에서 열분해로 제조한 탄화규소계 전구체 세라믹의 TF(T14D1)에 대한 HRTEM 이미지 및 이에 대응하는 SAED 패턴을 나타낸 도면이다.

도 12b는 1,400℃/1h, 아르곤 분위기 하에서 열분해로 제조한 탄화규소계 전구체 세라믹의 SPS(A14D1)에 대한 HRTEM 이미지 및 이에 대응하는 SAED 패턴을 나타낸 도면이다.

도 12c는 1,400℃/1h, 진공 분위기 하에서 열분해로 제조한 탄화규소계 전구체 세라믹의 SPS(V14D1)에 대한 HRTEM 이미지 및 이에 대응하는 SAED 패턴을 나타낸 도면이다.

도 13a는 SPS를 이용하여 300℃, Ar 분위기에서 2h 열경화시킨 HR-U-02계 Si-O-C 계 폴리실록산의 형상을 나타낸 도면이다.

도 13b는 SPS를 이용하여 300℃, Ar 분위기에서 2h 열경화시킨 PMX-0930 계 Si-O-C 계 폴리실록산의 형상을 나타낸 도면이다.

도 13c는 도 13a의 경화된 폴리실록산을 1,300℃, Ar 분위기에서 1h 열분해 시킨 HR-U-02계 Si-O-C 계 폴리실록산의 형상을 나타낸 도면이다.

도 13d는 도 13b의 경화된 폴리실록산을 1,300℃, Ar 분위기에서 1h 열분해 시킨 PMX-0930 계 Si-O-C 계 폴리실록산의 형상을 나타낸 도면이다.

도 14a는 열분해 유지시간을 2시간으로 고정하고 온도를 변화시켜 SPS를 이용하여 ZrC계 전구체를 열처리 한 후의 XRD 패턴을 나타낸 도면이다.

도 14b는 열처리 온도를 1,600℃로 고정하고 유지시간을 변화시켜 SPS를 이용하여 ZrC계 전구체를 열처리 한 후의 XRD 패턴을 나타낸 도면이다.

도 15는 ZrC계 전구체를 본 발명에서 제안된 SPS를 이용하여 분당 50℃의 승온속도로 1,600℃에서 2시간 열분해한 후 형성된 ZrC의 형상을 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 본 개시의 목적, 특정한 장점들 및 신규한 특징들은 첨부된 도면들과 연관되는 이하의 상세한 설명과 실시예들

로부터 더욱 명백해질 것이다.

[0037] 이에 앞서 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이고 사전적인 의미로 해석되어서는 아니되며, 발명자가 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 개시의 기술적 사상에 부합되는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[0038] 본 명세서에서, 층, 부분, 또는 기판과 같은 구성요소가 다른 구성요소 "위에", "연결되어", 또는 "결합되어" 있는 것으로 기재되어 있는 경우, 이는 직접적으로 다른 구성요소 "위에", "연결되어", 또는 "결합되어" 있는 것일 수 있고, 또한 양 구성요소 사이에 하나 이상의 다른 구성요소를 개재하여 있을 수 있다. 대조적으로, 구성요소가 다른 구성요소 "직접적으로 위에", "직접적으로 연결되어", 또는 "직접적으로 결합되어" 있는 것으로 기재되어 있는 경우, 양 구성요소 사이에는 다른 구성요소가 개재되어 있을 수 없다.

[0039] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 개시를 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[0040] 본 명세서에서, '포함하다' 또는 '가지다' 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0041] 본 명세서에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 또한, 명세서 전체에서, "상에"라 함은 대상 부분의 위 또는 아래에 위치함을 의미하는 것이며, 반드시 중력 방향을 기준으로 상 측에 위치하는 것을 의미하는 것이 아니다.

[0042] 본 개시는 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시 예들을 가질 수 있는 바, 특정 실시 예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 개시를 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 개시의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 개시를 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 개시의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명은 생략한다.

[0043] 이하, 본 개시의 실시예를 첨부도면을 참조하여 상세히 설명하기로 하며, 첨부 도면을 참조하여 설명함에 있어, 동일하거나 대응하는 구성 요소는 동일한 도면번호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다.

[0045] 일 측면에 따르면, i) 세라믹 전구체를 준비하는 단계; ii) 상기 세라믹 전구체를 스파크 플라즈마 소결로(Spark Plasma Sintering Furnace)에서 열분해하는 단계; 및 iii) 정치(dwell)하는 단계;를 포함하고, 상기 단계 ii)는 5 - 100℃/분의 속도로 1,000 - 1,700℃로 가열하는 것을 포함하는, 전구체 세라믹의 제조방법이 제공된다.

[0047] 단계 i)은 세라믹 전구체를 준비하는 단계이다. 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 전구체는 물 혹은 유기용매에 용해하여 용액을 제조하여 준비할 수 있다.

[0048] 상기 세라믹 전구체 중 탄화수소계 전구체는 이에 한정되는 것은 아니나, 폴리실란 및 폴리카보실란 중 1종 이상 포함할 수 있다.

[0049] 상기 폴리실란은 이에 한정되는 것은 아니나, 폴리메틸실란 및 폴리디메틸실란(PDMS) 중 1종 이상 포함할 수 있다.

[0050] 상기 폴리카보실란은 이에 한정되는 것은 아니나, 고분지형 폴리카보실란(hyperbranched polycarbosilne, HBPCS), 폴리디히드리도카보실란, 및 알릴히드리도폴리카보실란 중 1 종 이상 포함할 수 있다.

[0052] 이에 한정되는 것은 아니나, 폴리카보실란(polycarbosilane, PCS)이 적합할 수 있다. 폴리카보실란은 실리콘과 탄소가 공유결합으로 기본골격을 이루는 실리콘계 화합물이다. 폴리카보실란은 상기 공유결합으로 인해 비교적 낮은 온도인 1200℃에서도 탄화규소 결정을 형성할 수 있는 장점이 있으며, 고분자 물성을 가지고 있어 섬유 또

는 박막과 같은 분말로는 불가능한 형상의 제조가 가능하다. 이에 한정되는 것은 아니나, 알릴히드리도폴리카보실란(AHPCS)가 적합할 수 있다.

[0054] 상기 세라믹 전구체 중 산-탄화수소계 전구체는 이에 한정되는 것은 아니나, 폴리실록산을 포함할 수 있다.

[0055] 상기 폴리실록산은 이에 한정되는 것은 아니나, 폴리디메틸실록산을 포함할 수 있다.

[0057] 상기 세라믹 전구체 중 탄화 및 붕화 지르코늄계 전구체는 이에 한정되는 것은 아니나, 지르코늄 알콕사이드, 지르코늄 클로라이드, 및 지르코늄 나이트레이트 중 1종 이상 포함할 수 있다.

[0059] 상기 단계 ii)는 상기 세라믹 전구체를 스파크 플라즈마 소결로(Spark Plasma Sintering Furnace)에서 열분해하는 단계이다. 열분해는 도 1에 도시된 SPS 장치를 이용하여 수행될 수 있다. 상기 SPS 장치는 종래의 공지의 SPS 장치 또는 본 출원인의 대한민국 특허 제10-1177778호에 기재된 SPS 장치를 이용할 수 있어, 상세한 설명은 생략한다.

[0060] 스파크 플라즈마 소결(SPS) 방식은 기존의 열분해 방법보다 보다 낮은 온도, 기존의 유지시간보다 짧은 유지시간으로 세라믹을 제조할 수 있는 방법이다.

[0061] 즉, 열분해 가열속도는 5 - 100℃/분의 속도일 수 있어, 종래 튜브 로 또는 박스 로 방식에 비해 가열/냉각 속도 빨라 열분해 공정 시간을 대폭 단축할 수 있어, 대량 생산에 적합하다. 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 열분해 가열속도가 5℃/분 미만인 경우 열분해 온도까지 승온하는 데 시간이 많이 소요될 수 있고, 100℃/분 초과의 경우 속도 증가에 따라 전구체 세라믹의 수율이 감소하거나 전구체 세라믹에 균열이나 기포가 다수 발생할 수 있다. 이에 한정되는 것은 아니나, 열분해 가열속도는 공정시간 단축 및 수율을 동시에 향상시킨다는 점에서 30 - 100℃/분이 적합할 수 있고, 40 - 80℃/분이 더 적합할 수 있고, 45 - 65℃/분이 더욱더 적합할 수 있다.

[0062] 세라믹 전구체의 열분해 시 250 - 800℃ 영역에서 전구체의 열분해에 의해 소재 내부에서 대량의 가스가 발생할 수 있으며, 이는 제조하고자 하는 소재 내부에 균열이나 기공 및 팽윤 (swelling) 현상을 유발할 수 있다. 따라서 상기 온도영역에서는 SPS를 사용한 가열일지라도 5 - 10℃/min의 저속으로 승온하여 소재의 손상을 억제할 수 있다.

