

## Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 슬립물성과 Slip Cast Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 미세구조에 관한 연구

박정현 · 김진숙 · 박한수\*

연세대학교 공과대학 요업공학과

\*홍익공전 요업과

(1988년 7월 25일 접수)

---

### Rheological Properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Suspension and Microstructure of Slip Cast Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

Jeong-Hyun Park Jin-Suk Kim and Han-Soo Park\*

Dept. of Ceramic Engineering, Yonsei University.

\*Dept. of Ceram of Hongik Tech. Univ.

(Received July 25, 1988)

#### 요 약

주입성형에 적절한 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 슬립을 얻기 위해서는 액상계내에서의 입자의 상호작용을 알아야 할 필요가 있다.

본 연구에서는 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>슬립의 분산제로서 polyethyleneimines(PEI)을 사용하였다. PEI를 사용한 슬립은 넓은 범위의 pH 값에서 안정화가 잘 이루어졌으며 농도가 큰 슬립도 낮은 점도를 갖게 되어 주입성형을 할 수 있었다.

슬립내에서의 입자표면의 전하를 측정하기 위해 제타전위를 결정하였으며 슬립의 안정성을 알기 위해 침전속도와 분산제의 양, pH, 전단속도에 따른 점도를 측정하였다. 또한 분산조건에 따라 그것이 소결체의 미세구조에 미치는 영향을 연구하였다.

#### ABSTRACT

To develop good slip and microstructure of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> the knowledge of the interaction of particles in liquid systems is required. In this work polyethyleneimines was tested as a stabilizer for Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-water system. The stability of slip dispersed with polyethyleneimines was good over a wide range of pH and concentrated slips with low viscosity could be cast.

This work comprises a systematic investigation including determination of electrical mobility in order to estimate the particle surface charge, determination of sedimentation rate, as well as measurements of the viscosity as a function of dispersants, pH and shear rates.

The influence of deflocculation on the microstructure of slip cast Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> was discussed.

#### 1. 서 론

엔지니어링 세라믹스의 제조공정에 있어서는 원료분체

의 1차입자 특성과 함께 입자집합체의 성질이 중요하다. 대형이며 복잡한 형상부재를 제조하여 낮은 소결온도에서도 치밀한 미세구조를 얻기 위해 초미립의 질화규소 분말

을 널리 사용하게 되었다.<sup>1,2)</sup> 그러나 이런 초미립의 분말은 쉽게 응집되어 통상의 성형법인 가압성형법으로 성형하였을 경우 응집체가 존재하므로 초미립의 입자를 사용하는 이점을 상실하게 된다. 그러므로 초미립의 이점을 얻기 위해서는 어떠한 응집없이 원래의 입자를 성형하는 기술을 발전시켜야하며 콜로이드현탁액을 사용하므로 이 문제를 해결할 수 있다.<sup>5)</sup>

본 연구에서는 콜로이드현탁액의 이점을 이용하여 질화규소 현탁액을 제조하여 주입성형을 행하였다.<sup>3,4,6,7,8,9,10,11)</sup>

주입성형에서 가장 중요한 것은 슬립의 분산과 그 안정성에 있으며 이는 질화규소의 경우 출발물질에 다소 복잡한 소결조제를 첨가하기 때문에 특히 중요하다. 따라서 액상계에서 입자의 화학적 성질을 알아 입자간 상호작용을 연구하고 슬립의 유동학적 성질을 정확히 조절하게 되면 성형밀도가 높고 균질한 성형체를 얻을 수 있다.

본 연구에서는 주입성형에 적절한 슬립을 얻기 위해 질화규소 현탁액의 분산조건을 연구하였으며 이에 따른 소결체의 미세구조 변화를 관찰하였다. 그리고 가압성형법으로 성형하여 소결한 것의 미세구조와 비교 관찰하였다.

## 2. 실험방법

### 1. 출발물질

질화규소분말은 액상압모니아 방법으로 제조한  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ 이며 그 분말특성은 Table 1.에 나타난 바와 같다.

Table 1.  $\text{Si}_3\text{N}_4$  Powder Specification.

