

# 나노분말 공정기술의 개발동향 및 전망

이해원 · 김주선 · 이종호 · 송휴섭  
 한국과학기술연구원 나노재료연구센터  
 hwlee@kist.re.kr

## 1. 서 론

최근 나노구조 또는 나노 결정립 재료에 관한 관심이 증가하면서 결정립 크기를 100 nm 이하로 유지하면서 이론밀도에 가까운 소결 밀도를 얻기 위하여 분말의 합성, 충전, 소결, 물성 평가에 걸친 폭넓은 분야의 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>1-15)</sup> 특히, 나노 결정립 구조를 유지하면서 이론 밀도를 얻기 위하여 초소성 변형, 초고압 충전/소결 등과 같은 새로운 연구 기법에 대한 연구 개발 노력이 집중하고 있으나, 제한된 범위의 시편 크기와 형상에서만 공정 결합을 억제할 수 있는 실정이다.<sup>1-10)</sup>

나노재료에 대한 많은 연구개발 노력에도 불구하고 공학적인 용도를 가진 크기와 기하적 형상을 동시에 만족하는 신뢰성있는 제조공정에 대한 연구는 근년에 들어 이루어지기 시작하였다. 특히, 세라믹스에서 사용되는 성형 및 소결의 공정 단계에서는 대부분의 초기 결과들이 나노 크기로 출발하여 이론밀도는 얻을 수 있지만 결정립이 이미 마이크론 영역에 이르거나 결정립은 나노 영역이지만 소결밀도가 이론밀도에 이르지 못하는 경우가 대부분이다. 대부분의 노력이 최대의 치밀화와 함께 입성장을 최소화하는데 초점이 맞추어져 있다. 특히, 나노 결정 세라믹스가 나노결정 금속에 비하여 소결에 의하여 얻는 것이 더욱 어렵다. 나노금속분말의 성형은 비교적 용이하여 충전과정에서 소성변형을 동반하기 때문에 금속입자가 주변의 기공을 채우고 충분한 압력이 주어지면 거의 96-98%의 밀도를 얻는 것이 가능하다. 그러나, 최대 물성을 얻기 위해서는 최종적인 열처리에 의하여 입계 물성의 향상과 균일 미세구조의 구현이 필요하다.<sup>1)</sup>

나노 분말의 장점인 저온 소결과 미세 결정립에 의한 물성 향상 효과를 얻기 위하여 성형체의 충전결합을 최소화하여야 하며 기공 분포를 가능한 좁고 미세하게 제어할 수 있어야 한다는 공정 개념은 이미 서브 마이크론 영역의 분말공정을 통하여 충분히 입증된 상태이다.<sup>16-20)</sup> 그럼에도 불구하고 나노 분말에서 이러한 성형 개념을 구현하기 어려운 것은 나노 분말로 구성된 응집체의 구조와 특성이 기존 공정장비나 공정기술로 제어할 수 있는 경계 영역을 벗어나 있고 입자 충전 거동에서도 공정 결합이 없는 시편을 제조할 수 있는 공정 윈도우가 매우 축소되었기 때문이다.

실험실적으로는 초고압 성형 연구를 통하여 높은 압축비와 강응집체와 같은 문제점을 극복하고 소형 시편을 제조할 수 있는 단계에 접어들었지만, 크기와 형상의 제한이 없는 시편을 경제적으로 제조할 수 있을 때 나노 분말은 실제적인 공학적 의미를 가질 것으로 예상된다. 초고압 성형 연구는 나노분말 성형체의 미세구조와 소결 거동간의 상호 의존 관계를 도출하여 나노구조를 실현시키기 위하여 나노분말의 성형체에서 요구되는 미세구조의 개념적 지표를 제공하고 있다.<sup>1-3,6-10)</sup> 지금까지의 연구 결과는 초고압 성형체에 필적하는 미세구조를 구현하면서도 크기와 형상의 한계를 극복할 수 있는 방법은 습식성형을 이용한 성형체 제조방법이라고 제안하고 있다.<sup>1,2,10)</sup> 물론, 나노분말의 습식 성형 공정에서도 입자간 작용력의 제어와 표면 반발층의 상대적 두께, 그리고 액상매체의 제거 등과 같은 많은 공정 인자들에 대한 세밀한 조정을 거쳐야 원하는 미세구조의 성형체를 얻을 수 있다.<sup>16-20)</sup>

