

폴리머 Precursor를 이용한 in-situ 나노 복합체의 제조: I. 질화규소 표면에서의 SiO₂ 피막형성에 따른 폴리머의 흡착거동

정연길 · 백운규*

창원대학교 공과대학 세라믹공학과
*한양대학교 공과대학 세라믹공학과
(2000년 2월 17일 접수)

Fabrication of in-situ Formed Nano-Composite Using Polymer Precursor: I. Adsorption Behavior of Polymer Followed SiO₂ Surface formation onto Silicon Nitride Surface

Yeon-Gil Jung and Ungyu Paik*

Department of Ceramic Science and Engineering, Changwon National University, Changwon 641-773, Korea

*Department of Ceramic Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received February 17, 2000)

초 록

질화규소 입자표면 위에 형성된 실리카와 phenolic resin과의 상호반응을 이용한 질화규소/탄화규소 나노 복합체를 제조하기 위해 실리카의 형성에 따른 phenolic resin의 흡착거동 및 흡착량을 ESA, UV 등을 이용하여 고찰하였다. 질화규소 입자표면에 형성되는 실리카의 양은 전처리 온도에 따라 점차적으로 증가되었으며, 실리카의 양이 증가함에 따라 입자의 전기적 거동은 질화규소에서 실리카쪽으로 이동되었다. 그러나 phenolic resin의 첨가량 증가에 따른 입자의 영전위점의 변화는 관찰되지 않았으며, mobility만 감소되었다. 소결 시 잔류 실리카나 잔류 카본이 남지 않도록 하기 위해서 질화규소 표면에 형성된 실리카의 양과 흡착된 phenolic resin에서 탄소의 흡착량을 정량적으로 계산하였으며, 이 결과 질화규소의 입자표면에 형성된 실리카와 흡착된 phenolic resin과의 상호반응에 의해서 잔류 실리카나 카본이 존재하지 않게 하기 위해서는 질화규소의 전처리 온도를 250°C이하로 하여야 함을 알 수 있었다.

ABSTRACT

Adsorption behavior and amount of phenolic resin followed silica (SiO₂) formation onto silicon nitride(Si₃N₄) surface were investigated using electrokinetic sonic amplitude (ESA) technique and with UV spectrometer, to fabricate Si₃N₄/SiC nano-composite based on reaction between SiO₂ formed and phenolic resin absorbed onto Si₃N₄ particle. The amount of SiO₂ was gradually increased depending on pre-heated temperature, by which electrokinetic behavior of the particle was moved from Si₃N₄ to SiO₂. However, isoelectric point (IEP) of the particle was not changed with increasing amount of phenolic resin, showing a decrease of mobility. The amount of SiO₂ formed and carbon from phenolic resin absorbed onto Si₃N₄ surface were calculated quantitatively to adjust the reaction between SiO₂ and phenolic resin, resulting in no residual SiO₂ and carbon. As a result, pre-heated temperature for optimized reaction was below 250°C, in which there was no residual SiO₂ and carbon.

Key words : Adsorption behavior, Silica, Si₃N₄/SiC nano-composite, Electrokinetic behavior, Pre-heated temperature

1. 서 론

질화규소계 재료들은 고강도, 고인성 및 고온까지의 크립 저항성, 높은 경도와 열전도도, 그리고 낮은 비중과 열팽창 계수와 같은 우수한 물성들을 가지고 있으며, 이러한 물성에 기인하여 질화규소계 재료는 다양한 산업부분에서의 응용성을 가지고 있다.¹⁻⁵⁾ 그러나 질화규소 (Si₃N₄) 세라믹은 소결조제나 미세구조에 따라 차이는 있으나 일반적으로 고온에서 (1000°C 이상) 기계적 특성이 크게 저하되는 것으로

알려져 있으며, 이러한 고온특성의 저하 현상은 소결성 향상을 위해 사용된 소결조제가 고온에서 액상을 형성하면서 발생하게 된다.⁶⁻⁸⁾ 이러한 질화규소 세라믹의 고온특성 향상을 위해서 최근에는 용점이 높은 희토류계 산화물을 액상조제로 사용하거나 Niihara group에서 제시한 나노 복합체 (nano-composite)를 이용하여 고온강도를 향상시키려는 연구가 진행되고 있다.⁹⁻¹²⁾

나노입자 (nano particle)를 이용한 복합체 제조에 있어서는 출발원료가 초미립이기 때문에 높은 비 표면적을 가지게

되며, 이러한 높은 비 표면적은 결국 입자간의 van der Waals 인력으로 인한 응집을 초래하게 되어 소결 시 입성장 등에 직접적인 영향을 미치게 된다. 따라서 나노 복합체를 이용하여 우수한 물성을 가지는 재료를 제조하기 위해서는 먼저 나노크기의 입자를 효과적으로 분산제어할 수 있는 공정기술이 필요할 뿐 아니라 입성장을 억제할 수 있는 소결 기술이 동시에 요구되어진다.

