

마이크로파를 이용한 세라믹 재료의 가열 (Microwave Heating of Ceramic Materials)

배 강,* 양 준 환*
(Kang Bai, Jun-Hwan Yang)

요 약

마이크로파를 이용한 세라믹 재료의 가열에 대한 기초이론 및 연구사례를 소개하면서, 이 기술에 대한 문제점을 지적하고 향후 연구동향 및 가능성에 대하여 논하였다.

ABSTRACT

Basic theories and recent research works for the microwave heating of ceramic materials are reviewed and problems, future research trend, and possibility are discussed briefly

I. 서 론

마이크로파는 300MHz에서 300GHz의 주파수 범위의 전자기파(Electromagnetic Wave)로 이는 파장이 1mm에서 1m에 해당한다. 이중 민수용에 할당된 ISM(Industrial Scientific and Medical) 주파수는 400MHz에서 40GHz이나 지역 혹은 국가에 따라 사용주파수는 엄격히 제한되고 있다⁽¹⁾. 그 중 재료의 가열에 가장 많이 사용되는 주파수는 433, 915 및 2,450MHz이며⁽²⁾ 주파수가 높을 수록 고온에 응용되는 경향이 많아 915MHz는 산업용 건조부분에 많이 사용되고 있으며^(3,4), 이보다 고온이 요구되는 유기화합물의 Curing⁽⁵⁾, Polymerization⁽⁶⁾ 혹은 식품의 가공⁽¹⁾에는 2,450MHz가 많이 사용된다. 한편 이보다 매우 높은 온도가 요구되는 세라믹의 소성에는 일반

적으로 2,450MHz가 사용되며, 간혹 28GHz^(7,8) 및 60GHz^(9,10)의 주파수를 사용하는 경우도 있다.

마이크로파 에너지를 이용하여 세라믹 재료를 가열하는 방법은 기존방법과는 근본적으로 다른 차이점을 갖는다. (그림 1)에서 보듯이 일반 가열인 경우에는 외부의 열원에서 발생된 열이 전도(Conduction), 복사(Radiation)의 형태로 시편에 전달 되지만, 마이크로파 가열은 재료의 내부에서 전체적으로 발열(Internal and Volumetric Heat)하여 시편 내부의 온도구배 및 열흐름의 방향이 일반적인 가열방식과는 반대로 된다. 이로 인해 내부의 열용력을 감소시켜 복잡한 형상의 시편도 균열없이 그리고 균일하게 가열할 수 있다.⁽¹¹⁾ 이로 인하여 가공체의 특성이 매우 우수하며 마이크로파의 높은 에너지 전달 효율로 인하여 공정 시간이 매우 짧아져 획기적인 에너지 절감을 기대할 수 있어 최근 활발한 연구가 행하여지고 있다.⁽¹¹⁾

*한국에너지 기술연구소 에너지 재료연구팀

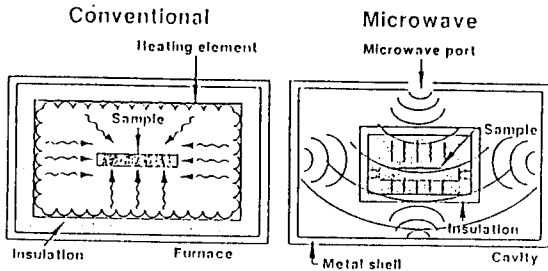


Fig.1 Heating Patterns in Conventional and Microwave Heating [Ref.11]

II. 마이크로파와 물질간의 상호작용

2.1 분극현상(Polarization)

마이크로파를 물질에 인가했을 때 물질이 발열되는 과정은 분극현상(Polarization)에 의한 유전손실기구로 설명된다.⁽¹¹⁾ 유전체의 분극기구는 전자(Electronic), 원자 혹은 이온(Atomic or Ionic), 쌍극자(Dipole), 공간전하(Space Charge)분극의 4가지로 나눌 수 있다.⁽¹²⁾ 그중 마이크로파에 의한 전자분극은 주로 고분자 물질에서 주로 일어나는 것으로 알려져 있으며⁽¹³⁾ 공간전하 분극은 비교적 낮은 주파수에서 다른 물질들간의 경계영역에서 주로 일어나고 있는 것으로 알려져 있다.⁽¹⁴⁾ 일반적으로 세라믹 재료의 발열은 이온분극 및 쌍극자분극에 의한 현상으로 그 중 쌍극자 분극이 주된 발열기구로 알려져 있다.^(15,16)

2.2 유효손실계수(Effective Loss Factor) 및 유효손실정점(Effective Loss Tangent)

Von Hippel⁽¹⁷⁾는 전기장(Electric Field) 및 자기장(Magnetic Field)에 의한 유전체의 전류밀도(Current Density)를 이용하여 <식1>과 같은 유효손실계수(Effective Loss Factor)를 계산하였다.

$$\epsilon_e'' = \epsilon'' + (\sigma / \omega \epsilon_0) \quad (1)$$

여기서 ω 는 주파수, σ 는 전기전도도(Electric Conductivity)이며 첫째항은 쌍극자에 의한 손실이며 둘째항은 주로 이온전기전도에 의한 손실을 나타낸다. 또한 <식 2>와 같이 정의된 유효전도도(Effective Conductivity)를 사용하여 이를 쉽게 표현할 수 있다.

$$\sigma_e = \omega \epsilon_0 \epsilon_e'' = \omega \epsilon_0 \epsilon'' + \sigma \quad (2)$$

