

비수계분산매체에서 질화규소와 소결첨가제 AlN 및 Nd₂O₃의 분산

김재원 · 백운규 · 윤경진*

창원대학교 세라믹공학과

*표준과학연구원 소재특성평가센터

(1998년 10월 29일 접수)

Dispersion of Silicon Nitride Particles and Sintering Additives of AlN and Nd₂O₃ in Nonaqueous Suspending Media

Jae-Won Kim, Ungyu Paik and Kyung-Jin Yoon*

Department of Ceramic Science and Engineering,

Changwon National University, Changwon, 641-773, Korea

*Materials Evaluation Center

Korea Research Institute of Standards and Science, Taejeon, 305-340, Korea

(Received October 29, 1998)

초 록

Alcohols, hydrocarbons, ketones 그리고 ethers와 같은 다양한 유기용매에서 질화규소 및 소결첨가제로 사용되는 AlN, Nd₂O₃ 입자의 분산특성을 연구하였다. 분산안정화기구 및 유기공정첨가제와의 상호작용에 관한 연구를 수행하여 비수계 시스템에서 세라믹 입자의 분산성을 규명하였다. 현탁액의 물성특성은 산술된 Hamaker 상수 뿐 아니라 electrokinetic sonic amplitude 측정 및 유동학적 결과로부터 얻어진 흐름곡선을 이용하여 평가하였다. 유기용매 내에서 Si₃N₄, AlN 그리고 Nd₂O₃ 분산안정화에 기여하는 정전기적 척력은 예상보다 컸으며, 이것은 유기용매의 물리화학적 특성에 의존함을 알 수 있었다.

ABSTRACT

The fundamental dispersion property of Si₃N₄ and a combination of AlN and Nd₂O₃ as sintering additives in a variety of organic solvents such as alcohols, hydrocarbons, ketones, and ethers was investigated. The stabilization mechanism and interaction between organic functional groups of the various organic additives were studied to clarify the dispersibility of the ceramic particles in the nonaqueous suspending medium. Characterization of the suspensions was based mainly on electrokinetic sonic amplitude(ESA) measurements and the flow curves obtained from the rheological studies as well as estimated Hamaker constants. It was found that the contribution of electrostatic repulsive forces to the Si₃N₄, AlN and Nd₂O₃ stabilization in organic media is appreciably greater than anticipated and is dependent on the physicochemical properties of organic solvents

Key words : Silicon nitride, Nonaqueous, Dispersion, Hamaker constants

1. 서 론

질화규소는 강도, 경도, 열팽창계수, 열전도도, 비중 등 여러 물성이 우수한 재료로서 열기관용 부품 등 고온 구조용 재료로 많이 연구·응용되고 있다.¹⁾ 그러나, 질화규소계 재료의 응용을 위해서는 먼저 난소결성을 해결하고 고온특성을 향상시켜야 한다. 질화규소계 재료

의 고온특성을 향상시키는 방법은 계면상을 없애거나 계면상의 N/O 비를 높이는 것이 있다. 계면상을 없앤 질화규소는 고온 물성은 우수하나 소결이 매우 어렵다. 이러한 난소결성 때문에 고온특성 향상에는 주로 계면상을 조절하는 방법이 이용되고 있다. 고온물성을 증진시키며 동시에 소결성을 향상시키는 널리 알려진 방법은 sialon을 만들고 계면상을 결정화시키는 것이다. 이

때 계면상으로 YAG 대신에 mellite 상(M-phase; $M_2Si_{3-x}Al_xO_3 + xN_{4-x}$ M은 희토류금속)을 만들어주면, M상이 YAG에 비해 N/O 값이 크고 공용점이 높기 때문에 고온 특성이 우수한 질화규소계 소결체를 만들 수 있다.²⁾ M 상도 질화규소와 같이 알루미늄이나를 고용하며 고용체(M'상)를 형성하며, Nd를 첨가하고 계면에 M'상이 형성되도록 한 경우에는 공용점이 1600°C이상인 것으로 보고되었다.³⁾ 따라서, 소결 후 열처리를 통하여 계면에 M' 결정상을 만들면 1600°C까지 우수한 고온특성을 보이는 재료를 얻을 수 있을 것이다.

β-sialon은 소결온도에서는 M'상과 공존하지 않으며, 소결을 위해서는 α 혹은 α+β와 M 상이 공존하도록 조성을 맞춘다. 이 경우 α와 β의 비율을 조절하면 미세조직 및 물성의 조절 효과까지 얻을 수 있다. M'상의 양이 많으면 1000°C 부근에서 심한 산화반응이 일어나므로 M'상의 양을 줄여 산화반응을 억제하여야 한다. 따라서 시편의 조성은 무게 비로 (α-β') : M' = 95:5로 하였다. 그리고 α' : β = 3:7로 하였다. 이 경우 원료 분말들의 무게 비는 Si₃N₄ : AlN : Al₂O₃ : Nd₂O₃ ≃ 88.4 : 4.13 : 0.356 : 7.15 이다.

이와 같이 질화규소계의 고온특성 및 소결성 향상을 위하여 첨가되어지는 AlN, Al₂O₃, Nd₂O₃를 이용하는 다성분계 분산시스템에서는 AlN의 hydrolytic degradation 방지 및 질화계 분말의 산화층 억제를 위하여 비수계분산시스템을 채택하며 이에 따른 공정재료변수에 관한 연구가 질화규소의 제조공정에 필요하다. Si₃N₄, AlN, Al₂O₃ 및 Nd₂O₃ 다성분계 세라믹 입자계를 비수계시스템에서 성형하기 위하여 공정재료변수 즉 세라믹 분체의 물리화학적 특성, 공정첨가제, 공정환경조건 등 공정재료변수에 관한 기초·과학적 지식에 관한 연구를 하여야 한다. 그리고 비수계 슬립캐스팅시스템에서 질화규소 및 다성분계 소결체계의 균일성에 직접적으로 영향을 미치는 각종 유기공정첨가물과 세라믹 입자간의 상호작용에 관한 연구를 통하여 세라믹 입자의 분산, 응집 현상을 제어함으로써 성형기술의 핵심인 slurry 제조, slurry formulation을 확보하여야 한다. 특히 성형기술의 핵심기술인 분산매체 내에서의 세라믹 입자간의 응력을 제어하는 세라믹 입자의 분산 및 응집에 관한 연구가 성형공정에 필수적이다.^{4,5)}