이러한 요구조건을 해결하기 위해 분산 및 취급이 용이한 폴리머 (polymer)를 출발원료로 사용하여 나노 복합체를 제조하는 연구가 주목을 받고 있으나, 세라믹 입자표면에 균일한 폴리머의 흡착이 이루어져야 한다는 새로운 요구조건을 만족시켜야 하며,¹³⁾ 균일한 흡착이 이루어지지 않고 폴리머가 입자들 사이에 응집되어 존재하게 되면 소결 후 미반응 잔류 카본이 남게 되어 소결밀도 및 기계적 특성을 저하시키게 된다. 따라서 폴리머의 흡착 및 분산에 관한 연구는 소결체의 물성에 직접적인 영향을 미치게 되므로 이에 관한 연구가 필연적으로 수행되어야 한다. 또한 습식 세라믹 분말 공정에서는 최적 공정조건을 위해 분산제와 결합제가 함께 첨가되며, 이들 공정 첨가제가 입자표면에 흡착되는 거동은 입자의 분산 및 응집에 영향을 미칠 뿐만 아니라 다음 공정단계인 성형시의 성형강도와 성형과립의 형태 및 강도 등에도 큰 영향을 미치게 된다.^{14,15)}

본 연구에서는 나노 크기의 탄화규소(SiC) 입자가 분산된 질화규소/탄화규소 나노 복합체를 제조하기 위해 질화규소 입자표면에 실리카(SiO₂) 층을 형성시키고, 실리카 층이 형성된 질화규소의 균일한 분산을 위한 분산조건의 제어 및 질화규소에 대한 phenolic resin의 흡착거동을 고찰하였다. 질화규소 입자표면의 실리카 층과 흡착된 phenolic resin 층에서 일어나는 SiO₂+3C→SiC+2CO의 반응기구를¹⁶⁾ 이용하여 질화규소/탄화규소 나노 복합체를 형성하는 최적 공정조건을 확립하고자 하였다. 본 연구의 수행으로 질화규소의 고온 기계적 특성 및 신뢰도 향상을 위해 기존에 연구되고 있는 나노입자를 이용한 나노 복합체의 제조공정을 대체할 수 있으며, 출발원료의 취급 및 가격에 대한 이점으로 응용성을 확보할 수 있을 것이다. 이러한 연구목적에 의해 본 연구에서는 다음과 같은 내용의 연구를 수행하였다. 첫째, 온도에 따라 질화규소 표면에 형성되는 실리카의 양을 정량적

으로 분석하였으며, 둘째, 실리카 층이 형성된 질화규소에 대한 phenolic resin의 흡착량을 정량적으로 계산하였다. 셋째, 이를 이용하여 SiO₂+3C=SiC+2CO의 반응으로 질화규소 기지(matrix)내에 나노 크기의 탄화규소 입자 외의 실리카 또는 카본이 잔류하지 않는 정량적인 반응량을 제시하였다.

2. 실험절차

2.1. 출발원료

본 연구에서는 고순도 질화규소(SN E-10, Ube Industries, Tokyo, Japan)를 출발원료로 사용하였으며, 분산제로는 산업계에서 널리 쓰이는 Daxad-34 (25 wt%, Poly-methacrylic acid, Mw=10,000, Hampshire Chemical Co. U. S.A.; 이하에서는 PMAA로 약함)를 사용하였다. 실리카와의 반응을 위한 탄소공급원 (carbon source)으로는 phenolic resin ([CH₂(C₆H₅)OH]_n, Phenolite KC-6350, Kangnam Chemicals, Incheon, Korea)을 사용하였다. 본 연구에서 사용한 출발물질의 특성은 Table 1에 나타내었다. 분산매체인 물은 증류수를 탈 이온 처리한 초정수와 0.01 M NaNO₃ H₂O를 이용하였으며 질화규소 슬립의 수소이온 농도 조절제로서는 시약급인 1.0 N HNO₃ 및 NH₄OH 용액을 사용하였다. 입도분포 및 비 표면적은 각각 Laser scattering법을 이용한 입도분석기 (Mastersizer X, Malvern Ins. Ltd., Malvern, U. K.) 및 BET N₂-gas adsorption (Autosorb-1, Quantachrome, Syosset, NY, USA)을 이용하여 측정하였다.

2.2. 특성평가

질화규소 분말을 10 v/o로 증류수에 분산시킨 후 초음파 분쇄기(Sonifier 450, Branson Ultra-sonics, U.S.A.)를 이용하여 질화규소 분말의 응집을 분쇄·분산하였다. 준비된 질화규소 슬립은 12시간 동안 ball milling하여 숙성시켰으며, magnetic bar를 이용하여 슬립을 교반시키면서 120°C에서 건조시켰다. 이렇게 준비된 질화규소 분말을 TG/DTA (SDT2960 Instruments, U.S.A.)를 이용하여 산화분위기에서 1000°C까지 온도를 올리면서 무게변화를 측정하였으며, 질화규소 표면에서 실리카 피막의 증가를 고찰하기 위해서 입도분석을 행하였다. Phenolic resin은 질소분위기에서 같은

Table 1. Physical Properties of Starting Material and Additives Used in This Study

Property	Materials	Si ₃ N ₄ Ube E-10(Japan)	Daxad-34 Hampshire Chemical Co. (U.S.A.)	Phenolite KC-6350 Kangnam Chemicals (Korea)
Chemical Com.		95% ≤ α 5% ≥ β	Poly(methacrylic acid)	[CH ₂ (C ₆ H ₅)OH] _n
Density(g/cm ³)		3.14	-	-
Particle Size(μm)		0.3	-	-
Surface Area(m ² /g)		9~12.5	-	-
Molecule W.(g/M)		-	10,000	3,511

방법으로 1400°C까지 승온시키면서 무게변화 및 열분해 반응을 측정하였다.