여기서 첫째항은 쌍극자에 의한, 이온에 의한 전기전도도를 나타낸다. 한편 쌍극자에 의한 왜곡전류(Displacement Current)는 <그림 2>에서와 같이 유전상수의 실수(Real) 부분과 허수(Imaginary)부분에 의해 많은 영향을 받는다. 이들에 대한 비는 <식 3>와 같이 유효손실정점(Effective Loss Tangent)으로 표현할 수 있다.

$$\tan \delta_e = \epsilon_e'' / \epsilon_e' \quad (3)$$

또한 유효손실정점($\tan \delta_e$)과 쌍극자에 의한 손실정점($\tan \delta$)은 <식 4>와 같은 관계를 갖는다.

$$\tan \delta_e = \tan \delta + \sigma / \omega \epsilon_0 \epsilon' \quad (4)$$

여기서 둘째항은 이온전도에 의한 손실정점을 나타낸다.

상대유전상수와 유효손실정점은 마이크로파 전계하에서 유전체의 반응을 알아 보기 위한 중요한 인자이며, 후에 설명할 흡수출력(Absorbed Power)와 침투깊이(Penetration Depth)에 많은 영향을 주며 물질의 부피발열과 직접 관련이 된다. 또한 상대유전상수의 값은 전계에서 재료의 분극능(Polarizability)의 측정값이며 유효손실정점은 재료내에서 손실되는 마이크로파 에너지의 측정값이라 볼 수 있다. 한편 Inglesias등⁽¹⁸⁾에 의하면 이들 유전특성은 재료, 주파수, 온도, 밀도, 전계방향에 많은 영향을 받는 것으로 보고되고 있으며 이들 변수 중 온도에 대한 변화

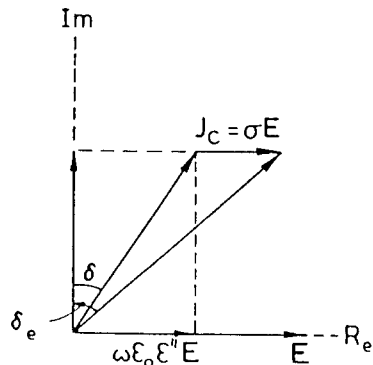


Fig.2 Displacement Current Vector [Ref.17]

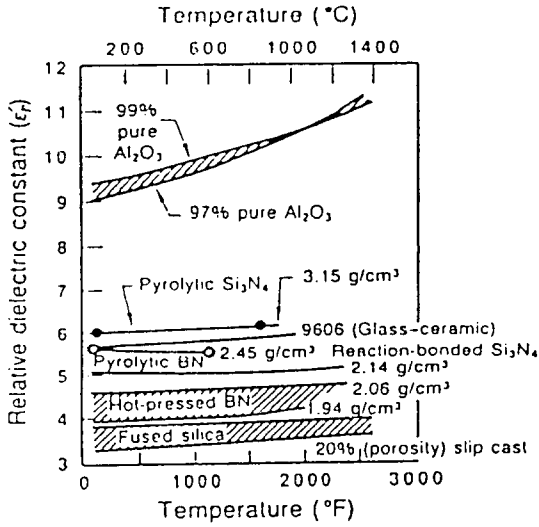


Fig.3 Relative Dielectric Constant (8 to 10 GHz) versus Temperature of Various Ceramics [Ret. 19]

는 마이크로파 공정을 조절하는데 가장 중요한 역할을 한다. (그림 3)에는 여러가지 세라믹재료에 대한 상대유전상수의 온도에 따른 변화로써⁽¹⁹⁾ 이 그림에서 보듯이 온도증가에 따라 상대유전상수가 대체적으로 증가함을 알 수 있다. Ho⁽²⁰⁾는 이 현상을 부피팽창에 따른 분극능 증가로 설명하였는데, Al₂O₃의 상대유전상수가 다른 물질에 비해 더 빠른 속도로 증가함은 Al₂O₃의 열팽창계수가 다른 물질에 비해 상대적으로 훨씬 큰 점에서 나타나는 현상임을 알 수 있다.

또한 (그림 4)에서와 같이 손실정점은 온도에 매우 예민한 것을 알 수 있는데⁽¹⁹⁾ 이는 일반적으로 저온에서의 손실정점은 온도변화에 따라 완만히 증가하지만 임계온도에 도달하면 급격히 증가한다. Ho⁽²⁰⁾에 따르면 온도의 증가에 따라 다결정인 세라믹내에 존재하는 불순물이 입계상으로 이동하거나 유리상의 연화(Softening) 또는 용융으로 인하여 액체상이 증가함으로써 이런 현상이 나타난다고 주장하였다.

2.3 흡수출력(Absorbed Power)와 침투깊이(Penetration Depth)

Bruce⁽¹⁶⁾에 의하면 물질이 단위부피당 흡수하는 마이크로파의 출력을 (식 5)와 같이 표현할 수 있다.

$$P_v = 2\pi\omega\epsilon_0\epsilon_r \tan\delta |E|^2 = 2\pi\omega\epsilon_0\epsilon_r'' |E|^2 \quad (5)$$

여기서 E(V/m)는 내부전계강도이며 (식 5)는 재료의 가열시 기본이 되는 식으로 흡수되는 전자파의 출력은 주파수, 상대유전상수, 유효손실정점(혹은 유효손실계수) 및 전계강도의 제곱에 비례함을 알 수 있다. 이 식은 재료 전체가 균일하며 열적평형 상태에 있다고 가정하여서 유도된 식으로 실제 재료에서는 깊이에 따라 가해지는 출력이 감소하고 있으므로 전체적으로 균일하지 않고, 승온속도가 빠르므로 열적평형이 이루어 지기 힘들지만 출력의 근사치를 얻는데 매우 유용하다. 또한 전술한 바와 같이 마이크로파를 흡수하는 재료내의 전계강도는 깊이에 따라

