

## Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 粉末의 分散과 燒結에 關한 研究

林 大 永

理工大學 無機材料工學科 助教授

### A Study on Dispersion and Sintering of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Powder

Dae - Young Lim

*Dept, of Inorganic Materials Engineering, Pai Chai University*

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-5Wt%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5Wt%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말의 분산이 소성후 미세구조에 미치는 영향을 조사하였다. 분산은 pH를 변화시켜 가면서 행하였고, 분산상태를 직접 전자 현미경으로 관찰 하였다. 각시편을 1750℃에서 1시간 소성하여 치밀도를 조사하였으며 그결과 pH5, pH10에서 분산시킨 분말이 가장 치밀하게 소결되었다.

The objective of this study is to investigate the effect of dispersion of silicon nitride powder with 5wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 5wt% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the microstructure of a sintered body.

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powder was dispersed in a distilled water with varing pH.Zeta potential was measured and the dispersion states were directly observed by SEM.

Green bodies were obtained by slip-casting and fired at 1750℃ for 1 hr. Microstructures of fired specimens were observed by SEM.

The result were that the specimen prepared from the dispersions with pH 5 and 10 showed the best densification.

**Keywords :** Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Dispersion, pH5, pH10, Densification

## I. 서론

입자 분산 또는 주입성형등과 같은 세라믹스 공정에서 콜로이드 화학이 최근 활발히 응용되고 있다.<sup>1,2,3)</sup> 그러나 대부분이  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$  등과 같은 산화물계에 관한 것이고 비산화물계인 경우에는 그리 많지 않다.

구조용 세라믹스 재료로서 중요한  $Si_3N_4$ ,  $SiC$  등과 같은 비산화물계에 대한 분산 및 주입성형에 관한 연구가 일부 보고 되었는데, E. M. Rabinovch 는  $Si_3N_4$  에 대한 주입성형을 연구한 결과 첨가제의 종류와 최적량을 규명하려 하였고,<sup>4,5)</sup> J. P. Torre and Y. Bigay 는  $Si_3N_4$  를 주소지로 하여 몇가지 첨가제가 첨가된 혼합 powder 를 만들어 pH 의 변화와 해교제가 주입성형에 미치는 영향에 관해서 연구보고 하였다.<sup>6)</sup> 또한 M. Persson 등도 해교제 종류 및 pH 에 미치는 영향을 연구보고 하였다.<sup>7,8,9)</sup>

입자 분산의 안정성은 분말을 분극용액에 넣을 때 Zeta potential의 입자표면 전하값으로 알수 있게 된다.

따라서 본 연구의 목적은 지금까지의 연구방법을 달리하여  $H_3O^+$  와  $OH^-$  이온만을 이용하여  $Si_3N_4-5wt\% Al_2O_3-5wt\% Y_2O_3$  에 대하여 pH를 변화시켰을때의 Zeta potential 과 점도를 연관시켜 연구 하였고, 전자현미경을 이용하여 분산상태를 관찰하여 궁극적으로 물성에 미치는 영향을 조사하려고 했다.

## II. 실험 방법

본 실험에 사용된  $Si_3N_4$  분말 입자크기는 평균  $1\mu m$  이었고 순도는 99.9% 이었다.

첨가제로 사용된  $Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3$  도 모두 순도가 99.9% 이상인 특급시약을 사용하였다. 혼합은 ball mill 에서 20시간 충분히 한 후  $110^\circ C$  로 유지시킨 건조기에서 건조하였다. 이 혼합분말의 조성은  $Si_3N_4-5wt\% Al_2O_3-5wt\% Y_2O_3$  로 하였으며, pH 3~pH 10 을 갖는 분극용액에 0.02g 의 소량을 넣어 30분간 초음파 분산시킨 후 Zeta-meter를 이용하여 pH에 따라 Zeta-potential을 측정하였다.