[0063] 또한, 본원에 의하면, 상기와 같은 빠른 열분해 가열속도로 1,000 - 1,700℃로 승온하여도 온도 불균일성의 문제가 발생하지 않아, 단시간 내에 열분해를 완료할 수 있다. 또한 전구체 세라믹의 수율이 증가할 수 있는데 이는 시료를 직접 통과하는 전류로 인하여 액상 전구체의 경화가 촉진되기 때문이다. 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 목표 가열온도가 1,000℃ 미만인 경우 열분해 완료까지 시간이 많이 소요되고, 1,700℃ 초과인 경우 가열온도 증가에 따른 효과가 미미할 수 있다. 열분해 온도까지 승온하는 데 필요한 시간은 열분해 가열속도 및 목표 열분해 온도에 따라 달라질 수 있다. 이에 한정되는 것은 아니나, 본원에 의하면 승온에 필요한 시간은 50 - 100℃/분의 가열속도에서 0.25 - 0.4 h로 단축될 수 있다.

[0065] 상기와 같이 본원에 의하면 SPS로 가열 시 기존의 가열방법에 비하여 액상 전구체의 경화를 촉진하여 전구체 수율을 증가시키고 승온하는 가열속도를 높일 수 있으면서, 온도균일성도 확보할 수 있어, 종래 열분해 방식의 문제를 해결할 수 있고 전구체 세라믹의 제조 시간을 단축할 수 있고 수율을 향상할 수 있어 비용을 절감하면서 전구체 세라믹의 대량생산이 가능할 수 있다.

[0067] 상기 단계 ii)는 진공 또는 불활성 가스 분위기에서 열분해할 수 있다. 진공 또는 불활성 분위기에서 열분해하면 고온에서 쉽게 산화하는 비산화물계 화합물 전구체가 고온에서 산화되는 것을 방지할 수 있다. 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 불활성 가스는 질소 및 아르곤 중 1종 이상일 수 있다.

[0069] 상기 단계 iii)는 목표 열분해 온도 도달 후 정치(dwell)하는 단계로서, 이에 한정되는 것은 아니나 0 시간을 초과하여 5 시간 이하 동안 정치할 수 있다. 정치시간이 0 시간일 경우 세라믹 전구체의 열분해가 충분히 일어

나지 않거나 전구체 세라믹의 바람직한 결정도를 얻기가 용이하지 않을 수 있고, 5시간을 초과할 경우 탄화수소 세라믹 수율이 저하될 수 있으며 공정시간이 너무 길어져 생산 가격이 증가할 수 있다. 상기 정치시간이 효율적인 열분해에 적합할 수 있고, 0.5 - 3 시간이 더 적합할 수 있고, 0.5 - 2 시간이 더욱더 적합할 수 있다.

[0071] 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 정치하는 단계 이후에 iv) 상기 열분해된 전구체 세라믹을 냉각하는 단계를 더 포함할 수 있다. 종래의 방식에 비해 본원에 의하면 SPS 장치의 전원을 내려 단시간 내에 냉각할 수 있다. 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 냉각 시간은 열분해 온도에 따라 달라질 수 있으나, 1.5h 이하로 종래 전구체 세라믹 제조 방법에 비해 상대적으로 짧다. 따라서, 본원에 의하면, 이에 한정되는 것은 아니나 상기 단계 i) 내지 iv)의 전체적인 공정 시간이 3 시간 이하일 수 있다. 따라서, 종래 방식에 비해 전구체 세라믹 제조 시 전체적인 공정 시간이 대폭 단축될 수 있다.

[0073] 상기 단계 i)에서 액상의 세라믹 전구체를 경화하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0074] 상기 경화하는 단계는 이에 한정되는 것은 아니나, 액상의 세라믹 전구체를 3 - 100℃/분의 속도로 150 - 350℃까지 가열하고 1.5 - 5시간 동안 유지한 후 냉각하는 단계를 포함할 수 있다.

[0075] 상기 경화하는 단계는 튜브 로, 박스로, 또는 SPS를 이용할 수 있다. 상기 튜브로 또는 박스 로를 이용하는 경우, 3 - 10℃/분의 속도로 가열될 수 있고, SPS를 이용하는 경우 3 - 100℃/분의 속도로 가열될 수 있다.

[0076] 상기 경화하는 단계는 전구체 세라믹의 산화를 방지하기 위하여, 비산화 분위기에서 수행하는 것이 적합할 수 있다.

[0078] 본원에 의하면 SPS를 이용하여 액상의 세라믹 전구체를 경화할 경우 열분해 후 전구체 세라믹의 수율을 증가시킬 수 있는데, 예를 들어 탄화수소 세라믹의 수율을 72%에서 80% 이상으로 개선할 수 있다. 이에 한정되는 것은 아니나, 상기 수율 향상은 SPS를 이용한 열경화 시에 액상의 세라믹 전구체에 가해지는 고전압, 전류에 의해 세라믹 전구체의 경화가 기존 열경화 방법에 비하여 촉진되는 것에 기인할 수도 있다. 이에 한정되는 것은 아니나, 아르곤 분위기 하에서 제조되면 진공 분위기에 비하여 전구체 세라믹의 수율을 상대적으로 높일 수 있다.

[0079]

[0080] 다른 측면에 따르면, 본원의 전구체 세라믹의 제조방법에 의해 제조된, 전구체 세라믹이 제공된다.

[0081] 이에 한정되는 것은 아니나, 공정시간이 대폭 단축된 전구체 세라믹의 제조방법에 의해 제조되지만 전구체 세라믹의 결정도는 80% 이상일 수 있다.

[0082] 이에 한정되는 것은 아니나, 진공 분위기하에 제조된 탄화수소의 결정도가 더 높을 수 있다.

[0083] 종래의 튜브 로를 이용하는 탄화수소 세라믹의 제조방법에 의해서도 48시간 이상 열분해하여 상기 결정도를 높일 수 있지만, 이 경우 공정시간 증가에 의하여 생산 가격이 상승하고, 형성된 미결정의 사이즈가 증가할 수 있다.

[0085] 또 다른 측면에 따르면, 본원의 전구체 세라믹을 포함하는 전구체 세라믹 복합체가 제공된다. 본원의 전구체 세라믹을 이용하여 우수한 고온 기계적 특성을 가지는 전구체 세라믹 복합체를 제공할 수 있다.

[0087] 이하에서는 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 다만, 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는다 할 것이다.

[0089] **[실시예]**

[0090] **실시예 1에 따른 SiC 세라믹 제조**

[0091] 실시예 1은 SPS 방법을 통하여 SiC 세라믹을 제조하였다. 도 1에 도시된 SPS 장치(apparatus)를 이용하여 제조하였다. SiC의 전구체로서 알릴하이드리도폴리카보실란(AHPCS, SMP-10, Starfire, USA)를 사용하였다. 액상 AHPCS는 글로브 박스에서 3×3cm의 크기로 흑연 보트(graphite boat) 위에 놓여졌다. 액상 전구체의 열경화 공정 동안 전구체의 산화를 방지하기 위하여, 일부 공정에서 글로브 박스(glove box)에 연결된 박스 로(box furnace)에서 소결되었다. AHPCS는 Ar 분위기 하에서 5℃/분으로, 300℃까지 가열한 뒤, 2시간 동안 유지되고, 5℃/분의 속도로 상온까지 냉각되었다. 또 다른 일부 공정에서는 흑연 몰드를 Ar 분위기의 SPS에 넣고 5℃/분으로, 300℃까지 가열한 뒤, 2시간 동안 유지된 후 상온까지 냉각되었다. 경화된 전구체는 흑연 다이(graphite die) 위에 놓고, 아르곤 및 진공 분위기에서 SPS 소결로(Dr. Sinter 2020; Sumitomo Coal Mining Co., Tokyo, Japan)를 사용하여 열분해 하였다. 전구체의 열분해는 5 - 100℃/분의 속도로, 0, 1, 또는 2시간 동안 1,100 - 1,500℃까지 가열되어 진행되었고, 열분해된 전구체는 SPS 소결로 내에서 상온까지 냉각되었다. 온도는 흑연 다이(graphite die)의 구멍(hole)에 초점을 맞춘 광학 온도계에 의하여 측정되었다.

[0093] 도 2는 SPS를 이용하여 승온속도를 10 - 100℃/분으로 변화시키며 SiC 분말로 제조된 성형체에 PCS를 함침시킨 후 열경화 및 열분해 하는 PIP 공정을 반복할 때 PIP 횟수에 따른 상대밀도 변화를 보여주는 도면이다. 도 2에 나타난 바와 같이, 50℃/분의 경우 가장 우수한 밀도 증가 거동을 나타냄을 알 수 있었다. 또한, 100℃/분의 고속 열분해의 경우에도 10℃/분의 저속 열분해 대비 상대밀도 증가에 큰 차이가 나타나지 않았다.