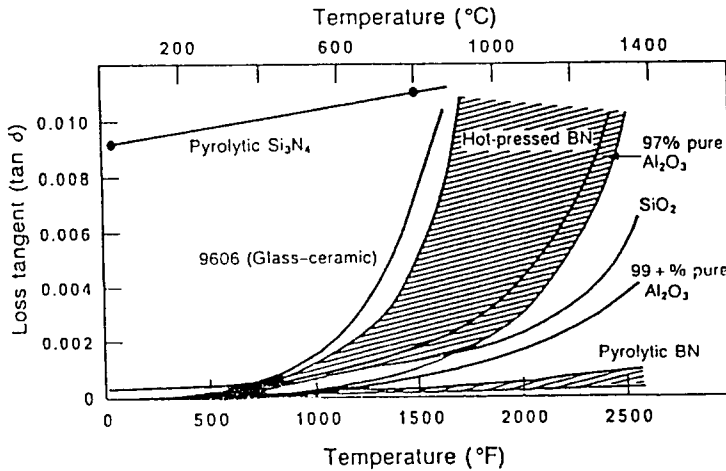


Fig.4 Loss Tangent (8 to 10GHz) versus Temperature of Various Ceramics [Ref.19]

감소하므로 표면에서의 출력의 1/e 값에 해당하는 거리를 침투깊이(Penetration Depth)라 정의할 수 있으며 (식 6)과 같이 표현할 수 있다.⁽²¹⁾

$$D_p = 1/2\alpha = \delta/2 = (1/\omega\epsilon^*)\sqrt{(\epsilon'/\mu\epsilon_0)} \quad (6)$$

또한 (식 6)이 이론적인데 비해 실제적으로는 출력이 1/2이 되는 거리인 반침투깊이(Half Penetration Depth)를 많이 사용하며 (식 7)과 같이 표시할 수 있다.⁽²²⁾

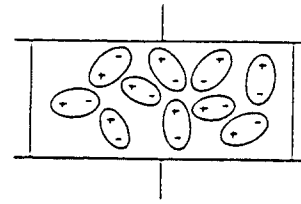
$$D_{\frac{1}{2}} = \frac{3\lambda_0}{8.686\pi\alpha\delta(\epsilon_r'/\epsilon_0)} \quad (7)$$

여기서 λ_0 는 자유공간(Free Space)하에서의 파장이다. 여기서 중요한 사실은 주파수가 높아지면 (식 5)에 의해 침투깊이가 짧아져 피가열체의 크기에 제한을 받는다는 점이다.

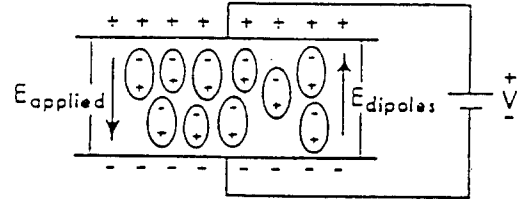
III. 마이크로파에 의한 발열현상

3.1 재배열(Rearrangement)분극

전술한 바와 같이 외부에서 전계가 가해질 때 재료 내에서 일어나는 유전손실은 분극현상에 깊은 관계가 있으며 마이크로파 영역에서는 쌍극자에 의한 배향분극(Orientation Polarization)이 중요한 기구중의 하나인 것으로 알려져 있다. Tinga⁽²³⁾에 의하면 (그림 5-a)와 같이 무질서하게 배치되어 있던 유전체 내의 쌍극자들이 전계가 가해지면 (그림 5-b)와 같이 외부전계 방향과는 반대로 배향되려고 하며, 이때 외부전계의 반대방향으로 쌍극자에 의한 전계가 발생하므로 내부전계강도가 감소하게 된다. (그림 5)에서와 같이 두판 위의 전계의 방향은 주파수에 따라 일정한 속도로 변하며 쌍극자도 이 속도에 따라 180°회전하면서 변화한다. 그러나 일정한 주파수 이상에서는 쌍극자는 전계변화속도를 따르지 못하게 되어 평형위치에서 벗어나게 되고, 이때 쌍극자에 의해 흡수된 에너지는 전계가 가해지는 동안 위치에너지를 남는다. 만약 전계가 제거되면 쌍극자는 새로운 평형위치로 완회되고 위치에너지는 불규칙 운동에너지로 바뀌며 재료내에서 열의 형태로 발산하게 된다.



(a)



(b)

Fig.5 (a) Random Dipole Orientation, (b) Dipole Ordering by Electric Field [Ref.8]

3.2 온도 상승 속도

Perkin⁽²⁴⁾은 RF주파수 및 마이크로파를 무질에 인가했을 때의 승온속도는 (식 8)과 같다고 보고 하였다.

$$\frac{\delta T}{\delta t} = \alpha_r^2 T + \frac{P_v}{C\gamma} + \left(\frac{H_{fg}}{C} \cdot \frac{\delta M}{\delta t} \right) \quad (8)$$

여기서 P_v 는 물질내부의 각 부분에서의 흡수출력이며 α 는 열확산도(Heat Diffusivity), M 은 수분량, H_{fg} 는 증발엔탈피(Enthalpy of Evaporation), γ 는 밀도, C 는 비열이다 또한 (식 8)의 마지막항은 액체상에 관계되는 항이며 물질내부에 액체상이 없고 온도가 균일하다면 (식 8)는 (식 9)와 같이 된다.

$$\frac{dT}{dt} = \frac{P_v}{C\gamma} = \frac{2\pi\omega\epsilon_0\epsilon_r' |E|^2}{C\gamma} \quad (9)$$

이 식에서 보듯이 일정한 주파수의 마이크로파에 의해 가열되는 재료의 온도상승속도는 유효손실계수(ϵ_r')와 전계강도(E)의 제곱의 곱에 따른다. 그리고 유효손실계수는 물질에 따라 다르며 이는 온도에 대한 함수이므로 상승속도는 재료의 온도에 따라 달라지게 된다.