이 결과를 참조하여 고체량과 수분량을 1:1.5 로 하여 초음파에서 1시간 분산시킨 후 점도계를 이용하여 혼합용액의 점도를 측정하였다.

침강실험은 혼합용액을 10ml 실린더에 넣은

후 3 주일 후 침강된 높이로 측정하였으며 혼합용액을 유리판 위에서 몇방울 자연건조시켜 pH 에 따른 분산상태를 전자현미경으로 직접 관찰하였다.

이중분산이 양호한 용액의 점도를 다시 측정하였고, 그 혼합용액을 석고틀에 부어 석고 성형하였다. 성형된 시편은  $1750^\circ C$  에서 1 시간 소성하였고 이때 소성은 질소 분위기 하에서 행하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 3 - 1. pH 변화에 따라 Zeta potential

Zeta potential은 Zeta-meter의 cell에 시료를 넣어 전기적 에너지를 가할 때, 입자들이 +또는 -로 끌리게 되며 이때 입자들의 이동속도를 mv 값으로 나타낼 수 있는데 이 값을 말한다.

분산의 안정화는 반델발스 인력과 척력으로 이루어지고, 전체 전위에너지는  $V_T=V_A+V_R$  로 나타낸다.

$V_A$  : 반델발스 인력에너지

$V_R$  : 반델발스 척력에너지

입자들이 극성용매와 접촉할때 입자들은 표면 전하를 띄게되며, 전기적 중성을 유지하기 위하여 표면과 반대 이온을 흡착하게 된다. 또한 반대 이온들 이외에도 확산되어 있는 이온층이 존재하게 되는데 이들 사이에 전기적 이중층이 형성하게 된다. 전기적 이중층의 상호 반발력으로 안정화 되는 것을 정전기적 안정화라고 한다.

$Si_3N_4-5wt\% Al_2O_3-5wt\% Y_2O_3$  가 혼합된 분말을 분극용액 HCl 과  $NH_4OH$  를 사용하여 pH를 변화시킨 Zeta potential의 측정결과를 Fig.1 에 나타내었다.

산성영역에서는 pH 5에서 33mv의 가장 큰 값과 염기성영역에서는 pH 10에서 -35mv의 최저값을 나타내었다.

pH변화에 따라 +값에서 -값으로 변화하는데 강산, 강염기 영역보다 중성영역에 가까운 pH 6~8 범위에서의 Zeta potential값의 변화가 크게 나타났다.

이때 전하속도가 0인점은 pH 7.2에서 나타났으며 증류수만을 사용한 pH 6인 경우 물의 극성으로 23 mv의 값을 갖고 있었다.

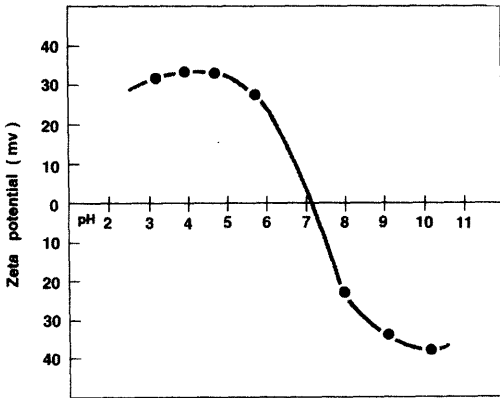


Fig. 1. The zeta potential of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -5Wt%- $\text{Al}_2\text{O}_3$ -5Wt%- $\text{Y}_2\text{O}_3$  as a function of pH ; particle concentration : 200 ppm