[0095] 그러나 도 3a에 나타난 바와 같이, 일부 시편에서 빠른 승온 시 전구체의 급격한 열분해 시 발생하는 다량의 가스 때문에 시편의 손상이 관찰되었다. 도 3b에 나타난 바와 같이, 열분해 시 250 - 750℃ 온도영역을 5℃/min의 저속으로 승온함으로써 이런 문제를 해결할 수 있었다.

[0097] 표 1은 SPS를 이용하여 1,000 - 1,700℃ 범위에서 세라믹 전구체를 열분해 한 후 얻어진 전구체 세라믹의 특성을 나타낸다. 열분해 온도가 올라갈수록 세라믹 수율은 떨어지고 결정화도 및 결정립의 크기는 증가함을 알 수 있다. 또한 Ar 분위기 보다 진공 분위기에서 열분해 시 동일 온도에서 세라믹 수율은 낮아지는 반면 결정화도 및 결정립의 크기가 증가하였다.

표 1

【표 1】 1000 - 1700℃ 범위에서 SPS를 이용한 세라믹 전구체의 열분해 시 물성

[0099]

Atmos-phere	Temp. (℃)	Heating rate (℃/min)	Dwell Time (h)	Ceramic Yield (%)	Crystal-linity (%)	Crystallite Size (nm)
Ar	1700	50	1	76.8%	84.4%	15.7
Ar	1000	50	1	90.8%	1.66%	1.1
Ar	1500	30	1	84.8%	65.4%	7
Vac	1700	50	1	73.78%	85.9%	21.2

[0101] **비교예 1 및 2에 따른 SiC 세라믹 제조**

[0102] 비교예 1 및 2는 각각 로(J. Yin, S. H. Lee, L. Feng, Y. Zhu, X. Liu, Z. Huang, S. Y. Kim, I. S. Han, The effects of SiC precursors on the microstructures and mechanical properties of SiC_f/SiC composites prepared via polymer impregnation and pyrolysis process, *Ceram. Inter.*, 41 [3] A, 4145-4153 (2015) 및 마이크로웨이브 소결 방법 (Microwave versus conventional sintering: A review of rundamentals, advantages

and applications)을 이용하여 제조된 SiC 세라믹을 이용하였다.

[0104] **실험예 1. SiC 세라믹 특성 비교**

[0105] 본 발명의 열분해 방법을 달리하여, 열분해 특성(열분해 가열 속도(Pyrolytic heating rate), 열분해 시간(Pyrolytic time), 정치 시간(Dwell time), 냉각 시간(Cooling time), 온도 균일성(Temperature homogeneity), 및 총 시간(Total time))을 기존 문헌에 나온 데이터들과 비교하였다. 상기 가열 특성을 측정하기 위해, 실시예 1은 SPS 로를 이용하였고, 비교예 1은 튜브 로 또는 박스 로를 이용하였고, 비교예 2는 마이크로웨이브 소결을 이용한 것으로 각각의 가열 특성을 비교하여 표 2에 나타내었다.

표 2

[0107]

소결	비교예 1 (*튜브 또는 박스)	비교예 2 (*마이크로웨이브)	실시예 1 (*SPS)
열분해 가열 속도 (Pyrolytic heating rate)	5-10 ℃/min	10-50℃/min	5-100℃/min
분해시간 (Pyrolytic time)	2.5-5h	0.5-2.5h	0.25-2.5h
정치 시간 (Dwell time)	1-2h	1h	1h
냉각 시간 (Cooling time)	≥12h	~2-2.5h	~1.5h
온도 균일성 (Temperature homogeneity)	OK	Bad	OK
총 시간 (Total time)	~24h	~3.5-6h	2.5-5h

[0108] *목표 온도는 1,500℃로 설정함.

[0110] 상기 표 2에 따르면, 종래의 튜브 로 또는 박스 로 (비교예 1), 마이크로 웨이브(MW) 소결 (비교예 2)과 비교하였을 때, SPS 소결은 시간을 대폭 감축할 수 있다는 점에서 가장 효율적인 방법이고, 제작 비용을 감소시키고, 미세 구조를 변형시킬 수 있는 열분해 공정에 도입될 수 있다. 특히 원하는 물성을 갖는 시편을 제조하기 위해서 PIP 공정은 여러 번 반복되어야 하기 때문에 상이한 열분해 공정에서 발생하는 공정 시간 차이가 PIP 공정이 마무리되는 단계에서는 큰 공정 시간 차이를 유발하게 된다.

[0112] **실험예 2. 열분해된 전구체의 XRD 패턴의 측정**

[0113] 도 4는 아르곤 및 진공 분위기 하에서의 상이한 온도 및 정치 시간에서 열분해된 탄화규소계 경화 전구체에 대한 XRD 패턴을 나타낸 도면이다.

[0115] 주요 β-SiC 피크는 XRD 패턴에 의하여 측정되었고, 흑연 피크(graphite peak)의 강도는 환원반응 때문에, 온도 및 정치시간(dwell time)의 증가에 따라 감소되었다. (111)번 피크의 왼쪽에 있는 정체기(plateau)의 발생은 임의의 적층 결함(random stacking fault)에 의해 발생된다. 도 4의 (a)-(f)는 아르곤 및 진공 분위기에서 1,100℃에서 시작된 결정화를 나타내고, 온도 및 정치 시간이 증가함에 따라, 더욱 뚜렷해졌다.

[0116] 정치 시간이 없는 모든 샘플에 대한 X-선 peak는 넓고 강도가 작았으며 이로부터 이 조건으로 제조된 시편들은 작은 SiC 나노-미소결정으로 구성됨을 알 수 있었다. Ar 분위기 하에서 1,400℃에서 1시간 동안 열분해한 경우

진공 분위기 하에서보다 더 넓고, 약한 피크를 갖는다. 진공 분위기 하에서 발생되는 β-SiC 결정립의 조대화를 나타내는 도 4의 (g)-(h)는 아르곤 분위기 하에서 발생하는 조대화보다 더욱 강한 것으로 나타났다.

[0118] **실험예 3. SiC의 전구체의 세라믹 수율 및 결정도의 측정**

[0119] 세라믹 수율은 열분해 전과 후에, 샘플의 중량을 측정함으로써 측정되었다. 열분해된 샘플의 상 조성(phase composition)은 X-ray 회절 분석법(XRD, CuKa, D/MAX 2500; Rigaku, Tokyo, Japan)에 의하여 특정되었다. 평균 입경은 Sherrer's 방정식을 사용하여, (111)번 피크에 대하여 계산되었다. 샘플의 결정도는 회절 피크의 강도 및 총 강도로부터 Jade 소프트웨어를 사용하여, XRD 패턴에 근거하여 측정되었다. 벌크 샘플은 에너지분산분광분석기(energy-dispersive spectroscopy, EDC)가 장착된 필드 방사주사전자현미경(Field-emission scanning electron microscopy, JSM-6700F; JEOL, Tokyo, Japan)으로 미세구조를 분석하기 위해 최대 1㎛ 피니시까지 연마 처리되었다. 형태 및 미세구조는 투과전자현미경(TEM, JEM-2100; JEOL, Tokyo, Japan)을 이용하여 분석되었다.

[0121] 그 결과를 표 3 및 표 4에 나타내었다. 표 3 및 표 4에 나타난 바와 같이, 아르곤에 대하여, 1,400℃에서 0 - 2 시간까지 2.2nm에서 6.1nm로 결정 조대화가 발생하였고, 진공 분위기 하에서는 2.6nm - 10.6nm로 결정 조대화가 발생하였다. 미소결정의 연속적인 조대화는 정치 시간 및 온도가 증가함에 따라 발생되었다.

[0123] 표 3 및 4는 아르곤 및 진공 분위기 하에서 열분해된 시료의 세라믹 수율이 온도 및 정치 시간이 증가함에 따라 감소된 것을 나타내고, 진공 분위기 하에서 세라믹 수율이 아르곤 분위기 하에서 보다 감소되었다. 기체상의 부산물의 증발로 인해 진공 분위기 하에서 열분해 공정 동안 기체 부산물이 더 쉽게 제거되었고, 이는 반응 (1)-(4)의 반응 속도를 가속화하였으며, 결과적으로 진공 분위기 하에서 더 큰 무게 손실을 초래하였다.

[0124] 표 3 및 표 4에서 나타나는 결정도를 계산하였다. 평면간 거리가 0.35nm인 격자 주변은 비정형 탄소로부터의 전환으로 인하여, 흑연(002)의 평면에 해당된다. SPS 처리가 낮은 진공, 높은 전류, 및 압력에 의하여 흑연-같은 탄소의 형성에 유리하다(*Miranzo et al).* 침전된 β-SiC는 초기 단계에서, 비정질상의 Si-O-C 기질에 포함되었다. 정치시간 없이, 온도가 1,500℃까지 증가하고, 1,100℃에서의 열분해와 비교하여, 두 분위기에서 더 많은 미결정이 확인되었다(도 5).

