

직응집성형법을 이용한 질화규소의 실험상 성형공정 및 성형특성

정운성 · Cecile Pagnoux* · 정연길** · 백운규[†]
한양대학교 공과대학 세라믹공학과
*Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle
**창원대학교 공과대학 세라믹공학과
(2002년 1월 25일 접수; 2002년 2월 18일 승인)

Near-Net-Shape Forming and Green Properties of Silicon Nitride by Direct Coagulation Casting Technique

Yun Sung Jung, Cecile Pagnoux*, Yeon-Gil Jung** and Ungyu Paik[†]

Department of Ceramic Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea
*ENSCI 47-73 avenue Albert Thomas, 87065 LIMOGES Cedex, France

**Department of Ceramic Science and Engineering, Changwon National University, Kyungnam 641-773, Korea
(Received January 25, 2002; Accepted February 18, 2002)

초 록

본 연구에서는 복잡 형상의 세라믹체를 효율적으로 성형할 수 있어 새로운 성형기법으로 부각되고 있는 직응집성형(Direct Coagulation Casting, DCC) 공정기술에 관하여 콜로이드 계면화학을 이용하여 연구하였다. 높은 고형분량을 가지는 안정된 질화규소 슬립을 제조하기 위하여 분산제, 소결조제 그리고 응집제 각각이 다양한 공정변수에 미치는 영향에 대하여 평가하였다. 1.0 wt% Tetraethylammonium Hydroxide(TEAH)를 첨가하여 염기영역에서 소결조제를 포함한 안정된 51 vol%의 질화규소 슬립을 제조할 수 있었다. 질화규소 슬립은 첨가된 $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{OH}$ 의 온도증가에 따른 열분해를 이용하여 직응집을 유도하였다. 염기영역에서, Al^{3+} 이온들이 aluminum hydroxide($\text{Al}(\text{OH})_3$)로 석출되면서 슬립내 OH^- 농도를 감소시켜 질화규소 슬립을 직응집시켰다.

ABSTRACT

In this proposed study, a new emerging shape forming technique Direct Coagulation Casting(DCC) which enables to fabricate complex-shaped ceramic parts has been investigated using colloid surface chemistry. Various process variables affected by dispersant, coagulation agent and sintering additives, have been evaluated in order to achieve highly concentrated stabilized silicon nitride suspensions. A high solid loading of 51 vol% in the dispersed silicon nitride suspension was prepared with 1.0 wt% Tetraethylammonium Hydroxide (TEAH), which obtained a stable silicon nitride suspension with sintering additives (Al_2O_3 and Y_2O_3) in alkaline regions. The addition of hydroxyaluminium diacetate into the suspension, which decomposed at elevated temperatures, led to coagulate of a silicon nitride suspension. In a basic medium, aluminum ions precipitated to aluminum hydroxide ($\text{Al}(\text{OH})_3$), leading to decreased OH^- concentration and, thus, coagulated suspension.

Key words : Silicon nitride, Dispersion, Direct Coagulation Casting(DCC), Suspension

1. 서 론

대표적인 이온·공유결합성 물질인 세라믹스는 다른 재료보다 우수한 특성을 갖고 있음에도 불구하고 성형이 어렵다는 이유로 그 응용면에서 많은 제약을 받고 있다. 세라믹스의 응용범위가 넓어질수록 원하는 모양과 원하는 물성을 유지하는 제조 공정에 대한 관심이 증대되고 있으며, 이러한 문제점을 극복하기 위한 새로운 성형법으로 대두된 공정이 직응집성형공정이다. 직응집성형공정은 균일하게 분산된

세라믹 현탁액으로부터 수소이온농도를 IEP쪽으로 이동시키고/또는, 이온 강도를 변화시켜 전기적 이중층의 압축으로 인한 척력의 감소로 현탁액을 응집함으로써 복잡 다양하고 우수한 세라믹 성형체를 제조할 수 있는 장점을 지니고 있다.

이와 함께 대표적인 세라믹 성형기법으로, 슬립 캐스팅(slip casting), 3차원 프린팅(Three Dimensional Printing (3DP)), 사출성형(injection molding), 겔 캐스팅(gel casting) 및 원심성형(centrifugal casting) 등을 들 수 있으나,¹⁻⁷⁾ 이러한 성형기술들은 각기 성형공정에서 다음과 같은 단점을 내재하고 있다. 슬립 캐스팅은 수용성 첨가제들의 이동과 불균일한 분포로 성형체의 밀도 분포가 일정치 않고, 건조하

[†]Corresponding author : upaik@hanyang.ac.kr

는데 시간이 오래 소요된다.²⁾ 사출성형의 경우 결합제의 탈지공정이 장시간 소요되어 제조가 가능한 제품 크기가 제한되며 이 과정에서 내부 결합이 잔존하기 쉽다.³⁾ 이러한 문제점들을 해결하기 위해 자동분해(depolymerization)되는 결합제를 개발하는 노력이 최근 들어 수행되었지만, 새롭게 연구·개발된 결합제에서는 유독성 문제가 아직 해결되어야 할 과제로 남아있는 실정이다. 또한 최근 MIT에서 연구·개발하고 있는 3DP 성형공정은 아직 검증단계를 벗어나지 못하고 있으며 장시간의 성형시간 및 1.0 μm 이하의 세라믹입자를 성형하는데는 성형공정상의 문제점이 많은 실정이다.⁴⁾ 그리고, 모노머(monomer)의 중합반응(polymerization)을 이용한 젤 캐스팅은 모노머의 신체유해성과 건조시 잔류기공의 형성으로 치밀한 소결체를 형성하기 어렵고, 성형시 촉매제(catalyst) 및 개시제(initiator)의 부가사용으로 인한 공정의 복잡화뿐만 아니라, 이들 첨가제의 불균일한 흡착으로 인한 국부적인 미중합반응(unpolymerization)으로 제품의 결합을 가져오는 단점이 있다.^{5,6)} 이와는 달리 본 연구에서 질화규소의 성형을 위해 응용된 직응집성형은 인체에 유해한 모노머 또는 반응제(reactor)를 사용하지 않으며 간단한 공정만으로 복잡정밀한 세라믹스 성형체를 제조할 수 있는 장점이 있다.