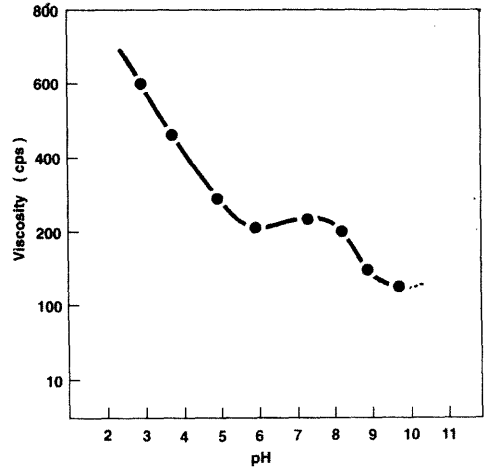


Fig. 2. Viscosity as a function of pH

### 3 - 2. pH 변화에 따른 점도 및 침강 높이 변화

첨가제가 포함된  $\text{Si}_3\text{N}_4$  혼합분말에 수분을 조절하여 40wt%의 수용액을 만들어 pH를 변화시킨 후 초음파에서 충분히 분산시켜 점도를 측정하였다. 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

산성에서 염기성으로 변화하면서 전반적으로 점도값은 감소하는 경향을 보이고 있으나 산성 영역에서는 pH 5일때 가장 점도가 낮게 나타나고 염기성영역에서는 pH 10일때 가장 점도가 낮게 나타났다. 점도가 낮다는 것은 분산이 잘 되었다는 것을 의미하므로 Fig. 1의 결과와 같이 고찰하면 Zeta potential값이 크면서 점도가 작게 나타난 pH 10의 경우가 본 실험에서 사용된 분말의 경우 가장 분산도가 좋을 것으로 사료된다.

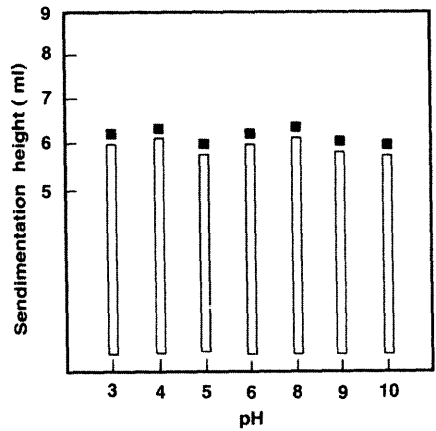


Fig. 3. Sedimentation height as a function of pH after three weeks

또한 pH 7,8의 경우는 pH 5의 경우보다 점도 값이 높게 나타나 분산이 잘 되지 않는 것으로 사료된다.

위에서 언급한 내용들을 실제로 증명하기 위해서 침강높이를 측정하였다. 분산이 잘 된것은 침강할때 충전밀도가 높게 나타나게 될 것이므로 상대적으로 침강높이는 낮을 것이고 분산이 잘 되지 않는다는 것은 입자들의 응집으로 침강높이가 높을 것으로 생각된다.

혼합용액을 실린더에 넣고 3주일 지난 후 침

강높이를 측정하여 Fig. 3에 나타내었다. 산성 영역의 침강높이는 pH 3,4에서 보다 pH 5에서 낮아졌으며 염기성영역의 침강 높이는 pH가 증가할수록 낮아지는 것을 알 수 있었다. 이것은 pH 3,4에서는 분산이 잘 되지 않아 충전밀도가 낮아지기 때문이며 분산효과가 높은 pH에서는 충전밀도가 높게 나타나 침강높이는 낮아진 것으로 사료된다. 또한 염기성영역에서는 pH가 증가 할수록 분산이 잘 되어 충전밀도가 좋게 나타나 침강높이가 낮아진 것으로 사료된다.