[0126] 아르곤 및 진공 분위기 하에서 1,500℃에서 2시간 동안 정치하면서 수행된 열분해를 도 6에 나타내었고, 결정화 및 조대화는 명백하게 정치시간이 증가함에 따라 촉진되고, 표 3 및 4에 나타난 결과와 잘 일치하였다. 적층 결함은 도 6의 (b)-1 및 (e)-2에 기재되어 있듯이, XRD 실험 데이터와 잘 일치하였다.

표 3

[0128]

Sample (A-Ar)	온도 (℃)	정치 시간 (h)	결정 크기 (nm)	결정도 (%)	수율 (%)
A11	1,100	0	1.2	25.05	90.1
A12	1,200	0	2.2	48.48	88.2
A13D0	1,300	0	2.4	64.9	86.9
A13D1	1,300	1	2.3	66.76	85.1
A13D2	1,300	2	2.5	73.16	82.4
A14D0	1,400	0	2.2	65.8	85.2
A14D1	1,400	1	2.8	70.42	83.0
A14D2	1,400	2	6.1	75.72	78.6
A15D0	1,500	0	2.6	65.26	84.9
A15D1	1,500	1	9.2	76.09	82.5
A15D2	1,500	2	9.8	78.6	77.8

표 4

[0129]

Sample (V-Vac)	온도 (℃)	정치 시간 (h)	결정 크기 (nm)	결정도 (%)	수율 (%)
V11	1,100	0	1.1	28.86	88.3
V12	1,200	0	2.3	58.86	86.9
V13D0	1,300	0	2.9	65.38	85.9
V13D1	1,300	1	2.9	67.62	84.2
V13D2	1,300	2	3.4	71.82	81.8
V14D0	1,400	0	2.6	65.85	84.4
V14D1	1,400	1	4.9	74.03	82.7
V14D2	1,400	2	10.6	78.42	75.5
V15D0	1,500	0	2.6	66.65	83.9
V15D1	1,500	1	10.7	82.28	81.5
V15D2	1,500	2	11.2	82.92	74.8

[0131] 도 7은 아르곤 및 진공 분위기 하에서 튜브 로 및 SPS를 이용하여, 1,400℃에서 2시간 동안 열분해된 XRD 패턴을 나타낸 도면으로, 흑연 피크는 아르곤 분위기 하에서 SPS 및 튜브 로를 이용하여 열분해된 샘플에 의하여 측정되었다. SPS의 결과와 비교할 때, 튜브 로의 샘플은 더 낮은 피크 강도 및 더 넓은 피크 모양을 나타내고, SPS에 의한 열분해된 SiC 세라믹이 더 높은 결정도를 갖는 것으로 나타났다.

[0133] 온도를 200℃, 300℃, 및 400℃로 변화시키고, 정치 시간(dwell time)을 1 내지 3시간까지 변화시키면서, 질량 손실 가교결합(Lcl %) 및 열분해 세라믹 수율(Yc %)를 측정한 결과를 표 5에 나타내었다.

[0134] 표 5에 따르면, SPS 가교결합(cross-linking) 시에 경화가 촉진되어, 같은 온도에서 정치 시간이 증가함에 따라, 질량 손실 가교결합(Lcl %)가 증가하고, 열분해 세라믹 수율이 높아지는 것을 확인할 수 있다. 또한, 동일한 조건 (300℃, 2h) 에서 가교결합 시에 SPS를 이용할 경우가 기존의 튜브 로를 이용하는 경우 보다 가교결합 시 질량손실이 낮고 (4.29 *vs.* 12.28%) 열분해 세라믹 수율이 높게 나타났는데 (83.42 *vs.* 81.9%), 이로부터 SPS를 이용한 가교결합 시 튜브 로를 이용한 경우 보다 가교결합의 효율이 더 우수함을 알 수 있었다.

표 5

[0136]

온도	정치 시간 (dwell time)	질량 손실 가교결합 (Lcl %)	열분해 세라믹 수율 (Yc %)
200℃	1h	2.01	79.25
200℃	2h	2.08	82.14
200℃	3h	2.27	81.57
300℃	1h	3.93	79.8
300℃	2h	4.29	83.42
300℃	3h	4.58	82.38
400℃	1h	12.53	83.48
400℃	2h	13.41	83.93
400℃	3h	13.88	84.9
300℃(*)	2h	12.28	81.9

[0137] 300℃(*): 튜브 용광로를 통하여 열분해됨.

[0139] 폴리머 유도 SiC의 결정도는 SPS를 이용하여 향상되었다. 가능한 매커니즘은 하기와 같다:

[0140] 먼저, SPS 로가 시료를 통하여 직접적으로 흐르는 고전류를 제공하였다. 고전류가 결정화를 촉진하기 위하여 원자를 확산시키는 플럭스를 촉진시킬 것이라고 보고되었다(*Takemoto et al)*. 이러한 연구에서, 1,500A의 고전류는 열분해에 적용되고, 결정화를 증가시키기 위하여, Si 및 C 원자의 확산을 촉진하였다. 2번째로, 줄 가열(Joule heating)은 고전류 때문에 높은 가열 속도를 제공하였다. 표 6에 따르면, SPS는 튜브 로에서보다 10배 높은 가열속도를 제공하였다는 것을 알 수 있다. 높은 가열속도는 확산 활성 에너지를 감소시키고, 결정 성장 속도를 증가시킬 수 있다. 활성화 에너지 및 결정 성장 속도는 하기와 같이 기술될 수 있다:

[0142] $\mu = \gamma_a \upsilon_0 \exp(-Q/RT)$

[0143] γ_a는 원자 직경으로, 원자 점프 빈도이고, Q는 결정 성장에 대한 활성화 에너지임.

[0145] 더욱이, 증가된 온도는 결정 성장 속도를 촉진시켰다.

[0146] 폴리머 유도 SiC의 결정화 공정에 근거하여, 아르곤 및 진공 분위기 하에서의 열분해 과정은 하기 경로를 거칠 것이다: 우선, 도 1에 따르면, 나노스케일의 β-SiC 미결정의 대부분은 초기에 핵을 이룰 것이고, 상 조성의 변화는 초기에서 일어나지 않을 것이고, Si-O-C의 분리는 초기에 일어나고, 입자 조대화는 일어나지 않았다. *Saha et al*에 의해 발표된 문헌에 따르면, 분리는 SiOC가 SiO_2, C 및 SiC로 분해되는 동안, 어떠한 무게 변화도 가져오지 않을 것이다. 그러나, 실리카는 XRD 결과로부터 관찰되지 않았고, 질량 손실은 또한, 표 3 및 4에 나타난 단계에서 관찰되었다. 이는 C-H 및 Si-H 결합의 분리로부터, 수소 탈출(hydrogen escape) 및 실리카 및 탄소 사이의 열-탄소 감축 때문이다. 2번째로, 온도가 1,300℃ 이상으로 증가할 때, 남은 비정질의 Si-O-C 상의 분해가 시작되었다. 더 많은 기공 및 더 큰 균열이 초과 탄소 및 산소의 소비 및 SiC 결정화에 의하여 발생된 부피 수축에 의하여 형성되었다 (도 8). 결정화 과정에서 원자 배열의 무질서로부터 질서로의 변환 때문에, 물질의 밀도를 향상시킬 수 있다. 결정화에 따른 물질의 밀도 향상은 부피 감소를 수반하며 이 때 전구체 세라믹 내부에 형성된 기공 및 균열의 존재는 비정질상이 위치한 곳의 내부 부분의 분해를 수행하기 위한 터널을 만든다. 더욱이, 표 3 및 4에 의하면, SiOC의 분해는 입자 조대화를 촉진시켰다. 최종적으로, 초과의 탄소 및 산소의 소모와 더불어 비정질의 Si-C계 전구체 세라믹의 SiC 결정화가 이루어졌다. 일 실시예에 의하면, 비정질인 전구체 세라믹의 결정화에 의해 순수한 결정질의 SiC는 획득되지 않는다. 초과된 유리 탄소의 존재 및 1,500 - 1,600℃까지 SiOC의 안정화 때문에, 상기 문제를 극복하기 위한 하나의 가능한 방법은 1,600℃ 이상으로 열분해 온도를 증가시키는 것이다. 이를 통하여 결정화도의 증가를 유도할 수 있다. 반면, 증가된 온도는 상기 기술이 CMC를 제조하는데 적용될 때, 섬유에 대한 높은 요구사항이 필요하다.