3.3 Thermal Runaway 현상

마이크로파를 재료에 가했을 때 일정온도 이상에서 온도가 급격히 증가하는 현상으로 Roussy등⁽²⁵⁾은 이를 손실정점의 온도의존성으로 설명하였다. 즉 재료가 임계 온도에 도달하면 손실정점이 급격히 증가하여 재료는 마이크로파를 더욱 효과적으로 흡수하여 온도가 상승하고 이 온도상승은 다시 손실정점을 더욱 빠르게 증가시켜, 이러한 일련의 가속효과에 의하여 온도는 지수함수 형태로 증가하게 된다는 것이다. 이 현상은 마이크로파를 이용한 재료의 가열시 매우 중요한 현상으로 급속한 승온의 기본적인 이유가 되기도 하지만 재료가 균일치 않을 경우 국부적으로 가열이 급속화되어 용융 또는 국부 반점(Hot Spot)을 발생시켜 이에 다른 열충격으로 파괴를 일으키는 원인이 되므로 세라믹의 소성시 조심스럽게 제어하여야 한다.

IV. 세라믹 제조공정별 마이크로파의 응용

4.1 개요

마이크로파를 적용할 수 있는 세라믹의 제조공정 및 원리를 (표 1)에 요약하였으며 공정별로 좀더 자세한 설명과 적용예를 살펴보고자 한다.

4.2 건조(Drying) 공정

마이크로파에 의한 재료의 가열은 기존 방법과 반대의 온도 분포를 갖으므로 온도가 높은 내부에서 수분의 이동이 활발하게 되며^(27,28), 특히 세라믹스의 소지는 다공성이므로 이런 현상은 더욱 잘 일어나 재료내부의 수분함량의 차이를 적게 하므로서 기존방법보다 매우 빠른 속도로 건조가 이루어지게 되며, 수분의 확산속도는 온도에 따라 지수적으로 증가하므로 표면보다 온도가 높은 내부에서의 확산성 액체 흐름이 매우 활발히 이루어져 수분함량의 차이가 없어지는 것으로 설명할 수 있다.

이 분야의 대표적인 연구는 도기제조공정 중 점토를 마이크로파로 건조하는 연구⁽²⁹⁾로 기존방법으로는 매우 긴 시간에 걸쳐 가열하던 공정을 마이크로파 건조기술을 사용하여 1-1.5시간에 완료하였다. 이 기술은 경제적으로도 매우 유리하여 많은 업체에서 사용하고 있으며 향후 더욱 널리 보급될 것으로 보인다. 또한 석고형틀을 사용하여 생소지를 성형하는 공정 중 마이크로파를 인가하여 물의 비등온도를 40℃ 이

(표 1) 세라믹공정에 적용되는 마이크로파 에너지⁽²⁶⁾

적용공정	원 리
건조(Drying) 주입성형 (Slip Casting) Sol-Gel 공정	생소지로부터 수분의 제거를 가속시킴 성형속도의 증가, 석고형틀 및 소지의 건조속도를 증가시킴 소성체제조 공정중 많은 공정의 수를 감소시킴
하소 (Calcination)	공정의 속도 증가, 초전도체 및 일부 전자 세라믹 공정에 대한 연구 활발함.
소성 (Sintering)	다양한 세라믹 및 복합체에 대한 연구 활발, 공정시간 단축 및 우수한 미세구조의 제품제조 가능
접합(Joining)	세라믹 접합공정의 시간단축, 다양한 재료의 접합 가능, 산화물 및 비산화물에 대한 연구 활발
플라즈마 소성 (Plasma-assisted Sintering)	마이크로파에 의한 플라즈마를 사용하여 산화물 소성에 이용
CVD	마이크로파에 의해 기체 원료를 분해하여 다시 막막 혹은 분말 재합성.
기타	공정제어, 시멘트 클링커의 분쇄, 광학 섬유 등의 가열등.

하로 낮출 수 있어 석고형틀이 상하는 것을 막을 수 있었으며 초기의 연구에서는 성형시간이 20여분정도 있었으나 현재는 1분정도로 단축시킬 수 있었다.

최근 일본에서는 마이크로파 건조를 진공 혹은 저압하에서 행하는 연구를 하고 있는데 이는 건조 온도를 낮출 수 있을 뿐만 아니라 건조의 균일성을 더욱 증가시킨다고 보고하고 있다.⁽³⁰⁾ 이는 건조시간의 단축은 물론 건조장치의 크기를 줄일 수 있으며 석고형틀의 수와 공장의 크기까지 줄일 수 있어 경제적으로 매우 유리한 것으로 나타났다.