비수계시스템에서 세라믹 입자의 분산공정에 관한 연구·개발이 수계시스템에 비하면 상당히 미비한 실정이다.^{6,7)} 이는 비수계시스템에서 세라믹 입자의 분산에 직접적으로 영향을 미치는 기본 메커니즘규명에 필요한 측정장비의 부재 및 각각의 비수계용매에 따른 복잡한 물리화학적 특성에 따른 solvent parameter의 변화 등을 들 수가 있다. 비수계시스템에서 세라믹 입자의 분산

안정성에 관한 기본 메커니즘 규명에 관한 연구논문이 몇몇 발표되었으나 완전한 논리적 규명은 미비한 실정이다.⁸⁻¹⁰⁾ 특히 기존의 많은 연구자들은 비수계분산매체에서 세라믹 입자의 분산안정성에 영향을 미치는 연구를 각각의 유기용매에 따른 입자고유의 van der Waals 인력 및 고분자 흡착에 따른 입체안정화기구에 국한하여 관측하였다.^{8,9)} 이것은 유기용매가 갖는 낮은 유전상수로 인하여 입자간의 분산에 필요한 충분한 정전반발력을 발생하지 못할 것으로 예측하였다. 그러나, 최근 연구자들에 의하면 비수계분산매체에서도 세라믹 입자가 높은 정전반발력을 발생시키며 입자간의 분산안정성을 부여하는 현상을 관측하였으며, 이러한 비수계시스템에서의 정전발생기구에 관한 기본메커니즘을 연구하고 있다.^{10,11)}

따라서, 본 논문에서는 질화규소계의 고온특성 및 소결성 향상을 위하여 첨가되어지는 AlN, Al₂O₃, Nd₂O₃ 다성분계 시스템에서 각각의 세라믹 입자들이 비수계 분산시스템에서 갖는 분산안정성에 영향을 미치는 재료 변수에 관한 연구결과를 실었으며, 이러한 다성분계 세라믹 입자시스템에서의 분산안정성 및 이들의 성형미세 구조에 관한 연구는 현재 진행 중이다.

2. 실험방법

2.1. 출발원료

본 연구에서는 고순도이며 응집이 없는 silicon nitride (SN E-10, Ube Ind., Japan), alumina (AKP-50, Sumitomo Co., Japan), AlN (Grade B, H.C. Stock, Berlin, Germany), 및 Nd₂O₃ (OX60-3N, 99.9%, Stanford Materials Company, San Mateo, CA, U.S.A)을 사용하였다. 입도분포 및 비표면적은 각각 laser scattering법을 이용한 입도분석기 (Mastersizer X, Malvern Ins. Ltd., Malvern, U.K.) 및 주사현미경 (SEM) 그리고 BET N₂-gas adsorption (Autosorb-1, Quantachrome, Syosset, NY, USA)을 이용하여 측정하였으며 이들의 결과는 Table 1에 요약하였다.

분산매체는 시약급의 isopropyl alcohol, propyl alcohol, ethyl alcohol, octyl alcohol, acetone, methyl ethyl ketone (MEK), ethyl acetate, toluene, isopropyl ether 유기용매를 사용하였으며 이들의 물성특성은 Table 2에 요약하였다. 유기용매는 다양한 functional group, 유전상수, hydrogen bonding index, 용해력 및 acid-base 등의 물성을 고려하였으며 특히 작업안정성을 위하여 health code 2이하의 유기용매만을 선택하였다. 그리고 분산 및 vapor pressure 제어의 필요에 따라 이성분계 및 삼성분계 유기용매를 직접 혼합 제조하여

Table 1. Physical Properties of Powders

Powder	Median size (μm)	Surface area(m^2/g)	Density (g/cm^3)
Silicon nitride	0.40 ± 0.01	10.6 ± 0.2	3.18^a
AlN	0.98 ± 0.20	-	3.26 ± 0.1
Alumina	0.15 ± 0.01	9.9 ± 0.2	3.97 ± 0.01
Nd_2O_3	6.67 ± 0.20	-	7.30 ± 0.01

^aValue provided by manufacturer

사용하였으며, 분산제는 상업적으로 구입이 가능한 phosphate ester(Emphos PS-21, Witco Co., U.S.A.) 및 KD-1(ICI Chemicals, U.K.)을 사용하였다.

2.2. 세라믹 슬립 준비과정 및 물성측정

유기용매에서 세라믹 입자의 분산은 슬립의 준비과정 (i.g. 혼합순서, 숙성시간, 슬립온도)에 따라 지대한 영향을 받으므로 모든 슬립의 준비과정을 동일하도록 하였다.¹⁰⁾ 우선 건조된 분말을 유기용매에 분산시킨 후 분산제를 2.0 weight % 용해한 유기용액과 다시 혼합하였다. 이 후 슬립 내에 존재하고 있는 응집입자를 제거하기 위하여 초음파분쇄기(Sonifier 450, Branson, Ultrasonics, Danbury, CT, U.S.A.)를 사용하였으며, 특히 슬립의 온도변화 방지를 위하여 직경 3 inch의 cup horn을 이용하여 수냉시키면서 슬립의 온도를 제어하였다. 이렇게 초음파 처리한 슬립을 12 시간 불필에서 숙성하면서 첨가된 분산제와 세라믹 입자간의 반응시간을 부여하였다.

이렇게 준비한 슬립을 입체안정화 및 정전반발력의 두 메커니즘으로 분리하여 측정하였으며, 이 두 가지 메커니즘이 분산안정성에 미치는 영향은 슬립의 유동학으로 관측하였다. 유기용매에서 입자의 정전반발력은 electrokinetic sonic amplitude(ESA-8000 with NA 800 non-aqueous option, Matec Applied Sc., Hop-

kinton, MA, USA)를 사용하여 2 volume % solid loading에서 분산제의 첨가 및 유기용매의 변화에 따른 질화규소 및 AlN 그리고 Nd_2O_3 입자의 표면전위를 측정하였다. 그리고, 20 volume % solid loading으로 준비한 질화규소, AlN, 및 Nd_2O_3 슬립을 rheometer(RS75, Haake, Karlsruhe, Germany)을 사용하여 shear rate 및 shear stress 관계를 이용하여 슬립의 점도값을 산출하여, 질화규소 및 AlN 그리고 Nd_2O_3 세라믹 입자가 분산매체의 주변환경(유기용매 및 분산제의 종류 그리고 첨가량 등)에 따른 분산안정성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 출발원료의 입도분포

출발 원료의 입도분포 및 모양은 세라믹입자의 분산안정성과 소결성에 밀접한 연관관계에 있다.¹²⁾ 입도분포는 크게 wide 및 narrow particle size distribution 나눌 수 있으며 그리고 mono, bimodal, trimodal, 및 polydisperse 등으로 구분되어진다. 이들은 직접적으로는 particle compaction에 영향을 미치며 세라믹 성형미세구조의 형성에 간여하고, 간접적으로는 세라믹 슬립의 유동성에 영향을 끼친다. 입도모양 또한 구상, 판상, 침상 등으로 나눌 수 있으며 이들의 형상이 세라믹 입자의 분산안정성, compaction, 슬립의 유동성, 및 성형미세구조와 밀접한 연관관계를 갖는다. 판상 및 침상 형태의 입자는 구상의 입자에 비하여 낮은 분산도 및 packing density를 가지며 불균일한 성형 미구조를 초래하게 된다.