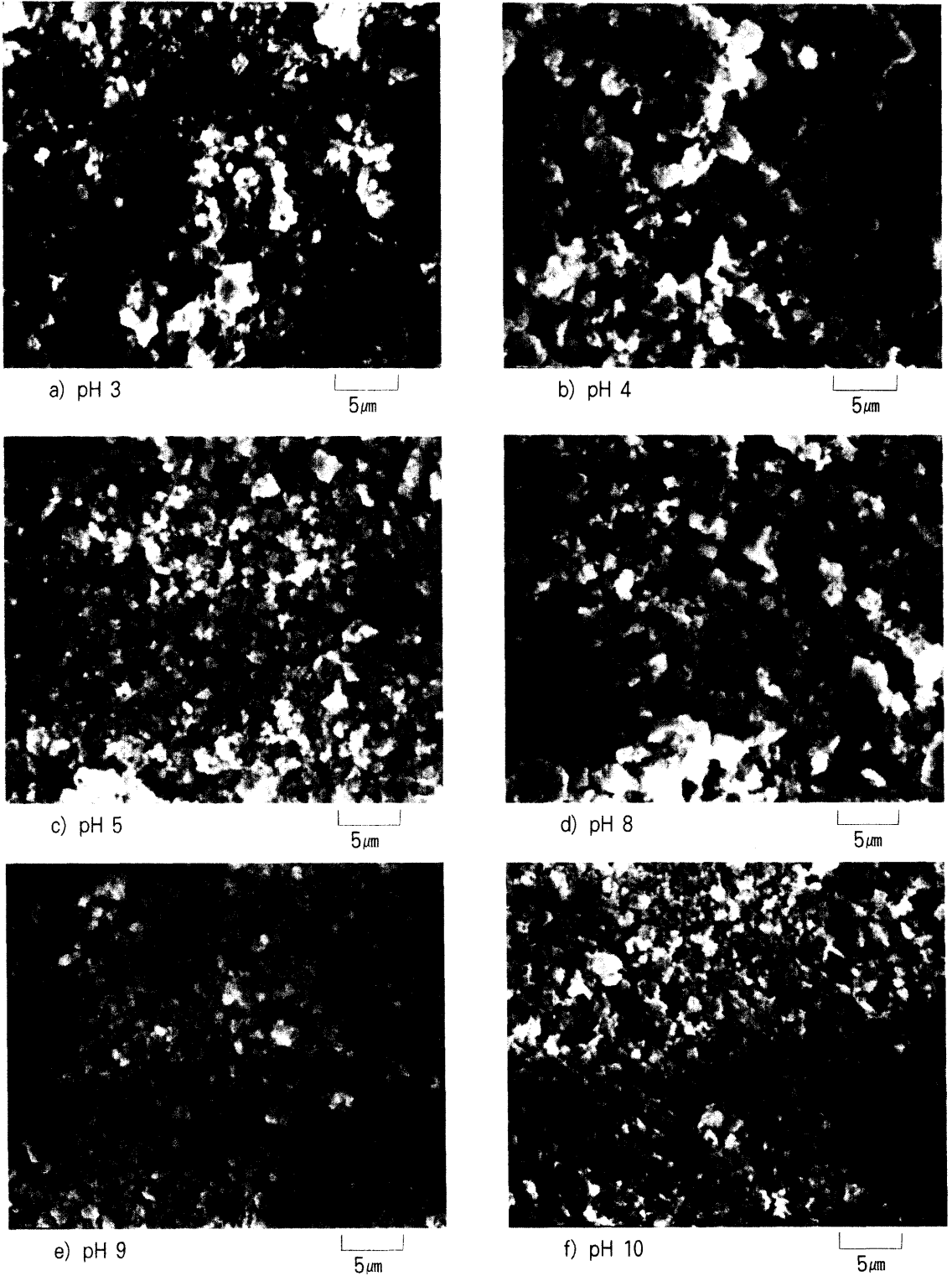


Fig. 4. Scanning electron micrographs showing the dispersion state at varying ph.

