

## 커플링제로 처리된 질화규소 분말의 사출성형

송 휴 섭

한국과학기술연구원 세라믹스공정연구소  
(1993년 2월 10일 접수)

### Injection Molding of Silicon Nitride Powders Treated with Coupling Agents

Huesup Song

Ceramic Processing Lab., KIST  
(Received February 10, 1993)

#### 요 약

질화규소 분말과 주결합제가 polypropylene인 결합제 시스템으로 이루어지고 세라믹의 함량이 55 vol%인 혼합물에서 실란계 커플링제가 사출성형의 각 세부공정에 미치는 영향을 조사하였다. 커플링제로 처리된 질화규소 분말의 표면분석으로부터 커플링제가 분말의 계면에서 결합을 형성한 것을 확인할 수 있었다. 흡착된 커플링제는 혼합시 토크의 변화로 판단한 혼합특성을 향상시켰으며, 성형성을 결정하는 중요한 인자인 용융점도를 감소시키는 효과를 보였다. 그러나 커플링제와 결합제 시스템간의 결합력을 증가시켜 탈지특성은 커플링제가 사용되지 않은 성형체에 비해 저하되었다.

#### ABSTRACT

The effects of silane coupling agents on the injection molding process were investigated using silicone nitride mixtures with a binder system containing polypropylene as a major binder (55 vol% solid loading). The formation of bonding between silicon nitride powder and coupling agents was confirmed through the analyses of powder surface. The use of coupling agents improved mixing characteristics judged by the torque change during mixing process. The coupling agents also reduced molten viscosity of the mixture considerably, which is a main factor to determine the flow of the mixture. However, the bonding between coupling agents and polymers had a negative effect on the debinding process by retarding the thermal decomposition.

#### 1. 서 론

세라믹 사출성형은 혼합, 사출, 탈지 및 소결의 연속된 세부공정으로 구성되어 있으며, 각 세부공정의 변수들은 서로 영향을 미치기 때문에 개별변수를 항상 독립적으로 변화시킬 수는 없다. 최종제품을 성공적으로 제조하기 위한 사출성형을 위해서는 전체 공정의 최적화를 목표로 변수들이 조정되어야 한다. 따라서 사출성형에 의해 세라믹 제품을 제조하는 데는 각 세부공정의 많은 변수들의 조건을 결정하여야 하는 어려움이 있으나, 또한 많은 수의 변수로 인해 조정할 수 있는 선택의 폭이 넓어지기도 한다.

세라믹 사출성형을 위한 결합제 시스템의 선택에는 혼합공정의 용이성을 결정하는 세라믹 분말과의 상호작용 외에도 혼합물의 유동특성, 탈지의 용이성 및 성형체의 강도, 안전성, 경제성 등의 제조에 관련된 사항들이 고려되고 있다<sup>1)</sup>. 특히 결합제 시스템과 세라믹 분말의 혼합물의 성형성은 결합제 시스템의 함량에 따라 증가하지만 성형체의 소결성은 저하되어 고밀도의 소결체를 얻기가 어렵다. 따라서 사출성형시 혼합물에서는 분말의 종류나 특성에 따른 최소함량 이상의 세라믹 분말의 함량이 요구된다. 본 연구에서는 정해진 결합제 시스템과 나쁜 혼합특성으로 인해 최소함량 미만에서만 사출성형이 가능한 질화규소 분말의 표면을 커플링제(coupling

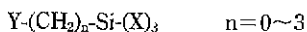
agent)로 개질하여 혼합물내 질화규소 분말의 함량을 높이는 방법을 조사하였다. 혼합물의 유동성을 증가시키기 위한 질화규소 분말에 커플링제의 사용 가능성은 제시된 바 있으나<sup>23)</sup>, 본 연구에서는 실란계 커플링제의 질화규소 분말 표면에 대한 흡착거동과 커플링제의 사용이 혼합, 사출 및 탈지의 각 세부공정에 미치는 영향을 일관적으로 살펴보았다.

고분자 혼합물의 충전재(filler)나 강화재(reinforcement)의 표면개질을 위해 사용되는 커플링제는 일반적으로 계면에서의 접착향상을 목적으로 한다<sup>4)</sup>. 사출성형에서 커플링제의 사용은 계면의 접착력 향상외에도 결합제 시스템의 세라믹 분말에 대한 젖음성(wetting) 향상을 통해 세라믹 분말의 응집 방지 및 혼합물의 유동성 향상 등의 효과가 있다<sup>3)</sup>. 질화규소 분말의 표면은 수소결합수산기(hydroxyl group)로 이루어져 있어, 몰과의 접촉각이 90°보다 큰 polypropylene<sup>5)</sup>이나 praffin<sup>6)</sup>과 같은 소수성 고분자와는 젖음성이 나쁘다. 결합제 시스템의 나쁜 젖음성은 혼합공정에서 분산되지 않은 세라믹 분말의 응집체 발생 및 결합제 시스템과 세라믹 분말의 분리 등으로 혼합이 어렵고, 세라믹 분말에 의한 혼합기의 마모로 인한 불순물 혼입은 결합을 유발하기도 한다. 커플링제의 사용으로 혼합물의 분산성을 향상시키면 이러한 단점들을 보완할 수 있다.

