

질화규소 현탁액에서 분산제와 결합제의 상호작용연구

김봉호 · 김명호 · 이 수* · 백운규

창원대학교 재료공학과

*창원대학교 화학과

(1995년 5월 2일 접수)

Polymeric Interactions of Dispersant and Binder in Aqueous Silicon Nitride Suspensions

Bong-Ho Kim, Myong-Ho Kim, Soo Lee* and Ungyu Paik

Dept. of Mater. Sci. and Eng., Changwon Nat. Univ.

*Dept. of Chem., Changwon Nat. Univ.

(Received May 2, 1995)

요 약

습식 질화규소 공정에서 주 첨가제인 분산제와 결합제의 질화규소 입자 표면에서의 상호작용을 연구함으로써 이들 이성분계가 요업분말공정에 미치는 영향을 관찰하였다. 질화규소의 분산제로 사용한 음이온계 고분자와 결합제로 사용한 중성계 고분자 상호간 질화규소 입자 표면에서의 흡착 연구를 통하여, 이들 흡착된 고분자가 질화규소의 계면물리화학적 성질에 미치는 영향을 평가하였다. 음이온계 고분자의 분산제는 질화규소 입자 표면에 흡착함에 따라 질화규소의 영전위점(IEP)을 현저히 산성 쪽으로 전이하였으며 이로 인한 표면 전위의 변화는 질화규소의 분산안정성에 영향을 미쳤다. 그러나 중성계 고분자인 결합제는 질화규소의 영전위점을 변화시키지는 않았으나 중성계 고분자의 흡착에 따른 질화규소의 전기적 이중층의 감소를 가져왔다. 이들 고분자의 상이한 흡착거동은 수용액에서 분산된 질화규소의 분산안정성과 밀접한 연관관계를 가지고 있다.

ABSTRACT

In aqueous slurry processing of silicon nitride, the interaction of dispersant and binder used as polymeric processing additives on the silicon nitride particle surface was studied to identify the effect of these processing polymeric additives on the ceramic powder processing. The adsorption isotherm study of anionic organic molecule as dispersant and nonionic organic molecules as binder of silicon nitride was studied to investigate the effect of these processing organic additives on the physicochemical properties of silicon nitride particles. As anionic molecule adsorbed onto silicon nitride surface, the IEP of silicon nitride shifted toward acidic pH and changed the stability of silicon nitride particle. However, the adsorption of binder as nonionic organic molecule onto silicon nitride surface did not changed the IEP but caused the decrease of electrostatic potentials of silicon nitride. These distinctive adsorption behaviors of organic additives on silicon nitride particles can be closely correlated to the stability of silicon nitride particles suspended in aqueous media.

Key words: *Silicon nitride, Dispersant, Binder, Adsorption, Dispersion*

1. 서 론

요업공정에서 널리 사용되는 공정첨가제중 분산제 및 결합제는 공정첨가제의 주구성성분으로써 요업공정에 있어서 필수적인 공정조절제이다^{1,2}. 이들 공정첨가물들은 요업분말 슬립에서 복잡한 상호작용을 통하여 요업

입자의 분산과 응집에 지대한 영향을 미친다. 그리고 이들 분산 및 응집현상은 제조되어지는 요업체의 성형 밀도 및 소결미세구조에 직접적으로 기여한다^{3,4}. 특히 최근의 1 μm 이하의 미세한 분말의 도입으로 인한 원료 분말의 비표면적 증가는 이들 공정첨가제간의 요업입자 표면에서의 활발한 반응을 통하여 입자계면의 물리화학

적 특성을 엄밀하게 조절해야 할 필요성이 절실하게 요구된다. 이들 공정첨가제가 요업분말의 분산 및 성형에 미치는 연구는 많은 연구자들에 의하여 이루어져 왔다^{5,6)}. 그러나 대개의 연구가 일성분계의 공정첨가제가 요업공정에 미치는 연구에 한정되었으며, 이성분계 이상의 공정첨가제에서의 공정에 미치는 영향평가는 미비한 실정이다. 그러나 실제 산업현장에서 사용되어지는 공정첨가제는 이성분계 이상으로써 이에 대한 연구가 절실하였다. 이들 이성분계 내에서의 분산제 및 결합제에 대한 연구는 요업입자/H₂O/분산제/결합제의 복잡한 조합을 형성하여 상호작용함으로써, 이들 첨가제의 독립적 영향평가가 어려운 실정이다. 본 연구에서는 요업공정에서 분산제로써 널리 이용되어지는 PMAA와 결합제로써 사용되어지는 PVA, 그리고 가스제인 PEG를 이용하여 구조용 재료로써 널리 적용되고 있는 질화규소 수용액에서 분산시켰다. 그리고 이들 공정첨가제가 질화규소 입자 표면에 흡착되는 물리화학적 환경평가를 분산매체의 수소이온 농도를 변화시키면서 흡착거동을 관찰하였다. 이때 분산제와 결합제의 입자 표면에서의 각각의 흡착거동을 조사하기 위하여 두 가지 이상의 관측방법을 이용하였다. 그리고 흡착되어지는 이들 첨가물의 조건에 따른 전기이중층의 변화를 관찰하였고 이 전기이중층의 변화가 질화규소의 분산 안정성에 미치는 영향을 연구하였다.