[0148] **실험예 4. β-SiC(탄화규소)의 깁스 자유 에너지, 결정 크기 측정**

[0149] 전반적으로 아르곤 및 진공 분위기 하에서, β-SiC(탄화규소)의 결정 크기는 3nm였고, 하기 반응 (1) 및 (2)에 의해 탄소 및 산소의 더 심한 손실로 인하여, 진공 분위기 하에서가 아르곤 분위기 하에서보다 결정립의 크기가 더 크다;

[0151] $2SiO_{2(\alpha)} + SiC_{(\beta)} \rightarrow 3SiO_{(g)}\uparrow + CO_{(g)}\uparrow$ (1)

[0152] $SiO_{2(\alpha)} + 3C_{(s)} \rightarrow SiC_{(\beta)} + 2CO_{(g)}\uparrow$ (2)

[0154] 일반적으로 반응(2)의 탄소-열 환원(reduction)은 2가지 연속적인 반응 (3) 및 (4)로 분리될 수 있다:

[0156] $SiO_{2(\alpha)} + C_{(s)} \rightarrow SiO_{(g)} + 2CO_{(g)}\uparrow$ (3)

[0157] $SiO_{(g)} + 2C_{(s)} \rightarrow SiC_{(\beta)} + CO_{(g)}\uparrow$ (4)

[0159] 깁스 에너지(△G)는 하기와 같이 계산되었다:

[0160] $\triangle G = \triangle G^{o}_{T} + RT \cdot \ln(P_{co}/P_{o})^{2}$ (5)

[0161] 여기서, $\triangle G^{o}_{T}$: 깁스 자유 에너지(KJ/mol); R: 기체 상수 (8.3145 J/mol·K), T: 절대온도 (K); P_{co}: CO의 부분 압력 (10 Pa); P_{o}: 총 압력 (표준 압력: 10^{5} Pa).

[0163] 도 9는 반응 (1) 및 반응 (2)에 대한 상이한 압력 하에서 온도가 상승함에 따른, 깁스 자유 에너지(Gibb's Free energy)를 나타낸 도면이다.

[0164] 상승된 온도에 대한 △G 변화의 열역학적 계산은 열분해 공정에 대하여, 도 9에 나타나있다. 1373 - 2273K의 온도 범위에서, 진공(10Pa) 하에서 △G값은 진공 시스템 하에서 산소의 더 많은 손실을 초래하는 반응 속도를 촉진할 수 있음을 나타내었고, 표준 압력에서보다 더 좋은 열역학적 실행가능성(△G<0)을 나타내었다.

[0165] 반응 (2)는 같은 열분해 조건에서 반응(1)에 우선하고, *Saha et al*[Crystallization maps for SiCO amorphous ceramics]에 의한 보고에 따르면, 1,300℃ 가까이 또는 그 이상에서, SiOC 비정질 세라믹의 분해가 시작되었다. 온도상은 반응 (1) 및 (2)와 중첩되고, 생산된 탄소 및 산소가 반응(2)에 의하여 우선적으로 소비되고, SiC 입자 조대화가 촉진될 수 있다.

[0167] 도 4에 따르면, PDC에서의 β-SiC의 결정화가 온도 및 정치 시간이 증가함에 따라, 증가하였다. 표 3 및 4는 XRD 패턴에 의해 계산된 결정도를 나타낸다. 더 빠른 결정화 속도 및 더 높은 결정도는 아르곤 분위기 하에서보다 진공 분위기 하에서 얻을 수 있었다. V14D의 β-SiC의 결정도가 A15D2의 결정도와 유사하고, XRD 패턴(도 4) 및 열계산 분석에 따르면, 진공 분위기 하에서, 탄소 및 산소의 소비는 아르곤 분위기 하에서보다 훨씬 빠르게 나타난다. 가장 높은 결정도는 V15D2에 대하여, 82.92%로 측정되었다. 샘플의 어떤 것도 완벽한 결정화를 달성할 수 없었다. 문헌에 따르면, 튜브 로를 이용하여 1,500℃, 아르곤 분위기 하에서 100시간 열분해된 AHPCS는 β-SiC의 결정도가 대략 80%를 달성하였다. 이와 같은 PDC의 높은 결정화도는 같은 열분해 조건에서, 더욱 짧은 정치 시간으로, SPS에 의해 달성할 수 있음을 나타내었다.

[0169] 본원의 표 6은 같은 조건에서 SPS 및 튜브 로에서 실행된 열분해 결과를 비교하여 나타내었고, SPS를 적용할 경우 기존의 열처리 방법에 비교하여 PDC의 결정도는 아르곤 분위기 하에서 약 5%, 및 진공 분위기 하에서 9%를 각각 향상시킨다. 이는 SPS에 의한 열분해가 결정화를 촉진시킬 수 있고, 상기 결과는 CMC를 측정하기 위한 SPS의 방법이 시간 및 경제적 비용을 감소시키고 결정화도를 증가시킴을 증명하였다. 또한 표 6으로부터 동일한 조건에서 경화가 진행된 전구체 세라믹을 동일 온도 및 동일 유지시간으로 기존 공정과 SPS를 이용하여 각각 열분해 할 경우 세라믹 수율은 유사함을 알 수 있었으며, 이로부터 SPS를 사용할 경우 전구체 세라믹의 수율 증가는 대부분 경화 촉진에 의한 것임을 알 수 있었다.

표 6

[0171]

로 (Furnace)	가열속도 (℃/min)	샘플	온도 (℃)	유지 시간 (h)	미결정 크기 (nm)	결정도 (%)	수율 (%)
Tube(Ar)	5	T14D1	1,400	1	3	65.07	83.1
SPS(Ar)	50	A14D1	1,400	1	2.8	70.42	83.0
SPS(Vac)	50	V14D1	1,400	1	4.9	74.03	82.7

[0173] **실험예 5. 열분해된 전구체의 미세구조 분석**

[0174] 도 8은 상승된 온도 및 상이한 정치 시간에서, 아르곤 및 진공 분위기 하에서 열분해된 SiC 벌크 샘플의 미세구조를 나타낸 도면이다.

[0175] 명백한 다공성 및 미세균열은 열분해 공정 동안 기체 부산물의 형성에 따른 두 대기 모두에서 분명히 볼 수 있다. 미세 균열 및 다공성의 양은 온도 및 정치 시간이 증가함에 따라 증가하였다. EDS 결과는 도 8에 삽입되어 있고, 아르곤 분위기에서의 열분해는 진공 분위기 하에서보다 더 많은 산소 함량을 포함하고, 이는 아르곤 및 진공 분위기 사이에서 세라믹의 차이와 잘 맞는다. 미세구조의 발달에 대한 온도 및 정치 시간의 효과를 더욱 이해하기 위하여, 폴리머 유도 SiC 물질의 국부 결정화의 공정은 TEM 및 EDS가 적용된다.

[0176] 도 10의 (a) 및 (b)는 아르곤 분위기 하에서, 1,100℃/0h에서의 HRTEM 및 매핑 결과를 나타내는 도면이고, 도 10의 (c) 및 (d)는 진공 분위기 하에서, 1,100℃/0h 에서의 HRTEM 및 매핑 결과를 나타내는 도면이다.

[0177] 도 10은 A11D0 및 V11D0에 대한 HRTEM 및 맵핑 결과를 나타내고. 두 가지 경우에서, 시작하는 온도에서 열분해된 물질의 비정질상 구조는 XRD 패턴의 넓은 피크와 잘 맞는다(도 4의 (a) 및 (d)).

[0178] 도 5의 (a) 및 (b)는 아르곤 분위기 하에서, 1,500℃/0h에서의 HRTEM 및 매핑 결과를 나타내는 도면이고, 도 5의 (c) 및 (d)는 진공 분위기 하에서, 1,500℃/0h에서의 HRTEM 및 매핑 결과를 나타내는 도면이다.

[0179] 도 5에 나타난 바와 같이, 아르곤 및 진공 분위기에서 더 많은 결정체가 발견되었다. 단지 하나의 격자 줄무늬는 β-SiC의 전형적인 면(111)에 대응하는 면간 거리가 0.25nm인 것으로 관찰되었다. β-SiC의 미결정 사이의 비정질의 Si-O-C의 존재는 β-SiC의 형성 및 결정화를 지연시켰다. 도 5의 (b) 및 (e)는 아르곤 및 진공 분위기 하에서, 결정구조 분석을 위한 전자회절분석(SAED)를 나타내고, 진공 분위기 하에서의 결정화가 아르곤 분위기 하에서의 결정화보다 더 우수한 것을 나타낸다.

[0180] 도 6의 (a) 및 도 8(b)는 아르곤 분위기 하에서, 1,500℃/2h에서의 HRTEM 및 매핑 결과를 나타내는 도면이고, 도 6의 (c) 및 (d)는 진공 분위기 하에서, 1,500℃/2h에서의 HRTEM 및 매핑 결과를 나타내는 도면이다.

[0181] 비정질의 Si-O-C는 여전히 관찰되며, 결정화된 SiC 입자 사이에 존재하였다. 맵핑 분석은 열분해 동안, 물질의 화학적 위치가 C, O, 및 Si로 이루어지며, SEM 실험결과와도 일치하였다. 상기 결과는 열분해온도 및 정치 시간의 증가가 결정화 및 입자 조대화를 촉진시킨다는 것을 나타내었다.