Grade	UBE SN-E 10
Morphology	Equiaxed
Particle size	~ 0.2 $\mu\text{m}$
Specific surface area	10 $\text{m}^2/\text{g}$
Purity	N > 38.0 % O < 2.0 % C < 0.2 % Cl < 100 ppm Fe < 100 ppm Ca < 50 ppm Al < 50 ppm
Phase composition	$\alpha$ Phase $\geq$ 95 % $\beta$ Phase < 5 %

$\text{Si}_3\text{N}_4$ 의 등전점(isoelectric point)은  $\text{pH}=6.5\pm 0.5$ 로 물에 분산되었을때 입자는  $\text{pH}=6.5\pm 0.5$  이하에서는 양전하를 띠며 이 이상의 값에서는 음전하를 띤다.<sup>6)</sup> 따라서 분산제로는 흡착이 잘 이뤄지게 하기 위해 계면활성제인 polyethyleneimines(PEI)을 사용하였다. 일반적으로 양이온 혹은 음이온 계면활성제는 정전기적 안정화(electrostatic stabilization)를 이루고 비온성 계면활성제는 입체적 안정화(steric stabilization)를 이룬다. 그러나 물에서는 이들 두 기구가 혼합되어 존재한다.

### 2. 슬립제조

출발원료로서  $\text{Si}_3\text{N}_4$  80 wt%,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  15 wt%와  $\text{Al}_2\text{O}_3$  5 wt%를 알콜올에 16 시간 혼합후 건조하여 분말을 준비하였다. 혼합분말을 증류수에 분산시키고 pH의 값의 변화와 PEI농도에 따른 분산의 안정성을 검사하기 위해 제타전위를 결정하였고 침전속도, 유동학적 성질등을 측정하였다. pH는 HCl과  $\text{NH}_4\text{OH}$ 로 조정하였다. 또한 각 pH값과 PEI농도에서 분산된 슬립을 slide glass로 취하여 광학현미경으로 분산정도를 관찰하였다.

### 3. 소 결

주입성형한 건조물은 고온에서의 열분해를 방지하기 위해  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 분말에 묻어  $\text{N}_2$  분위기, 1550, 1600, 1650°C에서 각각 3 시간동안 소결하였다.

### 4. 측 정

#### 4. 1 점도

슬립은 비뉴턴유체에 속하므로 전단응력과 전단속도의 변화에 따라 점도가 변하게 된다. 전단속도가 높아지면 응집체가 파괴되고 낮아지면 다시 응집되는데 이런 요변성은 농도가 큰 슬립에서 종종 볼수있다. 낮은 전단속도에서 점도측정은 응집체의 점도와 슬립의 구조에 관한 정보를 제공해준다. 본 실험에서 슬립의 점도는 Brookfield synchro-ledric viscometer를 사용하여 전단속도를 변해가며 pH와 분산제의 양에 따라 측정하였다.

#### 4. 2 제타전위

슬립안에서 입자가 떠고 있는 전하는 제타전위로 알 수 있으며 이것은 움직이고 있는 입자와 전해질간의 전단면(shear plane)에서의 전위와 같다. 실제로 제타전위는 슬립에 전장을 걸었을때의 입자의 속도로 측정되며 본 실험에서는 제타미터를 사용하여 PEI첨가량에 따른 제타전위를 정하였다.

#### 4. 3 침전속도

0.5 g의 혼합물을 10  $\text{cm}^3$ 의 증류수에 분산시켜 pH와

PEI의 첨가량에 따른 침전속도를 관찰하였다. 침전속도는 슬립의 안정성을 측정하는데 유용하다. pH값이 등전점에 접근할수록 빨리 응집하여 수분내로 침전하여 부피가 큰 침전물을 형성한다. 반면에 높은 전하를 띤 입자들은 천천히 가라앉아 치밀하고 얇은 침전물을 형성한다.

4. 4 슬립주입시험

70 wt%의 혼합물을 증류수에 분산시켜 PEI의 양을 0-1.0%로 변화시켜가며 주입성형(drain casting)을 행하였다. 주입물이 석고형 몰드에서 떨어지기 쉽게 하기 위해 석고형 몰드 표면을 sodium alginate(0.5 w/o)수용액으로 처리하였다.