본 고에서는 분산, 혼합, 성형, 건조, 소결에 걸친 전

공정 단계를 거쳐야 하는 나노분말의 성형과 소결에 관하여 살펴봄으로써 나노분말이 각 세부 공정에서 접하게 되는 심각한 공정 장애 요인을 살펴보고자 한다. 특히, 나노분말과 같이 입경이 초미세화하면서 분말입자가 가지게 되는 고유한 특성들을 일반적인 분말공정 측면에서 검토하고, 이어서 건식과 습식 공정에서 살펴보아야 할 문제에 대한 검토를 시도하고자 한다. 마지막으로 서브 마이크론 영역 분말의 공정 교훈과 나노영역의 분말 공정 결과를 토대로 앞으로 시급히 해결해야 할 문제들에 관하여 논하고자 한다.

## 2. 나노분말공정에서의 중요 장애요인

나노분말공정에서의 문제점들은 삼차원 나노 소결체를 얻는 공정을 살펴봄으로써 분말 자체에서부터 분산, 성형, 건조, 소결에 이르기까지 극복해야 하는 장애요인들을 분석해볼 수 있다. 굉장히 다양한 공정 장애 요인들이 존재하지만, 나노분말 자체가 가지고 있는 문제점들과 건식성형 및 습식성형에서 발생하는 문제점들을 살펴보면 나노분말공정 전체의 문제들을 종합적으로 이해하는데 도움이 될 것으로 사료된다.

### 2.1. 나노분말 특성에 의한 공정 장애요인

일반적인 세라믹 분말 전체에 걸쳐서도 동일한 문제가 항상 거론되지만, 나노 스케일의 분말에서는 문제가 더욱 심각하게 작용하는 것이 응집체의 존재라 할 수 있다. 현재 대량생산이 가능한 거의 모든 나노분말의 제조 방법은 응집체로부터 자유로운 공정은 존재하지 않는다. 이와 같은 응집체의 문제는 단순히 응집 현상 그 자체를 넘어 응집체의 강도가 지금까지 경험하지 못한 매우 높은 강도를 가지는 것은 물론 나노 분말의 합성 방법이나 응집체의 크기에 따라 응집체의 강도가 매우 광범위하게 분포한다는 것이 더욱 심각한 공정 장애요인이라고 볼 수 있다.<sup>5,13-15)</sup> 다시 말하면, 지금까지 일반적인 서브 마이크론 스케일의 분말에서 적용해온 장비나 공정 기술이 나노분말의 영역에서는 더욱 선별적으로 사용해야 함은 물론 심할 경우 완전히 새로운 개념의 장비와 공정을 적용해야 할 필요성이 존재한다.

이미 1990년 Kaliszewski 등<sup>15)</sup> 은 수화 지르코니아 분말과 FTIR 분광법을 이용하여 알코올 세정에 의한 약응집체 형성기구에 관한 연구결과를 보고하였다. 표면 에톡사이드에 의한 스테릭 효과와 수소결합 억제 효과가 동시에 작용하여 강응집체 형성을 억제한다고 보고한 바 있다. 대조적으로 물로 세정한 분말의 경우 과잉의 물 분자가 표면 수산기에 수소결합을 하고 분말입자가 접근하면 물분자의 수소결합에 의하여 입자를 최근접 거리로 이동시키는 입자가가 형성된다. 이 상태에서 건조가 개시되면 가교 물분자가 먼저 제거되고 종말 수산기 그룹간의 수소결합을 형성하며, 이어지는 탈수산기 반응을 통하여 실제적인 화학결합이 형성되어 강응집체를 형성한다고 보고하고 있다. 결국, 응집체의 강도는 일차적으로 입자간 결합력을 결정하는 화학결합에 있기 때문에 알코올 세정을 통한 화학결합의 억제효과가 강응집체를 억제하는 가장 중요한 요인으로 볼 수 있다.