Fig. 1(a)-(c)은 ethyl alcohol 유기용매에서 질화규소 및 AlN 그리고 Nd_2O_3 세라믹 입자를 분산시킨 후 이들의 입도분포 및 모양을 측정하였다. Fig. 1(a)에서는 주사현미경으로 관찰한 질화규소의 입도모양 및 크기가 전체적으로 구상의 $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ 및 침상의 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 로 이루어짐을 알 수 있다. 그리고 전체적으로는 primary par-

Table 2. Physical and Chemical Properties of Solvents

Solvent	Dielectric constant (ϵ)	Hydrogen bonding index	Viscosity ($\text{mPa} \cdot \text{s}$)	Boiling point($^{\circ}\text{C}$)
Isopropyl alcohol	$18.3^{25^{\circ}\text{C}}$	8.9	$2.86^{15^{\circ}\text{C}}$	82.4
Propyl alcohol	$21.0^{25^{\circ}\text{C}}$	8.9	$2.256^{20^{\circ}\text{C}}$	97.4
Ethyl alcohol	$24.3^{25^{\circ}\text{C}}$	8.9	$1.20^{20^{\circ}\text{C}}$	78
Octyl alcohol	$10.3^{25^{\circ}\text{C}}$	8.9	$10.60^{15^{\circ}\text{C}}$	194.5
Acetone	$20.7^{25^{\circ}\text{C}}$	5.7	$0.316^{15^{\circ}\text{C}}$	56.2
MEK	$18.5^{25^{\circ}\text{C}}$	-	-	79.6
Ethyl acetate	$6.15^{25^{\circ}\text{C}}$	5.2	$0.416^{25^{\circ}\text{C}}$	77.06
Isopropyl ether	$3.88^{25^{\circ}\text{C}}$	-	-	68.5
Water	$78.54^{25^{\circ}\text{C}}$	-	$0.890^{25^{\circ}\text{C}}$	100
Toluene	$2.4^{25^{\circ}\text{C}}$	-	$0.59^{20^{\circ}\text{C}}$	110.6

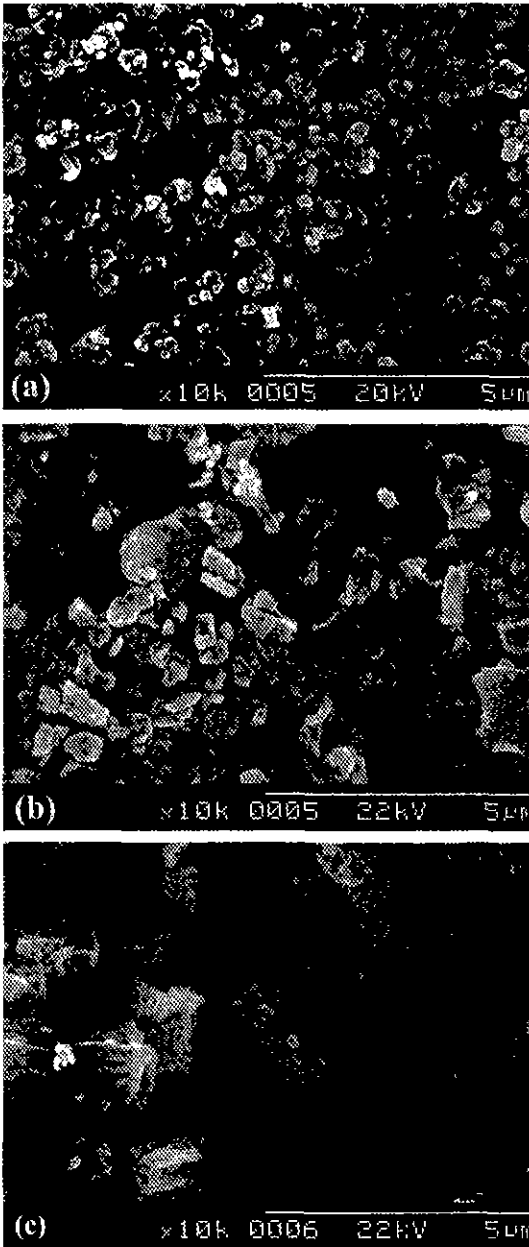


Fig. 1. Scanning electron micrographs(SEM) of (a) Si₃N₄, (b) aluminum nitride(AlN) and (c) Nd₂O₃.

particle size가 0.3 μm의 구상형태 질화규소입자를 관찰할 수 있다. Fig. 1(b)은 AlN의 입도분포 및 모양을 관측한 것으로서 0.5 μm 이하의 미세한 입자 및 5.0 μm의 조대한 입자를 동시에 관측할 수 있다. AlN의 median particle size는 0.94 μm이며 전체적으로는 평균입경이 0.50 μm 및 5.5 μm으로 구성된 bimodal 형태의 입도분

포를 laser scattering법으로 관측하였다. Fig. 1(c)는 Nd₂O₃의 입도분포 및 모양을 나타낸 그림이어서 주사현미경으로 관측된 Nd₂O₃의 입자모양은 1.0 μm 이하의 미세한 Nd₂O₃ 입자가 육각형태의 조대한 agglomerates를 형성하는 것을 알 수가 있다. 이것은 laser scattering법으로 측정된 입도분포에서 1.0 μm 이하의 미세한 Nd₂O₃ 입자 및 8.0 μm 근처에 분포된 응집된 입도분포의 결과와 동일한 실험결과를 갖는다.