3. 결과 및 고찰

1. 슬립의 특성

1. 1 pH의 영향

현탁액의 분산의 안정성을 연구하기 위해 pH에 따른 영향을 살펴 보았다. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 pH에 따른 제타전위를 측정 한 결과 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 등전점은 pH=6.0±0.5로 관찰되었다. 그리고 pH<4 값과 pH>8 값에서 제타전위는 ~|45| mV를 나타냈다. 또한 현탁액의 유동학적 측정은 세라믹 분말-액상의 분산제에서 입자의 분산상태를 검사 하는데 아주 유용하다. Fig.1에서는 현탁액의 pH값에 따른 유체거동곡선(flow behavior curves), 즉 전단속도에 대한 전단응력의 거동을 나타낸 것이다. 이런 거동은 다음식에서 구할수 있다.

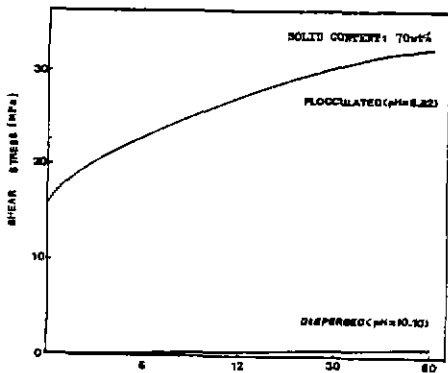


Fig.1. Plots of shear stress vs. shear rate for well-dispersed (pH=10.10) and flocculated (pH 5.82) suspensions.

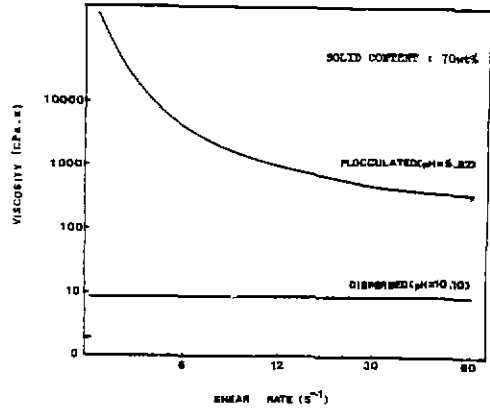


Fig.2. Plots of suspension viscosity vs. shear rate for well-dispersed (pH=10.10) and flocculated (pH=5.82) suspensions.

$$\eta = \frac{\tau}{\gamma}$$

여기서  $\eta$ : 점도  
 $\tau$ : 전단응력  
 $\gamma$ : 전단속도

pH=5.82인 현탁액의 유체거동을 보아 응집이 상당히 일어났음을 알 수 있다. Fig.2.는 전단속도에 대한 점도 변화를 보인 것이다. pH=5.82인 현탁액의 점도값은 매우 높으며 shear thinning현상을 보인다. 즉, 전단속도가 높아질 수록 점도는 감소한다. 이런 현상은 응집된 현탁액에서 액체가 flocs와 flocc networks의 입자간의 빈공간에 갇혀서 응집될 수 없게 된다. 그 결과 점도가 높게 되는 것이다. 그러나 만약 현탁액을 전단속도를 변화시켜 flocs를 파괴시키면 불잡힌 액체가 방출되어 점도가 줄어들어 shear thinning flow가 관찰된다. 이와는 반대로 pH=10.10인 현탁액에서는 Newtonian flow를 보인다. 즉 점도는 전단속도와는 무관하게 일정하다. 이런 Newtonian flow는 잘 분산된 현탁액의 특성이다.

Fig.3.은 응집된 현탁액과 잘 분산된 현탁액을 광학현미경으로 관찰한 것이다. Fig.3. (a)는 pH=5.82인 현탁액으로 사진에서 보듯이 입자가 응집되어 있다. Fig.3. (b)는 pH=10.10인 현탁액으로 입자들이 잘 분산되어 있는 것을 볼 수 있다. 이와같은 사실로 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 등전점부근인 pH=5.82에서는 입자의 전하가 거의 0이되어 심하게 응집되며 pH값이 높아 질수록 입자간의 반발력이 커져서 현탁액은 정전기적으로 안정화된다는 것을 알 수 있었다.