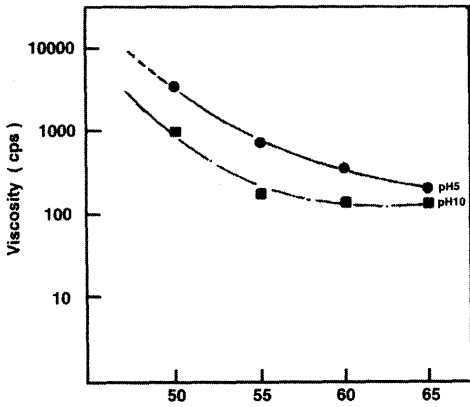


Fig.5. Viscosity variations with addition of H<sub>2</sub>O at pH 5,10 respectively (rpm 12)

3 - 3. 침강물의 미세구조

충진도를 직접 관찰하기 위해서 침강된 혼합물을 피펫으로 수거하여 슬라이드 글라스 위에

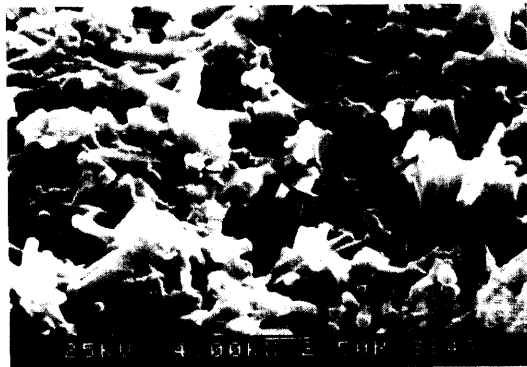
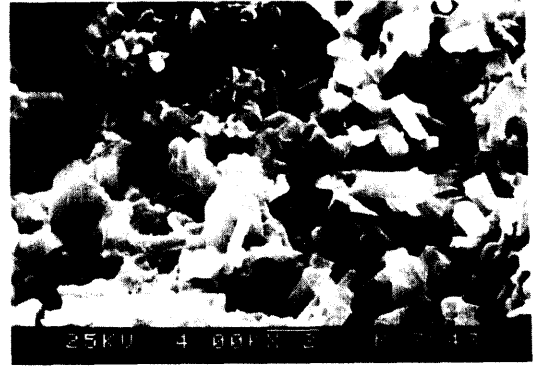
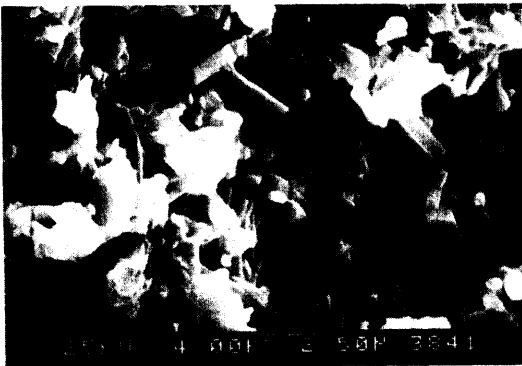


Fig.6. Scanning electron micrographs showing the microstructure of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> at 1750°C for 1 hr

떨어뜨려 자연건조 시킨후 충전 및 응집 상태를 전자현미경으로 확인하였다. 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

산성영역에서는 pH 3보다 pH 4일때가 분산이 잘 되지 않아서 충전도가 떨어지고 있어 입자들이 많이 응집되어 있으며 pH 5에서는 분산도가 좋게 나타나 있어 치밀하게 충전된 것을 보여주고 있다.

염기성영역에서는 pH가 증가할수록 입자들이 치밀하게 충전되어 있어 앞서 고찰한 결과와 잘 일치되는 것을 보여준다. pH 9,10의 경우는 높은 충전밀도를 보여준다.

3 - 4. 석고 성형시 최적의 수분 함량

분산효과가 좋은 pH 5와 pH 10의 수분량을 변화시켜 점도를 측정하여 Fig.5에 나타내었다. 일반적으로 수분량의 증가하면 분산이 잘 되어 점도는 떨어지게 되나 성형시 수분이 과다하게 있게되면 건조공정에서 기공으로 남게 되며 소결시에도 물질이동의 방해가 되어 치밀한 소결체를 얻을수가 없다.

그러므로 분산도는 좋으나 가능한 수분함량을 적게하여 성형체를 만드는 것이 중요하다. pH 5와 pH 10의 경우 전반적으로 pH 10이 수분함량에 관계없이 점도가 작게 나타나 pH 5보다 분산도가 좋게 나타날 것으로 사료된다.