2. 실험 방법

2.1. 출발물질

질화규소 분말은 고순도인 Ube Co.(일본)의 E-03(α 상>95%, β 상<5%)을 사용하였으며, 분산제로써는 산업계에서 널리 쓰이는 Hampshire Chemical Co.(미국)의 Daxad-34(25 wt% 농도의 Poly methacrylic acid 수용액, Mw=10,000)를 사용하였다. 그리고 결합제로써는 Aldrich Chemical Co.(미국)의 Poly vinyl alcohol(PVA, Mw=13,000~23,000, 87~89% 가수화), 가스제는 Fluka Chemical Co.(스위스)의 Poly ethylene glycol(PEG, Mw=10,000)을 사용하였다. 분산매체인 물은 증류수를 탈이온 처리한 초정수를 이용하였으며 질화규소 슬립의 수소이온 농도 조절제로서는 시약급인 1.0N HNO₃ 및 NH₄OH solution을 사용하였다.

2.2. 질화규소 슬립 준비과정 및 물성측정

질화규소 분말을 초정수에 분산시킨 후 2 wt% 희석한 Daxad-34용액을 첨가하여 분산 안정성을 가지게 한 후

12시간 숙성하였다. 이 후 연구의 목적에 따라 2 wt% 희석한 PVA 용액 또는 PEG 용액을 첨가한 후 질화규소 슬립의 수소이온 농도를 조절하였다. 모든 분산 및 혼합 과정에서 초음파 분쇄기(Sonifier 450, Branson Ultrasonics., U.S.A.)를 이용하여 질화규소 분말을 분산하였으며, 특히 슬립의 온도 변화에 따른 고분자의 흡착거동 변화를 방지하기 위하여 직경 3인치의 cup horn을 이용하여 수냉시키면서 슬립 내의 온도 상승을 방지하였다. 이렇게 준비한 질화규소 슬립을 또 다시 12시간 숙성하여 첨가된 고분자가 질화규소 입자 표면과 충분한 흡착을 할 수 있도록 반응 시간을 부여하였다. 이렇게 숙성한 슬립을 Electrokinetic Sonic Amplitude(ESA-8000, Matec Applied Sc., U.S.A.)를 사용하여 1 v/v% solid loading에서 고분자 첨가에 따른 질화규소 표면 전하의 변화를 관찰하였으며, 질화규소 입자 표면에 흡착된 고분자의 흡착량을 측정하기 위하여 10 v/v% solid loading으로 준비한 질화규소 슬립을 냉장 원심분리기(Centrifon T-124, Kontron, Italy)를 사용하여 침전물과 부유물을 분리한 후 자외선 분광기(U-3210, Hitachi, Japan) 및 전체 고분자 탄소 분석기(Rosemount Analytical Inc., 미국)를 이용하여 부유물의 농도를 측정한 후 첨가한 고분자의 초기농도를 감산하여 분말 표면에 흡착된 고분자의 흡착량을 산출하였다. 그리고 15 v/v% solid loading으로 준비한 질화규소 슬립을 Rheometer(DV-III Model HA, Brookfield, U.S.A.: small sample adapter 및 UL adapter sensor)로 shear rate/shear stress 관계에 의해 슬립의 점도 값을 산출하여, 분산매체의 주변환경(슬립의 수소이온 농도, 첨가되는 고분자의 종류 등)에 따른 질화규소 입자의 분산 안정성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

습식 요업분말 공정에서 널리 사용되어지는 분산제와 결합제의 입자 표면에서의 거동은 공정첨가제가 단독 사용되어지는 경우보다 훨씬 복잡한 반응경로를 통하여 분산된 입자의 물리화학적 성질, 특히 분산 및 응집에 지대한 영향을 미치게 된다. Fig. 1에서는 이들 분산제 및 결합제가 동시에 첨가되어졌을 때 입자-분산제, 입자-결합제, 그리고 분산제-결합제간의 이차적 상호반응 또는 입자-분산제-결합제의 삼차적 상호반응 등의 복잡한 반응 경우를 보여주고 있다. 그리고 그림에서는 나타나지 않았으나 분산매체의 수소이온 농도 또한 이들의 흡착거동에 미치는 중요한 변수이다. 그림에서 보여주듯 이들 고분자가 입자표면에 흡착되어지는 거동은 상기에서 언

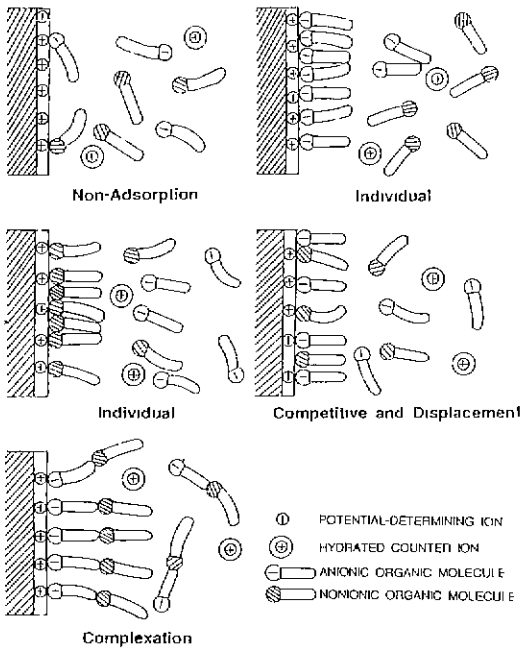


Fig. 1. Schematic representatives of the electrical double layer in the presence of surface active organic compounds.

급한 입자의 분산 및 응집에 미치는 영향뿐 아니라 특히 다음 공정단계인 입자의 성형시의 성형강도와 성형과립의 형태 및 강도 등에도 미치는 영향은 지대하므로^{9,10)} 이에 대한 상호연관 연구가 필요하다.