3.2. Dispersion of Silicon Nitride

유기용매에서 세라믹 입자의 분산안정성은 수계시스템과는 상이한 분산메커니즘을 갖게 되는데 그 이유는 유기용매가 갖는 낮은 유전상수로 인한 낮은 정전반발력 및 유기용매의 고유한 Hamaker constant, 그리고 solubility parameter 등을 들 수 있다.^{13,14)} 그러므로 유기용매 내에서 세라믹 입자가 안정한 분산성을 갖기 위하여는 최적의 유기용매 선별이 중요하다. 유기용매는 분산제의 hydrophobic 그룹을 잘 용해하여 이들 분산제의 tail이 유기용매 내에서 잘 뿔어나가 입체안정화기구에 의한 분산메커니즘을 확보할 수 있어야 한다.¹⁵⁾ 이 뿐만 아니라 유기용매의 유전상수, Hamaker constant, 수소결합지수, 산-염기 물성 및 정전반발력 등의 물리화학적 특성을 잘 고려하여 선별하여야 한다.^{13,14)} 본 연구에서는 이러한 유기용매의 특성을 고려하여 다양한 종류의 유기용매를 선별하였으며 이들의 물리화학적 특성은 Table 2에 요약하였다.

Fig. 2(a)에서는 각종의 유기용매에서 질화규소 입자가 갖는 분산안정성을 슬립의 유동성으로 관찰하였다. 전반적으로 질화규소의 슬립이 shear thinning 거동을 나타내는데 이것은 응집된 질화규소의 입자들이 전단응력이 증가함에 따라 재분산되며, 이 과정에서 응집체 구조 내에 속박된 유기용매가 방출되면서 슬립의 점도값이 낮아지는 현상이다. 유기용매내에서 세라믹 입자의 분산안정성은 입자간의 interaction energy로서 나타낼 수 있으며 이것은 전체 에너지, $V_{total} = V_{attraction}(\text{인력}) + V_{repulsion}(\text{척력})$

($V_{electrostatic}(\text{정전기적 인발력}) + V_{steric}(\text{입체안정화})$)이다. 이때 $V_{attraction}$ 는 세라믹 입자가 각각의 유기용매에 내에서 갖는 입자간의 고유인력으로서 $V_{attraction} = -\frac{H}{12} \frac{a}{d}$ 식(H: Hamaker

constant, a: particle diameter, d: particles separation distance)으로 구할 수 있다. 이때 Hamaker constant는 $V_{attraction}$ 에 직접적으로 비례하는 상수로서 Table 3에 산출하였다.¹⁰⁾ 이와 같이 Hamaker constant가 높을수록 입자간의 van der Waals attraction이 높아지며 분산이 어려워짐을 알 수 있다. Fig. 2(a)에서는 나타나 있지 않으나 질화규소를 toluene 유기용매에 분산하였을 경우 아주

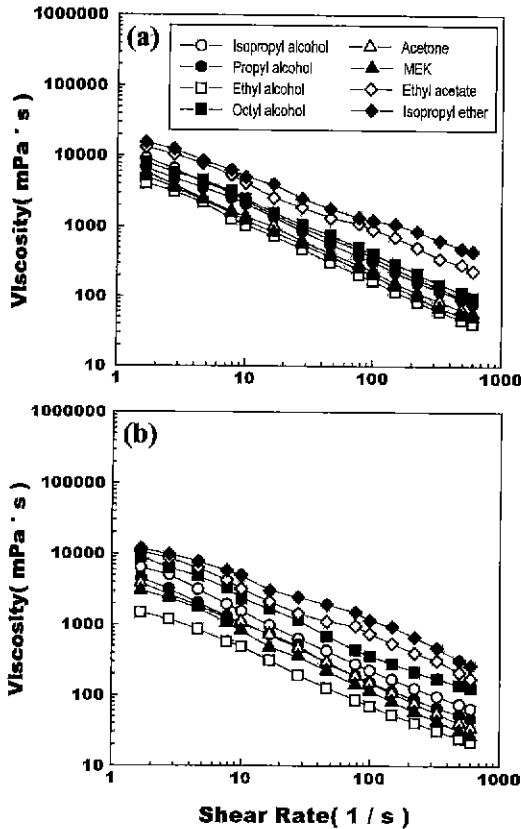


Fig. 2. Plots of viscosity versus shear rate for 20 volume % Si₃N₄ suspensions (a) without additives and (b) with 0.5 weight % phosphate ester in various organic solvents.

Table 3. Calculated Hamaker Constants for Si₃N₄ in the Liquids

Solvent	A _L (kT) ^a	A _{S/L/S} (kT) ^b
Isopropyl alcohol	89.08	4.108
Propyl alcohol	91.03	4.535
Ethyl alcohol	94.58	5.353
Octyl alcohol	73.82	1.393
Acetone	91.62	4.667
MEK	89.31	4.157
Ethyl acetate	55.25	0.000
Isopropyl ether	36.08	1.974
Water	107.38	8.708
Toluene	16.95	10.853

^aHamaker constants of liquids in vacuum.

^bCombined hamaker constants for the Si₃N₄ in the liquids.

높은 점도값을 가지며 심한 응집상태를 보이는 것은 toluene 유기용매가 질화규소에 대하여 갖는 높은 Hamak-

er constant로 인한 입자간의 강한 van der Waals 인력에 기인한 것이다. Ethyl acetate 유기용매내에서 갖는 질화규소의 Hamaker constant는 매우 낮은 반면 높은 응집상태를 보이는 것은 비수계시스템에서의 질화규소 분산안정성에 van der Waals 인력 외에 고려되어야 할 다른 변수가 존재함을 보여주고 있다. Fig. 2(b)에서는 질화규소의 suspension에 0.5 weight % phosphate ester 분산제를 0.5 weight % 첨가 후 질화규소의 분산안정성을 측정하였다. 전체적으로 phosphate ester 첨가 후 질화규소의 분산안정성은 향상되었으나 여전히 유기용매의 영향에서 벗어나지 않고 있음을 알 수 있다. Phosphate ester 분산제는 선택된 분산용액 내에서 음이온으로 해리된 후 세라믹 입자의 표면에 흡착되며 이 때 입자계면에 전위를 부여함으로써 세라믹 입자의 분산안정성을 부여한다. 그러나, 이러한 해리 및 흡착과정은 유기용매의 물리화학적 특성 및 분체의 계면특성에 따라 크게 좌우된다.¹⁰⁾