4.3 주입성형(Slip Casting) 공정

최근 주입성형공정에 마이크로파를 이용하는 연구가 많이 행하여지고 있는데^(40,47), 이는 성형과정과 과잉의 이장(Slip)을 제거한 후 성형층을 단단하게 하는 과정중 잇점이 있는 것으로 알려져 있다. Blin^(31,32)은 건축용 타일 및 소형컵의 제조공정에 마이크로파를 적용하였으며 Evans⁽³³⁾는 동기술을 부피가 큰 위생용 도기에 적용하여 성형 속도를 증가시켰다. 한편 Tobin에 의한 위생용도기에 관한 특허⁽³⁴⁾는 750Watt

의 마이크로파를 3-4분 가한 후, 20분을 유지시켜 2시간이나 걸리던 기존 시편과 같은 생소지 강도 및 기계적 안정성을 얻을 수 있었다. 더욱이 건조과정중 형틀손상을 방지할 수 있어 성형체의 정밀도를 높일 수 있으며 사용횟수를 증가시킬 수 있는 잇점이 있었다.

이탈리아의 Mori Spa회사는 위생용 토기의 주입 성형공정에 마이크로파를 사용하고 있는데⁽³⁵⁾ 기존 방법에 비해 생산속도를 괄목할 만큼 증가시켜 세계의 생산라인을 한개로 줄일 수 있었으며 생산비도 많이 줄일 수 있었다. 또한 16-24 시간이나 걸리던 형틀의 건조시간 역시 35-36분으로 줄일 수 있었으며 고가인 온도 및 습도 조절장치가 완비된 건조로를 사용하지 않아도 되었으며 마이크로파에 의한 건조 후 형틀의 수분은 1% 미만으로 매우 우수수한 건조특성을 나타내었다. 이로써 실제 성형시간을 90분에서 10-15으로 줄일수 있었으며 제품의 생산 단가를 2800Lit에서 2500Lit로 경감시킬수 있었다.

4.4 하소(Calcination) 공정

세라믹재료의 하소공정에 마이크로파를 이용하는 연구는 활발하지 않다. 이는 대부분의 세라믹재료가 상온에서 마이크로파를 잘 흡수하지 않기 때문에 흡수제를 사용하지 않고 하소 과정을 할 수 있는 세라믹 재료는 별로 없기 때문이다. 그러나 상온에서 마이크로파를 흡수할 수 있는 탄화규소, 질화규소 및 일부 전자재료는 저온에서 높은 손실계수를 갖고 있어 마이크로파에 의한 하소의 가능성이 있다.

Harrison등⁽³⁶⁾은 PZT 및 PLZT 분말을 건조, 하소과정중 미리 소성된 치밀한 PZT를 넣어 마이크로파를 흡수할 수 있게한 결과, 마이크로파에 의해 하소시간을 충분히 단축할 수 있었으나 많은 산화납이 반응치 않고 남아 있어 전기적인 특성이 별로 좋지 않았다.

4.5 소성(Sintering) 공정

일반적으로 세라믹 재료의 제조공정 중 가장 중요한 것이 소성기술로 이 기술에 대한 연구가 최근 활발하게 행하여 지고있다. 초기에는 세라믹과 마이크로파의 상호 작용에 관한 연구가 추가 되었으나 최근에는 공업용 세라믹스에 사용되는 첨단재료에 대한 연구가 활발히 행하여 지고 있다. 이들 첨단 재료는 대부분 상온에서 매우 낮은 유전손실 특성을 가지고 있으므로 마이크로파와 반응을 잘 안하지만

800-1000℃ 온도에서는 충분히 반응하기 때문에 자체적으로 짧은 시간내에 온도가 상승할 수 있다. 그러므로 저온에서의 낮은 유전손실시의 재료를 초기 가열하는 방법에 대한 연구가 추가 되는데 이는 감응재(Susceptor), 첨가물(Additive) 혹은 높은 주파수를 사용하는 방법이다. 또한 이들 연구는 사용하는 장치에 따라 단일모드(Single Mode)와 다중모드(Multi Mode)로 나뉘어 지는데 Tinga⁽²²⁾는 가열로(Applicator) 설계의 문제점을 지적하면서 복잡한 형상의 시편은 평판형(Plane) 혹은 도파관가열로(Waveguide Applicator) 보다 다중모드의 가열로가 유리하다고 결론 짓고 있다. 또한 단일공명가열로(Single Resonance Applicator)는 중앙에 매우 높은 전계를 형성할 수 있는 잇점이 있는 반면에 취급할 수 있는 시편의 크기와 형상에 제한을 받는다는 단점이 있다.

이 분야에 대한 최초의 연구는 1967년 Ford 및 Pei⁽³⁷⁾의 마이크로파를 이용한 세라믹 재료의 고온가열에 대한 연구를 들 수 있다. 이들의 여러가지 산화물 및 비산화물을 800W, 2,450MHz의 마그네트론(Magenetron) 두개를 사용한 일반 다중모드의 전자오븐을 사용하여 가열하였으며 균일도를 높이기 위해 교반장치(Stirrer)를 사용하였다. 실험결과 저유전손실의 물질에 대한 가열은 시편의 크기가 중요하며 시편의 크기가 증가할수록 가열속도가 빨라진다고 발표하였다. 이들은 이어 핵연료로 사용되는 산화우라늄(Uranium Oxide)의 마이크로파 소성에 관한 연구에서 약 4시간의 소성과정을 거쳐 1100℃의 낮은 온도에서 이론밀도의 87%의 균열이 없는 시편을 얻을 수 있었다. 한편 기존 소성방법으로 수소분위기하에서 1700℃에서 약 20시간의 소성과정을 거친 후 96%의 시편을 얻을 수 있다.