직응집성형을 통해 균일한 미세구조 및 높은 성형밀도를 가지는 응집체를 제조하기 위해서는 질화규소 슬립의 분산안정성이 필수적이다. 질화규소 분말의 경우 불규칙한 입자 모양, amine, siloxane기 등의 복잡한 계면화학(surface chemistry) 그리고 2중입자(산화물계와 비산화물계)의 소결조제 사용 등의 이유로 높은 고형분량을 가지는 슬립의 제조가 어렵다. Omatete 등은 알루미늄과 질화규소 슬립의 유동학(rheology) 특성을 비교하였으며, 여기서 40 vol% 질화규소 슬립특성은 60 vol% 알루미늄 슬립특성과 유사함을 보고하고 있다.⁸⁾ 이러한 보고는 Si_3N_4 분말의 경우 고농도 슬립제조에 어려움을 단적으로 나타내는 것으로서, Si_3N_4 슬립의 고농도화에 대한 연구의 필요성을 내포하고 있다. 따라서 Si_3N_4 슬립의 고농도화를 위해 수계 또는 비수계 매체에서 질화규소 분말의 분산안정성에 관한 많은 연구가 진행되어왔으나, 기존의 연구에서는 고분자를 용매에 첨가함으로써 질화규소 입자간 정전기적 입체안정화(electrosteric stabilization) 부여하거나 TMAH(Tetramethylammonium Hydroxide)를 사용하여 슬립의 pH를 염기영역으로 증가시켜 질화규소 슬립을 제조하는 것에 국한되었다.^{9,11)} 본 연구에서는 TMAH를 대신하여 TEAH(Tetraethylammonium Hydroxide)를 용매에 첨가함으로써 보다 안정된 고농도 슬립을 제조할 수 있는 분산거동을 제시하고자 하며, 첨가된 응집제(coagulation agent)의 열분해 특성을 이용하여 직응집성형공정을 보다 단순화시킬 수 있는 공정변수를 확립하고자 한다.

따라서 본 연구에서의 직응집성형은 크게 두가지 부분으

로 나누어 진행하였다. 첫번째로 높은 고형분량의 슬립을 제조하기 위하여 입자간 작용하는 응력을 수소이온농도 또는 고분자흡착에 의해 조절함으로써 잘 분산된 세라믹 슬립을 제조하기 위한 주요 공정변수를 제시하였고, 두번째로 잘 분산된 고농도 슬립을 내부반응을 통해 3차원적으로 가교된 균일한 미세구조의 응집체를 제조하여 성형체의 물성을 측정하였다.

2. 실험방법

2.1. 출발물질

본 연구의 Si_3N_4 는 상업적으로 널리 쓰이는 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (M11. H.C Starck, Berlin, Germany & E03. Ube industries, Japan)를 사용하였다. 소결조제로는 Al_2O_3 (Pechiney, France)와 Y_2O_3 (Rhone Poulenc, France) 분말을 각각 첨가하였으며, 사용된 출발 물질의 특성을 Table 1에 요약하여 나타내었다. 또한 분산제로는 분자량 600, 10,000, 60,000의 시약급 Polyethylenimine(PEI, Aldrich Chemical Co)과 Tetraethylammonium Hydroxid(TEAH, Aldrich Chemical Co), Trtramethylammonium Hydroxide(TMAH, Aldrich Chemical Co) 그리고 Polymethacrylic acid(Darvan-C, R.T. Vanderbilt company. U.S.A)을 사용하였으며, 분산매체인 물은 증류수를 탈이온 처리한 초정수(DI-water, 18 M Ω cm)를 이용하였다.

2.2. 질화규소 슬립 준비 및 물성측정

실형상(Near-Net-Shape) 성형체를 구현하기 위해서는 높은 고형분량의 슬립 제조가 필수적이며 이를 위해서는 세라믹 분말의 효과적인 분산이 가장 중요한 요소이다. 따라서 고농도의 Si_3N_4 슬립을 제조하기 위하여 여러 가지 분산제를 사용하여 그 결과를 고찰하였다. 본 연구에서는 세라믹 성형공정에서 분산안정성을 가진 Si_3N_4 슬립 준비에 필수적인 Si_3N_4 입자의 입자표면특성변화에 따른 계면전위 연구를 위해 Electrokinetic Sonic Amplitude(ESA-8000, Matec Applied Science, Hopkinton, MA, USA)를 이용하여 이동도(mobility)를 측정하였다. ESA는 아래의 식에 의하여 입자의 전기적 이동도(electrical mobility)와 상호 연관지을 수 있다.¹²⁾

Table 1. Power Characteristics

Powder	Size distribution d90,d50,d10 (μm)	Density (g/cm^3)	Supplier
Si_3N_4 (M11)	1.2 0.47 0.2 ^a	3.2 ^b	H.C Starck, Germany
Si_3N_4 (E03)	3.0 1.0 0.5 ^a	3.1 ^b	Ube Industries, Japan
Al_2O_3	1.0 0.43 0.2 ^a	3.9 ^b	Pechiney, France
Y_2O_3	3.7 1.9 0.55 ^a	4.7 ^b	Rhone-Poulenc, France

^a sedigraph 5100, Micromeritics.

^b pycnometer 1305, Micromeritics.

$$ESA = c\phi\Delta\rho\mu(\omega)G_f = P/E \quad (1)$$

위 식에서 P/E 는 가해진 교류전기장에서의 압력의 크기이며, c 는 분산매체에서의 음속, ϕ 는 입자부피분율, $\Delta\rho$ 는 용매와 입자간의 밀도차, $\mu(\omega)$ 는 동적 이동도(dynamic mobility), 그리고 G_f 는 기기의 기하학적 인자이다. 그러므로 ESA 측정 결과는 입자의 동적 이동도와 비례한다. 질화규소 슬립의 수소이온 농도 조절제로서는 시약급인 1.0 N HCl 및 NaOH 용액을 사용하였다.

질화규소 분말을 초정수에 분산시킨 후 고농도 슬립 제조를 위한 공정변수 확립을 위하여 여러 종류의 분산제를 첨가하여 그 거동을 관찰하였다. 모든 분산 및 혼합 과정에서 초음파 분쇄기(VC600, Sonic & Materials, U.S.A)를 이용하여 슬립을 분산시켰으며 이렇게 준비한 슬립을 약 12시간 이상 숙성하여 첨가된 고분자 또는 분산제가 질화규소 입자 표면과 충분한 흡착을 할 수 있도록 반응 시간을 부여하였다. 특히 슬립의 온도 변화에 따른 고분자의 흡착거동 변화를 방지하기 위하여 cup horn을 이용하여 수냉시키면서 슬립 내의 온도 상승을 방지하였다. 이렇게 숙성한 슬립을 ESA를 사용하여 3.5 vol% 고형분량(solid loading)에서 고분자 및 강 염기(strong base) 첨가에 따른 질화규소 표면 전하의 변화를 관찰하였으며, 45 vol% 고형분량으로 준비한 질화규소 슬립을 Rheometer(Carri-med CSL 100, England)를 사용하여 점도 거동을 관찰하여 공정환경변수(첨가되는 고분자의 종류, 시간 등)에 따른 질화규소 입자의 분산 안정성을 평가하였다.