수분함량은 50~55% 인 경우 점도가 급격히 감소하나 55~65% 사이에는 큰 변화가 없으므로 분산도가 치밀도를 고려할때 혼합물의 성형할때 55~60% 사이의 수분함량이 적합하리라 생각된다.

### 3 - 5. 소결체의 미세조직

$Si_3N_4$ -5wt%  $Al_2O_3$ -5wt%  $Y_2O_3$  혼합물의 pH를 변화시키고 수분함량을 55%로 고정하여 석고 몰드에서 성형한 후 건조하여 1750°C에서 1시간동안 질소 분위기하에서 소성하여 미세조직을 관찰하여 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

산성영역인 pH 3은 바늘모양의 결정은 분산도가 좋지 않아 입자가 응집되어 비정상적으로 발달한 것이고 충전도가 떨어진 원인으로 기공이 많이 남아 있어 소결이 잘되지 않아 물성이 좋지 않을 것으로 사료되나 pH 5인 경우 결정도 잘 발달되고 분산도가 좋아 충전도가 좋고 치밀한 조직을 나타내고 있다.

염기성영역의 pH 8도 충전율이 떨어져 기공이 많은 조직을 나타내고 있고 비정상적으로 성장된 결과를 보이나 pH 10인 경우 분산도의 영향으로 아주 치밀한 조직을 나타내고 있으며 pH 5인 경우와 비교하여도 더욱더 치밀하게 소결되었음을 알수 있어 입자의 응집을 억제시키고 분산을 좋게 하는것이 최종 소결체의 물성에 아주 중요한 인자로 작용하는 것을 알수 있다.

## IV. 결론

이상과 같은 실험에서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. 산성영역에서는 pH 5염기성영역에서는 pH 10이 분산효과가 좋았다. 분산도와 충전밀도는 일치하며 침강높이로 측정이 가능하였다.

$Si_3N_4$ -5wt%  $Al_2O_3$ -5wt%  $Y_2O_3$ 계의 최적 분산조건은 pH 10이었다.

분산이 잘 된것은 결정이 잘 발달하고 치밀한 조직을 나타냈으며 분산이 좋지않은 것은 비정상적으로 성장한 결정으로 관찰되었다.

## 참 고 문 헌

1. B. V. Derjaguin and L. Landau, Acta Physicochim. (USSR) 14, 633(1941)
2. E. J. W. Verwey and J. Th. G. Overbeek, In Theory of the Stability of Lyophobic Colloids, Elsevier Publishing Co., Amsterdam (1948)
3. Heary, T. W. and Fuerstenau, D. W., J. Colloid. Sci. 20, 387 (1965)
4. P. C. Hiemenz, In Principles of Colloid and Surface Chemistry, pp. 9 - 10, Marcel Dekker, Inc., New York, (1977)
5. E. M. Rabinovich, Sh. Leitner, A. Goldenberg, Slip Casting of Silicon Nitride for Pressureless Sintering, J. Mater. Sci., 17, 323-328 (1982)
6. J. P. Torre and Y. Bigay, Fabrication of Silicon Nitride Parts by Slip Casting, Ceram. Eng. Sci., Proceeding, 7(7-8) 893-900 (1986)
7. M. Persson, L. Hermansson, and R. Carlsson, Some Aspects of Slip Casting of Silicon Nitride and Silicon Carbide, Ceramic Powder, ed. by P. Vincenzini, Elsevier Scient. Pub. Com. Amsterdam, p. 735(1983)
8. G. R. Terwilliger and F. F. Lange, Pressureless Sintering of Silicon Nitride, J. Mat. Sci., 10, 1169-74(1975)
9. Robert M. Williams and Andreezis, Slip Casting of Silicon Shapes and their Nitriding, J. Am. Ceram. Bull., Vol. 62, 607-619(1983)