건조된 질화규소 분말은 TG/DTA 측정을 통해 얻어질 결과를 기초로 하여 각각 250°C, 500°C, 750°C에서 전처리 하였으며 (목적온도까지 승온 후 로냉시켰음), 이렇게 제조된 분말을 2 v/o로 0.01 M NaNO₃에 분산시킨 후 1 wt %로 미리 희석시킨 PMAA 또는 phenolic resin 용액을 첨가하여 분산 안정성을 가지게 한 후 24시간 동안 숙성 (숙성동안 입자의 침전을 방지하기 위하여 milling)하여 질화규소 입자표면에 충분히 흡착할 수 있도록 반응시간을 부여하였다. 모든 분산 및 혼합과정에서 직경 3인치의 horn type의 초음파 분쇄기를 이용하여 질화규소 분말을 분산시켰으며, 이 때 슬립의 온도 변화에 따른 PMAA 및 phenolic resin의 흡착거동 변화를 방지하기 위해 ice bath를 이용하여 수냉 (20°C로 유지)시키면서 슬립 내의 온도상승을 방지하였다. 준비된 슬립을 Electrokinetic Sonic Amplitude (ESA-8000, Matec Applied Sc., U.S.A.; 이하에서는 ESA로 약함)를 사용하여 수소이온 농도를 변화시키면서 PMAA 및 phenolic resin의 첨가에 따른 질화규소의 표면전하 변화를 관찰하였으며, 이를 위한 준비과정은 Fig. 1에서 도표로 나타내었다. 이때 phenolic resin의 흡착거동은 750°C에서 전처리 시킨 질화규소 분말 (실리카 피막이 형성된 질화규소 입자) 을 선택하여 첨가량에 따른 mobility 변화를 관찰하였다.

이와 함께 실리카 피막이 형성된 질화규소에 대한 phenolic resin의 흡착량을 비교하기 위해 전처리 되지 않은 질화규소 분말과 각 온도 (120°C, 250°C, 500°C, 750°C)에서 전처리 시킨 질화규소 분말에 대한 흡착량을 자외선 분광기 (UV-2101PC, Shimadzu, Japan)를 이용하여 측정하였다. 이를 위한 준비과정은 Fig. 1에서 나타낸 질화규소의 표면전하 관찰을 위한 준비과정을 따랐으며, 준비한 질화규소 슬립

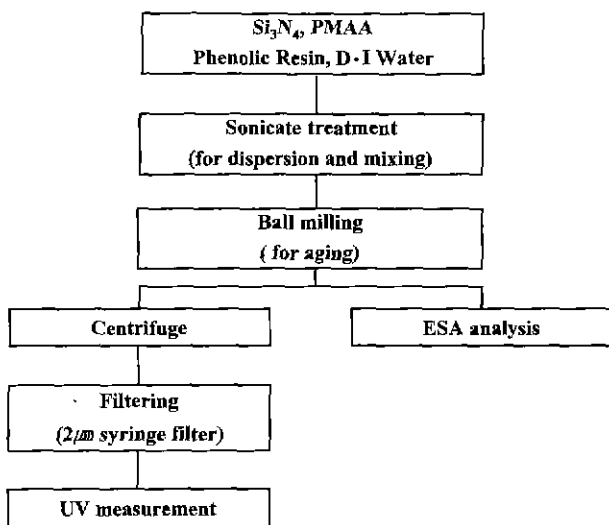


Fig. 1. Schematic diagram for ESA and adsorption measurement.

을 냉장 고속 원심분리기 (MEGA 17R, HANIL, Korea)를 사용하여 침전물과 부유물을 분리하였으며, 0.2 µm cellulose acetate 재질의 syringe filter를 사용하여 분리해 낸 부유물에 잔류할 수 있는 미세한 입자를 제거하였다. 이 부유물을 자외선 분광기를 이용하여 부유물에서 phenolic resin의 농도를 측정된 후 첨가한 phenolic resin의 초기 농도를 감산하여 질화규소 입자표면에 흡착된 phenolic resin의 흡착량을 계산하였다.¹⁷⁾

3. 결과 및 고찰

3.1. 실리카 피막형성 및 phenolic resin의 열분해

질화규소 표면에서 실리카의 형성정도는 전처리 온도와 분위기에 의존하게 되므로, 본 연구에서는 수계에서 분산시켜 120°C에서 건조시킨 질화규소 분말을 산화분위기에서 온도를 증가시키면서 무게변화를 측정하였으며, 그 결과를 Fig. 2(A)에서 나타내었다. 온도가 증가함에 따라 무게가 증가함을 알 수 있으며, 이것은 산화분위기에서 산소원자가 불안정한 질화규소의 표면에 흡착하여 실리카를 형성하게 되며 온도가 증가할수록 형성되는 실리카의 양이 증가하기 때문에 무게가 온도증가에 따라 증가하게 된다. 질화규소 입자표면에 형성된 실리카와의 반응을 위한 탄소의 공급원으로

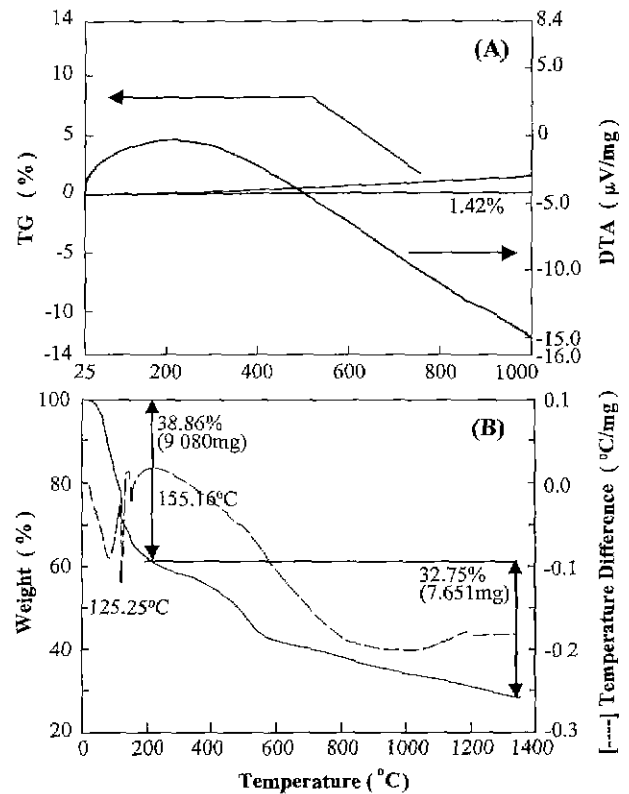


Fig. 2. TG/DTA results as a function of temperature: (A) Si₃N₄ dried at 120°C in oxidation atmosphere and (B) phenolic resin at N₂ gas atmosphere