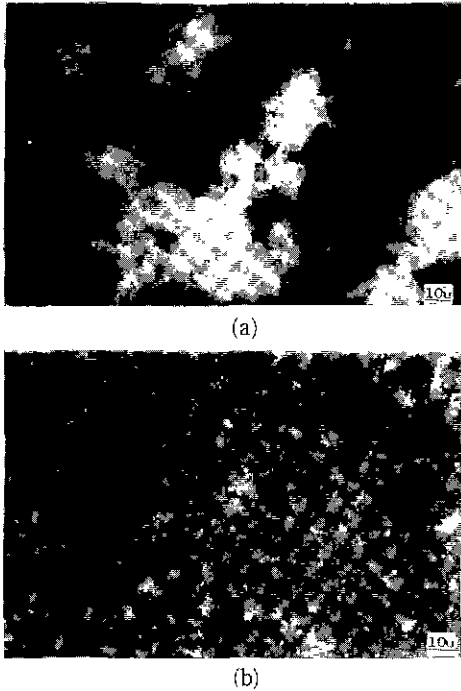


Fig.3. Optical photographs of powders prepared from (a) flocculated (pH=5.82) and (b) well-dispersed (pH=10.10) suspensions.

1. 2 중합체 흡착의 영향

유동학적 특성은 중합체를 첨가했을때의 효과를 알아보는 데도 역시 유용하다. Fig.4.는 70 wt% 혼합물을 증류수에 분산시켰을 때의 경우로 그림에서 보듯이 현탁액의 점도는 PEI를 첨가함에 따라 최대로 증가했다가 PEI양이 증가함에 따라 처음 값보다 감소하게 된다. 즉 PEI가 0.1%인 부근에서 점도값은 최대가 되며 0.5%이상의 부근에서는 거의 일정하게 되었다.

1.0% polymer(PEI)를 첨가한 현탁액을 제외한 다른 모든 현탁액은 심한 shear thinning 거동(Fig.5.)을 보여 이들 현탁액은 응집되었음을 알 수 있다. 그러나 1.0% PEI를 첨가한 현탁액은 거의 Newtonian 거동을 보여 잘 분산되었으며 입체적 안정화를 이루었음을 알 수 있다. Fig.6.는 현탁액의 pH를 6~6.5로 조정하여 점도를 측정할 것이다. PEI 첨가량이 증가하더라도 점도는 거의 일정하였다.

PEI는 양이온 계면활성제이므로 액체속에서 분산된 입자표면에 흡착하여 제타전위를 변화시켜 분산계를 안정화시킨다고 생각된다. 따라서 PEI첨가량에 따른 제타전위

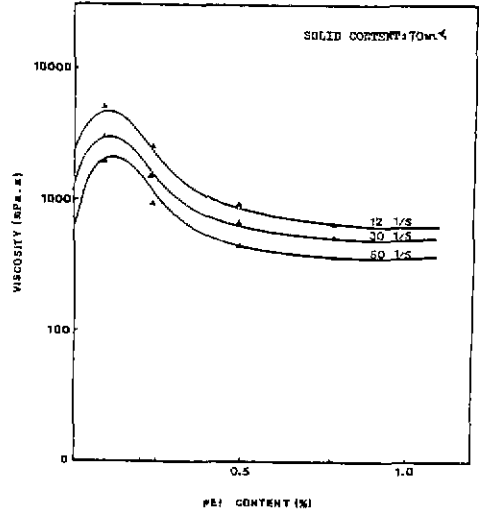


Fig.4. Plots of viscosity vs. concentration of PEI.