Fig. 2에서는 분산제인 Daxad-34의 첨가량을 증가함에 따라 질화규소의 영전위점의 변위를 슬립의 수소이온농도에 따라 측정하였다. 본 연구에서는 ESA를 이용하여 질화규소 입자의 표면 전위를 관찰하였으며, ESA는 아래의 식에 의하여 입자의 electrical mobility와 연계할 수 있다^{11,12)}.

$$ESA = c \phi \Delta \rho \theta_w G_T = P/E$$

윗 식에서 P/E는 가해진 AC 전기장에서의 압력의 크기이며, c는 분산매체에서의 음속, ϕ 는 입자부피분율, $\Delta \rho$ 는 용매와 입자간의 밀도차, θ_w 는 dynamic mobility, 그리고 G_T 는 기기의 기하학적 인자이다. 그러므로 ESA는, 입자의 dynamic mobility와 비례함을 알 수 있다.

기존의 세라믹 입자의 표면전하를 측정하는데 있어서는 아주 낮은 세라믹 입자 농도에서 표면전하를 관측함으로써 희석영향 및 고분자가 흡착된 세라믹 입자의 표면전하를 관측하는데 많은 어려운 점이 있는 반면, ESA는 세라믹 입자 농도를 5 v/v%의 높은 농도에서

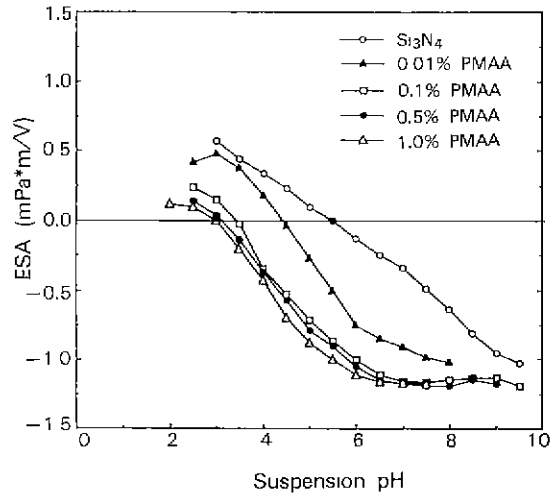


Fig. 2. Electrokinetic titration curves of Si₃N₄ prepared with various amount of PMAA.

입자 표면전하를 측정할 수 있게 되었다. 이는 고분자의 흡착에 따른 세라믹 입자 표면의 전기적 거동을 실제 상황에서 측정할 수 있게 하였다.

Fig. 2는 음이온계 분산제인 Daxad-34의 첨가량을 '0.01~2 wt%/질화규소'로 증가함에 따라 질화규소의 고유한 영전위점이 pH 6.0 근처에서 산성으로 변위되어 내려움을 보여주고 있다. 질화규소의 계면물리화학적 성질은 입자표면에 존재하는 amine기와 산화과정을 거쳐 생성된 silanol기에 의하여 좌우되며, 이들이 수용액에 존재하고 있는 전위 결정이온과 공정첨가제인 분산제 및 결합제와의 흡착반응을 통하여 입자의 물리화학적 성질을 변화시킨다.

Daxad-34는 PMAA(Poly Methacrylic Acid)가 주성분인 용액으로써 산성기에서 압축된 코일형태를 지니며 pKa(이온화 상수)는 pH 2.5~3.5에서 존재한다. 그리고 이 고분자는 pH 3.5 이상에서는 carboxylic acid(COOH)가 COO⁻기를 주로 가진 음이온 형태의 고분자이며 이들의 구조는 산성에서와는 대조적으로 길게 확장된 형태를 가지고 있다¹³⁾. 이런 음이온 형태의 고분자가 질화규소 입자의 표면에 흡착하여 전체 전위를 음성전위로 전환시키는 것을 Fig. 2에서 볼 수 있다. 다시 부언하여 설명하면 질화규소는 pH 6.0 이하에서는 분산매체 중의 전위 결정이온 중 수소이온이 질화규소 입자표면에 선택적으로 흡착함으로써 전체적으로 양성성 표면 전위를 띠고 있으나, 음성성 전위를 띤 PMAA가 입자표면에 흡착함에 따라 전위가 음성적으로 변위되어 감을 알 수 있다. 그러므로 질화규소 입자 표면의 전체 전위는 전위

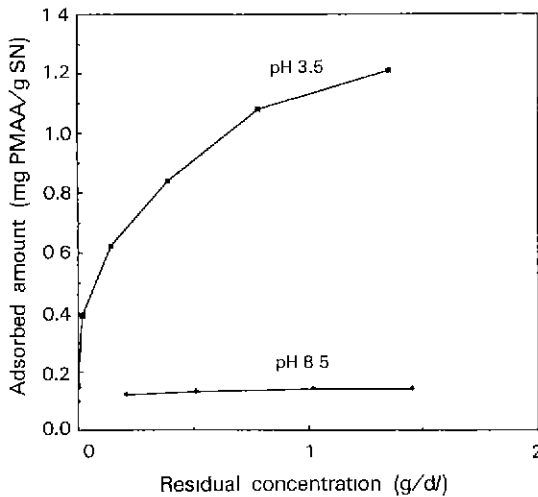


Fig. 3. Adsorption isotherms of PMAA on Si_3N_4 at two different suspension pHs.