커플링제에 의한 젖음성의 향상은 혼합물의 점도를 감소시키는 등 유동성의 증가로 사출공정에서의 성형성을 향상시킬 수 있으며, 또한 커플링제에 의한 결합력의 향상으로 사출된 성형체의 강도가 증가될 수 있다<sup>7)</sup>. 탈지공정의 용이성, 즉 짧은 시간에 결합이 발생하지 않게 탈지를 완료하기 위해서도 커플링제가 사용되기도 하나<sup>8)</sup> 커플링제에 의한 결합력의 향상으로 탈지시 결합제 시스템의 분해를 방해하여 많은 결합을 유발하기도 한다<sup>8)</sup>. 탈지된 성형체의 소결공정에서 커플링제의 영향은 탈지시 잔류물로 남는 무기물이 불순물로 작용하는 것으로, 세라믹 분말의 조성에 따라 적당한 커플링제의 선택이 요구된다<sup>9)</sup>.

## 2. 실란계 커플링제의 반응기구

실란계 커플링제는 탈지 후 잔류물로 소량의 SiO<sub>2</sub>나 SiC가 예상되기 때문에<sup>9)</sup> 탄화규소나 질화규소와 같이 규소화합물에 많이 사용된다. 일반적인 실란계 커플링제의 구조는 다음과 같은 식으로 표시할 수 있다<sup>9)</sup>.



식에서 Y는 primary amin, vinyl, acrylate 등과 같은 유기관능기로 고분자 결합제와의 결합력을 결정하며, X는 chloro, alkoxy, acetoxy 등과 같은 수화반응이 가능한 기로서 무기물과의 결합을 가능하게 한다.

커플링제를 통한 고분자 결합제와 무기물의 결합은 무기물과 커플링제의 계면과 커플링제와 고분자의 계면을 구분하여 생각할 수 있다. 실란계 커플링제의 각 계면에서 발생하는 반응기구는 복잡한 계면구조 및 계면 분석의 어려움 등으로 정확하게 규명되지 않고 있으나, 본 실험에서 사용된 커플링제와 같이 X가 alkoxy(OR, R은 -CH<sub>3</sub> 또는 -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)인 경우 수산기로 이루어진 질화규소 표면과의 반응은 화학결합의 확률이 가장 높다<sup>9)</sup>. 구체적인 반응은 커플링제의 alkoxy기가 우선 가수화(hydrolysis)되어 silanol로 되며 분말표면과 silane을 형성하는 화학결합을 하게 된다. 분말표면과 결합을 이룬 silane에 존재하는 수산기들은 축합(condensation)하여 polysiloxane 구조를 이룬다.

커플링제와 고분자 결합제의 계면반응은 반응기를 가지는 열경화성 고분자의 경우에는 커플링제의 유기관능기와의 화학결합이 가능하나, 본 실험에서 사용된 polypropylene(PP)과 같은 열가소성 고분자는 반응기가 없기 때문에 커플링제에 의한 결합력의 증가를 화학결합으로 설명하기 어렵다. 이러한 열가소성 고분자에서의 결합력 증가를 설명하기 위한 이론으로는 고분자 결합제와 커플링제의 용해도 계수(solubility parameter)를 근거로 하는 용해상용성(solution compatibility)나 확산<sup>9)</sup>, 또는 무기물과 커플링제의 계면의 siloxanes와 열가소성 고분자가 형성하는 interpenetrating polymer network<sup>10)</sup> 등이 있다. 이러한 반응기구들에 의하면 열가소성 고분자의 경우 화학결합보다는 고분자와 커플링제가 형성하는 일종의 혼합지역에 의해 결합력의 증가가 발생하는 것으로 해석된다.

## 3. 실험방법

### 3.1. 출발원료 및 혼합물의 조성

질화규소 분말은 일본 Ube사의 SN-E10(비표면적 11 m<sup>2</sup>/g, 평균입경 0.2 μm)과 독일 HCST사의 LC-10(비표면적 12 m<sup>2</sup>/g, 평균입경 0.5 μm)을 사용하였다. 대부분의 특성측정에는 Ube사의 질화규소 분말이 사용되었으나, 탈지특성의 실험에서 커플링제로 처리되지 않은 성형체는 HCST사의 분말로 제조되었다. 커플링제로 처리되지 않은 Ube사의 분말은 혼합물내의 함량이 50 vol% 이상이 되면 낮은 유동성으로 인해 사출성형이 불가능한 반면,

HCST사의 분말은 비교적 넓은 입도분포로 인해 50 vol% 이상의 함량에서도 사출성형이 가능하였다<sup>11)</sup>. 질화규소의 소결조제로는  $Y_2O_3$  및  $Al_2O_3$ 가 각각 5.5 및 2.9 mol% 첨가되었으나, 표면분석을 위한 분말에는 결과해석을 돕기 위해 소결조제를 첨가하지 않았다.

결합제 시스템은 PP계로 주결합제인 PP(grade 1088, 대한유화공업)와 PP와 상용성이 좋은 파라핀 왁스(비중 0.86, 일본정남), 스테아린산(비중 0.84, 국도화학)으로 이루어져 있으며, 질화규소 분말의 사출성형에 성공적으로 사용된 바가 있다<sup>2)</sup>. 모든 혼합물에서 세라믹 분말의 함량은 55 vol%로 고정하였다.