사용된 phenolic resin의 무게변화량과 열분해 측정결과를 Fig. 2(B)에서 나타내었으며, 질화규소의 소결은 질소분위기 하에서 이루어지므로 질소분위기 하에서 1400°C까지 승온 시키면서 측정하였다. Phenolic resin은 125.25°C에서 1차 열분해를 되어 phenolic resin의 chain이 끊어짐을 알 수 있으며, 이때 급격한 무게감소를 나타내었다. 온도증가에 따라 phenolic resin의 무게는 점차적으로 감소되었으며, 1000°C에서 2차 열분해를 하여 탄소공급원으로서 40 wt%의 탄소가 생성됨을 알 수 있었다. 이 후의 온도증가에 따른 phenolic resin의 무게감소는 열분해된 카본이 수증기 또는 분위기중의 원소와 결합하여 지속적인 증발을 하기 때문인 것으로 사료된다.

3.2. 첨가제의 흡착에 따른 질화규소의 전기적 거동

질화규소의 전처리 온도에 따른 영전위점(isoelectric point, IEP 또는 point of zero charge, PZC) 및 mobility의 변화를 Fig. 3에서 나타내었다. 250°C에서 전처리 시킨 질화규소의 정전기적 거동은 전처리 하지 않은 질화규소와 유사한 거동을 나타내었으며, 질화규소를 500°C에서 전처리 시켰을 경우 영전위점이 pH 6.4로 변위되었으며 750°C에서 전처리 시켰을 경우 영전위점이 pH 5.7으로 이동함을 알 수 있었다. 질화규소의 표면에 형성되는 실리카의 양이 온도증가에 따라 점차적으로 증가하게 됨에 따라 (250°C 이상의 온도에서) 전체적으로 정전기적 거동은 실리카 거동으로 이동되는 것을 알 수 있다. 이러한 정전기적 거동의 변화로서 질화규소 표면에 형성되는 실리카의 정성적인 양을 확인할 수 있었다.

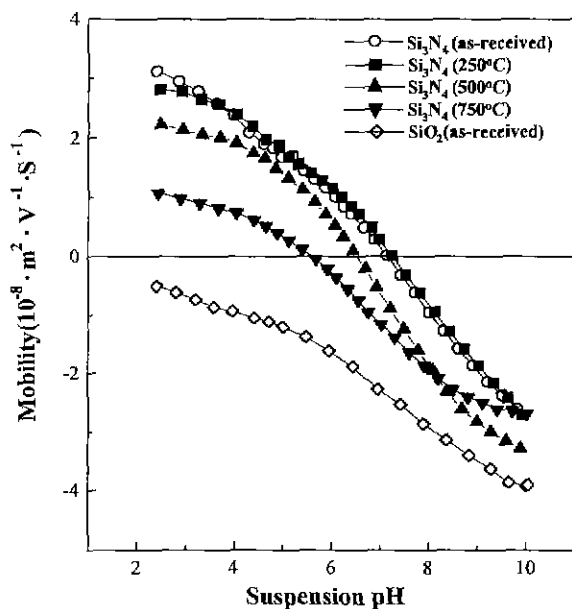


Fig. 3. Electrokinetic titration curves of Si₃N₄ prepared with various temperature.

Fig. 4(A)는 음이온계 분산제인 PMAA의 첨가량을 0.05 ~ 0.7 wt%/질화규소로 증가함에 따라 질화규소의 영전위점 변화를 나타내었다. 질화규소의 계면 물리·화학적 성질은 입자표면에 존재하는 amine기와 산화과정을 거쳐 생성된 silanol기에 의하여 좌우되며, 이들이 수용액에 존재하고 있는 전위 결정이온과 공정 첨가제인 분산제 및 결합제와의 흡착 반응을 통하여 입자의 물리·화학적 성질이 변화한다. PMAA는 산성영역에서 압축된 코일형태를 지니며 pH 3.5이상에서는 carboxylic acid(COOH)가 COO⁻기를 주로 가진 음이온 형태의 고분자이며 염기성으로 갈수록 이들의 구조는 산성에서와는 대조적으로 수성매체 속으로 길게 확장된 형태를 가지고 있다.¹⁸⁾ 이런 음이온 형태의 고분자가 질화규소 입자의 표면에 흡착하여 전체 전위를 음성전위로 전환시키는 것을 Fig. 4(A)에서 관찰할 수 있다.