기존의 연구결과는 유기용매의 유전상수가 높을수록 dipole-dipole moment에 의한 높은 정전반발력을 입자계면에 발생함으로써 입자의 계면전위가 높아져 안정한 분산계를 얻을 수 있다고 생각하였다.^{6,8,16)} 그러나, 최근의 몇몇 연구결과는 유기용매 내에서의 세라믹 입자의 분산안정성은 유기용매의 유전상수에 전적으로 의존하는 것이 아니며, 유기용매와 세라믹입자 상호 간의 acid-base 작용에 따른 계면전위가 발생하게되며 이에 따른 입자의 분산안정성의존성과의 상호연관관계에 관한 연구를 발표하였다.^{10,17)} 그러나 유기용매 내에서 세라믹 입자의 계면전위를 측정하는 계기가 한정되어 이에 대한 체계적 연구는 제한적이였다. 본 연구에서는 비수계 시스템에서 입자계면에 발생하는 전위를 electrokinetic sonic amplitude(ESA)를 이용하여 질화규소 입자의 표면전위를 측정하였으며 이를 Fig. 3에 나타내었다. ESA는 아래의 식에 의하여 입자의 electrical mobility와 연계할 수 있으며,¹⁸⁾

$$ESA = c \Phi \Delta\rho \mu_w G_T = P/E$$

윗 식에서 P/E는 가해진 AC 전기장에서 입자의 크기이며, c는 분산매체에서의 음속, Φ 는 입자부피분율, $\Delta\rho$ 는 용매와 입자간의 밀도차, μ_w 는 dynamic mobility, 그리고 G_T 는 기기의 기하학적 인자이다. 상기의 식에서 ESA는 입자의 dynamic mobility와 비례함을 알 수 있다. 이때 dynamic mobility는 입자의 V_{electrostatic}(정전기적 반발력)에 직접적으로 비례하며 입자의 분산안정성에 기여하게 된다. Fig. 3에서 acetone, MEK, propyl alcohol, 그리고 ethyl alcohol 유기용매에서 질화규소입자의 계면전위가 상대적으로 높으며 이것은 Fig.

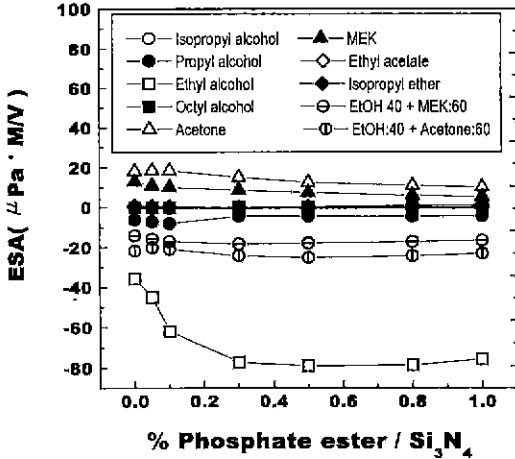


Fig. 3. Electrokinetic mobility of Si₃N₄ as a function of phosphate ester concentration in various organic solvents.

2(a)에서 갖는 질화규소의 분산안정성과 직접적으로 밀접한 상호연관관계가 있음을 알 수 있다. 반면 ethyl acetate 및 isopropyl ether 유기용매에서는 질화규소의 계면전위가 거의 발생하지 않으며, 이것은 Fig. 2(a)에서 이들의 유기용매 내에서 질화규소의 높은 응집상태와 직접적으로 연관되었다. 그리고 Fig. 3에서 특이할 현상은 acetone 및 MEK 유기용매에서는 질화규소가 양적으로 전하를 띄는 반면 propyl alcohol 및 ethyl alcohol 유기용매에서는 음성적으로 하전된 계면전위를 갖는다. 이것은 유기용매 내에서의 입자계면전하의 발생이 단순히 유전상수에 의존한 dipole-dipole moment에 기인하지 않으며 Lewis acid-base 이론에 의한 electron donator-acceptor에 의하여 입자의 표면전하가 발생하는 것으로 보고되었다.^{10,17)}

Fig. 4에서는 질화규소 입자를 ethyl alcohol계에서 phosphate ester분산제의 첨가량을 증가함에 따른 계면전위의 변화와 이에 따른 질화규소 입자의 분산안정성을 비교·관찰한 것으로서, 질화규소의 분산안정성이 계면전위의 발생량에 직접적으로 비례하였다. 즉 유기용매 내에서도 입자의 표면에 발생하는 계면전하에 따른 V_{electrostatic}이 중요하게 분산안정성을 제어하는 인자임을 알 수 있으며, 유기용매시스템에서의 계면전위 측정기술이 분산안정성의 기본 메커니즘을 밝히는데 중요한 역할을 하였다.

Fig. 5(a)는 각종의 유기용매 및 두 가지 이상의 혼합 유기용매의 분산매체에서 KD-1 분산제를 0.5 weight %/Si₃N₄ 첨가한 후 20 volume % Si₃N₄ 고형분율에서 이들의 분산안정성을 점도값으로 측정하였으며, Fig.

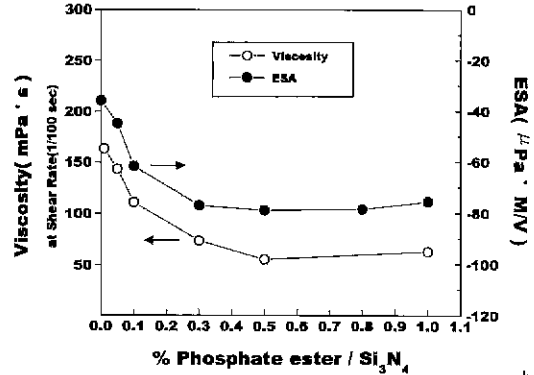


Fig. 4. Viscosity and ESA as a function of phosphate ester concentration for Si₃N₄ prepared in ethyl alcohol.

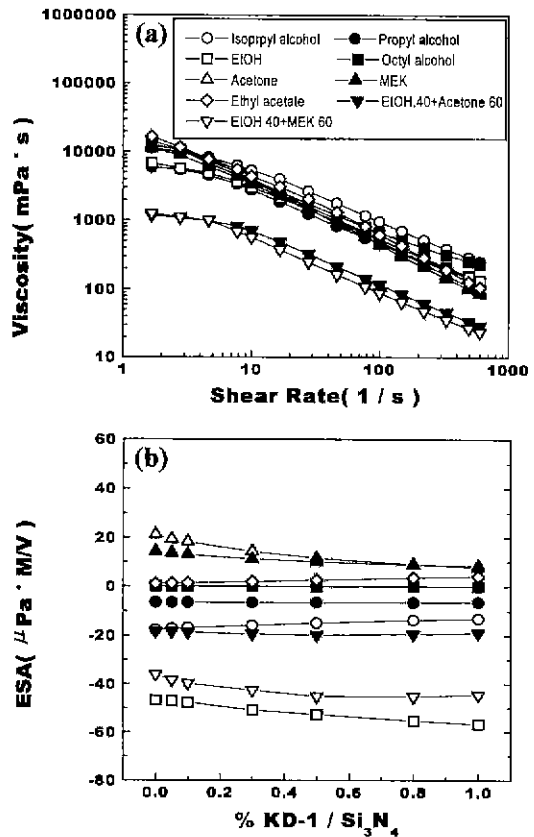


Fig. 5. Viscosity (a) and ESA (b) for 20 volume % Si₃N₄ prepared with 0.5 weight % KD-1 in various organic solvents.