[0183] **실험예 6. SiC의 전구체의 라만 스펙트럼 분석**

[0184] 라만 스펙트럼은 Ar^+ 레이저에 의하여 생산된 514nm의 여기 파장(excitation wavelength)를 갖는 Renishaw 분광기에 의하여 수행되었다. 500cm^{-1}로부터 3,500cm^{-1}까지의 라만 시프트(Raman Shift)는 각각의 측정을 위하여, 5 스캔을 측정하여, 평가되었다. 샘플들은 10×확대 대물렌즈를 가진 레이카 광학 현미경(Leica optical microscope)으로 초점이 맞춰졌다. 520cm^{-1} 에서의 전형적인 라인은 라만 이동 스케일에서 기준(reference)로서 측정되었다. SPS 및 튜브 로에서의 열분해에 대한 라만 분광 분석 결과는 도 11에 나타내었다.

[0185] I_D/I_G (I_D and I_G represent the D band (~1352 cm^{-1}, breathing mode) 및 G band(~1590 cm^{-1}, in plane vibrational mode) Raman intensities, respectively)의 라만 비율은 일반적으로 탄소 물질의 양을 평가하기 위하여 적용되었다.

[0186] 도 11에 따르면, T14D1, A14D1, 및 V14D1에 대한 D 및 G 라만 피크는 더 좁아지고 더욱 확고해졌다. 상응하는 I_D/I_G 비율이 1.29, 1.22, 및 1.07으로 나타나고, 튜브 로부터 SPS로의 변화에 의하여, 아르곤 분위기 하에서 진공 분위기 하로의 변화에 의하여, 규칙도가 증가하는 것을 나타내었다.

[0187] 제2차 지역에서, 2D (~ 2700 cm^{-1}, C_{free} 에서의 흑연 유사 구조를 말함) 피크들이 관찰되었고, 강도는 열분해 방법의 변화 및 분위기의 변화에 따라 더욱 강해졌다. 그러나, SiC와 가까운 외형 덕분에, 흑연-유사 탄소의 형성은 명백하게 관찰되지 않았다(도 12a 내지 도 12c).

[0188] 도 12a는 1,400℃/1h에서 아르곤 분위기 하에서의 튜브 로(T14D1)에 대한 HRTEM 이미지 및 SAED 패턴을 나타낸 도면이고, 도 12b는 1,400℃/1h에서 아르곤 분위기 하에서의 SPS(A14D1)에 대한 HRTEM 이미지 및 SAED 패턴을

나타낸 도면이고, 도 12c는 1,400℃/1h에서 진공 분위기 하에서의 SPS(V14D1)에 대한 HRTEM 이미지 및 SAED 패턴을 나타낸 도면이다.

[0189] 도 12a 내지 도 12c에 따르면, SiC 미결정은 유리 탄소상과 공존하고, 동일한 열분해 조건에서, 더욱 많은 미결정 구역이 튜브 로(튜브소결)에 의한 미결정 구역보다 SPS에 의하여 더욱 많이 형성되었다.

[0190] 마찬가지로, 고해상도 이미지를 통해 측정된 SiC의 평균 미결정 크기는 각각 3.2, 3, 및 4.9nm이고, XRD로부터 계산된 결과와 잘 일치하였다. 작은 비정질의 탄소 구역은 도 12a 및 도 12b에 나타나며, 탄소 클러스터로서 남겨진 탄소 상을 나타내었다. 도 12c에서, 진공 분위기 하에서 SPS를 통하여, 가장 빠른 결정화 속도를 제공하였다. 또한, 결정화된 실리카가 관찰되지 않았다. 반응(1) 및 (2)에 대하여, 결정화된 실리카의 형성은 C_{free} 및 SiC 상의 존재에 의하여, 방해받음을 알 수 있었다.

[0192] **실시예 2에 따른 SiOC 세라믹 제조**

[0193] SiOC 세라믹 제조를 위하여 출발 물질인 액상의 전구체 및 그 점도는 표 7에 나타내었다.

표 7

[0195]

sample	Viscosity (Cp)
HR-U-02	138.91
PMX-200(50CS)	~40

[0197] 상기 액상 전구체를 300℃, Ar 분위기에서 SPS를 이용하여 열경화 시킨 결과 도 13a 및 도 13b와 같이 경화가 발생하였으며, 경화된 세라믹 전구체를 1,300℃, Ar 분위기에서 열분해 시킨 결과 도 13c 및 도 13d와 같이 대부분의 전구체 세라믹가 반응 (1) 및 반응 (2)에 의하여 제거되었는데 이는 SiC계 전구체와 달리 SiOC계 전구체에는 산소가 다량 포함되어 있기 때문에 고온에서 반응 (1) 및 (2)에 의하여 전구체 세라믹 내부에 존재하는 대부분의 Si가 O와의 반응에 의하여 제거되었기 때문이다.

[0199] **실시예 3에 따른 ZrC 세라믹 제조**

[0200] 실험에 사용된 ZrC계 전구체는 2,4-pentanedione을 zirconium n-butoxide에 혼합한 후 110℃에서 24h 교반하여 제조하였다. 제조된 전구체는 튜브 로를 이용하여 800℃에서 3시간 열처리 되었다. 그 이후 SPS를 이용하여 800 - 1,600℃의 온도 범위에서 분당 50℃의 승온속도로 0-2 시간 열분해 하였다.

[0202] 도 14a는 열분해 유지시간을 2시간으로 고정하고 열분해 온도를 변화시키면서 관찰되는 ZrC 상형성 거동을 나타내며, 상기 ZrC계 전구체의 열처리 시 800℃에서 미소한 크기의 ZrO_2가 형성되며, 1,200℃까지는 ZrO_2 결정립의 형성이 촉진되고 결정립의 크기가 증가하는 반면 1,400℃에서는 반응 (6)에 의해 ZrC가 형성됨을 알 수 있었다.

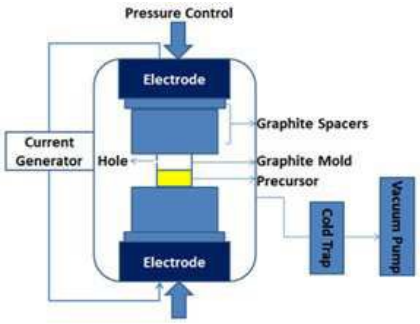
[0204] $$ZrO_{2(s)} + 3C_{(s)} \rightarrow ZrC_{(s)} + 2CO_{(g)} \quad (6)$$

[0206] 도 14b는 열분해 온도를 1,600℃로 고정하고 유지시간을 0시간부터 2시간 까지 변화시키면서 측정한 XRD 데이터로, 유지시간 0일 때는 ZrO_2의 형성이 관찰되나 유지시간이 0.5h 이상일 경우 ZrC 상이 형성되었는데 이는 사용된 전구체에서 먼저 ZrO_2가 형성되고 이후 형성된 ZrO_2가 C와 반응식 (6)과 같이 반응하여 ZrC가 합성되기 때문으로 ZrC 합성을 위해 시간이 필요하기 때문이다.

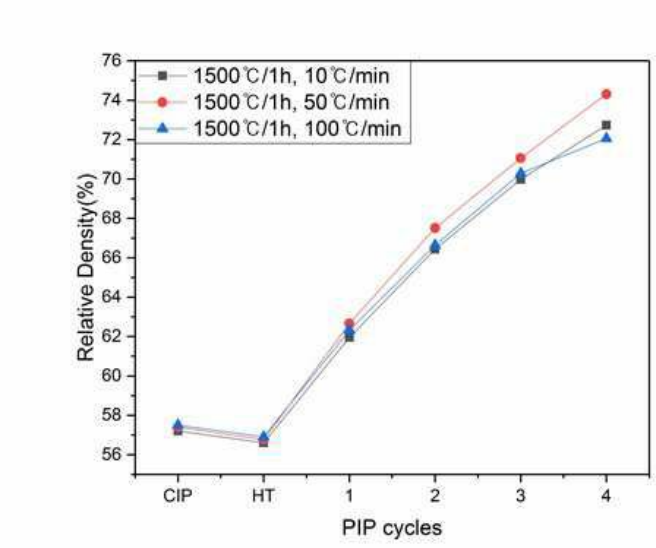
[0208] 도 15는 상기 ZrC계 전구체를 본 발명에서 제안된 SPS를 이용하여 분당 50℃의 승온속도로 1,600℃에서 2시간 열분해 한 후 형성된 ZrC의 형상으로 크기 100㎚ 이하의 매우 미세한 나노 ZrC 분말이 합성됨을 관찰하였다.