본 연구에서 사용한 질화규소의 고유 영전위점인 pH 7.1 이하에서는 분산매체중의 전위 결정이온중 수소 이온이 질화규소의 입자표면에 선택적으로 흡착됨으로써 전체적으로 양성적 표면 전위를 띄게 되며, 음성적 전위를 띤 PMAA가 정전기적 인력에 의해 입자표면에 흡착함에 따라 전위가 음성적으로 변위된다. 그러므로 질화규소 입자표면의 전체 전위는 전위 결정이온인 수소이온의 양성적 전위와 입자표면에 흡착한 음성전위의 합으로써 전체 전위가 나타나고 있다. 따라서 Fig. 4(A)에서 나타낸 것과 같이 PMAA의 첨가량이 0.05 wt%/질화규소일 때는 영전위점이 pH 5.1이며, PMAA의 첨가량을 0.1 wt%/질화규소로 증가하면 pH 4.5로 더 산성쪽으로 내려가며, PMAA의 첨가량을 0.3 wt%/질화규소로 증가하였을 때는 pH 3.8로 변위되었다. 이 후의 PMAA 첨가량 증가에 따른 영전위점 및 mobility의 변화는 관찰되지 않았으며, 따라서 pH 8.0이상에서 0.3 wt% 이상의 PMAA 첨가에 따라 질화규소에 최대 분산안정성이 부여됨을 알 수 있었다.

한편 500°C에서 전처리 시킨 질화규소의 경우는 질화규소 입자표면에 실리카의 피막이 형성되었지만 상대적으로 750°C에서 전처리 시킨 질화규소 입자표면에 형성된 실리카의 피막보다 적음으로 질화규소의 영향을 받아 음 전위를 지니고 있는 PMAA의 영향이 750°C에서 전처리 시킨 질화규소의 경우보다 크다는 것을 Fig. 4(B)와 4(C)의 비교로서 알 수 있었다. 또한 750°C에서 전처리 시킨 질화규소의 경우 질화규소 자체보다 PMAA의 영향이 적음을 알 수가 있었다. 이것은 질화규소 표면에 형성된 실리카의 표면전하가 수계에서 음 전하 (negative charge)를 나타내어 음 전위를 가지고 있는 PMAA의 흡착이 상대적으로 적어 0.1 wt%/질화규소 이상에서 PMAA의 첨가에 따른 등전위점의 변화가 없음을 알 수가 있었다.

Precursor로서 첨가한 phenolic resin이 실리카를 형성하고 있는 질화규소 (750°C에서 전처리)의 정전기적 거동에 미치는 영향을 Fig. 5에서 나타내고 있다. Fig. 5에서 알 수 있

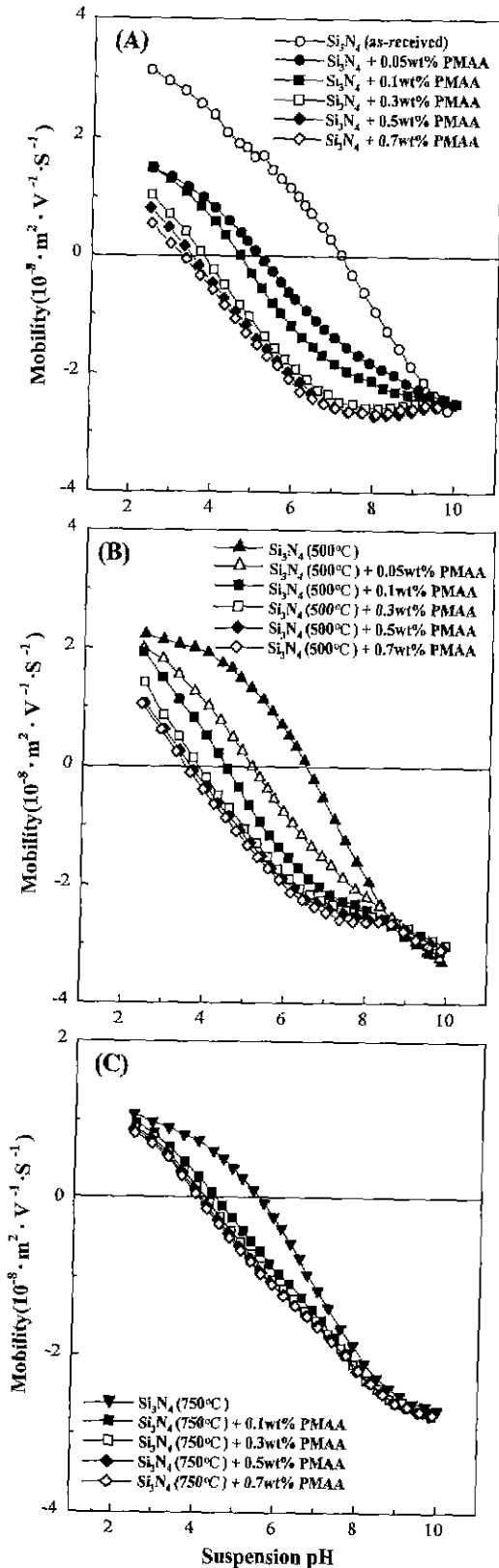


Fig. 4. Electrokinetic titration curves of Si_3N_4 prepared with various amount of PMAA: (A) Si_3N_4 as received powder, (B) Si_3N_4 powder pre-heat treated at 500°C and (C) Si_3N_4 powder pre-heat treated at 750°C .