커플링제는 amino 관능기를 가지는  $\gamma$ -aminopropyl triethoxy silane( $NH_2C_3H_6Si(OC_2H_5)_3$ )과  $\gamma$ -( $\beta$ -aminoethyl) aminopropyl trimethoxy silane( $NH_2C_2H_4NHC_3H_6Si(OCH_3)_3$ )의 두 종류로 각각 미국 Union Carbide사의 A-1100 및 A-1120을 사용하였다. A-1100과 A-1120은 각각 한개 및 두개의 amino기를 가지고 있어 결합제 시스템과의 반응성이 차이가 날 수 있다. A-1100과 A-1120의 사용량은 단독일 경우 각각 질화규소 분말의 표면에 단층(monolayer)을 형성할 수 있는 최소량인 0.76 및 0.82 wt%로부터 최대 8 wt%까지 변화시켰다. 혼합 커플링제는 단독일 경우 각각의 최소량의 합인 1.58 wt%로부터 최대 8 wt%까지 무게비로 1 : 1, 1 : 2 또는 2 : 1의 비율로 사용하였다.

### 3.2. 시편제조

질화규소 분말을 커플링제로 처리하기 위하여 우선 정해진 양의 커플링제를 에틸 알콜과 증류수가 비가 9 : 1인 혼합용매에 첨가하여 상온에서 10분간 교반하여 용해시켰다. 이 용액에 질화규소 분말과 소결조제를 알루미나 불필에서 24시간 혼합하여 건조시킨 소지분말을 첨가하여 상온에서 2시간 교반한 후, Büchner funnel로 소지분말과 용액을 분리시켰다. 분리된 소지분말은 흡착된 용매를 제거하기 위하여 80°C 진공오븐에서 24시간 이상 건조시킨 후 유발에서 분쇄하여 덩어리를 제거하였다.

커플링제로 처리된 질화규소 소지분말은 PP계 결합제 시스템과 원통형 배럴속에 수직회전날개를 갖는 자체 제작된 배치(batch)형 혼합기에서 혼합한 후 분쇄기(DHS 14, 대흥개발)를 사용하여 펠렛(pellet)을 만들었다. 펠렛은 사출기(III-H-3, Jaco)에 공급되어 전체 길이, 그림의 폭 및 두께가 각각 150, 20 및 3 mm인 인장시편을 제조하였다. 실험에 사용된 장치의 자세한 사양 및 공정

조건은 이미 보고된 바가 있다<sup>11)</sup>.

### 3.3. 질화규소 분말의 표면분석

커플링제의 흡착여부 및 계면구조를 조사하기 위하여 커플링제로 처리되지 않은 분말과 3.2에서와 동일한 방법으로 커플링제를 처리한 질화규소 분말의 표면을 분석하였다. 처리된 분말의 경우 분석의 용이성을 위해 소결조제를 첨가하지 않았으며, 커플링제의 첨가량은 본 실험의 최대 첨가량인 8 wt%로 하였다. 분말의 표면은 Diffuse Reflectance Infrared Spectroscopy(DRIFT; FTS-80, Bio-Rad) 및 Electron Spectroscopy for Chemical Analysis(ESCA : 2803-S, Surface Science Instruments)로 분석하였다. DRIFT의 분해능은  $8\text{ cm}^{-1}$ 로 360번 scan하여 적외선 흡수스펙트럼을 얻었다. 측정된 스펙트럼은 Kubelka-Munk 함수로 처리하여 linear diffuse reflectance 스펙트럼으로 변환시켰다.

### 3.4. 혼합특성 및 혼합물의 유동특성

질화규소 소지분말과 결합제 시스템과 비이커에서 1차 혼합한 혼합물을 토크 미터(torque meter)가 부착된 배치형 쌍축(twin screw) 혼합기(Plasticorder PLE 331, Brabender)에서 혼합시간에 따른 토크변화를 측정하여 혼합특성을 조사하였다. 혼합조건은 온도 180°C, 회전수 60 rpm으로 일정하게 하였다.

혼합물의 유동특성은 모세관(capillary)의 길이가 32 cm이고 오리피스(orifice)의 직경이 1 cm인 Precision Capillary Rheometer(RH7-2C, Rosand)를 사용하여 조사하였다. 3.2에서 얻어진 펠렛을 배럴에 넣어 온도가 200°C에 도달하면 3분간 유지한 후 전단변형율(shear rate)에 따른 겔보기 점도(apparent viscosity)를 측정하였다. 혼합물에 가해진 전단변형율의 범위는 실제 사출 성형에서의 전단변형율인<sup>12)</sup> 100~1000/s가 되도록 조정하였다.

### 3.5. 성형체의 열분해특성

성형체의 열분해특성은 2 wt%의 A-1100 커플링제로 처리된 Ube사의 질화규소 분말과 커플링제로 처리되지 않은 HCST사의 질화규소 분말로부터 3.2의 방법으로 제조된 시편을 사용하여 조사하였다. 실제로 사용된 시편은 사출된 인장시편의 그림부분으로 열분해전 약 5g의 무게를 가졌다. 시편은 공기중에서 1° 및 10°C/min의 일정한 속도로 승온하여 최종 온도에 따른 무게감량을 측정하였다. 측정시 온도간격은 50°C로 최고 600°C까지

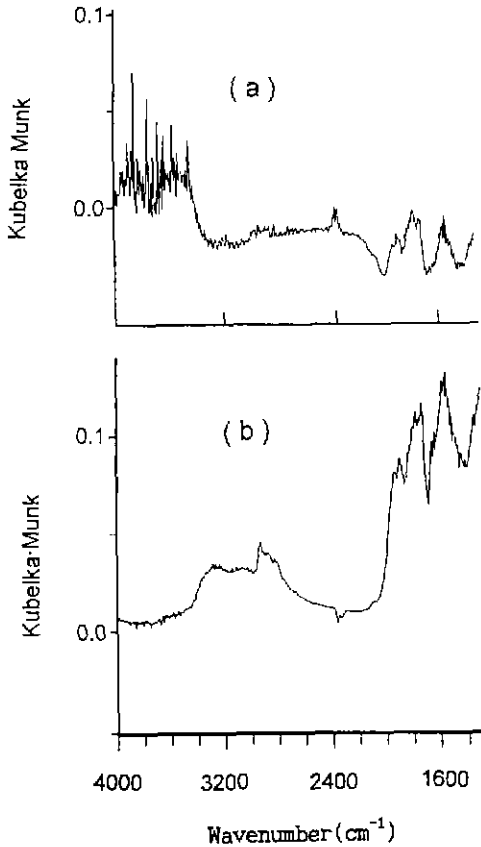


Fig. 1. DRIFT spectra of (a) untreated and (b) treated silicon nitride powders with 8 wt% A-1120 coupling agent.