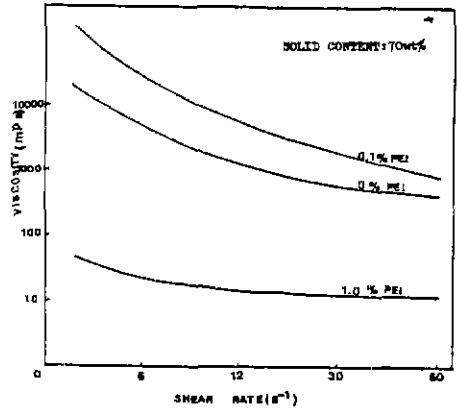


Fig.5. Plots of shear stress vs. shear rate for suspensions prepared with indicated polymer (PEI) concentrations.

를 검토하였다. Fig.7.에서 pH=8~9인 현탁액에 PEI를 첨가하면 0.1%부근에서 입자의 전하가 거의 0에 접근하였다가 PEI농도가 증가함에 따라 제타전위는 증가한다. 또한 pH=6~6.5인 현탁액은 PEI 농도가 0.3% 이상에서 제타전위는 45 mV로 일정하게 되었다. 이것은 PEI농도가 증가함에 따라 입자의 PEI흡착량이 증가하여 단위 전장하에서의 입자이동속도가 증가되었기 때문이다.

지금까지 분산계의 안정성을 제타전위와 점도측정으로 평가하였다. 이러한 평가가 타당한지를 검토하고 분산성을 알아보기 위해 침전속도를 측정하였다. 그 결과를

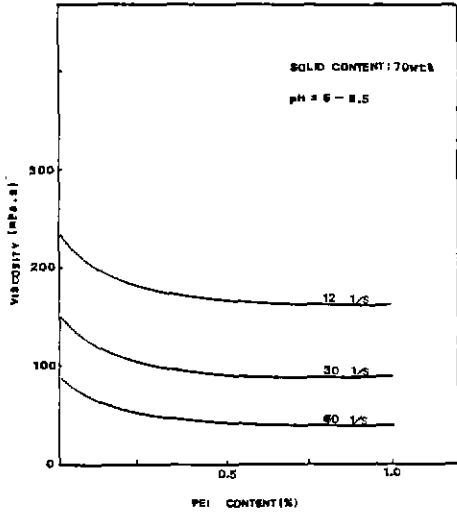


Fig. 6. Plots of viscosity vs. concentration of PEI.

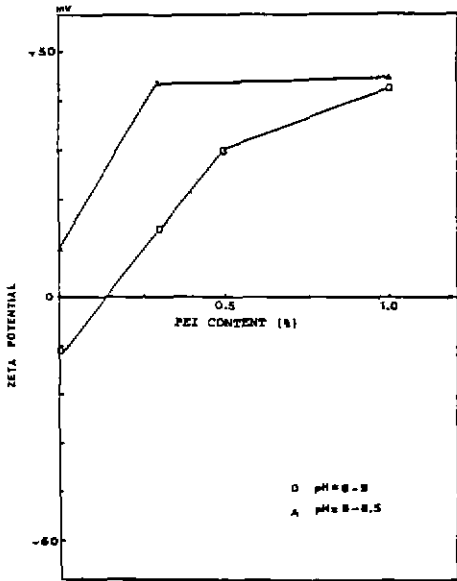


Fig. 7. Plots of zeta potential vs. concentration of PEI.

Fig. 8.과 Fig. 9.에 나타냈다. Fig. 8.에서는 PEI를 0.1% 첨가시 현탁액을 즉시 응집되어 수분내로 가라앉아 치밀하지 못하며 부피가 큰 침전물을 형성하였다. 0.5% 이상의 농도에서는 장시간 안정하였다. Fig 9.에서는 PEI를 첨가하지 않은 경우 현탁액은 즉시 응집되어 수분내로 가라앉아 역시 치밀하지 못하고 부피가 큰 침전물을 형성하였다. 그리고 0.2% 이상에서는 장시간 안정하였다. 이와

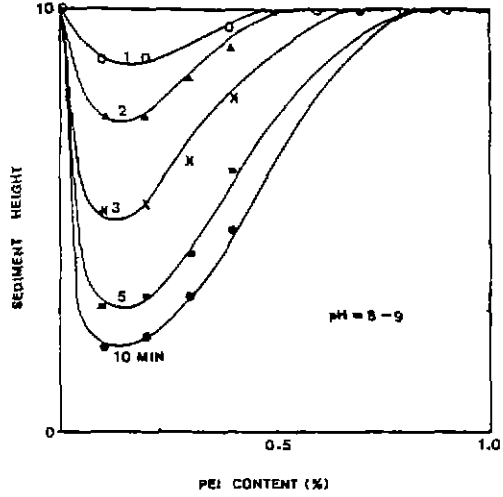


Fig. 8. Sediment height as function of PEI concentration and time.