2.3. 직응집성형공정

준비된 슬립을 원기둥 형태($\phi=20$ mm, $h=10$ mm)의 테프론(Teflon) 몰드에 넣은 후 슬립과 외부공기와의 접촉이 없도록 밀봉하였다. 밀봉된 몰드는 60°C 오븐에서 2시간동안 직응집성형을 실시하였다. 성형이 끝난 시편은 다시 상온에서 2시간 건조를 하였고 몰드를 제거 한 후 60°C 오븐에서 2시간 건조를 실시하였다. 제조된 성형체의 기공크기 및 분포는 수은 기공도 측정기(Autoscane-25, 60, Quantachrome Co., U.S.A)를 사용하여 측정하였으며, 이때 측정압력의 범위는 0~60,000 psi로 하였다. 성형체의 밀도는 수은 치환방법(mercury displacement method)를 사용하여 측정된 부피로부터 계산되었다. Fig. 1에서 질화규소 직응집성형공정 흐름도를 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 질화규소입자의 분산안정성

3.1.1. 고분자 전해질 첨가의 영향

Fig. 2에서는 질화규소 분말과 소결조제로 쓰이는 알루미늄 나, 이트리아의 수계 슬립의 거동을 pH변화에 따라 측정하

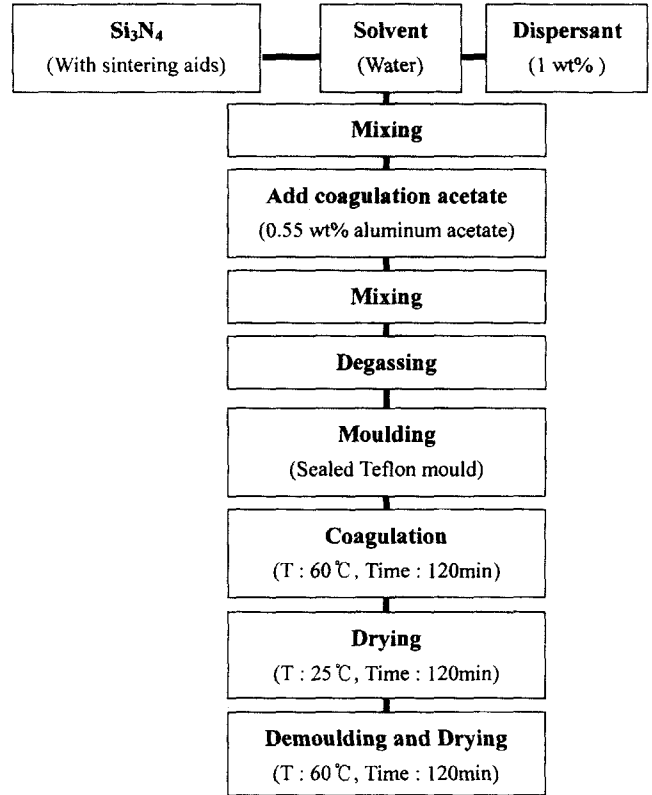


Fig. 1. Schematic diagram for direct coagulation casting of silicon nitride.

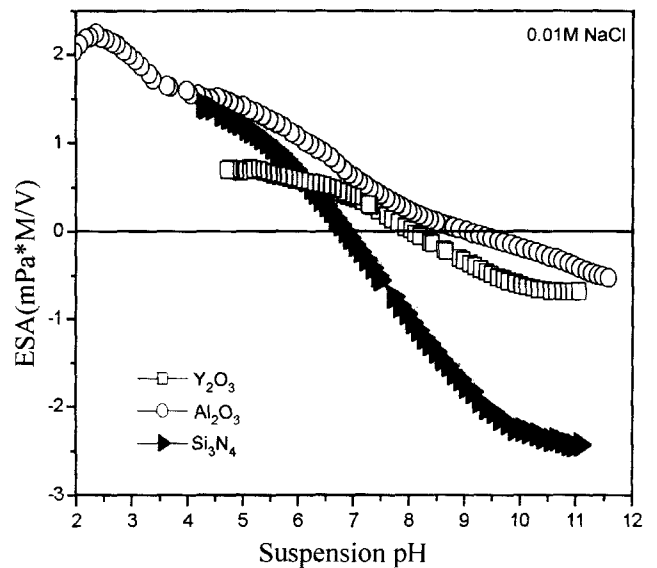


Fig. 2. Electokinetic mobility of Si_3N_4 , Al_2O_3 and Y_2O_3 with variation of suspension pH in 0.01 M NaCl.

결과를 나타내고 있다. 각 분말의 등전점(IEP: Isoelectric Point)은 Si_3N_4 의 경우 약 pH 6.7, Al_2O_3 의 경우 약 pH 8.8 그리고 Y_2O_3 의 경우 약 pH 8을 나타내었다. 등전점보다 낮

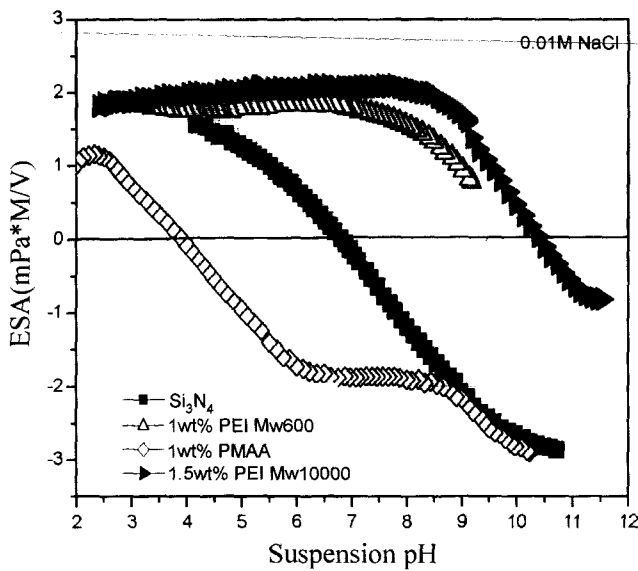


Fig. 3. Electrokinetic titration curves versus suspension pH for 3.5 vol% Si_3N_4 suspensions in 0.01 M NaCl with different polymeric dispersants.

은 영역에서의 세라믹 분말의 경우 미립자의 표면이 양전하를 형성하게 되고 그 이상의 pH 영역에서는 음전하를 형성하게 된다.

Fig. 3에서는 3.5 vol%의 질화규소 슬립에 1.0 wt% PMAA (Polymethacrylic Acid), 분자량 600, 10,000을 가지는 PEI (Polyethylenimin)를 첨가하여 pH 변화에 따른 ESA 거동을 나타내었다. 양이온계 분산제인 PEI의 경우 중성영역($7 < \text{pH} < 8$)에서 전위결정 이온중 수소이온이 Si_3N_4 입자와 강하게 결합하여 질화규소 입자가 가지는 표면전위거동을 역전시켜 넓은 영역의 pH 범위에서 비교적 높은 이동도 값을 나타내었다. pH 8 이상의 영역에서는 양전하를 띤 질화규소 표면전하가 급격히 떨어져 약 pH 10의 영역에서 등전점을 나타내었다. Hom 등은 pH 2의 영역에서 PEI의 amine group의 대략 70% 정도가 양자(proton)화 되어 양전하를 형성하게 되며, pH가 증가할수록 양전하가 감소한다고 보고되고 있다.¹³⁾ 본 연구에서도 PEI를 첨가한 슬립의 경우 pH 증가에 따라 이동도 값이 감소하며 pH 10.5 정도에서 등전점을 가짐을 확인할 수 있었다. 중성영역의 pH에서는 많은 양의 amine group들이 양자화 되어 음전하를 띠는 질화규소 표면에 흡착하여 양전하를 형성하게 되며, pH가 감소할수록 양전하를 가지는 고분자와 질화규소 표면의 양전하 간의 정전기적 반발력에 의해서 흡착된 양이 감소하게 되며, pH가 증가할수록 첨가된 고분자가 중성화 되면서 표면전하를 떨어뜨린다고 사료된다.