미국의 Oak Ridge 국립연구소에서 행한 연구⁽³⁸⁾에서는 600W의 가정용 오븐을 사용하여 수용성의 UO₃ 분말을 부분적으로 용융시킨 연구로서 보고된 UO₂의 용융온도는 2878±20℃이었다. 그러나 흥미있는 사실은 나머지 UO₃는 변화하지 않은 상태에서 부분적으로 직경 1-3cm의 반점(Hot spot)이 생긴 현상이다.

1970년대 중반 프랑스 국립과학연구센터(National Center for Scientific Research)의 Badot등^(39, 40)은 사각형의 TE_{01n} 단일모드 가열로를 사용하여 세가지 산화물에 대해 마이크로파 소성과 동시에 유전

특성을 측정하였다. 이 실험에서는 10-15분 만에 알루미늄(Al_2O_3)을 소성하였고 단지 몇 백W의 마이크로파로 실리카(SiO_2)를 거의 용융점까지 가열하였으며 이는 에너지 변환 효율이 거의 90%정도 되는 것으로 판단된다.

최근 Katz등⁽⁴¹⁾은 직경 1cm, 높이 1cm의 탄화보론 시편을 단지 12분만에 소성하여 이론치의 95% 이상의 밀도를 얻었는데 이는 열간압력소성법(Hot Pressing)으로는 1-2시간정도 요구되는 특성이다. 여기서 특별한 소성조제는 사용되지 않았으며 기존 소성방법과 비슷한 형태의 소성거동을 나타내었다.

Roy등⁽⁴²⁾은 알루미늄, 실리카, 물라이트 겔(Gel)을 600W의 가정용 오븐을 이용하여 매우 빠른 속도로 1500℃까지 가열할 수 있었다. 이는 현재 관심을 끌고 있는 졸-겔 방법에 마이크로파를 이용할 수 있는 가능성을 제시한 것으로 생각된다.

미국의 노스웨스턴(Northwestern)대학의 Johnson 등^(42,43)은 TE₁₁₁ 모드의 원형 가열로를 사용하여 Si_3N_4 , SiC, Al_2O_3 및 Al_2O_3 -TiC 복합체를 소성하였다. 질화규소인 경우 부분적으로 매우 높은 온도로 가열되어 규소원자로 분해되었으며 정확한 성분을 알 수 없는 휘스커(Whisker) 및 육각형의 기둥형태로 성장하였지만 전체적인 화학조성은 변함이 없었다. 탄화규소인 경우 0.9MPa압력의 질소 기체를 사용한 결과, 플라즈마의 발생없이도 2200℃까지의 고온을 얻었으며 이때 취밀화 현상(Densitification)은 발견되지 않았다. 또한 상온에서 낮은 유전상수를 갖고 있는 알루미늄은 적절한 조건하에서 1 μm 이하의 입경 99%이상의 밀도를 갖는 시편을 소성하였으며 이는 400℃/min이상의 매우 빠른 승온속도에서 오는 결과라고 설명하고 있다.

4.6 접합(Joining) 공정

마이크로파를 이용하여 세라믹재료를 접합하는 연구는 최근 각광을 받고 있으며 매우 전망이 밝은 것으로 알려져 있다. Meek과 Blake⁽⁴⁴⁾는 700W 가정용 전자오븐을 이용하여 세라믹과 유리를 접합하는데 성공하였다. 이는 세가지의 다른 종류의 유리를 96wt%의 알루미늄판 사이에 넣고 접합시킨 것으로 반응촉진제를 유리에 넣어 저온에서의 손실계수를 높였다.

Palaith 등⁽⁴⁵⁾은 단일모드 가열로를 사용하여 에너지 전달 효율을 높이고, 공정제어를 쉽게하여 세라믹

과 마이크로파의 반응기구를 밝히고자 했다. 이 장비는 압축기(Compressor)와 음향감지기(Acoustic Probe)를 사용하여 시편에 계속적으로 압력을 가하며 이때 발생하는 음향신호를 감지할 수 있게 하였으며 로내를 진공뿐만 아니라 여러가지 기체로 바꿀 수 있게 하였다. 이들은 질화규소를 사용하여 알루미늄과 물라이트를 접합하였는데 이는 100-300W의 저출력으로 5-15분 사이의 매우 짧은 시간에 성공적으로 접합하였으며 미세구조상으로 접합된 부위에 기공이 일직선으로 형성이 되어 입자성장이 일어나지 않은 것으로 나타났다.

일본의 도요다 연구센터에서도 이와 비슷한 연구⁽⁴⁶⁾를 행하였는데 2.45GHz대신 6GHz의 마이크로파를 사용하였으며 음향감지기는 사용치 않았다. 실험 결과 92-96%순도의 알루미늄분을 0.6Mpa의 압력하에서 1850℃의 고온을 얻지 단지 3분만에 접합을 완료하였으며 강도 또한 원재료와 비슷하였다. 그러나 99%이상의 고순도 알루미늄의 실험에서는 접착제로서 저순도 알루미늄판을 사용하였지만 접합이 어려웠다.

전반적으로 마이크로파를 이용한 접합공정은 매우 유망할 것으로 보이며 특히 유리질의 이차상이 존재하는 경우 더욱 유리하다. 접합강도는 거의 원래의 강도와 비슷하므로 파손된 부분의 수리나 복잡한 형상의 부품을 여러가지로 나누어 제조한 후 접합공정을 거쳐 완성하는 등 여러가지의 용도가 있을 것으로 판단된다. 이를 위해서는 유리질, 이차상등의 영향에 대한 철저한 연구가 요구된다.