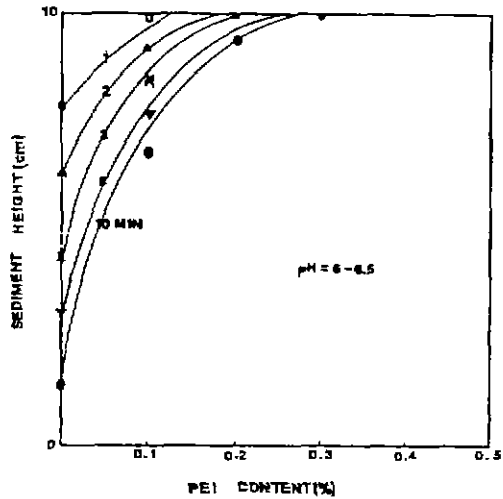


Fig. 9. Sediment height as function of PEI concentration and time.

같이 PEI농도가 증가함에 따라 분산성이 좋아짐을 알 수 있다. 이것은 제타전위와 점도측정의 결과를 잘 일치하는 것으로 앞서의 평가가 타당함을 보여준다.

Fig. 10.은 pH=8~9인 현탁액의 PEI첨가량에 따른 분산정도를 광학현미경으로 관찰한 것이다. (a)는 PEI를 첨가하지 않은 것이며 (b)는 0.1%첨가한 것이다 (b)에서는 심하게 응집되어 있는 것을 볼 수 있다. (c)는 1.0% PEI를 첨가한 경우로 입자는 하나하나가 잘 분산되어 있는 것을 볼 수 있다.

2. 미세구조의 변화

출발물질과 소결조건을 동일하게 했을때 통상의 성형법인 가압성형과 주입성형의 차이를 미세구조를 통하여 비

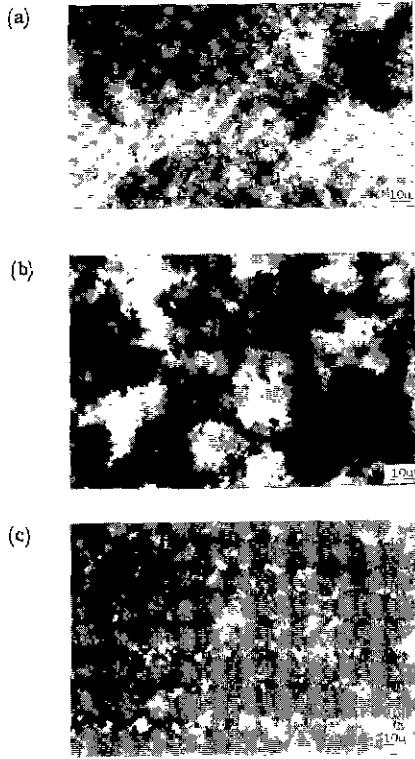
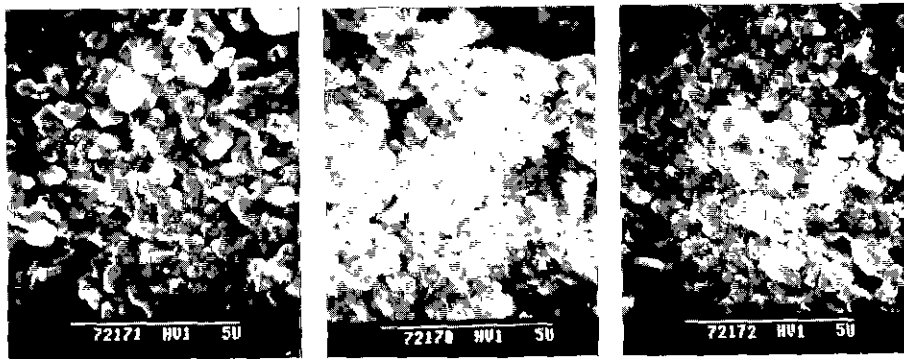