측정하였다.

#### 4. 실험결과 및 고찰

##### 4.1. 질화규소 분말과 커플링제의 반응

Fig. 1의 (a) 및 (b)는 각각 처리되지 않은 질화규소 분말과 A-1120으로 처리된 질화규소 분말의 표면에 대한 적외선 흡수스펙트럼이다. A-1100 또는 혼합커플링제로 처리된 분말의 스펙트럼의 특징은 A-1120의 결과와 동일하였다. 처리되지 않은 분말의 가장 큰 특징은 파수(wavenumber)  $3400\text{ cm}^{-1}$  이상에서 나타는 O-H에 의한 피크로 질화규소 분말의 표면에 흡착된 물분자가 존재하는 것을 알 수 있다. 그러나 처리된 분말의 경우 O-H에 의한 피크가 없어진 반면 커플링제의 C-H 및 N-H에 의한 피크들이<sup>13)</sup> 각각  $2900\text{ cm}^{-1}$  및  $3000\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ 에서 발견되었다.

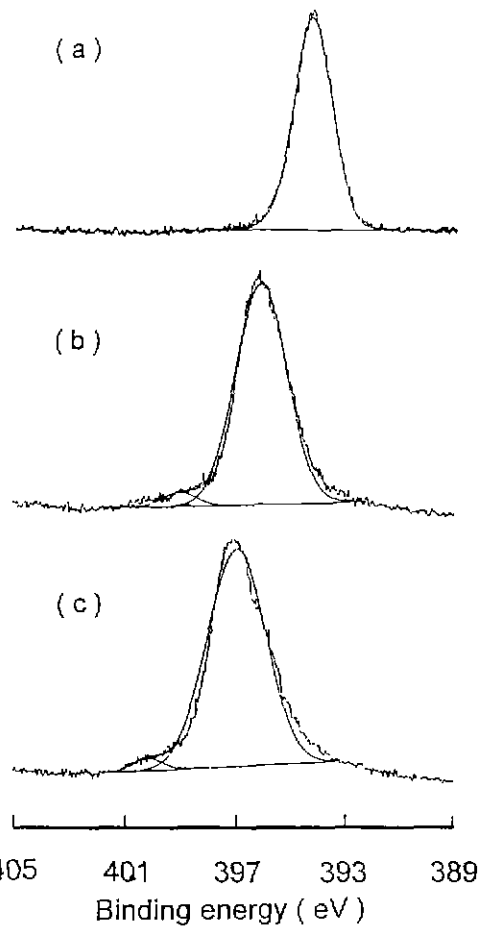


Fig. 2.  $N_{1s}$  spectra of silicon nitride powders: (a) untreated, (b) treated with 8 wt% A-1100, and (c) treated with 8 wt% A-1120 coupling agent.

그러나 N-H의 여러가지 mode에 의한 피크들을 포함하는  $2000\text{ cm}^{-1}$  이하에서 보이는 피크들에 대한 정확한 분석은 하지 못하였다. 또한 적외선 스펙트럼에서 처음에 관찰을 시도하였던 처리된 분말의 siloxane 결합(Si-O-Si)도 이 피크가 예상되는  $1000\sim 1100\text{ cm}^{-1}$  주위에 나타나는 질화규소 분말의 Si-O 및 Si-N과 이루어지는 여러 결합들의 피크들과 심하게 중복되어 분석이 불가능하였다. 따라서 DRIFT에 의해 커플링제로 처리된 질화규소 표면의 구조는 규명하지 못하였으나, Fig. 1의 결과 특히 O-H에 의한 피크가 없어지는 것으로부터 커플링제가 질화규소 분말과 결합을 이루었음을 알 수 있다.

질화규소 분말표면과 커플링제의 결합을 확인하기 위해  $N_{1s}$  피크를 ESCA로 분석하였으며 그 결과는 Fig. 2와 같다. 커플링제로 처리되지 않은 질화규소의  $N_{1s}$ 의 결