도면

도면1



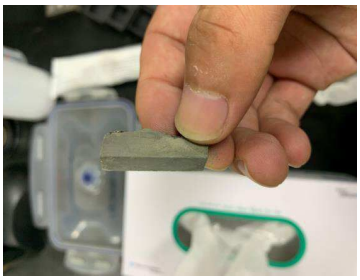
도면2



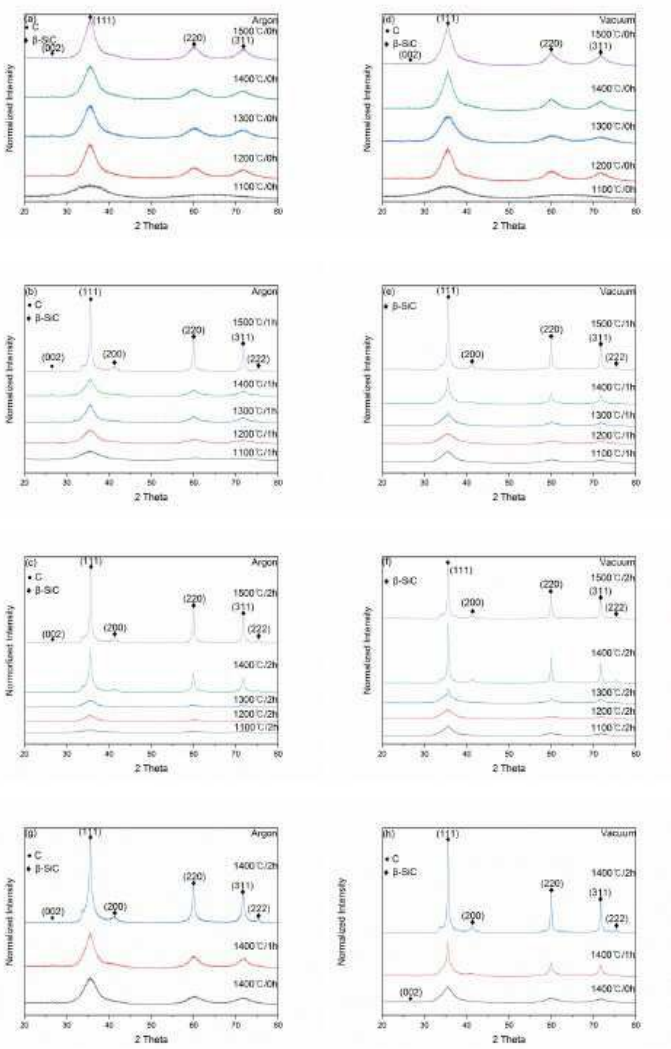
도면3a



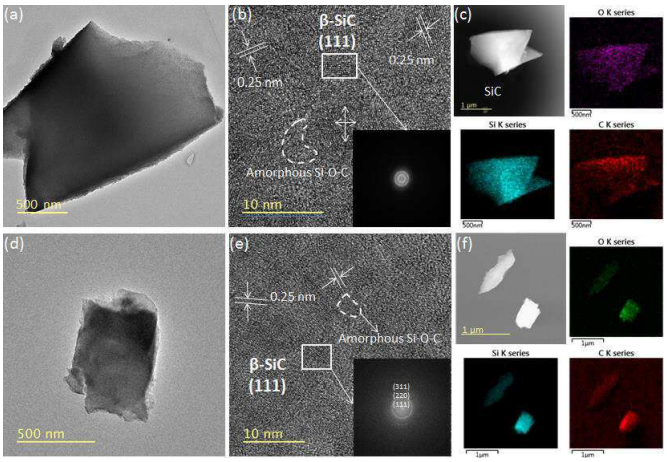
도면3b



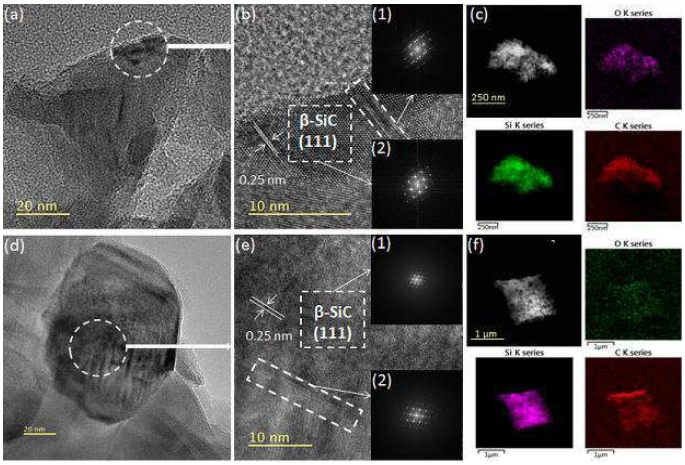
도면4


(a)
Argon
(d)
Vacuum
(b)
Argon
(e)
Vacuum
(c)
Argon
(f)
Vacuum
(g)
Argon
(h)
Vacuum
Normalized Intensity
2 Theta

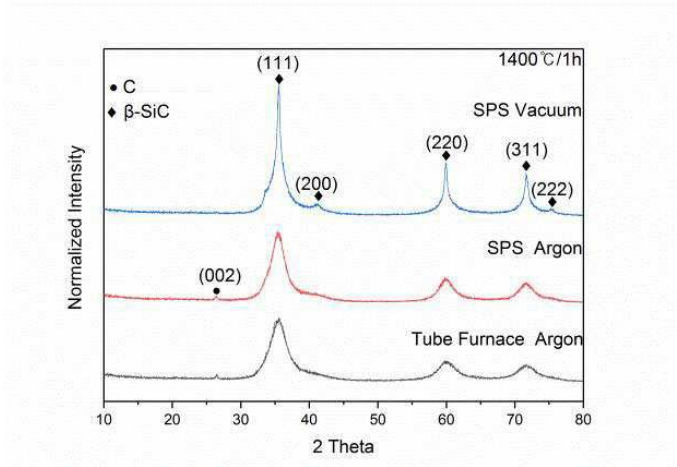
도면5


(a)
500 nm
(b)
β-SiC
(111)
0.25 nm
0.25 nm
Amorphous Si-O-C
10 nm
(c)
SiC
1 μm
O K series
Si K series
C K series
(d)
500 nm
(e)
0.25 nm
Amorphous Si-O-C
β-SiC
(111)
10 nm
(f)
1 μm
O K series
Si K series
C K series

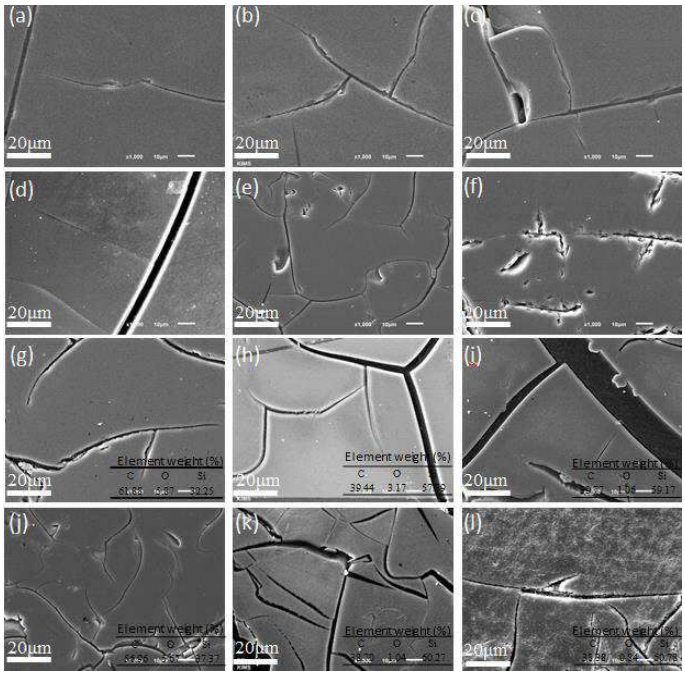
도면6


(a)
20 nm
(b)
(1)
β-SiC
(111)
(2)
0.25 nm
10 nm
(c)
250 nm
O K series
Si K series
C K series
(d)
(e)
(1)
β-SiC
(111)
0.25 nm
(2)
10 nm
(f)
1 μm
O K series
Si K series
C K series

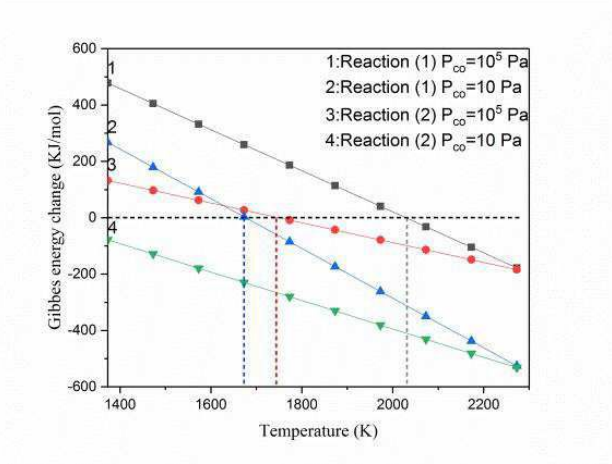
도면7


1400℃/1h
• C
♦ β-SiC
(111)
(200)
(220)
(311)
(222)
SPS Vacuum
SPS Argon
(002)
Tube Furnace Argon
Normalized Intensity
10
20
30
40
50
60
70
80
2 Theta