질화규소의 경우 pH 6.7 정도에서 등전점을 가지며 pH 6.7 이상의 영역에서 음의 표면전하를 나타내는데 이는 질화규소 표면의 silanol 기들이 해리됨에 따라 SiO^- 를 형성하

기 때문이라 생각된다. 그러나 PMAA를 첨가한 경우에는 등전점이 pH 6.7에서 pH 4 정도의 산성영역으로 이동함을 관찰할 수 있었으며, 입자의 이동도 거동이 pH에 강하게 의존함을 알 수 있었다. pH 8.8에서부터 pH 11.4의 영역에서는 PMAA를 첨가한 슬립의 표면전하 거동이 첨가제를 첨가하지 않은 질화규소 슬립의 거동과 일치하였으며, 따라서 이 영역에서는 첨가된 고분자가 질화규소 표면에 흡착하지 않음을 나타낸다. 이것은 PMAA와 질화규소 입자의 표면전하가 모두 음전하를 띠게되어 서로간 반발력에 의한 것으로 사료된다. pH 6의 영역에서부터 이동도 값은 급격히 감소하여 pH 4 이상의 영역에서는 양전하를 형성하는데 이는 PMAA의 carboxylate기의 중성화와 free hydroxyl surface 기의 양자화에 인한 것으로 사료된다. Hackley 등의 연구결과에 의하면 PMAA의 경우 pH에 따라서 고분자의 형태를 달리한다고 보고되고 있다.¹¹⁾ 산성영역에서는 압축된 코일의 형태를 가지며 이온화 되는 정도가 낮고 pH 3.5 이상에서는 carboxylic acid(COOH)가 COO^- 기를 주로 가진 음이온 형태의 고분자이며 이들의 구조는 산성에서와는 대조적으로 길게 확장된 형태를 가지고 있다. 이런 음이온 형태의 고분자가 질화규소 입자의 표면에 흡착하여 전체 전위를 음성전위로 전환시키는 것을 Fig. 3에서 확인할 수 있다. 즉 질화규소는 pH 6 이하에서 분산매체 중의 전위 결정이온 중 수소 이온이 질화규소 입자표면에 선택적으로 흡착함으로써 전체적으로 양성적 표면전위를 띄고 있으나, 음성적 전위를 띤 PMAA가 입자표면에 흡착함에 따라 전위가 음성적으로 변위되어 감을 알 수 있다. 그러므로 질화규소 입자 표면의 전체 전위는 전위 결정이온인 수소이온의 양성적 전위와 입자표면에 흡착한 음성전위의 합으로써 전체 전위가 나타나고 있다.

Fig. 4에서는 위에서 관찰된 결과(Fig. 2와 Fig. 3)를 바탕으로 분자량이 다른 PEI와 PMAA를 0.1 wt%~2.0 wt% 범위에서 첨가량 변화를 주면서 Si_3N_4 와 Al_2O_3 그리고 Y_2O_3 분말의 이동도 값을 측정된 결과를 나타내고 있다. PEI(Mw : 10,000)의 경우 0.1 wt% 첨가에도 불구하고 높은 이동도가 관찰되었다. 즉, 분산매체 중의 전위 결정 이온 가운데 수소이온이 Si_3N_4 표면에 흡착하여 전체적으로 양성적 전하를 형성하고 있다. 분자량 60,000 PEI의 경우 첨가량을 증가시키면 따라 이동도가 감소하는 경향을 보이고 있다. 초기 0.1 wt% 첨가시 세라믹 미립자와 고분자간 흡착에 의해 입체적 반발력(steric repulsion)을 부여하지만 첨가량을 증가함에 따라 흡착되지 않고 용매에 녹아있는 잉여 고분자에 의하여 이온강도를 증가시켜 입자간의 반발력을 떨어뜨림으로 인하여 이동도가 감소된다고 생각되어 진다. 결국 입자와 결합하지 못하고 용매에 들어있는 잉여 고분자들은 이온강도를 증가시켜 입자간 반발력을 감소시킴으로써 슬립의 점도를 증가시켜 결과적으로 분산안정성에 나쁜 영향을 미칠 수 있다고 사료된다.

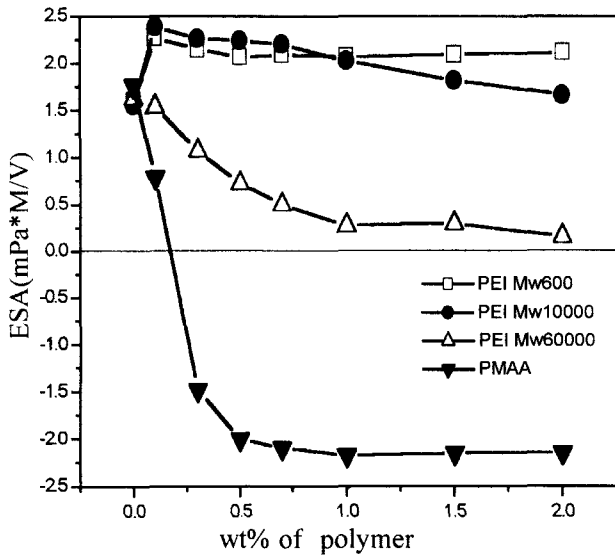


Fig. 4. Electrokinetic titration curves versus polymer concentration behavior for Si_3N_4 (M11) with different polymeric dispersants.

Fig. 5에서는 첨가량증가에 따른 pH 변화를 나타내고 있다. 고분자 첨가제의 양이 증가할수록 전체적으로 pH가 증가함을 보이고 있다. PMAA를 첨가한 경우 슬립의 pH는 약 7정도에서 고정되고 있다. Y_2O_3 의 경우 pH 6 이하에서 해리되기 때문에 고농도의 질화규소 슬립을 제조 함에 있어 PMAA는 적합하지 않다고 할 수 있다.