결정이온인 수소이온의 양성적 전위와 입자표면에 흡착한 음성전위의 함으로써 전체 전위가 나타나고 있다. 그리하여 PMAA의 첨가량이 '0.01 wt%/질화규소'일 때는 영전위점이 pH 4.45이며, PMAA의 첨가량을 '0.1 wt%/질화규소'로 증가하면 pH 3.41로 더 산성 쪽으로 내려가며, PMAA의 첨가량을 '0.5 wt%/질화규소'로 증가하였을 때는 pH 3.12로 변위해 가며. 그리고 PMAA의 첨가량을 '1.0 wt%/질화규소'로 첨가하였을 때에는 영전위점이 pH 3.05로써 거의 변화하지 않음을 알 수 있다. 이것은 PMAA의 첨가량이 0.5 wt%에서 1.0 wt%가 최대 효율점임을 알 수 있다.

Fig. 3에서는 PMAA가 질화규소 표면에서의 흡착량을 질화규소 슬립의 수소이온 농도를 pH 3.5 및 8.5 두 영역에서 측정된 그래프이다. 질화규소 슬립의 pH 3.5에서 PMAA 흡착량이 pH 8.5에서의 흡착량보다 상대적으로 높음을 보여주고 있으며, pH 8.5에서는 PMAA가 질화규소 입자 표면에 거의 흡착하지 않고 있음을 나타내고 있다. Fig. 2에서 알 수 있듯이 질화규소는 pH 3.5에서 양성적으로 표면전하를 띄고 있으며, 이때 음성적으로 전하를 띄고 있는 PMAA가 정전기적 인력 및 수소결합에 의하여 흡착되어짐을 알 수 있다. 그러나, 질화규소 슬립의 수소이온 농도가 pH 8.5일 때 질화규소 입자의 표면 전하는 음성적으로 띄고 있으며, 음성적으로 전하를 띄고 있는 PMAA는 상호간의 반발력으로 인하여 거의 흡착되지 않음을 알 수 있다.

Fig. 4에서는 PVA 및 PEG를 질화규소 슬립에 첨가하여 질화규소 입자 표면을 결합제인 고분자로 흡착시킨

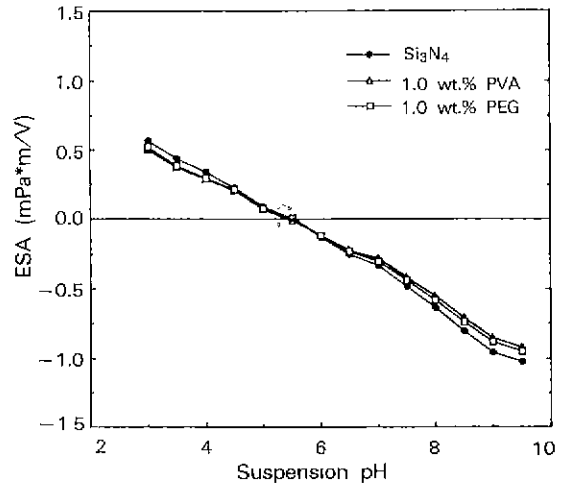


Fig. 4. Electrokinetic titration curves of Si_3N_4 prepared with PVA and PEG.

후 이들이 질화규소 입자의 표면 전하에 미치는 영향을 ESA로써 관찰한 것이다. 이들은 Fig. 2에서와 같이 PMAA를 첨가함에 따라 질화규소의 영전위점이 변위되어 가는 것과는 대조적으로, PVA 및 PEG의 첨가에도 불구하고 질화규소의 영전위점은 변화하지 않으며, 입자의 표면 전위만이 감소되는 것을 보여주고 있다. 이 현상은 PVA 및 PEG가 중성적 전하를 띄고 있는 고분자로서 이들이 질화규소 입자의 표면에 흡착하여 loop 및 tail을 형성하여 결과적으로 표면 전위를 감소시키는 역할을 하고 있음을 보여준다.

Fig. 5에서는 PVA 및 PEG가 질화규소 입자 표면에 흡착되는 정도를 Fig. 3에서와 동일한 방법으로 질화규소 슬립의 수소이온 농도를 pH 3.0 및 8.5 두 영역에서 측정된 그래프이다. PVA 및 PEG가 질화규소 입자표면에 흡착되는 양상은 Fig. 3에서와는 대조적으로 질화규소 슬립의 수소이온 농도에 커다란 영향을 받지 않고 있으며 다만 PMAA의 흡착량보다 상대적으로 적음을 관찰할 수가 있다. 이 현상은 PVA 및 PEG가 중성적 전하성질을 띄고 있으므로 질화규소 입자의 표면에 수소결합을 통하여 흡착되는 것으로 추론된다. 그리고 이 수소결합을 통한 흡착거동은 PMAA의 전기적 인력에 의한 질화규소 입자 표면에서의 흡착거동보다 약함을 알 수 있다.