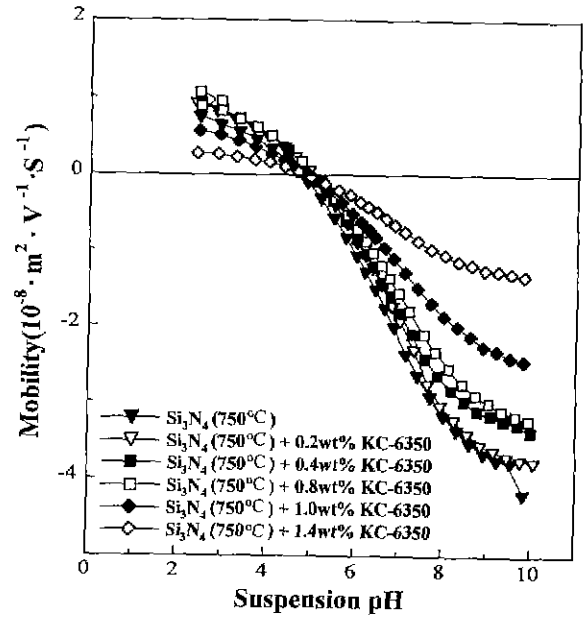


Fig. 5. Electrokinetic titration curves of Si_3N_4 pre-heat treated at 750°C prepared with various amount of phenolic resin.

듯이 phenolic resin은 질화규소의 영전위점을 변화시키지 않고 단지 표면전위만 전 영역에서 감소시킴을 알 수 있다. 이것은 phenolic resin이 중성적 전하를 띄고 있는 고분자로써 이들이 질화규소 입자의 표면에 흡착하여 결과적으로 screen effect로 인한 표면 전위를 감소시키는 역할을 하고, 상대적으로 결합제의 역할을 하고 있음을 보여준다.

3.3. 고분자 흡착량 거동 및 흡착 카본의 정량적 계산

질화규소의 입자에 흡착된 phenolic resin의 카본과 반응하게 되는 질화규소 입자표면에 형성된 실리카의 양을 측정하기 위해 출발원료(UBE-10 powder) 및 120°C 에서 건조시킨 질화규소를 산화분위기에서 250°C , 500°C , 750°C 및 1000°C 에서 전처리 시켜 입자의 평균 입경을 측정하였으며, Table 2에 나타내었다. 본 연구에서 측정한 출발원료(질화규소)의 입자크기는 공급회사에서 제시된 출발물질의 특성(평균입경: $0.3 \mu\text{m}$) 보다 큰 값을 나타내었다. 하소시킨 온도가 증가할수록 질화규소 입자표면에 형성되는 실리카의 양은 증가하게 되며, 이로 인해 질화규소의 입자크기(표면적)가 증가됨을 알 수 있었다.

Fig. 6에서는 최적 분산조건 및 성형조건으로 고려되어지는 pH 9.0 ± 0.2 영역에서 전처리 된 질화규소 입자에 흡착되는 Phenolic resin의 흡착거동을 나타내었다. Fig. 6에서 나타나듯이 질화규소 입자표면에 대한 phenolic resin의 흡착량(단위면적당)은 전처리 온도 및 첨가된 phenolic resin의 양에 의존하지 않으면서 일정하게 증가되고 있음을 알 수 있었다. 이것은 질화규소 표면에 대한 phenolic resin의 흡

Table 2. Change of Si₃N₄ Particle and Formation of SiO₂ with Increasing Temperature (means ± standard deviations)

Item \ Materials	Si ₃ N ₄	Si ₃ N ₄ dried at 120°C	Si ₃ N ₄ dried at 250°C	Si ₃ N ₄ dried at 500°C	Si ₃ N ₄ dried at 750°C	Si ₃ N ₄ dried at 1000°C
Particle Size(μm, Diameter) ^a	0.59 ± 0.06	0.6 ± 0.03	0.66 ± 0.06	0.7 ± 0.07	0.77 ± 0.05	0.78 ± 0.16
Increased Particle Weight(%) ^b	-	-	0.33 ± 0.03	0.5 ± 0.1	0.89 ± 0.1	1.31 ± 0.11
Formed SiO ₂ Weight(10 ⁻¹¹ mg) ^c	-	1.014	11.242 ± 2.1	19.08 ± 5.5	34.12 ± 3.6	36.887
Increased Particle Surface (10 ⁻¹² m ²) ^c	-	0.032	0.275 ± 0.03	0.448 ± 0.09	0.766 ± 0.02	0.770

^a Experimental data from particle size analysis

^b Data calculated from TG/DTA results

^c Mean values calculated from particle size analysis. SiO₂ Density(2.6 g/cm³)

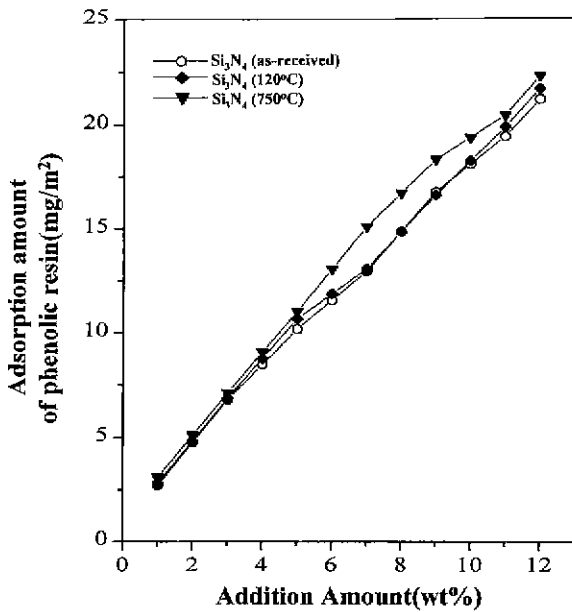


Fig. 6. Adsorption amount of phenolic resin per unit area of Si₃N₄ particle at pH 9.0 ± 0.2, as a function of addition amount of phenolic resin.