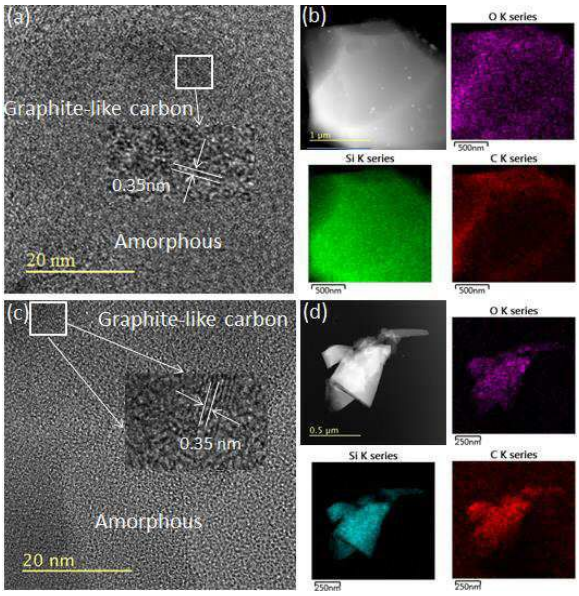
도면8


(a)
20μm
(b)
20μm
(c)
20μm
(d)
20μm
(e)
20μm
(f)
20μm
(g)
20μm
(h)
20μm
(i)
20μm
(j)
20μm
(k)
20μm
(l)
20μm

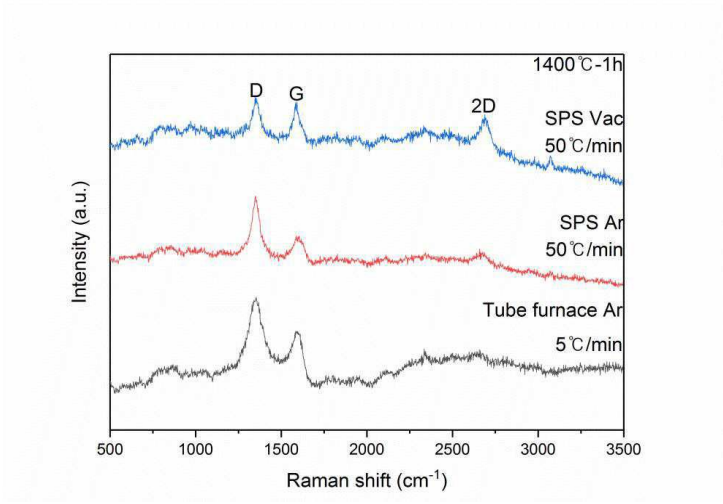
도면9


1:Reaction (1) $P_{co}=10^5$ Pa
2:Reaction (1) $P_{co}=10$ Pa
3:Reaction (2) $P_{co}=10^5$ Pa
4:Reaction (2) $P_{co}=10$ Pa
Gibbes energy change (KJ/mol)
Temperature (K)
600
400
200
0
-200
-400
-600
1400
1600
1800
2000
2200

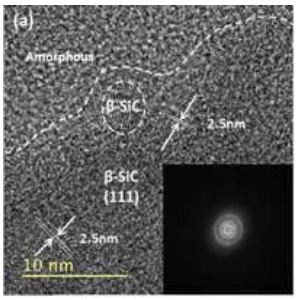
도면10



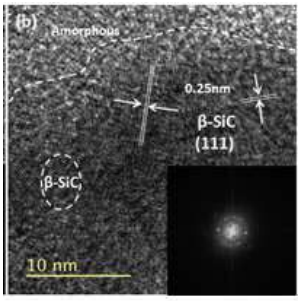
도면11



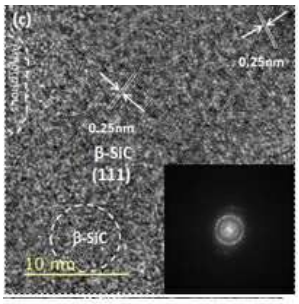
도면12a



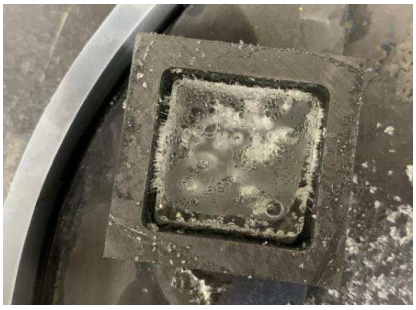
도면12b



도면12c



도면13a



도면13b



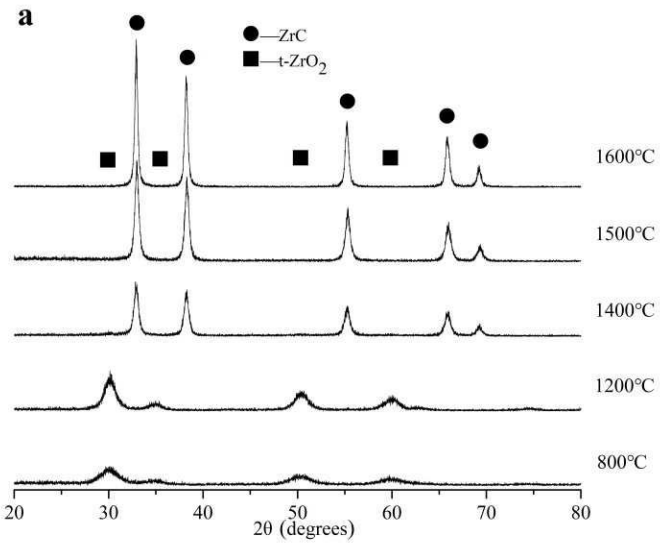
도면13c



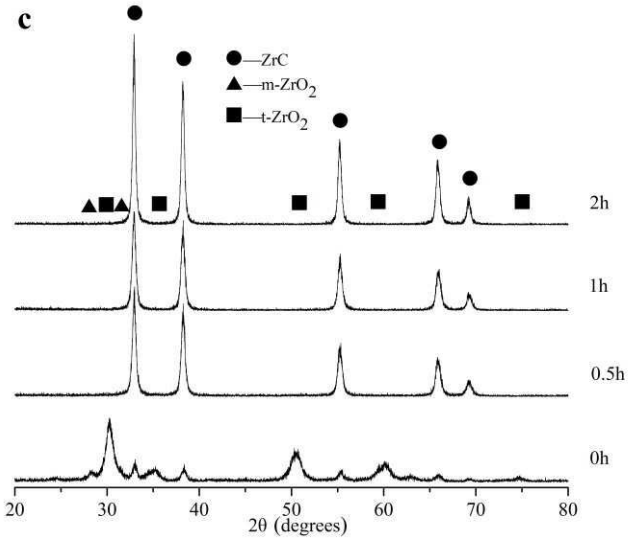
도면13d



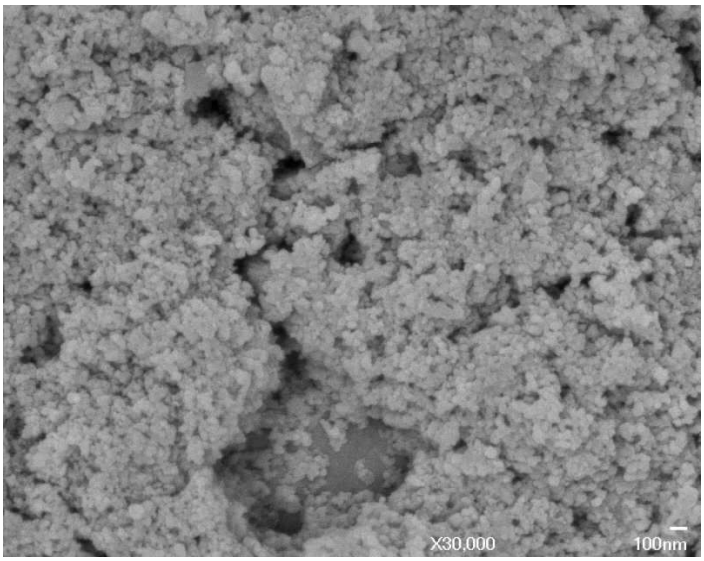
도면14a



도면14b


c
●—ZrC
▲—m-ZrO2
■—t-ZrO2
2h
1h
0.5h
0h
20
30
40
50
60
70
80
2θ (degrees)

도면15


X30,000
100nm