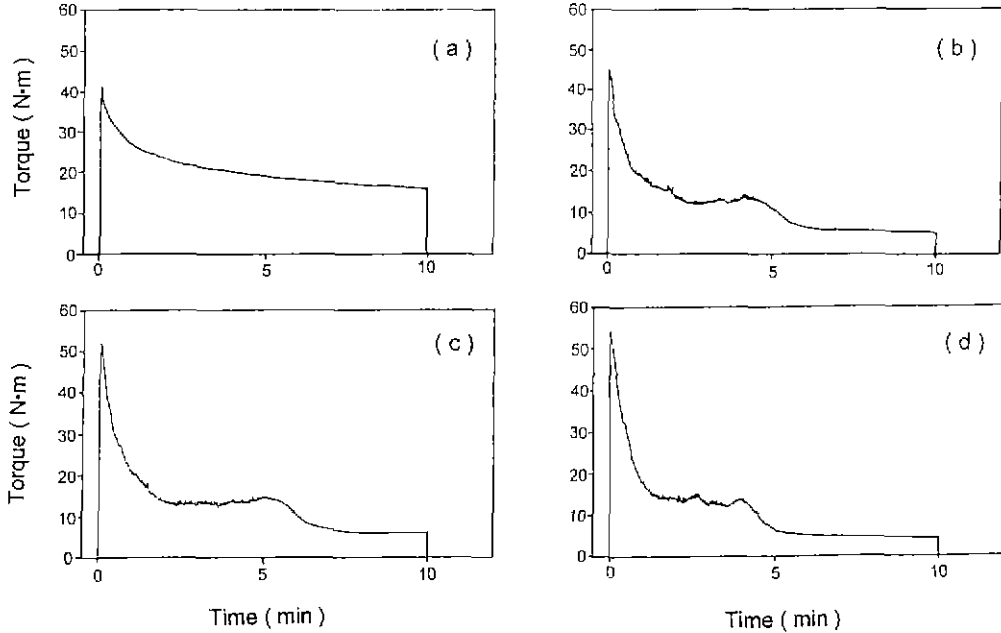


Fig. 3. Variation of torque with mixing time. Silicon nitride powders in the mixtures were (a) untreated, (b) treated with 2 wt% A-1100, (c) treated with 2 wt% A-1120, and (d) treated with 1 wt% A-1100+1 wt% A-1120.

합에너지(binding energy)는<sup>14)</sup> 394.15 eV인 반면, A-1100 및 A-1120으로 처리된 분말의  $N_{1s}$ 의 결합에너지는 각각 396.05 및 396.93 eV로 각각 1.90 및 2.78 eV 이동하였다. 이러한 결합에너지의 변화는 커플링제의 흡착이 질화규소 분말의 N 원자의 전자밀도에 영향을 준 결과이다. 또한 Fig. 2의 (b) 및 (c)에서 각각 399.03 및 400.13 eV에 나타난 피크들은 커플링제의 amino기의  $N_{1s}$ 의 결합에너지로<sup>14)</sup> 역시 커플링제와 질화규소 분말의 결합이 형성되었음을 보여준다.

4.2. 혼합특성

혼합시간에 따른 혼합물의 토크변화는 처음에 토크의 급격한 증가가 있는 후 용융된 결합제 시스템이 세라믹 분말을 적시에 따라 점진적인 토크의 감소가 발생하여 결국 평형토크에 도달하게 된다. 이러한 토크의 절대값이 혼합이나 사출의 기준으로 사용된 경우는 없으나, 혼합시의 토크변화는 혼합에 요구되는 일과 연관되므로 혼합의 용이성을 판단하는 척도로 사용할 수 있다. 또한 혼합시의 토크는 혼합물의 점도에 비례하므로 성형성의 판단 기준이 될 수 있다. 실제로 본 실험에서 사용된 혼합기를 사용하여 동일한 조건에서 여러 종류의 혼합물의 토크변화를 측정된 결과 평형토크의 값이 20 Nm

이상인 경우 사출성형이 불가능한 것을 알 수 있었다<sup>11)</sup>.

Fig. 3은 커플링제의 처리유무에 따른 혼합시의 토크 변화를 보이고 있다. 커플링제가 사용된 경우는 가장 낮은 절보기 점도를 나타낸 커플링제의 함량이 사용된 혼합물에 대한 결과들이다(4.3 참조). Fig. 3에서 혼합특성은 혼합물이 평형토크에 도달하는 시간(이하 가소화 시간으로 정의), 평형토크의 크기 및 토크의 떨림의 정도로 판단할 수 있음을 알 수 있다. 커플링제가 사용되지 않은 혼합물의 경우 가소화 시간은 다른 혼합물에 비해 길지 않으나, 평형토크의 값이 다른 혼합물의 값의 수배 이상이 되며 특히 평형토크에 도달한 후에도 토크의 떨림이 계속됨을 볼 수 있다. 이 혼합물을 혼합 후 관찰한 결과 혼합물의 가소성이 거의 없는 상태를 확인할 수 있었으며, 결합제 시스템에 젖지 않은 세라믹 분말에 의한 혼합기의 마모로 혼합물이 검은색을 나타내고 있었다.

커플링제가 사용된 모든 경우, 토크의 떨림이 감소하였으며 평형토크에 도달한 후 떨림이 없어짐을 볼 수 있다. 커플링제의 종류에 따라서는 혼합 커플링제를 사용한 경우 가소화 시간이 가장 짧으며 평형토크도 가장 낮은 값을 가졌다. 이와같은 혼합커플링의 효과는 아직 규명되지 못하고 있으며, 계면구조의 연구가 선행되어야

이해될 수 있을 것으로 판단된다.