Fig. 6은 Si_3N_4 와 소결조제로 쓰이는 Al_2O_3 그리고 Y_2O_3 분말에 분자량이 다른 PEI와 PMAA를 첨가하여 이동도를 측정 한 결과이다. Y_2O_3 의 경우 PEI와 PMAA를 첨가하였을 때 비교적 낮은 이동도 값을 가짐을 알 수 있다. 이는 고농

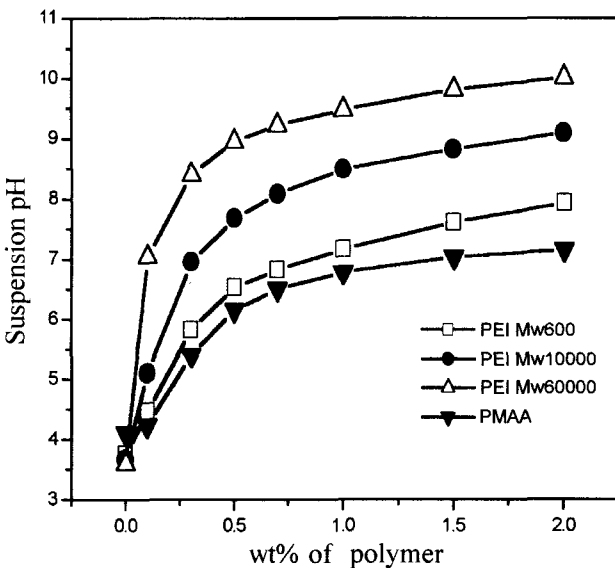


Fig. 5. Suspension pH variation versus polymer concentration with different polymeric dispersants.

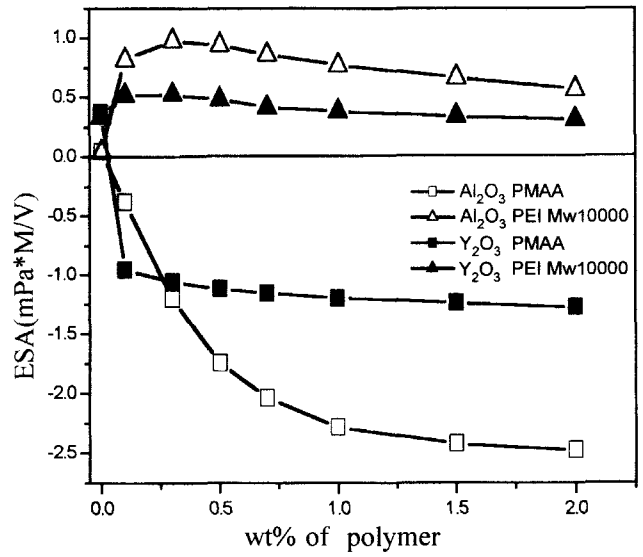


Fig. 6. Electrokinetic titration curves versus polymer concentration for sintering aids.

도의 질화규소 슬립을 제조한 후 소결조제인 Y_2O_3 첨가시 약간의 이동도 감소를 가져올 수 있으며 그로 인하여 전체적인 슬립의 분산안정성에 영향을 줄 수 있다. PMAA의 경우 Al_2O_3 그리고 Y_2O_3 분말 모두에 강하게 흡착되어 음전하를 형성 하지만, PEI를 첨가한 Al_2O_3 와 Y_2O_3 슬립의 분산안정성에 비하여 PMAA를 첨가한 경우 비교적 높은 이동도 값을 가졌다.

질화규소 슬립(45 vol%의 고형분량)에 분자량이 10,000인 PEI를 첨가량을 달리하면서 점도 측정 한 결과를 Fig. 7에서 나타내었다. 슬립은 비뉴턴유체(Non-Newtonian fluids)에 해당하므로 전단속도와 전단응력의 변화에 따라 점도가 변

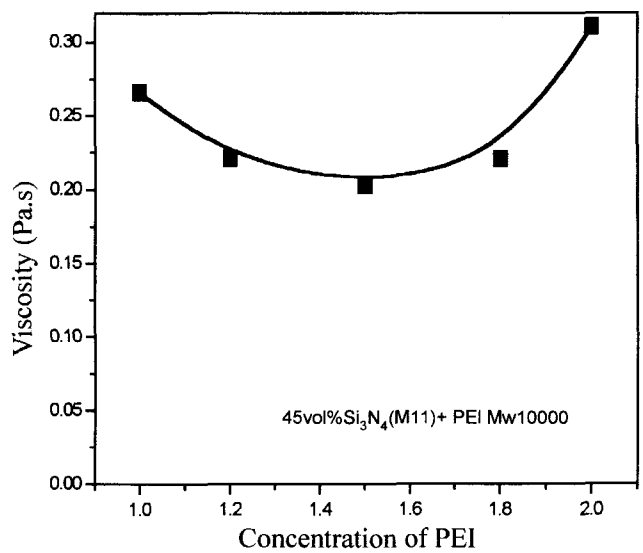


Fig. 7. Apparent viscosity behavior versus PEI concentration measured at a constant shear rate of 159(1/s).

하게 되며, 낮은 전단속도에서 점도의 측정응집체의 점도와 슬립의 구조에 관한 정보를 제공한다. 전단속도가 높아지면 응집체가 파괴되고 전단속도나 응력이 낮아지면 다시 응집되는 thixotropy 거동을 보였다. Fig. 7에서는 각각의 슬립의 전단속도를 고정하여 비교한 것으로 1.5 wt% 정도의 PEI 첨가시 가장 낮은 값의 점도값을 가짐을 알 수 있었다. 첨가된 PEI량이 증가할수록 점도값의 증가를 가져오고 있는데 T. Radeva 등의 연구자에 의하면 입자와 입자간의 간격이 폴리머가 침입하지 못할 정도로 가까우면 공핍현상 (depletion flocculation)이 발생하여 점도를 상승시킨다고 보고하고 있다.¹⁴⁾ 즉 적정 농도 이상의 분산제 첨가시 분산효과를 감소시킬 수 있다.

3.1.2. 강염기 용액 첨가의 영향

Fig. 2에서부터 질화규소의 경우 염기성 영역에서 높은값의 정전기적 반발력을 가짐을 확인할 수 있었다. 이에 질화규소 슬립에 순수한 정전기적 반발력을 부여하기 위하여 강염기성 용액(strong basis solution; TMAH, TEAH)을 첨가하여 그 특성을 관찰하였다. 수계에서의 질화규소 입자표면과 H⁺와 OH⁻ 이온간의 반응은 여러 종류의 계면 반응을 일으키며, silica와 silanols과의 반응, ammonia와 amine간의 반응, 해리 등 여러 가지 복잡한 계면반응을 가진다.¹⁵⁾ 질화규소의 경우 등전점 이상의 pH 영역에서는 주로 SiO⁻, Si₂N⁻, 등전점 이하에서는 SiOH₂⁺, SiNH₂⁺ 이온 형성으로 인하여 표면전하를 발생하게 되며, 염기성 영역에서의 정전기적 반발력의 증가는 질화규소 표면의 Si-O⁻로 하전된 음전하의 밀도가 TEAH와 TMAH가 가지는 R-N⁺ 기들과 질화규소 입자표면의 Si-O⁻ 기들간의 정전기적 반응을 주기에 충분하기 때문에 염기성 영역에서 안정된 슬립을 제조할 수 있다.