앞에서는 분산제와 결합제 각각의 질화규소 입자 계면에서의 물리화학적 역할을 이들의 전기적 거동 및 흡착량의 차이로 살펴보았으며, 이후로는 이들 분산제 및 결합제가 동시에 첨가되었을 때 이들이 질화규소에 미치는 물리화학적 영향을 계면물리화학적 측면에서 살

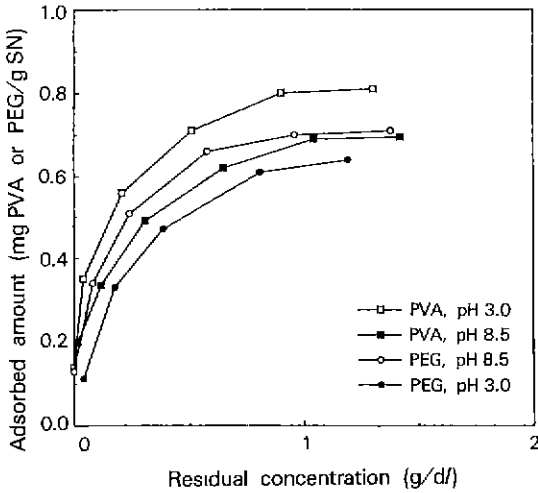


Fig. 5. Adsorption isotherms of PVA and PEG on Si_3N_4 at two different suspension pHs.

해보았다.

Fig. 6에서는 질화규소 분말을 PMAA 용액에 분산시켜 12시간 숙성한 슬립에 PEG 용액을 첨가한 후 다시 12시간 숙성하여 이들 고분자가 충분히 입자표면에 흡착될 수 있는 반응시간을 부여하였다. PMAA 및 PEG의 첨가량은 첫째, Fig. 3으로부터 계산한 PMAA가 질화규소 입자 표면에 1/3 정도 흡착되어지는 조건으로 설정한 후 PEG 용액을 첨가하였으며 둘째로는, Fig. 3에서 PMAA가 질화규소 입자 표면을 포화흡착하는 조건에서 PEG 용액을 첨가하여 이들 각각의 고분자가 질화규소 입자 표면에 흡착되어지는 거동을 자외선분광법 및 전체 고분자 탄소분석기를 동시에 이용하여 측정하였다. 우선 자외선분광기는 질화규소 슬립을 원심분리한 후 추출한 부유물내의 PMAA 및 PEG 고분자중 PMAA의 고유특성 peak를 이용하여 PMAA 농도만을 분리 측정하였으며, PEG의 농도는 전체 고분자 탄소분석기를 이용하여 부유물내의 전체 고분자 농도 즉 PMAA 및 PEG의 전체 농도를 구한 뒤 PMAA의 농도를 감산하여 산출하였다. PMAA가 1/3 정도 흡착하는 조건인 '0.4 mg PMAA/g 질화규소'에서 PEG를 첨가하였을 때 PMAA의 흡착량은 변화하지 않으며 전체 고분자의 흡착량이 초기에는 조금씩 증가하면서 '0.82 mg(PMAA+PEG)/g 질화규소'에서 포화흡착하였다. 자외선 분광법으로써 구한 PMAA의 흡착량이 PEG의 첨가에 관계없이 변동이 없었으므로 PEG의 질화규소 표면에서의 포화흡착량은 '0.42 mg/g 질화규소'임을 알 수 있다. 그런데 Fig. 5에서 PEG가 단독으로 질화규소 입자의 표면에 흡착하는 포화점이 '0.71

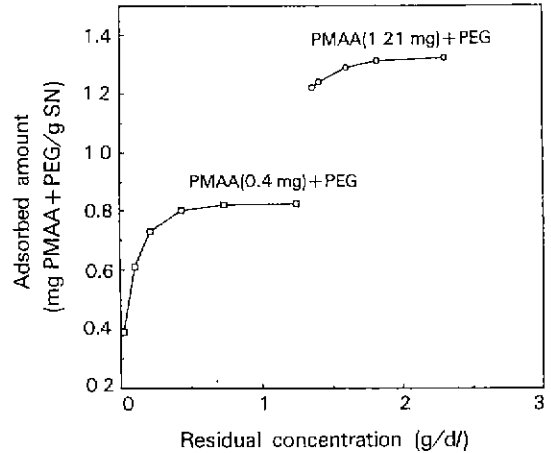


Fig. 6. Adsorption isotherms of PEG in the presence of PMAA on Si_3N_4 at pH 3.5.

mg/g 질화규소'임을 알 수 있으며 PEG가 PMAA와 동시에 사용될 때는 '0.82 mg/g 질화규소'로써 0.11 mg의 차이점이 있는 점을 알 수 있다. 이 차이점은 PMAA가 질화규소의 입자표면에 부분적으로 흡착한 후, PEG가 PMAA가 흡착되지 않은 빈 공간을 채운 후 포화점에 도달하면 입자표면에 흡착되어진 PMAA와의 수소결합 즉 PMAA 내의 수소원자와 PEG내의 산소원자가 수소결합을 통하여 미소하게 흡착되어지는 것으로 사료된다. 그리고 PMAA가 질화규소를 포화흡착하는 조건에서는 PEG의 첨가에 따라 질화규소 입자 표면에 PEG가 흡착하는 질량은 이들의 수소결합을 통한 흡착으로써 미소하였다. 이것은 일단 질화규소 입자 표면에 정전기적 인력으로써 흡착한 PMAA는 PEG의 첨가에 따른 탈착현상을 나타내지 않고 있음을 알 수 있다.