5(b)는 2 volume % Si₃N₄에 KD-1 분산제의 첨가량의 변화에 따른 계면전위의 변화를 측정하였다. KD-1는 음이온의 전하를 띄는 phosphate ester와는 달리 po-

lyester-type의 입체안정화기구를 부여하는 전기적으로 중성을 띄는 분산제이다. KD-1을 첨가한 후 질화규소의 분산안정성은 이성분계의 혼합유기용매에서 크게 향상되었다. 이와 같이 두 가지 이상의 유기용매를 혼합함에 따라 유기용매의 용해력, vapor pressure제어, 용매의 작업안정성, 그리고 분산안정성 등과 같은 물성을 효과적으로 제어할 수 있다.^{10,11} 질화규소 슬립의 유동특성에서 알 수 있듯이 ethyl alcohol 및 acetone의 혼합유기용매가 단일 유기용매보다 향상된 분산안정 특성을 보이고 있다. 그리고 azeotrope 용액을 형성하는 ethyl alcohol 및 MEK 혼합용액 및 단순혼합 유기용액인 ethyl alcohol 및 acetone에서의 분산안정성을 비교하였으나 azeotrope 용액형성과는 상관없이 두 상태의 혼합유기용매에서 질화규소 입자가 높은 분산안정성을 나타내고 있다. 이것은 Fig. 5(b)의 계면전위 및 유기용매의 용해도에 따른 KD-1의 conformation이 이들 혼합유기용매 내에서 잘 뻗어나가 입체안정화기구에 의한 최적의 복합화 분산메커니즘을 확보한 것으로 사료된다.

3.3. Dispersion of Aluminium Nitride

Fig. 6에서는 AlN이 각종의 유기용매 내에서 갖는 분산안정성을 슬립의 유동성을 측정하여 관찰하였다. 분산매체를 ethyl alcohol, propyl alcohol, isopropyl alcohol 등의 alcohol계 유기용매에서 AlN의 슬립거동이 Newtonian 흐름거동을 보이며 높은 분산안정성을 보이고 있는 반면 isopropyl ether 유기용매에서는 높은 응집상태를 보이며 shear thinning의 Non-Newtonian 거동을 보이고 있다. 유기용매에서 AlN의 분산안정성에 영향을 미치는 변수에 관한 고찰을 위하여 $V_{attraction}$ 에 직접적으로 비례하는 상수인 Hamaker constant를 Table 4에 산출하였다.

Table 4. Calculated Hamaker Constants for AlN in the Liquids

Solvent	$A_L(kT)^a$	$A_{S/L-S}(kT)^b$
Isopropyl alcohol	89.08	1.307
Propyl alcohol	91.03	1.552
Ethyl alcohol	94.58	2.045
Octyl alcohol	73.82	0.088
Acetone	91.62	1.630
MEK	89.31	1.335
Ethyl acetate	55.25	0.743
Isopropyl ether	36.08	5.237
Water	107.38	4.274
Toluene	16.95	17.457

^aHamaker constants of liquids in vacuum.

^bCombined hamaker constants for the AlN in the liquids.

Table 4에서 산출한 Hamaker constant에서 질화알루미늄이 각각의 유기용매에 갖는 고유인력은 toluene 및 isopropyl ether 유기용매를 제외한 나머지 유기용매에서는 유사하므로, 각각의 유기용매에서 질화알루미늄의 분산안정성은 $V_{repulsion(외력)}$ 에 영향을 미치는 인자를 고려하여야 한다.

Fig. 7(a)는 AlN에 KD-1 분산제를 0.5 weight % 첨가한 후 20 volume % AlN 고형분율에서 이들의 분산안정성을 점도값으로 측정하였으며, Fig. 7(b)는 2 volume % AlN에 KD-1 분산제의 첨가량에 따른 계면전위의 변화를 측정하였다. KD-1 분산제의 첨가 후 AlN 입자의 분산안정성은 acetone 및 MEK 유기용매에서 상당히 향상되었으며, 반면에 alcohol계 유기용매에서는 KD-1 첨가 전 보다 높은 응집상태를 보이고 있다. KD-1은 alcohol과 같은 극성유기용매에서 낮은 용해도를 갖으며 분산제의 hydrophobic 그룹을 원활히 용해하지 못한다. 따라서 이들 분산제의 tail이 유기용매 내에서 서로 clump된 conformation을 형성하여 입자간의 응집을 초래하게 된다. 그러나, acetone 및 MEK와 같은 중간 극성용매에서 KD-1은 높은 용해도를 보이며 KD-1의 tail 그룹이 분산매체 내에서 잘 뻗어나가 입체안정화기구에 의한 분산효과를 부여하여 AlN의 분산안정성을 확보하게 된다. 그리고, 두 가지 이상의 유기용매를 혼합한 EtOH-MEK 및 EtOH-acetone 유기용매에서 AlN 입자는 Si_3N_4 의 경우와 유사하게 높은 분산안정성을 가지게 된다. 이러한 분산안정성은 첫째, Table 2를 기본으로 한 다성분계 혼합유기용매의 복합된 물리화학적 고유특성에 의하여 Fig. 7(b)에서와 같이 AlN의 계면전위를 높임으로서 AlN 입자의 분산안정성을 갖는 것과 둘째, 비수계 용매속에 미량으로 포함되어 있는 H_2O 와 CO_2 에 의하여 EtOH-MEK 및 EtOH-acetone의

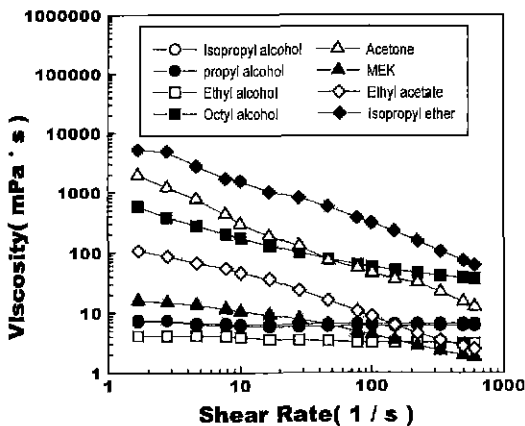


Fig. 6. Rheological behavior of 20 volume % AlN prepared in various organic solvents.