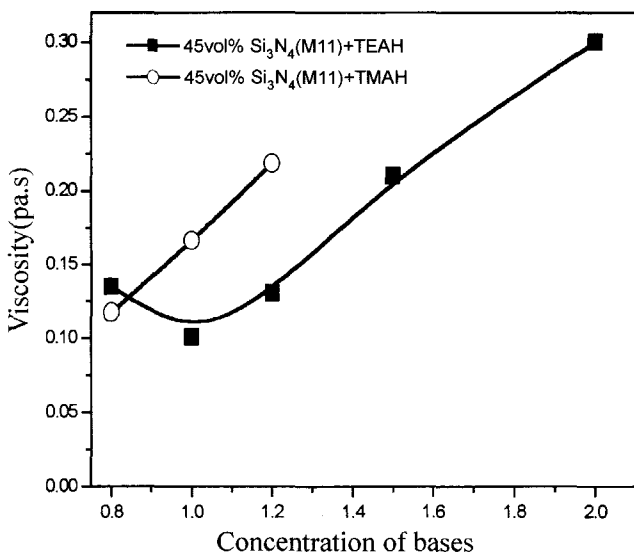


Fig. 8. Apparent viscosity behavior versus base concentration measured at a constant shear rate of 159(1/s).

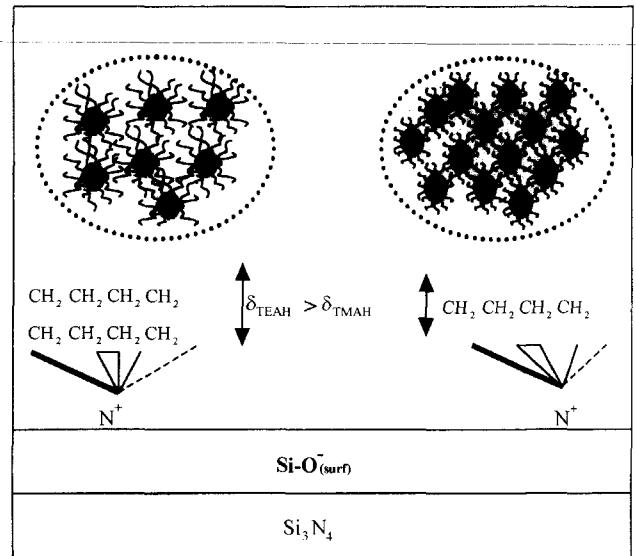


Fig. 9. Neutralization of negative surface charge by TMAH⁺ and TEA⁺.

Fig. 8은 첨가량 변화를 주면서 TEAH와 TMAH에 대한 슬립의 점도값을 측정한 결과이다. 기존 연구자들에 따르면 TMAH를 첨가하여 안정된 슬립을 제조할 수 있다고 보고하고 있으며, 본 연구결과 TMAH에 비하여 TEAH가 좀더 분산안정성에 효과적임을 확인하였다.^{16,17)} 그 이유는 TMAH의 경우 입자 표면과 CH₃ 결합을 가짐에 반해서 TEAH의 경우 CH₃-CH₂ 결합을 가짐으로써 TEAH가 보다 긴 고분자 고리를 가짐으로서 질화규소 표면에 더 많은 반발력을 부여하기 때문이라고 생각된다. Fig. 9에 질화규소 표면에서의 TEAH와 TMAH의 분산기구에 대하여 나타내었다. 물론 질화규소 슬립에 NaOH를 첨가한 경우에도 분산에는 효과적이거나, Rodrigo 등에 따르면 NaOH를 첨가한 경우 Na⁺ 이온들이 해리되면서 산소와 결합하여 유리질을 형성한다고 보고되고 있으며, 이러한 유리질의 형성은 저온에서 소결시 소결특성에 유해한 영향을 준다고 알려져 있다.¹⁸⁾ 본 연구에서는 45 vol%의 질화규소 슬립에 PEI, PMAA 등의 고분자를 첨가했을 때 보다도 1.0 wt% TEAH 첨가시 가장 낮은 점도값을 가지는 슬립을 제조할 수 있었다.

작은 응집성형을 좀더 효과적으로 하기 위하여 기존의 실험 결과를 바탕으로 하여 입도분포가 다른 질화규소(E03)를 사용하여 실험을 진행하였다(Fig. 10). 적용된 분말(E03)의 경우 입도분포가 넓고 평균입자크기가 초기실험에서 사용한 질화규소(M11)에 비하여 상대적으로 크다. 입도분포가 넓은 질화규소 분말을 사용할 경우 보다 높은 고형분을 가지는 슬립을 제조할 수 있는데 그 이유는 큰입자와 큰입자 사이의 공간을 작은 입자들이 채움으로서 입자간 최밀 충전을 향상시킬 수 있기 때문이다. 질화규소와 소결조제로 쓰이는 알루미늄과 이트리아를 혼합한 슬립(92 wt% Si₃N₄, 3.8

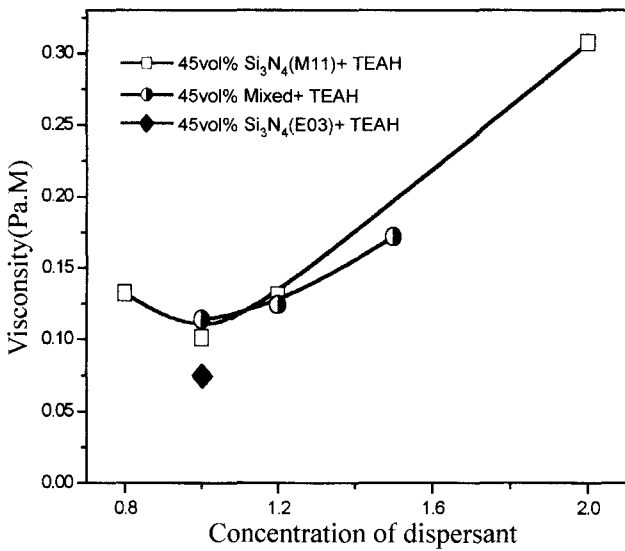


Fig. 10. Apparent viscosity behavior versus dispersant concentration measured at a constant shear rate of 159(1/s).

wt% Al₂O₃, 4.2 wt% Y₂O₃)에 대한 점도는 Si₃N₄만의 슬립에 비하여 약간 높은 점도값을 가졌다. 이는 Fig. 2에서 보여진 ESA data를 통하여 확인할 수 있다. 이는 약 pH 10 정도의 염기영역에서 알루미늄과 이트리아 분말이 비교적 낮은 값의 이동도를 가지기 때문에 전체적으로 약간의 이동도 감소를 가져온다. 기존의 실험 결과를 질화규소(E03)에 적용한 결과 가장 낮은 점도값을 가짐을 확인하였고 높은 고형분량을 가지는 슬립을 제조할 수 있었다.