4.3. 유동특성

Fig. 4는 커플링제의 처리시 첨가량을 변화시킨 혼합물들의 전단변형율에 따른 겔보기 점도의 변화를 나타내며, 혼합물의 유동특성을 최적화하기 위한 자료로 사용할 수 있다. Fig. 4의 결과는 단독 혹은 혼합 커플링제를 사용시 첨가량이 8 wt%를 제외한 모든 혼합물들이 전단속도 100~1000/s의 범위에서 용융점도가 1000 Pa·s인 사출가능조건<sup>12)</sup>을 만족함을 보여준다. 그러나 커플링제로 처리되지 않은 세라믹 분말의 경우에는 4.2에서 본 바와 같이 혼합이 이루어지지 않으며, 용융물의 높은 점도로 본 실험조건에서 측정이 불가능하였다. A-1100 커플링제를 사용한 경우 이론 첨가량인 0.76 wt%이 첨가된 혼합물의 점도도 본 실험에서 측정하기에는 너무 높았다. 그러나 A-1100 커플링제의 첨가량이 1 wt%로 증가하면 혼합물의 점도는 급격히 감소하며 2 wt%에서 최소값을 보인 후, 그 이상의 첨가량에 대해서는 첨가량에 따라 점도가 증가한다. A-1120 커플링제의 경우에도 첨가량에 따른 점도변화는 A-1100과 비슷한 거동을 보이며, 역시 2 wt%의 첨가량에서 최소의 점도를 가진다. 혼합 커플링제의 경우에는 첨가량에 따라 점도가 감소하다 최소값을 지나 다시 증가하는 거동은 동일하나, 점도의 최소값이 나타나는 전체 첨가량이 4 wt%로 단독 커플링제보다 크다. 그러나 혼합 커플링제의 전체 첨가량이 2 wt%인 혼합물의 점도는 4 wt%의 경우와 큰 차이가 없으며, 특히 전단변형율 1000/s 이상에서는 동일한 값을 가진다.

커플링제의 첨가량이 이론치의 2배 이상일 때 혼합물의 점도가 최소값을 보이는 것은 이론치의 첨가량이 커플링제 분자의 상호작용으로 인해 세라믹 분말의 전체표면에 반응층을 형성하기에 부족함을 나타낸 것이라 할 수 있다. 그러나 혼합물의 가장 좋은 유동특성은 세라믹 분말표면이 단층이 아닌 다층의 커플링제 분자로 이루어져야 한다는 것으로도 해석이 가능하다. 예를 들어 유리표면에 실란제 커플링제를 사용한 경우 계면에서 커플링제의 분자가 10 내지 20층을 형성할 때 결합력이 가장 우수하며 이보다 적거나 많은 분자층을 이룰 경우 결합력의 감소를 보인 결과도 있다<sup>9)</sup>. 본 실험에서도 최적첨가량이 이론치의 2배 이상인 것으로부터 혼합물의 최소점도는 계면에 커플링제가 다층으로 흡착된 경우에 나타나는 것으로 추정된다. 실제로 커플링제가 공업적으로 사용될 때 첨가량이 일반적으로 1~3 wt%의 범위로<sup>7)</sup> 본 실험의 결과와 일치하며, 역시 커플링제의 다층

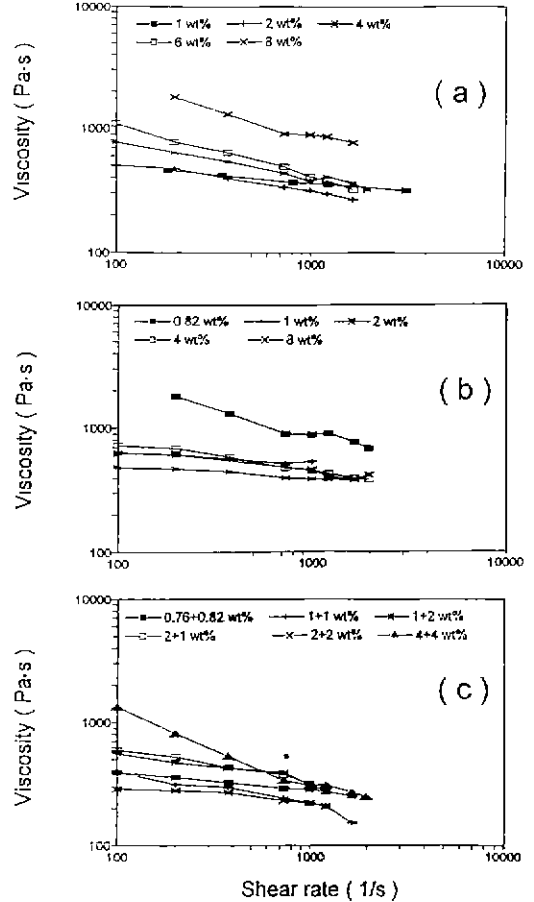


Fig. 4. Effect of amount of coupling agent on apparent viscosity as a function of shear rate. Coupling agents used were (a) A-1100, (b) A-1120, and (c) A-1100+A-1120.

흡착에서 최소의 점도가 나타날 확률이 높음을 암시한다. 따라서 커플링제의 첨가 이론치는 최적 첨가량이라고 보다는 실험시 최소 첨가량으로 간주될 수 있다. 커플링제의 첨가량이 최적 함량을 초과하는 경우에는 커플링제 분자 상호간의 반응이 증가하거나 또는 세라믹 분말간의 응집을 유도하여 점도가 증가하는 것으로 이해되고 있다<sup>13)</sup>.