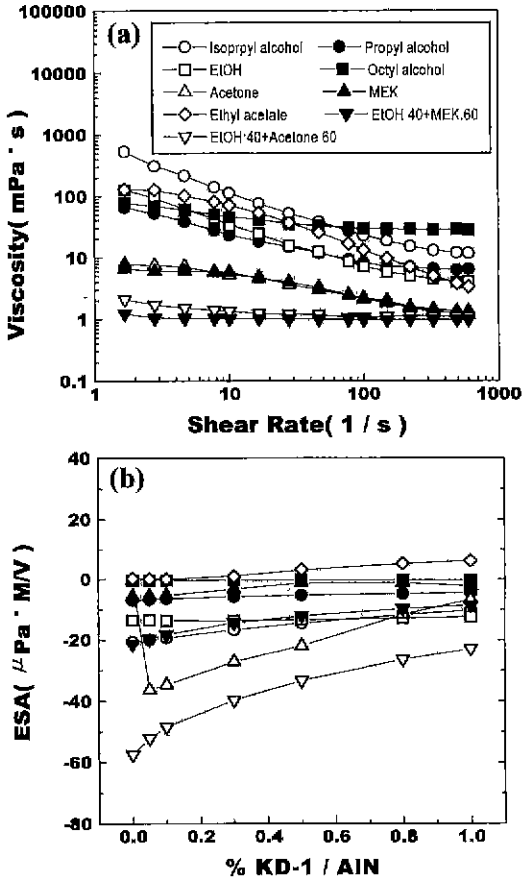


Fig. 7. Viscosity (a) and ESA (b) for AlN prepared with KD-1 in various organic solvents.

현탁액에 H⁺을 제공하여 시간에 따라서 형성될 수 있는 ketal 형태의 부산물이 현탁액의 분산안정성에 기여할 가능성도 추측할 수 있다.

3.4. Dispersion of Nd₂O₃

Neodymium 산화물이 각종의 유기용매에서의 분산안정성을 슬립의 유동성으로 측정하였으며 Fig. 8에 도식하였다. 분산매체가 ethyl alcohol 및 propyl alcohol 유기용매에서 낮은 점도값을 가지며 Newtonian 유동특성의 안정된 분산도를 나타내고 있는 반면 isopropyl ether 유기용매 내에서는 높은 응집상태를 보이고 있다. Nd₂O₃의 분산거동이 전체적으로 AlN의 경우와 거의 유사한 경향을 보이고 있다. 따라서, 비수계시스템에서의 두 상이한 입자의 분산거동이 분산매체의 물리화학적 특성에 영향을 받고 있음을 알 수 있으며 이를 체계적으로 해석하기 위하여 입자간의 van der Waals 인력을 평가하였다. Table 5에서 Nd₂O₃의 분산안정성에 직접적으로 영향을

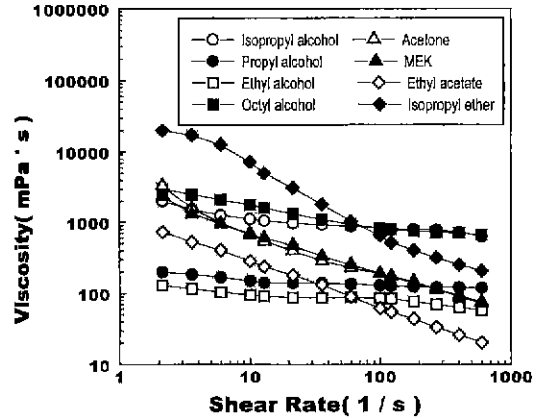


Fig. 8. Rheological behavior of 20 volume % Nd₂O₃ prepared in various organic solvents.

Table 5. Calculated Hamaker Constants for Nd₂O₃ in the Liquids

Solvent	A _L (kT) ^a	A _{S/L/S} (kT) ^b
Isopropyl alcohol	89.08	0.531
Propyl alcohol	91.03	0.691
Ethyl alcohol	94.58	1.031
Octyl alcohol	73.82	0.014
Acetone	91.62	0.743
MEK	89.31	0.549
Ethyl acetate	55.25	1.630
Isopropyl ether	36.08	7.307
Water	107.38	2.73
Toluene	16.95	21.093

^aHamaker constants of liquids in vacuum.

^bCombined hamaker constants for the Nd₂O₃ in the liquids.

미치는 V_{attraction}을 평가하기 위하여 Hamaker constant를 산출하였다. Table 5에서 산출한 Hamaker constant에서 Nd₂O₃가 각각의 유기용매에 갖는 고유인력은 toluene 및 isopropyl ether 유기용매에서 상대적으로 높게 나타나고 있으며 이러한 높은 Hamaker constant는 Fig. 8에서와 같은 높은 점도값을 나타내고 있다. 그러나, toluene 및 isopropyl ether를 제외한 각각의 유기용매에서 유사한 Hamaker constant를 지니므로, Nd₂O₃의 분산안정성은 V_{repulsion(회력)}에 영향을 미치는 정전반발력 및 입자안정화 인자를 고려하여야 한다.

Fig. 9(a)는 Nd₂O₃에 KD-1 분산제를 0.5 weight % 첨가한 후 20 volume % Nd₂O₃ 고형분물에서 이들의 분산안정성을 점도값으로 측정하였으며, Fig. 9(b)는 2 volume % Nd₂O₃에 KD-1 분산제의 첨가량에 따른 계면전위의 변화를 측정하였다. KD-1은 첨가한 후 Nd₂O₃

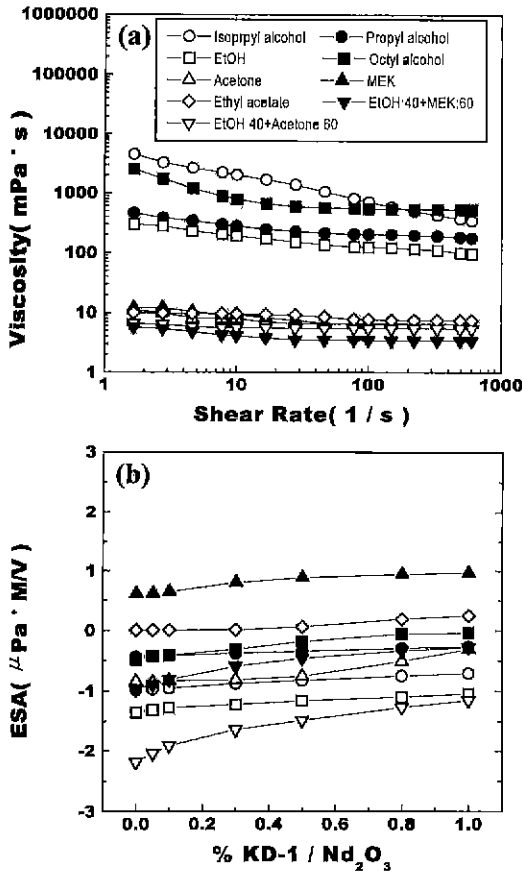


Fig. 9. Viscosity (a) and ESA (b) for Nd₂O₃ prepared with KD-1 in various organic solvents.