4.7 플라즈마 공정

플라즈마는 표면증착, 소성 등 여러가지의 세라믹 공정에 응용 되고 있다. 마이크로파 플라즈마에 의한 증착의 예로서 가장 잘 알려져 있는 것은 화학기체증착법(Cheical Vapor Deposition)에 의한 다이아몬드막의 제조로 플라즈마 기체의 분해 과정에 사용되며 이때 마이크로파에 의한 플라즈마는 다른 방법에 의한 플라즈마보다 많은 잇점이 있다.

마이크로파에 의한 플라즈마를 세라믹 재료의 소성에 사용한 연구는 Bennet 등⁽⁴⁷⁾에 의해 처음 행하였었는데 130과 6700Pa의 압력범위에서 다양한 기체를 사용하여 여러가지 산화물을 플라즈마 소성하는데 기존방법으로 소성한 시편에 의하여 입경이 작고 치밀한 시편을 얻을 수 있었다.

최근 Kemer 및 Johnson⁽⁴⁸⁾는 마이크로파에 의한 플라즈마를 사용하여 알루미늄아 붕을 소성하였는데 2분 이내의 짧은 시간에 99%의 밀도를 갖는 시편을 얻을 수 있었다.

V. 결 론

이상에서 살펴본 것과 같이 세라믹재료의 제조공정에 마이크로파를 이용하려는 연구는 비록 초기 단계이지만 꾸준히 확대 되고있으며 마이크로파에 의한 가열만이 갖고 있는 장점으로 인하여 향후 활발한 연구 및 관심을 끌 것으로 전망된다. 즉 전통적인 세라믹 제품의 건조 및 주입성형공정은 대량생산을 위한 장비의 대용량화에 대한 개발이 이루어질 것으로 보이며 첨단세라믹 제품에 대한 소성, 접합공정등에 대한 연구가 활발히 이루어 질것으로 전망되며 특히 마이크로파를 이용한 신재료의 합성 및 신가공기술의 개발이 활발히 이루어질 것으로 보인다.

참 고 문 헌

1. J.M.Osepchuk, "A History of Microwave Heating Application", *IEEE Trans. MTT*, Vol 32, No.9, p.1200-1224 (1984)
2. Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, 3rd ed., Vol. 15, New York, p.497
3. J.M. Valentine, "Role of Microwaves in the Corerom," *Foundry*, Oct., p.37-39(1973)
4. R. Alami, "The Place of Microwave and Radiofrequency Applications in Industrial Processes", *Mat. Res. Soc. Symp.Proc.*, Vol.124, p.311-316(1988).
5. R.C. Rains, "Structural Adhesive Curing for Bond Composites, Thermosets and Thermoplastics" *Mat. REs. Soc. Symp. Proc.*, Vol.124, 323-328(1988)
6. B.L. Gimmara, D.J. Birch, D.o., Harper, "Microwave Polymerization of Embedding Resins for Biological/Biomedical Electron Microscopy", *Mat.Res.Soc. Symp Proc.*, Vol.189, p.347-345(1990)
7. M.A. Janney, H.D.Kimrey, "Microwave Sintering of Alumina at 28 GHz", *Ceram. Trans.*, Vol.1,p.919(1988)
8. B.Swain, "Microwave Sintering of Ceramics", *Mat. Prog.*, No.8,p.76-82 (1988)
9. J.D.Katz, R.D. Blake, J.J.Petrovic, "Microwave Sintering of Alumina-Silicon Carbide Composites at 2.45 GHz and 60 GHz", *Ceram.Eng.Sci.Proc.*, Vol.9, No.7-8, p.725-734 (1988)
10. T.T.Meek, R.D.Blacke, J.J.Petrovic, "Microwave Sintering of Al₂O₃ and Al₂O₃-SiC Whisker Composite", *Ceram.Eng.and Sci.Proc.*, Vol.8, No.7-8, p.861-871(1987)
11. W.H.Sutton, "Microwave Processing of Ceramic Materials", *Ceram.Bull.*, Vol. 68, No.2, p. 376-386(1989)
12. L.L.Hench, J.K.West, *Principles of Electronic Ceramics*, John Wiley & Sons, p.189, New York(1990)
13. R.E.Newnham, S.Jang, M.Xu, F.Jones, "Fundamental Interaction Mechanisms between Microwave and Matts", *Ceram. Trans.*, Vol. 21, p.51-68(1991)
14. W.R.Tinga, "Interaction of Microwave with Materials", *Proc. of IMPI Short Course for Users of Microwave Power*,p. 19-29(1970)
15. W.R.Tinga, "Fundamentals of Microwave-Material Interactions and Sintering", *Mat.Res. Soc.Symp. Proc.*, Vol. 124, p.33-44(1988)
16. B.W.Bruce, "New Frontiers in the Use of Microwave Energy:Power and Metrology", *Mat.Res.Soc.Symp. Proc.*, Vol.124, p.3-15(1988)
17. A.R. Von Hippel, *Dielectric Materials and Applications*, Technology Press of MIT and Wiley, New York(1954)
18. J.Inglesias, W.B.Westphal, *Supplimentary Dielectric Constants and Loss Measurements on High Temperature Materials*, Technical Report 203, MIT(1967)
19. J.D. Walton, Jr., "Inorganic Randomes", Marcel Dekker Inc, New York,p.229-344(1970)
20. W.W Ho, "High-Temperature Dielectric