혼합 커플링제가 단독 커플링제보다 혼합물의 점도 감소에 효과적인 결과는 이미 보고된 바 있으나<sup>14)</sup>, 반응기구와 계면구조가 규명되지 않고 있다. 혼합 커플링제의 결과에서 특징적인 것은 점도 감소에 혼합 커플링제의 전체 첨가량보다는 조성, 특히 두 커플링제의 첨가량이 비슷한 경우에 효과적인 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 결합제 시스템이 다성분의 고분자로 구성

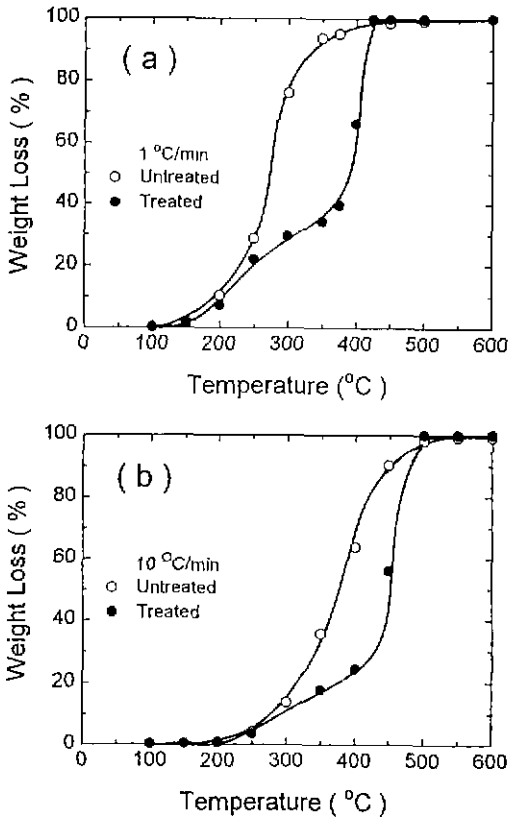


Fig. 5. Effect of coupling agent treatment (2 wt% A-1100) on weight loss as a function of temperature. The constant heating rates employed were (a) 1° and (b) 10°C/min.

되어 있어 각 고분자에 적당한 커플링제가 다를 수 있음을 나타내는 것으로 설명이 가능하다.

#### 4.4. 탈지특성

기존의 혼합물에 대한 탈지특성은 일반적으로 수십 mg의 분말시료에 대한 무게감량에 의해서 조사하거나, 큰 크기의 성형체를 시편으로 사용할 때는 탈지 후 결합의 발생여부나 종류를 관찰하는 것이 대부분이다<sup>9</sup>. 본 실험에서는 비교적 큰 크기를 가진 성형체의 무게감량을 직접 측정하였기 때문에 실제 탈지공정에서 발생할 수 있는 현상들을 관찰할 수 있다고 판단된다.

Fig. 5는 커플링제의 사용 및 승온속도에 따른 성형체의 무게감량이다. Fig. 5에서 승온속도에 따른 무게감량은 커플링제의 사용여부와 관계없이 무게감량 곡선의 특징은 변하지 않으나, 승온속도가 증가함에 따라 결합제 시스템의 분해온도가 고온으로 이동함을 볼 수 있다.

승온속도가 일정한 경우에도 200°C 이하에서는 커플링제의 사용여부에 따른 열분해의 양상은 큰 차이가 없다. 커플링제의 영향이 거의 없는 이 온도구간에서의 무게감량은 주로 왁스나 스테아린산과 같은 비교적 분자량이 낮은 유기물의 증발이나 분해에 의한 것으로 전체탈지량의 약 10%에 해당한다.

Fig. 5에서 보는 바와 같이 커플링제의 영향은 200°C 보다 높은 온도구간에서 확연히 나타난다. 승온속도는 1°C/min인 경우 커플링제가 사용되지 않은 성형체는 250°~350°C의 온도구간에서 약 65%의 급격한 무게감량이 발생하였다. 그러나 커플링제가 사용된 성형체는 이 온도구간에서 약 12%의 적은 무게감량을 보인 반면, 보다 높은 온도구간인 375°~425°C의 좁은 범위에서 약 60%의 급격한 무게감량이 발생하였다. 이와같이 커플링제의 사용에 따라 열분해 반응이 고온 온도구간으로 이동한 것은 커플링제와 결합제 시스템의 결합이 형성된데 기인한 결과이다. 특히 이들 성형체에서 열분해 양상의 차이가 나기 시작되는 시점에서 열분해된 양은 전체탈지량의 20%에 불과하며, 커플링제가 세라믹 분말표면에 흡착되어 있지만 대부분의 결합제 시스템에 영향력이 나타나는 것을 보이고 있다. 승온속도가 10°C/min으로 증가된 경우에도 커플링제의 사용으로 열분해 반응이 고온으로 이동하는 거동은 동일하나, 커플링제가 사용되지 않은 성형체와의 열분해가 발생하는 온도 차이는 감소한다.

커플링제의 사용은 열분해 온도구간의 이동 뿐만 아니라 탈지가 완료되는 온도에도 영향을 미친다. 커플링제가 사용되지 않은 성형체의 열분해는 승온속도에 따라 350° 또는 450°C 까지 발생하는 급격한 무게감량 이후에도 600°C 까지 느린 속도로 무게감량이 계속된다. 그러나 커플링제가 사용된 성형체는 급격한 무게감량 후 탈지가 완료되며, 승온속도가 1° 및 10°C/min의 경우가 이 온도는 각각 425° 및 500°C 이다. 탈지가 완료되는 온도가 낮아지는 것은 열분해시 촉매를 사용한 경우에 관찰되는 현상<sup>10</sup>으로, 본 실험에서는 커플링제의 분해시 남는 Si 또는 마모에 의해 혼입된 금속불순물이 열분해 후반에 남는 탄소잔류물에 산화제로 작용한 것으로 생각된다.

탈지된 성형체에서는 커플링제의 사용여부에 따라 각각 팽포(bloating) 및 균열(crack)결합이 발견되었다. 승온속도의 증가에 따라 결합발생이 시작되는 온도는 낮아지나 결합의 종류는 커플링제의 사용여부에 따라 결정되었다. 그러나 탈지결함을 방지하기 위해서 여러가지 승온 스케줄에 대한 실험을 한 결과<sup>11</sup>, 커플링제가 사용된

성형체에서도 승온초기 및 급격한 무게감량이 발생하는 온도에서 충분한 유지시간을 줄 경우에는 발포대신 균열결합이 발견되기도 하였다. 이상의 결과들은 커플링제의 사용이 커플링제와 결합제 시스템의 결합에 의해 탈지시 열분해를 방해함을 나타낸다.