Fig. 6에서 관찰한 이들 분산제 및 결합제의 질화규소 입자 표면에서의 흡착거동이 질화규소 입자의 전기적 거동에 미치는 영향을 Fig. 7(A), (B), (C)에서 ESA로써 관찰하였다. Fig. 7(A)는 질화규소를 Fig. 6에서와 동일한 방법으로 준비한 슬립으로서, 먼저 분산제인 PMAA를 질화규소 입자 표면에 부분 흡착시키고, 중성계 고분자인 PEG(가소제)를 첨가한 후 슬립의 수소이온 농도를 변화시키면서 질화규소 입자의 전기적 거동을 측정한다. 그래프이다. PMAA를 0.1% 첨가한 질화규소 입자의 ESA 곡선과 PMAA를 0.1% 첨가하여 질화규소 입자에 흡착시킨 후 PEG를 흡착시켜 측정된 ESA 곡선을 비교 분석하면 질화규소 입자 표면이 PMAA 및 PEG로써 흡착되어진 전위의 크기가 PMAA 단독으로 흡착되어진 전위의 크기보다는 작으나 질화규소의 영전위점은 변하

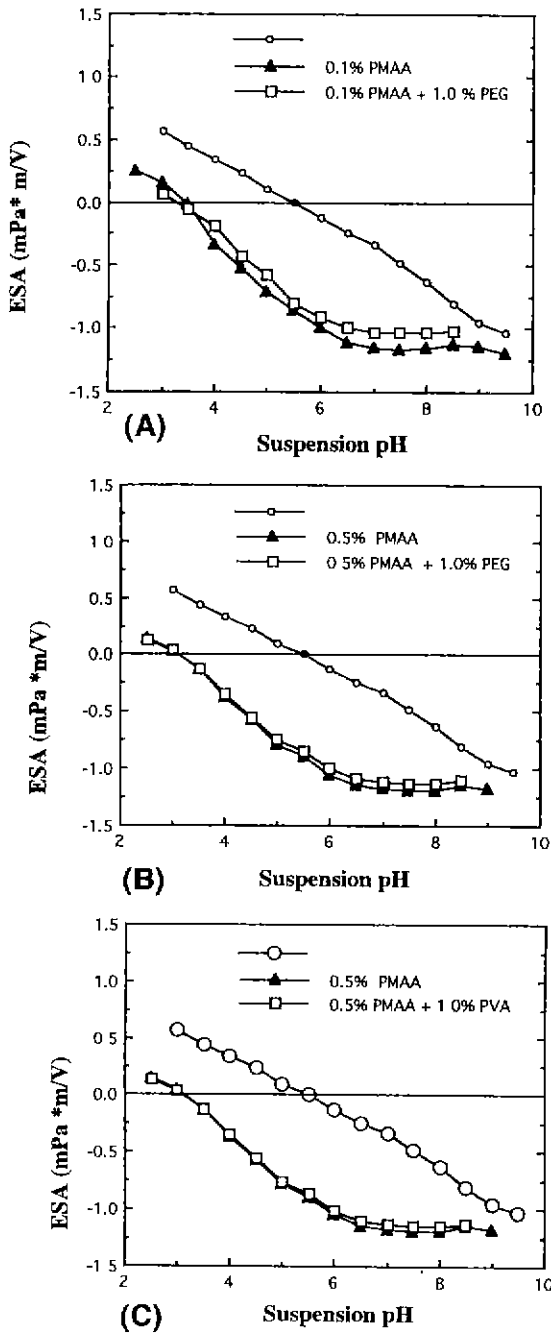


Fig. 7. Electrokinetic titration curves of Si_3N_4 prepared with (A) PMAA (0.1%)+PEG, (B) PMAA (0.5%) +PEG and (C) PMAA(0.5%)+PVA.

지 않음을 알 수가 있다. 이것은 PMAA 및 PEG가 동시에 질화규소 입자의 표면에 흡착되어진 경우 질화규소의 전체 전위 양상은 PMAA의 전기적 거동을 따르고 있으며

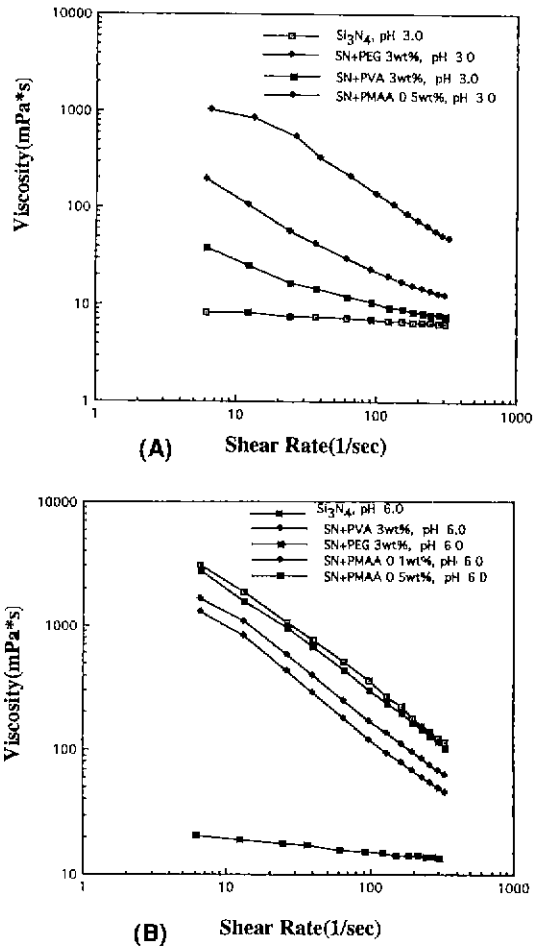


Fig. 8. Plots of viscosity versus shear rate for Si_3N_4 suspension prepared with PMAA, PEG and PVA at (A) pH 3.0 and (B) pH 6.0.