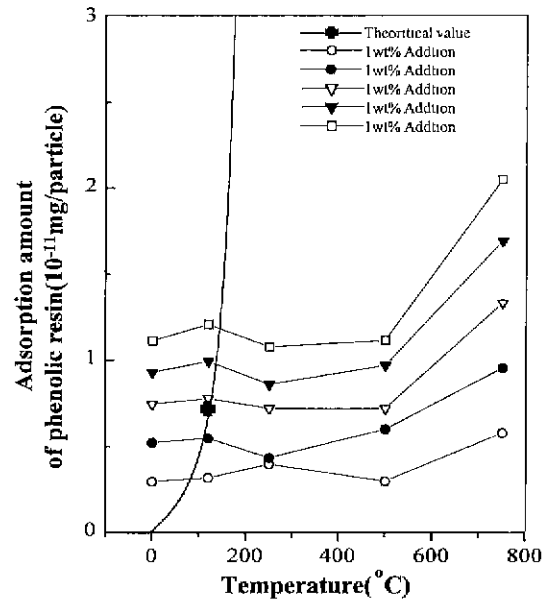


Fig. 7. Adsorption amount of phenolic resin per Si₃N₄ particle with addition amount of phenolic resin, as a function of preheat temperature.

착거동은 단지 입자크기에 의존함을 알 수 있으며, 이러한 것은 Fig. 7에서 나타난 온도에 따른 질화규소 한 개의 입자에 대한 phenolic resin의 흡착량으로서 확인할 수 있었다. 본 연구에서 측정된 흡착량은 50 ml 현탁액에서 2 v/o의 입자에 대한 흡착량이므로, 이것을 하나의 입자에 대한 흡착량으로 계산하였다. 또한 첨가된 phenolic resin의 양의 증가에 따라 흡착량도 함께 증가됨을 알 수 있었다. 그러나 일반적으로 중성적 전하성질을 띄고 있는 PVA와 같이 수소 결합에 의한 흡착거동을 나타낼 경우에도 일정한 양 이상에서는 포화흡착량 (saturated absorption amount)을 나타내어야 하지만,^{17,19)} 본 연구에서 출발원료로 사용된 phenolic resin의 경우에는 이러한 포화흡착점이 관찰되지 않았다.

출발원료 (질화규소)에 대해 120°C에서 건조시킨 질화규소와 이를 다시 250°C에서 전처리 시킨 경우의 입자 하나에

대한 무게 증가는 각각 1.014×10⁻¹¹ mg 및 11.242×10⁻¹¹ mg이다. 이때 출발물질의 입자반경 및 밀도를 기준으로 질화규소의 입자당 질량을 계산하였으며, 건조 및 전처리에 의해 증가된 입자반경을 실리카 피막형성에 따른 결과로 간주하여 실리카의 밀도 (2.6 g/cm³)를 고려하여 증가된 질화규소 입자 하나의 무게를 계산하였다. SiO₂+3C=SiC+2CO의 반응으로 탄화규소를 형성시키기 위한 실리카와 3배의 카본 (3C)에 대한 원자량의 비율은 5:3이어야 하며, phenolic resin에 함유된 최대 탄소의 함량은 77.78%이므로 질화규소 표면에 흡착된 실리카와의 완전한 반응을 위해 필요한 phenolic resin의 양은 각각 0.782×10⁻¹¹ mg 및 8.623×10⁻¹¹ mg이 되어야 한다. 그러나 이러한 조건은 120°C 전처리된 질화규소의 경우에는 충족되지만 250°C에서 전처리된 질화규소의 경우에는 표면에 흡착되는 최대 phenolic resin

의 양은 1.093×10^{-11} mg이므로(Fig. 7에서 5 wt%의 phenolic resin 첨가 시), 질화규소의 표면에 형성된 실리카의 양이 많아서 최대로 흡착되는 양의 phenolic resin를 첨가한 다하여도 이것을 소결시키면 잔류 실리카가 남게됨을 알 수 있다. 또한 phenolic resin의 2차 열분해를 통해 생성되는 최대 탄소량(phenolic resin의 40%)을 기준으로 흡착된 실리카와의 완전한 반응을 위해서 필요한 phenolic resin의 흡착량은 120°C와 250°C의 경우 각각 1.521×10^{-11} mg과 16.863×10^{-11} mg이 된다. 따라서 $\text{SiO}_2 + 3\text{C} = \text{SiC} + 2\text{CO}$ 의 반응으로 인해 잔류 실리카가 남지 않도록 하기 위해서는 질화규소의 표면에 형성되는 실리카의 양을 줄여야 하며, 이를 위한 방법으로는 초기 출발물질의 하소온도를 줄이거나 분위기 하에서의 전처리를 통해 최대한 질화규소의 입자표면에 형성되는 실리카의 양을 줄여야 할 것으로 사료된다.

4. 결 론

질화규소는 산화분위기에서 온도 증가에 따라 산화피막(SiO_2)의 형성 양이 증가함을 알 수 있었다. 이렇게 형성된 산화피막과 분산제인 PMAA와의 상호반응은 질화규소가 산화피막을 형성하면서 SiO_2 의 정전기적 거동을 나타내어 넓은 pH영역에서 음 전위를 나타내어 음 전위를 띄고있는 PMAA의 영향은 상대적으로 적음을 알 수가 있었다. 탄소공급원으로 첨가한 phenolic resin의 질화규소 표면으로의 흡착은 질화규소의 영전위점을 변화시키지 않으며 상대적으로 결합제의 역할을 하고 있음을 알 수 있었다.

질화규소 입자의 단위면적당 흡착되는 phenolic resin의 양은 전처리 온도에 의존하지 않고 연속적인 증가를 나타내었으며, 입자당 흡착되는 phenolic resin의 양은 전처리 온도의 증가에 따른 질화규소 입자크기의 증가로 인해 균일한 증가를 나타내었다.