Shi 등<sup>13)</sup>이나 Kwon 등<sup>14)</sup>의 결과들이 Kaliszewski 등<sup>15)</sup>의 제안을 비교적 잘 뒷받침하고 있다. Shi 등은 공침법에 의하여 합성한 Y-TZP 분말을 알코올 세정 횟수 따라 잔류수분을 4-100% 범위에서 조정하고, 이들 분말로부터 얻은 과립들의 충전곡선을 통하여 겔보기 응집체 강도를 비교하였다. 잔류 수분이 4%에서 30%로 증가하면 응집체의 겔보기 강도는 90에서 185 MPa로 약 2배의 증가를 보였으며, 수분 100%의 분말로 얻은 과립은 측정범위인 500 MPa를 상회하는 것으로 보고하였다. Kwon 등<sup>14)</sup>은 Kaliszewski 등<sup>15)</sup>과 Shi 등<sup>13)</sup>의 주장과는 달리 알코올 세정이 나노분말의 용해도를 크게 저하시켜 입자간 용질가교를 억제할 수 있기 때문에 응집체의 강도가 현저히 감소된다고 보고하였다. 그들은 일차 입자 크기가 약 10 nm인 베마이트 분말을 알코올에서 세정함으로써 응집체의 압축강도가 23 MPa에서 6 MPa까지 감소되는 경향을 관찰하였다.

나노분말의 응집체가 가지고 있는 특성들이 합성 방법이나 핸들링 방법에 따라 크게 달라질 수 있음을 이상의 논의를 통하여 충분히 예상할 수 있다. 나노분말이 가진 표면 반응성도 분산이나 분말 충전에 상당히 중요한 영향을 미칠 수 있는데 우선 분산에서 일어나는 극한적인 상황을 실례로 살펴보자. Fig. 1은 기상 합성 나노

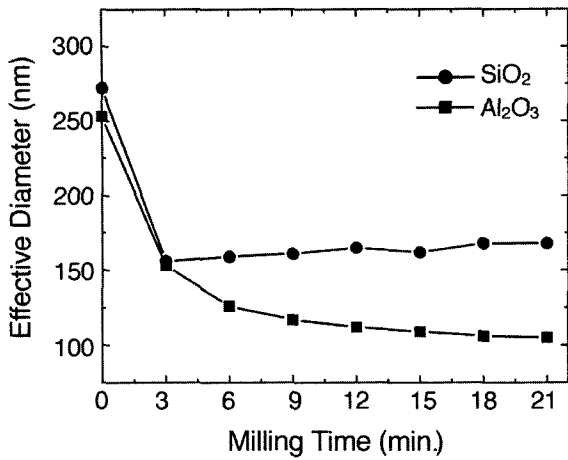


Fig. 1. Milling behaviors of fumed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> nanopowders.

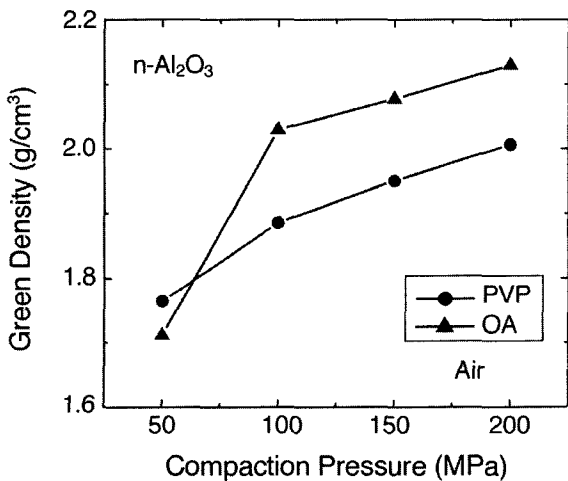


Fig. 2. Compaction behaviors of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowders with different surface modifications.

SiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 유효입경이 밀링시간에 따라 변화하는 것을 비교한 것이다. n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 유효입경이 밀링시간에 따라 점진적으로 감소하는 경향을 보여주지만, n-SiO<sub>2</sub>는 초기 감소이후에는 거의 유효입경의 변화가 없음을 알 수 있다. 이와 같은 n-SiO<sub>2</sub>의 밀링거동은 액상매체인 물에서 n-SiO<sub>2</sub>가 가지는 높은 용해도로 인하여 용해-석출이 초기 밀링 이후 거의 평형 상태에 도달한 것을 의미한다. 또한 응집체의 강도가 응집체의 크기에 따라 달라지기 때문에 평형 상태의 유효입경에 도달한 응집체들의 강도가 거의 일정한 수준을 유지할 것을 예상할 수 있다.

수계 슬러리 상태에서 일어나는 상기한 기계화학적

효과가 표면화학적 특성을 반영하는 것과 마찬가지로 나노분말의 표면 개질층의 두께는 Fig. 2와 같이 아주 미약하지만 분말입자의 충전거동에 상당한 영향을 미치며, 그 결과는 소결거동에서도 그대로 반영됨이 보고된 바 있다.<sup>21)</sup> 표면 개질층의 성격에 따라 이러한 차이점을 보이는 것은 대기중에 포함된 수분이 친수성을 띤 PVP 개질층에서는 모세관 응축 현상을 일으켜 강한 응집체로서 역할을 하여 충전체 내에 상당한 응력구배를 발생시키는 것으로 판단된다. 대조적으로 소수성인 OA 개질층을 가진 분말에서는 충전거동과 소결거동이 모두 향상되는 경향을 확인할 수 있다.

## 2.2. 습식공정에서의 공정 장애요인

습식공정은 분산과 혼합, 그리고 성형에 이르기까지 세라믹 분말 공정의 시발점에 해당한다. 분말의 입경이 나노 스케일에 이르게 되면 다양한 공정개념의 변화를 필요로 하지만, 대표적으로 분말 입자 자체가 가진 운동량이 매우 작아지고 분산안정성을 확보하기 위한 전기 이중층이나 표면흡착층의 두께가 분말입자 자체의 직경에 비하여 현저히 증가하게 된다. 이와 같은 운동에너지의 감소와 유효입경의 증가 현상은 상기한 분산, 혼합, 성형 공정에서 매우 세밀한 공정제어를 거쳐야 원하는 미세구조의 소재를 제조할 수 있다는 것을 의미한다.

첫 번째 운동 에너지의 현격한 감소는 지금까지 사용

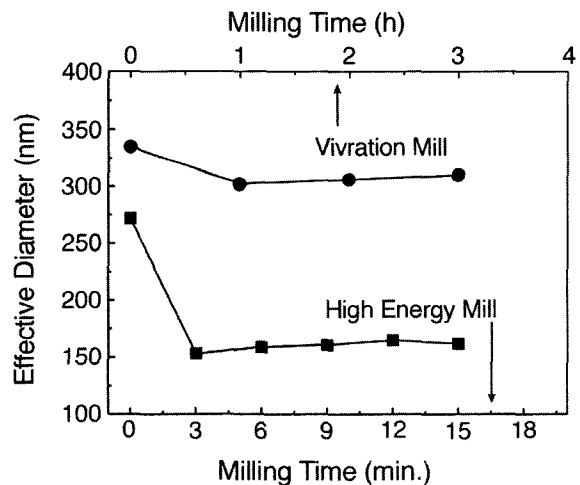


Fig. 3. Effect of milling energy on the size reduction efficiency in fumed SiO<sub>2</sub> powder suspensions.