3.2. 직응집 성형

질화규소 및 첨가제에 대한 분산안정성 결과를 바탕으로 질화규소와 소결조제를 혼합한 후(92 wt% Si₃N₄, 3.8 wt% Al₂O₃, 4.2 wt% Y₂O₃) 1.0 wt% TEAH를 첨가하여 분산시킨 51 vol% 슬립에 응집제를 첨가하여 입자간의 응력변화를 관찰하였다. 응집제는 aluminum acetate를 선택하였으며, 이를 이용한 질화규소 직응집성형법의 기구를 식(2)와 식(3)에서 설명하였다.



Al(CH₃COO)₂OH은 열분해를 통하여 Al³⁺ 이온으로 용매에 해리되면서 OH⁻ 이온과 결합하여 Al(OH)₃ 형태로 용매에 석출되게 된다. OH⁻ 이온의 감소를 가져와 수소이온 농도의 변화를 통하여 슬립의 pH를 IEP로 급격히 이동시켜 직응집을 유도하게 된다. 석출되는 Al(OH)₃는 소결조제로 첨가되는 알루미늄과 매우 유사한 조성으로 직응집성형 후 소결시 성형체내에서 불순물로 작용하지 않으며 소결조제와 동일한 효과를 낼 수 있다. 질화규소(M11)에 TEAH를 첨가한 경우 52 vol%의 슬립을 제조할 수 있었으며 입도분포가

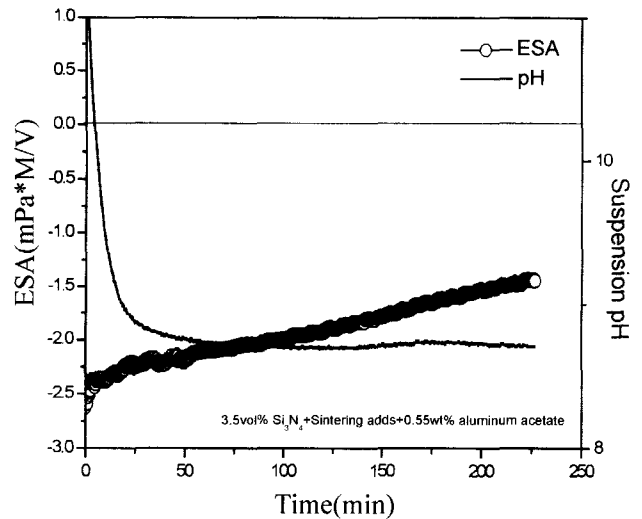


Fig. 11. Influence of aluminium acetate on coagulation time for suspension prepared at 27°C with an addition of 0.55 wt% of aluminium acetate.

넓은 질화규소(E03) 사용시 56 vol%의 슬립을 만들 수 있었다. 그러나 본 연구에서는 입도분포가 넓은 질화규소(E03)를 사용하여 51 vol%의 슬립을 제조하여 직응집 성형을 유도하였다. 그 이유는 Al(CH₃COO)₂OH 첨가시 약간의 슬립 점도 상승을 일으키기 때문에 기포제거의 용이성 및 성형작업의 편의를 위하여 고형분량을 줄여서 사용하였다.

3.5 vol% 질화규소 슬립에 0.55 wt% aluminum acetate를 첨가한 후 시간에 따른 ESA 거동을 관찰하여 보았다. Fig. 11에서 시간이 지남에 따라 슬립의 zeta potential 값은 -117.9 mV에서 -64.1 mV로 점점 감소하는 경향을 보이고

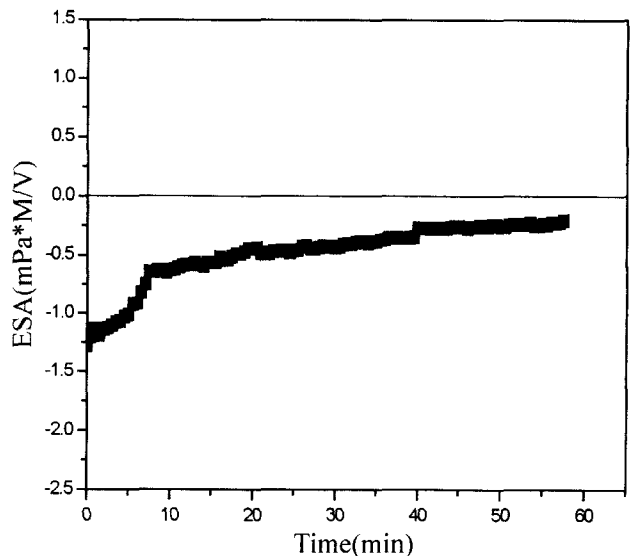


Fig. 12. Electrokinetic behavior evolution versus time for 3.5 vol% stabilized silicon nitride suspension and coagulated by an addition of 0.55 wt% of aluminium acetate at 60°C.

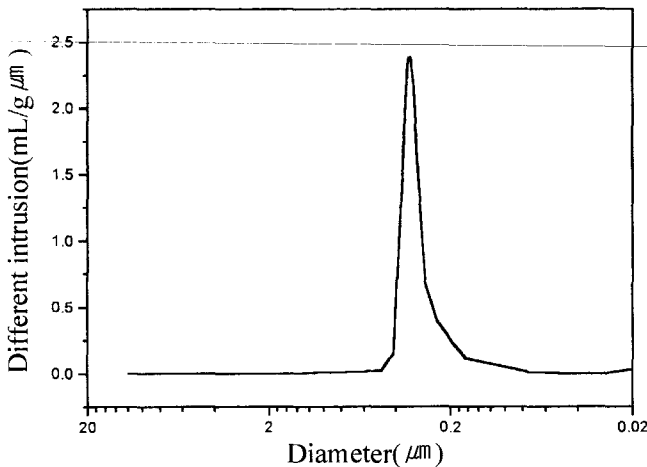


Fig. 13. Pore size and distribution of green body casted using 51 vol% Si_3N_4 (E03) with 4.2 wt% Al_2O_3 and 3.8 wt% Y_2O_3 .

있으며 4시간 동안 측정된 결과에서는 재분산 되지는 않았다. 질화규소 슬립의 등전점은 약 pH 6.7 정도이나 본 실험에서 슬립의 pH는 11.5에서 pH 8.6으로 포화되고 있다. Fig. 12은 질화규소슬립의 온도와 직응집반응과의 상관관계를 연구하기 위해 반응이 일어나는 온도인 60°C 에서 슬립의 이동도를 측정된 결과 나타내었다. 그 결과 10분 동안 슬립의 급격한 이동도 감소를 가져오고 있으며 측정 1시간 후에는 이동도가 0에 근접함을 알 수 있었다. 따라서 슬립 내 첨가된 aluminum acetate에서의 Al^{3+} 이온의 해리거동은 온도에 의존함을 알 수 있다.