의 분산안정성 또한 AlN의 분산거동과 거의 유사하게 관측되었다. KD-1 분산제의 첨가 후 Nd₂O₃ 입자의 분산안정성은 acetone 및 MEK 유기용매에서 높은 반면 alcohol계 유기용매에서는 KD-1 첨가 전 보다 높은 응집상태를 보이고 있다. 그리고, 일성분계 유기용매에서 보다 혼합유기용매에서 Newtonian 흐름거동의 분산안정성을 나타내었다. Nd₂O₃의 정전반발력이 EtOH-acetone, ethyl alcohol, isopropyl alcohol 순으로 계면전위를 발생하며 이는 Fig. 9(a)에서 Nd₂O₃ 슬립의 분산안정성과 직접적으로 연관을 갖고 있음을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 논문에서는 고온구조용 신소재인 질화규소에 고온 특성 및 소결성 향상을 위한 AlN, Al₂O₃, Nd₂O₃ 다성분계 입자시스템에서 각각의 입자가 유기용매에서 갖는 분산안정성에 관하여 연구를 하였다. 비수계시스템에서

입자의 분산안정성에 영향을 미치는 변수는 입자 상호간의 고유인력에 영향을 미치는 Hamaker constant, 세라믹 입자의 표면에 흡착된 분산제의 conformation, 및 유기첨가제 및 입자 상호간의 작용에 의한 정전반발력 등이 있다. 유기용매 내에서 발생하는 계면전위는 유기용매의 dipole-dipole moment에 의한 발생기구가 아닌 Lewis acid-base 이론에 의한 electron donator-acceptor에 의하여 입자의 표면전하가 발생됨을 알 수 있었다. 그리고, 이성분계 이상의 혼합 유기용매에서 입자의 정전반발력이 향상되었으며 이는 입자의 분산안정성에 직접적으로 영향을 미치는 것으로 사료되었다.

감사의 글

본 연구는 한국표준과학연구원 '97 연·학 협동연구 사업으로 수행된 연구결과로서 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. F. L. Riley (Ed.), Nitrogen Ceramics, Noordhoff, Leyden, Netherlands, 1977.
2. P. L. Wang and P. -E. Werner, "Study on the Structure of N-containing Melilite Y₂Si₃O₇N₄ and Nd₂Si_{2.25}Al_{0.5}O_{3.5}N_{3.5}," *J. of Mat. Sci.*, **32**, 1925-1929 (1997).
3. M. Menon and I-Wei Chen, "Reaction Densification of α-SiAlON: I, Acid-Base Reactions," *J. of Am. Ceram. Soc.*, **78**(3), 545-52 (1995).
4. F. F. Lange and M. Metcalf, "Processing-Related Fracture Origins: II. Agglomerate Motion and Cracklike Internal Surfaces Caused by Differential Sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(6), 398-406 (1983).
5. V. A. Hackley, U. Paik, B. Kim and S. G. Malghan, "Aqueous Processing of Sintered Reaction-Bonded Silicon Nitride. I. Dispersion Properties of Silicon Powder," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**(7), 1781-1788 (1997).
6. R. R. Landham, M. V. Parish and H. K. Bowen, "Organotitanate Dispersants for BaTiO₃ and Al₂O₃," *J. Mat. Sci.*, **22**, 677-681 (1987).
7. B. I. Lee and U. Paik, "Dispersion of Alumina and Silica Powders in Non-aqueous Media: Mixed Solvent Effects," *Ceram. Int.*, **19**, 241-50 (1993).
8. R. E. Johnson, Jr. and W. H. Morrison, Jr., "Ceramic Powder Dispersion in Non-aqueous Systems," pp. 3232-348 in *Advances in Ceramics*. Vol. 21, Ceramic Powder Science, edited by G. L. Messing, K. S. Mazdiyasn, J. W. McCauley and R. A. Haber, *Am. Ceram. Soc., Columbus, OH*, 1987.
9. P. D. Calvert, E. S. Tormey and R. L. Pober, "Fish Oil and Triglycerides as Dispersants for Alumina," *Am. ceram. Soc. Bull.*, **65**, 669-72 (1986).
10. U. Paik, V. A. Hackley, S. Choi and Y. Jung, "The Effect of Electrostatic Repulsive Forces on the Stability of

- BaTiO₃ Particles Suspended in Non-aqueous Media," *Colloids Surf. A.*, **135**, 77-88 (1998).
11. K. Mikcska and W. R. Cannon, "Non-aqueous dispersion properties of pure barium titanate for tape casting," *Colloids Surf.*, **29**, 305-321 (1988).
 12. F.F. Langc, "Powder Processing Science and Technology for Increased Reliability," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(1), 3-15 (1989).
 13. B. I. Lee and U. Paik, "Effect of Aminosilane on the Rheology of Silica Powders in Nonaqueous Media," *J. Mat. Sci.*, **27**, 5692-5700 (1992).
 14. E. P. Hyatt, "Making Thin, Flat Ceramics: A Review," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**, 637-638 (1986).
 15. T. Sato and R. Ruch, "Stabilization of Colloidal Dispersion by Polymer Adsorption," Marcel Dekker, NY, 1984.
 16. K. Bridges, D. Fairhurst and B. Vincent, "Non-aqueous Silica Dispersions Stabilized by Terminally-Grafted Polystyrene Chains," *J. Coll. Inter. Sci.*, **68**, 190-195 (1979).
 17. F. M. Fowkes and M. A. Mostafa, "Acid-Base Interactions in Polymer Adsorption," *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, **17**, 3-7 (1978).
 18. V. A. Hackley and U. Paik, "Electroacoustic Analysis in Processing of Advanced Ceramics," pp. 191-203 in Handbook on Ultrasonic and Dielectric Characterization Techniques for Suspended Particulates, Ed. by V. A. Hackley and J. *Texter, Am. Ceram Soc.*, Westerville, OH, 1998.