전기적으로 중성적 성질의 PEG 흡착은 질화규소의 표면전하를 감소시키는 역할을 하고 있음을 알 수가 있다. 그리고 Fig. 7(B)는 질화규소 슬립에 분산제인 PMAA를 0.5% 첨가한 후 PEG를 첨가하여, 슬립의 수소이온 농도를 변화시키면서 Fig. 7(A)와 동일한 방법으로 질화규소 입자 표면의 전기적 거동을 ESA를 이용하여 측정한 그래프로, PMAA 단독으로 첨가한 경우와 PMAA 및 PEG를 동시에 첨가한 경우, 동일한 양상의 질화규소 입자의 전기적 거동을 볼 수 있다. 이것은 Fig. 6에서부터 추론할 수 있듯이 PMAA가 질화규소의 입자에 포화흡착한 경우는 PEG를 첨가함에 따른 흡착은 거의 일어나지 않으며 이로 인해서 질화규소의 표면 전하는 PEG의 첨가와는 상관없이 PMAA의 전기적 거동을 따

르고 있음을 알 수 있다. Fig. 7(C)는 질화규소의 입자에 PMAA를 0.5% 첨가한 후 결합제인 PVA를 첨가한 경우로, 대체적으로 Fig. 7(B)와 동일한 전기적 거동을 보이고 있음을 알 수 있다. 이것은 PVA가 PEG와 유사하게 거의 중성적 전하를 띠고 있으며 PMAA로 포화 흡착되어진 질화규소 표면에 거의 흡착되지 않으며 결과적으로 PMAA의 거동만이 우세하게 보이는 것을 알 수 있다.

이상의 연구에서 분산제 및 결합제가 질화규소의 입자표면에 흡착하는 거동이 질화규소 입자의 전기적 거동에 미치는 현상을 관찰하였으며, 이 연구를 바탕으로 이들 분산제 및 결합제가 질화규소 슬립의 안정성에 미치는 상관관계를 질화규소의 유동학적 관점에서 살펴 보았다. Fig. 8(A), (B)는 질화규소 슬립의 수소이온 농도를 질화규소의 영전위점인 pH 6.0 및 양전하를 띠는 산성 영역인 pH 3.0에서 측정된 점도 값이다. 점도 측정시 shear rate를 0.0에서 350(1/sec)로 증가시키면서 질화규소 슬립의 shear stress를 측정하여 산출한 겔보기 점도 값을 이용하였다. 질화규소 입자가 전하를 띠고 있지 않는 수소이온 농도가 pH 6.0에서는 점도 값이 1000 centipoise 이상의 높은 점도 값을 나타내며 질화규소 입자간의 심한 응집을 보이고 있다. 이것은 입자간의 인력 및 척력 관계에서 입자간의 인력으로 인한 입자간의 응집을 막기 위하여 25 mV 이상의 전위포텐셜이 필요함을 알 수 있다⁴⁾. 그리고 질화규소 슬립의 수소이온 농도가 pH 3.0에서는 질화규소의 입자가 전기적 이중층을 형성하여 입자 표면간의 접촉을 방지하여 분산 안정성을 가진, 낮은 점도 값의 Newtonian 흐름 거동을 보여주고 있다. 그리고 이 질화규소에 PVA 및 PEG의 결합제를 첨가하였을 때의 점도 값은 첨가전의 점도 값보다는 높으나 비슷한 양상을 보이고 있으며 이는 pH 3에서 입자 표면의 전기적 이중층의 두께가 결합제의 PVA 및 PEG의 흡착 두께보다 상대적으로 크기 때문에 이들의 흡착으로 인한 영향은 미소하다. 그러나 음이온의 분산제인 PMAA를 첨가하였을 때는 첨가전의 pH 6에서의 질화규소 입자간의 응집 현상과는 대조적으로 분산 안정성을 보이고 있으며 상대적으로 pH 3.0에서는 응집 현상을 보이고 있음을 알 수가 있다. 이것은 Fig. 2에 나타난 분산제인 PMAA를 첨가시 질화규소 입자의 전기적 거동에서 설명되어진다. PMAA를 첨가하였을 때는 질화규소의 영전위점이 pH 3.0 근처로 이동하면서 입자간의 정전기적 척력은 소멸하여 입자간의 응집을 초래하며, pH 6.0에서는 PMAA로 인한 입자간의 정전기적 척력으로 질화규소 입자간에 분산 안정성을 가져 낮은

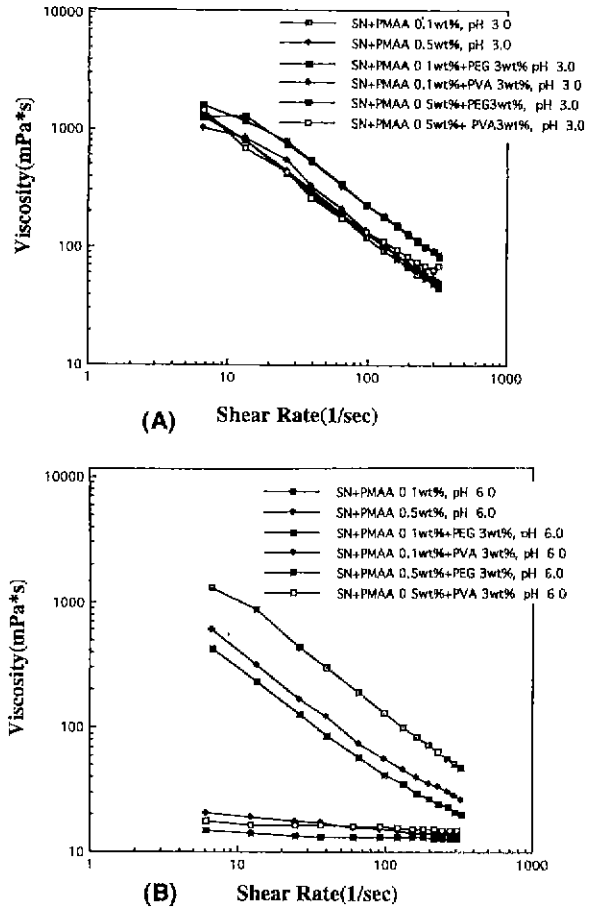


Fig. 9. Plots of viscosity versus shear rate for Si_3N_4 suspension prepared with PEG and PVA in presence of PMAA at (A) pH 3.0 and (B) pH 6.0.