Fig. 13에서는 51 vol%의 고품분량을 갖는 슬립으로 직응집성형한 성형체의 기공크기 및 분포를 나타내고 있다. 기공의 크기는 약 $0.26 \mu\text{m}$ 정도로 관찰되었으며 좁은 기공분포를 보이고 있다. 성형체의 기공율은 약 45.4%이며 55.8%의 비교적 높은 상대밀도를 가졌다. 겔 캐스팅 결과와 비교해 볼 때 본 연구에서 개발한 직응집성형체의 밀도가 비교적 높음을 알 수 있다.^{19,20)} Huang 등의 연구에서 겔 캐스팅으로 만든 성형체에서 55%의 상대밀도를 가졌고, Millan 등의 실험결과에서는 52%의 성형 밀도를 가졌다고 보고되고 있다.^{19,20)} 본 연구에서 개발된 성형체의 성형밀도는 CIP 후 얻어질 수 있는 결과와 유사하였다.²¹⁾

4. 결 론

본 연구에서는 질화규소의 실험상 제조를 위하여 직응집성형공정을 개발하였으며 슬립의 유동학적 거동 및 electrokinetic mobility 측정을 통하여 분산안정성과 직응집 기구를 해석하였다. 1.0 wt% TEAH를 첨가하여 질화규소 입자간 정전기적 반발력을 부여하여 고농도의 안정된 질화규소 슬립을 제조할 수 있었다. 고농도의 질화규소 슬립에 0.55 wt%

aluminum acetate 첨가한 후 60°C 에서 응집제의 열분해에 의해 슬립의 pH를 염기성 영역에서 등전점으로 이동시켜 질화규소의 직응집성형을 이루었다. 직응집성형공정으로 제조된 질화규소 성형체는 이론밀도의 약 55.8%인 높은 성형 밀도를 나타내었으며, $0.26 \mu\text{m}$ 의 평균기공 크기와 좁은 기공분포를 나타내었다. 응집제로 첨가된 aluminum acetate의 Al^{3+} 해리 거동은 온도에 크게 의존함을 알 수 있었고, 직응집성형 과정 중 성형체의 수축은 나타나지 않았으며 상온 및 60°C 에서 건조 후 측정된 성형체의 수축률은 1% 미만으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 과학재단에서 지원한 프랑스 국제 공동연구(과제번호 2000-301-02-2) 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. J. S. Reed, Ceramic Transactions, Vol. 1, in "Ceramic Powder Science," Ed. by G. L. Messing, E. R. Fuller Jr. and H. Hausner, pp. 601 Am. Ceram. Soc., Westerville, OH (1987).
2. D. W. Richerson, in "Modern Ceramic Engineering," pp. 178-216 Marcel Dekker, NY (1982).
3. P. D. Pierre, in "Ceramic Fabrication Processes," pp. 45, Ed. by W. D. Kingery, MIT Press, Cambridge, MA (1963).
4. J. E. Grau, J. Moon, S. Uhland, M. J. Cima and E. M. Sachs, "High Green Density Ceramic Components Fabricated by the Slurry Based 3DP Process," pp. 371-379, in Proceedings of the Solid Freeform Fabrication Symposium, Ed. by J. J. Beaman, H. L. Marcus, D. L. Bourell, J. W. Barlow and T. Crawford, Austin, TX (1997).
5. A. C. Young, O. O. Omatete, M. A. Janney and P. A. Menchhofer, "Gelcasting of Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74** [3] 612-18 (1991).
6. C. J. Oh and H. L. Lee, "Microstructures and Drying of the Alumina Green Body by the Gel-casting Method," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **31** [12] 1467-74 (1994).
7. H. W. Lee, H. W. Jun, J. K. Park, J. H. Lee and H. Song, "Effects of Consolidation Methods and Surface Modified Layer on the Packing Structure of Nanometer Scale Alumina Powder," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **37** [11] 1078-83 (2000).
8. O. O. Omatete and A. Bleier, "Tailoring Suspension Flow for the Gelcasting of Oxide and Nonoxide Ceramics," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **346** 357-63 (1994).
9. M. K. M. Hruschka, W. Si, S. Tosatti, T. J. Graule and L. J. Gauckler, "Processing of β -Silicon Nitride from Water-based α -Silicon Nitride, Alumina, and Ytria Powder Suspensions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** [8] 2039-43 (1999).
10. U. Paik, V. A. Hackley and H. W. Lee, "Dispersant-binder Interactions in Aqueous Silicon Nitride Suspensions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** [4] 833-40 (1999).
11. V. A. Hackley, U. Paik, B. H. Kim and S. G. Malghan,

- “Aqueous Processing of Sintered Reaction-bonded Silicon Nitride,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** [7] 1781-88 (1997).
12. R. W. O'Brien, “Electro-acoustic Effects in a Dilute Suspension of Spherical Particles,” *J. Fluid Mech.*, **190** 71-86 (1988).
 13. D. Horn, “Polyethylenimine-physicochemical Properties and Applications,” Polymeric amine and ammonium salts, 333-355 Oxford: Pergamon Press (1979).
 14. T. Radeva and I. Petkanchin, “Electric Properties and Conformation of Polyethylenimine at the Hermitite-aqueous Solution,” *J. Colloid Interface Sci.*, **196** 87-91 (1997).
 15. S. G. Malghan, “Dispersion of Si_3N_4 Powders: Surface Chemical Interactions in Aqueous Media,” *Colloids and surfaces*, **62** [1] 87-99 (1992).
 16. A. J. Millan, M. I. Nieto and R. Moreno, “Aqueous Injection Moulding of Silicon Nitride,” *J. Euro. Ceram. Soc.*, **20** [14] 2661-66 (2000).
 17. J. Moon, J. E. Grau and M. J. Cima “Slurry Chemistry Control to Produce Easily Redispersible Ceramic Powder Compact,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [10] 2401-08 (2000).
 18. R. Moreno, A. Salomoni and S. M. Castanho, “Colloidal Filtration of Silicon Nitride Aqueous Slip. Part I: Optimization of the Slip Parameter,” *J. Euro. Ceram. Soc.*, **18** [4] 405-16 (1998).
 19. Y. Huang, L. Zhou, Q. Tang and J. Yang, “Water-based Gel-casting of Surface-coated Silicon Nitride Powder,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** [4] 701-07 (2001).
 20. A. J. Millan, M. Isabel and R. Moreno, “Aqueous Gel-forming of Silicon Nitride using Carrageenans,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **84** [11] 62-4 (2001).
 21. D. S. Park, H. D. Kim and J. H. Chung, “Effect of Sintering Variables on the Microstructure and Mechanical Properties of the Gas Pressure Sintered Si_3N_4 ,” *J. Kor. Ceram. Soc.*, **31** [2] 129-36 (1994).