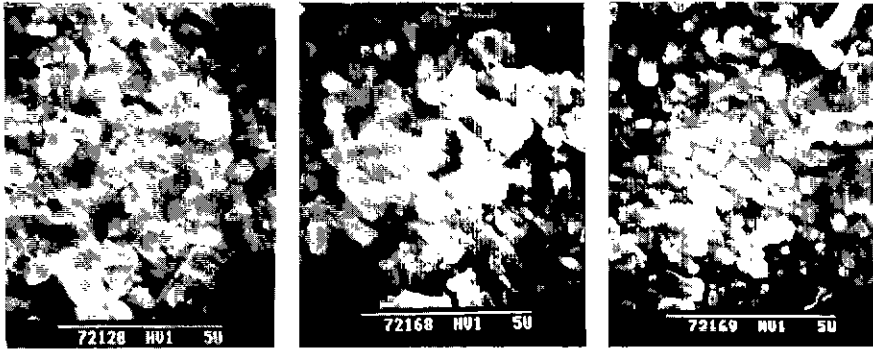
Fig.10. Optical photographs of powders prepared from dispersed suspensions (pH=8-9) as a function of concentration of PEI (a) 0.0% (b) 0.1% (c) 1.0%

1550°C에서 소결한 것이다. 그림에서 보듯이 (a)와 (b)는 (c)에는 비해 큰 기공을 갖고 있다. 또한 (a), (b), (c)에서 질화규소는 초기의 등축모양을 그대로 유지하고 있음을 알 수 있다. 1600°C에서 열처리하면 Fig.12.에서 보듯이 주입성형을 한것은 상변태가 발생함을 볼 수 있다. 즉 등축모양인 질화규소가 *prismatic*모양으로 변화되었음을 알 수 있다. Fig.12.(a)에서는 질화규소는 처음의 등축모양을 유지하며 비교적 큰 기공도 갖고 있음을 알 수 있다. Fig.13.은 1650°C에서 열처리한 것으로 Fig.13.(c)는 다른 것에 비해 기공이 아주 작으며 *aspect ratio*가 큰 *prismatic morphology*를 볼 수 있다. 이러한 사실은 분산제(PEI)를 첨가하여 분산시킬 경우 질화규소 입자 뿐 아니라 소결조제의 입자들 각각이 중합체의 흡착층의 반발력으로 인해 잘 분산된 결과라고 생각된다. 반면에 중합체를 첨가하지 않고 분산시켜 경우 Fig.13.(b)는 Fig.13.(c)에 비해 응집체가 많이 존재하고 소결조제의 입자들이 고루 분포되지 않아 부분적으로 과대성장이 일어난 것이다. Fig.13.(a)는 가압성형법으로 성형한 것으로 성형체내에 응집체가 많이 존재하며 질화규소와 소결조제의 비중차이로 인해 고루 분산되지 않아 소결후에도 초기의 모양을 그대로 유지하고 있는 것이다. 또한 소결체의 밀도를 측정한 결과 중합체의 양에 상관없이 각 시편의 밀도는 이론밀도의 98% 이상이 되었다. 이상과 같이 질화규소의 상압소결에서 성형공정은 소결후 최종 미세구조에 상당히 많은 영향을 미침을 알 수 있다. 주입성형을 통해서는 소결온도를 크게 낮추며 소결후에도 보ني 발견된 미세구조를 얻을 수 있었다.