$\text{SiO}_2 + 3\text{C} = \text{SiC} + 2\text{CO}$ 의 완전한 반응을 위해서는 질화규소 표면에 형성된 실리카의 양과 흡착된 phenolic resin (탄소) 양의 비율이 원자량의 비율인 5:3의 비율과 동일해야하지만 250°C이상에서 전처리 시킨 질화규소의 경우는 형성된 실리카의 양이 흡착되는 phenolic resin (탄소)의 양보다 훨씬 많아 소결 시 실리카가 잔류하여 고온강도 및 경도가 감소될 것으로 사료된다. 따라서 실리카가 잔류하지 않도록 하기 위해서는 질화규소의 전처리 온도를 250°C보다 낮추거나, 분위기 하에서의 전처리를 통한 실리카의 형성량을 제어해야 함을 알 수 있었다.

또한 낮은 온도에서 전처리 시킨 질화규소는 분산제 역할을 하는 PMAA의 영향이 크게 나타남으로 현탁액내의 질화규소를 효과적으로 분산시킬 수 있으며, 흡착되는 phenolic resin (탄소)의 양을 제어하여 위의 반응식에 의해 실리카나 카본이 잔류하지 않도록 제어할 수 있음을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국학술진흥재단의 1998년 자유공모과제 연구지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. C. J. Hwang and T. Y. Tien, "Microstructural Development in Silicon Nitride Ceramics," *Mater. Sci. Forum.* **47**, 84-109 (1989).
2. D. W. Recherson and R. M. Stephan, "Evolution of Application of Si_3N_4 -Based Materials," *Mater. Sci. Forum.* **47**, 282-307 (1989)
3. R. N. Katz, "Application of Silicon Nitride Based Ceramics in the U.S.," *MRS symposium proceedings*, **287**, 197-208 (1992).
4. R. N. Katz and J. G. Hannoosh, "Ceramics for High Performance Rolling Element Bearings: A Review and Assessment," *Int. J. High Technol. Ceram.*, **1**, 69-79 (1985).
5. M. J. Hoffmann, "Analysis of Microstructural Development and Mechanical Properties of Si_3N_4 "; pp. 59-72 in *Tailoring of Mechanical Properties of Si_3N_4* . Ed. by M. J. Hoffmann and G. Petzow, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, 1994.
6. W. A. Sanders and D. M. Mieskowski, "Strength and Microstructure of Sintered Si_3N_4 with Rare-Earth-Oxide Additions," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **64**(2), 304-309 (1985).
7. K. Jakus, J. E. Ritter Jr. and W. P. Rogers, "Strength of Hot-Pressed Silicon Nitride after High-Temperature Exposure," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(7), 471-475 (1984).
8. K. Komeya, Y. Haruna, T. Meguro, T. Kameda and M. Asayama, "Oxidation Behavior of the Sintered Si_3N_4 - Y_2O_3 - Al_2O_3 System," *J. Mater. Sci.*, **27**, 5727-5734 (1992).
9. K. Niihara, K. Sukanuma, A. Nakahira and K. Izaki, "Interface in Si_3N_4 -SiC nanocomposite," *J. of Mat. Sci. Letters.* **9**, 598-599 (1990).
10. K. Niihara, K. Izaki and T. Kawakami, "Hot-pressed Si_3N_4 -32% SiC nanocomposite from amorphous Si-C-N powder with improved strength above 1200°C," *J. Mat. Sci. Letters.* **10**, 112-114 (1990).
11. A. Sawaguchi, K. Toda and K. Niihara, "Mechanical and Electrical Properties of Silicon Nitride-Silicon Carbide Nanocomposite Material," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(5), 1142-1144 (1991).
12. H. Park, H. E. Kim and K. Niihara, "Microstructure and High Temperature Strength of Si_3N_4 -SiC Nanocomposite," *J. Euro. Ceram. Soc.*, **18**, 907-914 (1998).
13. C. S. Kim, Y. S. Oh, W. S. Cho, D. S. Lim and D. S. Cheong, "In-situ Fabrication of Si_3N_4 /SiC Nanocomposite using a Commercial Polymer," *J. Alloys and Compounds.* **274**, 229-233 (1998).
14. H. Takahashi, N. Shinohara, M. Okumiya, K. Uematsu, T. Junichiro, Y. Iwamoto and H. Kamiya, "Influence of Slurry Flocculation on the Character and Compaction of Spray-Dried Silicon Nitride Granules," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(4), 903-908 (1995).

15. J. L. Look and C. F. Zukoski, "Colloidal Stability and Titania Precipitate Morphology: Influence of Short-Range Repulsions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(1), 21-32 (1995).
16. P. Popper, "The Preparation of Dense Self-Bonded Silicon Carbide," pp. 209-219 in *Special Ceramics*. Ed. by P. Popper, Heywood, London, 1960.
17. V. A. Hackley, "Colloidal Processing of Silicon Nitride with Poly(acrylic acid): I, Adsorption and Electrostatic Interactions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**(9), 2315-2325 (1997).
18. M. R. Bohmer, Y. E. Sofi and A. Foissy, "Calorimetry of Poly-(Acrylic Acid) Adsorption on TiO₂," *J. of Coll. and Inter. Soc.*, **164**(1), 126-135 (1994).
19. V. A. Hackley, "Colloidal Processing of Silicon Nitride with Poly(acrylic acid): II, Rheological Properties," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**(9), 2421-2428 (1997).