## 5. 결 론

실란계 커플링제가 질화규소 표면과 결합을 형성하는 것은 DRIFT 및 ESCA 분석에 의해 확인할 수 있었으며, 질화규소 분말과 결합제 시스템의 혼합시 커플링제로 처리된 분말의 사용은 평형토크, 가스화 시간 및 토크 진동이 감소하는 효과가 발생하였다. 또한 혼합커플링제의 사용이 커플링제가 단독으로 사용된 경우보다 더 효과적이었다. 이와같은 혼합특성의 향상은 질화규소 표면에 흡착된 커플링제가 결합제 시스템의 젖음을 향상시킨 결과로 해석된다.

사출성형성의 척도로 혼합물의 전단변형을 따른 겔보기 점도를 측정하였으며, A-1100 및 A-1120 커플링제의 경우 첨가량이 2wt%에서, A-1100과 A-1120의 혼합커플링제의 경우에는 전체첨가량 2~4wt%에서 가장 낮은 점도를 보였다. 단독보다는 혼합커플링제에 의한 점도 감소가 더 컸으며, 특히 두 커플링제가 같은 양으로 사용된 경우에 가장 효과적이었다.

커플링제가 사용된 성형체의 탈지는 사용되지 않은 성형체에 비해 대부분의 열분해가 발생하는 온도구간이 고온으로 이동하였으며, 보다 급격한 무게감량과 함께 열분해가 완료되었다. 또한 커플링제의 사용여부에 따라 발생하는 탈지결합의 종류도 달라졌다.

이러한 결과들로부터 질화규소 분말과 PP계 결합제 시스템에 실란계 커플링제를 사용할 경우 젖음성 및 유동성의 향상으로 혼합 및 사출공정에는 도움을 주나, 탈지공정은 커플링제가 사용되지 않은 경우에 비해 더 어려워짐을 알 수 있었다. 그러나 커플링제의 영향을 명확히 규명하기 위해서는 분말표면의 계면구조와 반응기구에 대한 연구가 필요하다.

## 감사의 글

본 연구는 과기처 특장연구 개발사업(2N08282)에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다. 또한 실험을 도운 김상우(KIST), 안영준(인하대)씨에게도 감사를 드립니다.

## REFERENCES

1. R.M. German, K.F. Hens, and S.-T.P. Lin, "Key Issues in Powder Injection Molding," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **70**, 1294 (1991).
2. 송휴섭, 진인주, "세라믹 사출성형에서 고분자 결합제의 영향," 대한금속학회 제 4회 분말야금 심포지움 별책, 159 (1992).
3. J.G. Zhang, M.J. Edirisinghe, and J.R.G. Evans, "The Use of Silane Coupling Agents in Ceramic Injection Molding," *J. Mater. Sci.*, **23**, 2115 (1988).
4. R.B. Seymour, "Additives for Plastics," Academic Press, New York, 1978.
5. K. Sumiya, T. Tanu, K. Nakamae, and T. Matsumoto, "Adhesion of the Vacuum-Deposited Cobalt Thin Films to Polymer Films," *J. Adhes. Soc. Jpn.*, **18**, 345 (1982)
6. W.D. Harkins and H.K. Livingston, "Energy Relations of the Surfaces of Solids II. Spreading Pressure as Related to the Work of Adhesion Between a Solid and a Liquid," *J. Chem. Phys.*, **10**, 342 (1942).
7. 齊藤 勝義, 荒木田 豊, 井上 誠, "파인세라믹스의 사출성형기술," 동경, 일간공업신문사, 1987.
8. M.J. Edirisinghe, "The Use of Silane Coupling Agents in Ceramic Injection Molding: Effect on Polymer Removal," *J. Mater. Sci. Lett.*, **9**, 1039 (1990).
9. E.P. Plueddemann, "Silane Coupling Agents," Plenum Press, New York, 1982.
10. K.L. Mittal, "Adhesion Aspects of Polymeric Coatings," Plenum Press, New York, 1983.
11. 송휴섭, "사출에 의한 오염재료의 성형," 2N8282, 과학기술처, 1992.
12. M.J. Edirisinghe and J.R.G. Evans, "Review: Fabrication of Engineering Ceramics by Injection Moulding. I. Material Selection," *Int. J. High Tech. Ceram.*, **2**, 1 (1986).
13. C.-H. Chiang, H. Ishida, and J.L. Koeng, "The Structure of  $\gamma$ -Aminopropyltriethoxysilane on Glass Surfaces," *J. Colloid Interface Sci.*, **74**, 396 (1980).
14. C.D. Wagner, "X-ray Photoelectron Spectroscopy Database," NIST, MD, 1989.
15. J. Gregory, "Flocculation by Polymers and Polyelectrolytes," pp. 163-181 in *Solid/Liquid Dispersion*. Edited by T.E. Tadros, Academic Press, New York, 1987.
16. K. Lindqvist, E. Carlstrom, M. Persson, and R. Carlsson, "Organic Silanes and Titanates as Processing Additives for Injection Molding of Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 99 (1989).
17. Y.N. Sun, "Pyrolysis Behavior of Polymeric Binders," Ph.D. Thesis, Univ. of Florida, 1988.