점도 값을 보이고 있다. 이 현상은 PMAA를 질화규소의 분산제로 사용할 때는 질화규소 슬립의 수소이온 농도 조절이 필수적임을 알 수 있다.

Fig. 9(A), (B)는 질화규소를 PMAA 분산제를 이용하여 분산시킨 후 결합제 및 가소제인 PVA 혹은 PEG를 첨가한 후 질화규소 슬립의 수소이온 농도를 pH 3.0 및 pH 6.0에서 측정된 점도 값이다. 이들의 점도 값은 Fig. 8(A), (B)에서의 PMAA 첨가시와 동일하게 pH 3.0에서는 입자간의 응집으로 인한 높은 점도 값을 보이고 있으며, pH 6.0에서는 입자간의 정전기적 반발력에 의한 분산 안정성을 가지는 것을 알 수 있다. 이 현상은 PMAA를 사용하여 질화규소 입자를 분산시킨 후 PVA 혹은 PEG를 첨가하였을 경우는 질화규소 입자의 분산 안정

성은 거의 전적으로 PMAA의 물리화학적 성질에 의존하고 있음을 알 수 있다.

이상의 연구에서 분산제 및 결합제가 동시에 수용액 내에 존재하였을 경우 질화규소의 계면물리화학적 성질에 미치는 영향을 평가하였다. 그러나 질화규소 분말공정은 소결조제로써 Al_2O_3 및 Y_2O_3 를 사용하므로 앞으로, 이들 다성분계의 분말이 존재하였을 경우에서 분산제 및 첨가제에 대한 연구도 필요하다.

4. 결 론

분산제 및 결합제가 질화규소의 분산 안정성에 미치는 현상을 이들의 흡착거동 및 전기적 거동을 통하여 관찰하였으며 특히 이들 공정첨가제가 동시에 사용되었을 때 질화규소의 물리화학적 변화에 미치는 영향을 평가하였다. PMAA의 분산제가 질화규소의 입자표면에 흡착되어지는 분율에 따라 PVA 및 PEG의 흡착거동이 변화하였으며, PMAA가 질화규소를 포화흡착하였을 경우는 더 이상의 PVA 및 PEG의 흡착은 나타나지 않았다. 그리고 이들 분산제, 결합제, 및 가소제의 흡착거동은 이들이 질화규소의 전기적 거동과 밀접한 관계를 가지며 이후의 질화규소의 분산 안정성에도 직접적인 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.

감사의글

본 연구는 1993년도 한국과학재단 연구비지원(과제번호 : 931-0800-011-2)에 의해 이루어진 연구결과이며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. J.S. Reed, "Introduction to the Principles of Ceramic Processing," John Wiley and Sons, N.Y., 1988.
2. J.T. Jones and M.F. Berard, "Ceramics: Industrial Processing and Testing," Iowa State University Press,

- Ames, Iowa 1993.
3. H.W. Lee and M.D. Sacks, "Pressureless Sintering of SiC-Whisker-Reinforced Al_2O_3 Composites: I, Effect of Matrix Powder Surface Area," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(7), 1884-93 (1990).
4. I.A. Aksay, "Microstructure Control Through Colloidal Consolidation," pp. 94-104 in *Advances in Ceramics, Vol. 9, Forming of Ceramics*, edited by J.A. Mangels, Am. Ceram. Soc., Columbus, OH, 1984.
5. M.D. Sacks and T.Y. Tseng, "Role of Sodium Citrate in Aqueous Milling of Aluminum Oxide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(4), 242-7 (1983).
6. F.F. Lange, "Powder Processing Science and Technology for Increased Reliability," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(1), 3-15 (1989).
7. S.G.J. Heijman and H.N. Stein, "Electrostatic and Sterical Stabilization of TiO_2 Dispersions," *J. Am. Ceram. Soc.*, **11**(2), 422-427 (1995).
8. Y.K. Leong, P.J. Scales, T.W. Healy and D.V. Boger, "Interparticle Forces Arising From Adsorbed Polyelectrolytes in Colloidal Suspensions," *Coll. and Surf.: A*, **95**(1), 43-52 (1995).
9. 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).
10. 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).
11. R.W. O'Brien, "Electro-Acoustic Effects in a Dilute Suspension of Spherical Particles," *J. Fluid Mech.*, **190**, 71-86 (1988).
12. R.W. O'Brien, B.R. Midmore, A. Lamb and R.J. Hunter, "Electroacoustic Studies of Moderately Concentrated Colloidal Suspensions," *Disc. Faraday Soc.*, **90**, 301-12 (1990).
13. M.R. Bohmer, Y.E. Sofi and A. Foissy, "Calorimetry of Poly-(Acrylic Acid) Adsorption on TiO_2 ," *J. of Coll. and Inter Sc.*, **164**(1), 126-135 (1994).