- Properties of Polycrystalline Ceramics”, *Mat. Res.Soc. Symp.Proc.* Vol.124, p.137-148(1988)
21. W.H.Sutton, “Microwave Processing of Ceramic Materials”, *Ceram. Bull.*, Vol. 68, NO.2, 376-386(1989)
 22. I.J.Chabinsky, E.E.Evans III, “The Application of Microwave Energy in Drying, Clacining, and Firing of Ceramics”, *Inter. Ceram.*, Vol.6, No.12,p.30-35(1986)
 23. W.R. Tinga, S.O.Neslon, “Dielectric Properties of Materials for Microwave Processing- Tabulated”, *J Microwave Power*, Vol.8,No.1,p. 23-66(1973)
 24. R.M.Perkin, “The Heat and Mass Transfer Characteristics of Boiling Point Drying Using Radio Frequency and Microwave Electromagnetic Fields”, *Int.J.Heat Mass T Ransfer*, Vol.23, p.687-695(1980)
 25. G.Roussy, A.Mercierr, J.M. Thiebaut, J.P. Vaubourg, “Temperature Runaway of Microwave Heated Materials : Study and Control”, *J.Microwave Power*, Vol.20, p.47-51(1985)
 26. J.G.P.Binner, “Microwave Processing of Ceramics”, Noyes Publications, p.332(1990)
 27. R.M.Perkin, “The Heat and Hass Transfer Characteristics of Boiling Point Drying Using Radio Frequency and Microwave Electromagnetic Fields.” *Int J.Heat Mass Transfer*, Vol.23, p.687-695 (1980)
 28. C.K.Wei, E.A. Davies, J.Gordon, “Heat and Mass Transfer in Water-Laden Sandstone : Microwave Heating.”, *A I Ch E Journal*, Vol.31, No.5, p.842-848(1985)
 29. W.Roberts, The Whiteware Division, British Ceramic Research, Ltd.(1988)
 30. A.Jervis, “Microwave / Vacuum Drying Systems. *Ceram Ind. J.*, P.29-30(1988)
 31. C.Blin, “Secharge rapide d’articles ceramiques par haute ou hyper-frequence.” *Proceedings of the Clth. Int. Ceram. Congress*, Madrid, Spain, 223-233, Sept 22-28(1968)
 32. C.Blin, M.Guerga, “Trocknen von keramik-
erzeugnissen durch sielektische Ver luste-Ein-
industrieller Mikrowellen-Trockner”,
Keramicshe Zeitschrift, Vol.21, No.3, p.157-159
(1969)
 33. W.A. Evans, “Rapid Casting Trials in a
Microwave Drying Oven”, T&J *Brit. Ceram.
Soc.*, Vol.72, p.365-3679(1973)
 34. L.W. Tobin, Jr., Ceramic Material Proce-
ssing. US Patent 4 292 262, Sept 29, (1981)
 35. Mori SpA, “Fast Automatic CAsTing of Sani-
taryware Several Short Articles by Several
Authors (C.Ferrari, A.Castelfranco, P.Zannini,
R.Ronchetti, M. Mori), *C.I. News*, Vol.6, No.1,
p.7-12(1986)
 36. W.B. Harrison, M.R.B. Hanson, B.G.
Koepke, “Microwave Processing and Sintering
of PZT and PLZT Ceramics.”, *Mat. Res. Soc.
Symp. Proc.*, Vol. 124,p.279-288(1988)
 37. J.D.Ford, D.C.T. Pei, “High Temperature
Chemical Processing via Microwave Adsorp-
tion”, *J.Microwave Power*, Vol.2, No.2, p.61-64
(1967)
 38. P.A.Hass, “Heating of Uranium Oxides in a
Microwave Oven”, *Am. Ceram.Soc. Bull.*, Vol.
58, NO.9, p.873(1979)
 39. A.J. Bertaud, J.C. Badot, “High Temperature
Microwave Heating in Refractory Materials”,
J.Microwave Power, Vol.11, No.4, p.315-320
(1976)
 40. Ph. Colomban, J.C. Badot, “Elaboration de
Ceramiques Superconductrices anisotropes(Na-
+BA1203) par Chauffage Microondes”, *Mat.
Res.Bull.*, Vol.13,p.135-139(1978)
 41. J.D.Katz, R.D. Blake, J.J.Petrovic, H.
Sheinbug, “Microwave Sintering of Boron Car-
bide”, *Mat.Res.Soc. Symp.Proc.*, Vol.124, p.
219-226(1988)
 42. R.Roy, S.Komameni, L.J. Yang, “Controlled
Microwave Heating an Melting of Gels”, *J.Am.
Ceram.Soc.*, Vol.68, No.7, p.392-395(1985)
 43. E.Kemer, D.L.Johnson, “Microwave Plasma
Sintering of Alumina”, *Am Ceram.Soc. Bull.*,
Vol. 64,No.8, p.1132-1136(1985)

44. T.T. Meek, R.D.Blake, "Ceramic-Ceramic Seals by Microwave Heating, *J.Mat.Sci.Lett.*, Vol.5, p.270-274(1986)
45. D.Palaith, R.Silberglitt, "Microwave Joining of Ceramics", *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.*, Vol. 124, p.255-266 (1988)
46. H.Fukushima, T.Yamanka, M.Matsui, "Microwave Heatin of Ceramics and its Application of Joining", *Mat Res.Soc.Symp.Proc.*, Vol. 124,p.267-272(1988)
47. C.E.G. Bennett, A.Naoumidis, H.Nickel, "Sintering in Gas Discharges", *Nature*, Vol.217, p.1287-88(1968)
48. E.Kemer, D.L.Johnson, "Microwave Plasma Sintering of Alumina," *Am Ceram.Soc. Bull.*, Vol.64,No.8, p.1132-1136(1985)