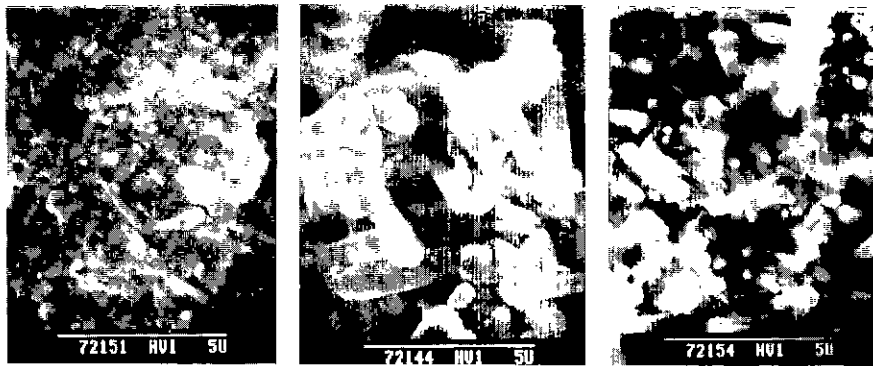
(a) cold pressing (b) slip casting without PEI (c) slip casting with 1.0% PEI.

Fig.11. Scanning electron micrographs of sintered specimens at 1550°C for 3 hrs prepared by



(a) cold pressing (b) slip casting without PEI (c) slip casting with 1.0% PEI.

Fig.12. Scanning electron micrographs of sintered specimens at 1600°C for 3 hrs prepared by



(a) cold pressing (b) slip casting without PEI (c) slip casting with 1.0% PEI.

Fig.13. Scanning electron micrographs of sintered specimens at 1650°C for 3 hrs prepared by

#### 4. 결 론

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>의 현탁액의 안정성을 검토한 결과와 성형체의 소결후 미세구조의 변화를 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 보다 점도가 낮아 분산이 잘 이루어지는 현탁액은 1.0% PEI를 첨가한 때이며 이의 제타전위는 45 mV이다. 이러한 현탁액으로 슬립주입성형한 것을 1650°C에서 소결한 결과 aspect ratio가 큰 입자들이 교차조직을 이루고 있는 것을 알 수 있다.

2. 가압성형법으로 성형한 것의 소결체와 슬립주입성형법으로 성형한 것의 소결체의 미세구조를 비교할때 후자가 훨씬 발달된 미세구조를 보인다.

#### REFERENCE

1. H. K. Bowen, "Basic Research Needs on High Temperature Ceramics for Energy Applications", *Mat. Sci. Eng.*, **44**, 1-56 (1980).
2. M. Y. Hsieh, "Properties of Pressureless Sintered Silicon Nitride", paper No. 7-FII-85 presented at the 87th Annual Meeting of the American Ceram. Soc., Cincinnati, OH May 1985.
3. E. M. Rabinovich, Sh. Leitner, A. Goldenberg, "Slip Casting of Silicon Nitride for Pressureless Sintering 014", *J. Mat. Sci.*, **7**, 323-38 (1982).
4. M. Persson, L. Hermansson, and R. Carlsson,

- "Some Aspects of Slip Casting of Silicon Nitride and Silicon Carbide", *Ceramic Powders*, ed. by P. Vincenzini, Elsevier Scient, Pub. Comp. Amsterdam, 735-42 (1983).
5. J. E. Funk, Forming of Ceramics, *Advances in Ceramics* 9, J. A. Mangle, G. I. Messin eds., 76-84 (1984).
  6. M. E. Rorabaugh, K. H. Styhr, "Reliability of Slip Cast Silicon Nitride Components", *Ceramics for High Performance Applications I I I*, 309-22 (1983).
  7. G. V. Samsonov, A. G. Dobrovolskii, "Some Aspects of Technology for Producing Silicon Nitride Products", *Refractories*, 6, 369-72 (1966).
  8. A. Bellosi, C. Galassi, R. Lapasin, E. Lucchini, "Casting Conditions and Rheological Properties of  $Si_3N_4$  Based Materials", *Novel Ceramic Fabrication Processes and Applications*, ed. by R. W. Davidge, 179-96, 1986.
  9. A. Ezis, "The Fabrication and Properties of Slip Cast Silicon Nitride", *Ceram. for High Performance Applications*, ed. by J. J. Burke, et. al., 207-22, (1974).
  10. P. Rado, "Slip Casting of Non-Clay Materials", *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 72, 291-7 (1973).
  11. P. E. Rempes, "Slip Casting of Metals, Ceramics, and Cermets", *Ceram. Bull.* 334-9 (1958).