되고 있는 응집체 제어를 위한 밀링 공정의 제검토를 필요로 한다. Fig. 3은 일반적인 진동 밀과 고에너지 회전 밀을 이용한 나노 응집체의 크기 감소 거동을 비교한 것이다. 유효입경이 200 nm 정도에 이르면 이미 일반적인 밀링 공정에 의하여 충분한 밀링 에너지를 공급하는 것이 매우 어렵다는 사실을 확인할 수 있으며, 고에너지 회전밀을 이용하여야 강한 나노분말의 응집체 크기를 감소시킬 수 있음을 알 수 있다. 다시 말하면, 나노 응집체의 이동성(mobility)이 매우 크기 때문에 밀링 미디어 사이에 나노 응집체가 끼어 밀링 에너지가 전달될 수 있는 확률이 일반적인 밀링 장비에서는 거의 무시할 정도임을 보여준다. 따라서, 나노 분말의 응집체 크기를 제어하기 위해서는 효과적인 밀링 장비의 선택이 매우 중요하다.

두 번째로 분산 안정화를 위한 표면 장벽층들의 두께가 성형 미세구조의 균일성은 물론 소결거동에도 지대한 영향을 미칠 수 있음을 Fig. 4가 직접으로 보여준다.<sup>22)</sup> 전기 이중층에 의하여 분산안정성을 가진 n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노분말 슬러리를 다양한 전해질 농도에서 원심성형한 결과, 성형체의 기공경 분포가 약간씩 달라짐을 보여준다. 즉, 전해질 농도가 증가하면 전기이중층이 압축되면서 상대적인 유효입경이 감소하므로 기공경분포가 미세한 쪽으로 이동함을 보여준다. 이러한 미세한 기공경 분포의 변화에도 불구하고 소결 거동에 현격한 차이를

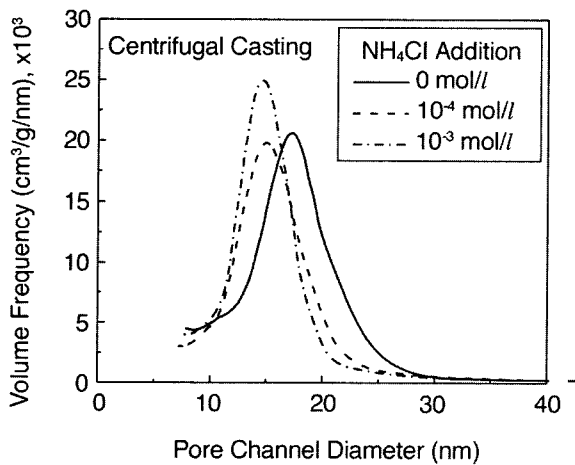


Fig. 4. Effect of the thickness of electrical double layer on the pore size distributions of the centrifugally cast Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowder compacts.

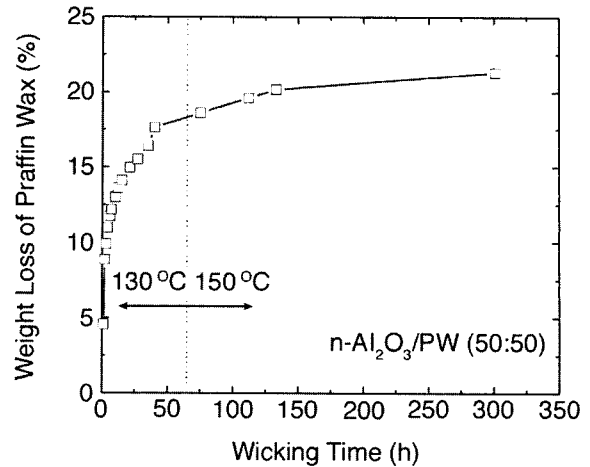


Fig. 5. Debinding behavior of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowder compact by wicking.

보임을 보고한 바 있다.

비록 유효입경의 조절에 의하여 성형체의 기공경 분포를 좁고 균일하게 얻을 수 있다고 하더라도, 이를 제조공정에 적용하기에는 많은 문제점들이 있지만 그 중의 가장 큰 문제점은 건조공정이라 할 수 있다. Fig. 5는 표면개질을 한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 나노분말과 파라핀 왁스 성형체로부터 파라핀 왁스를 제거하는 탈지거동을 보여준다.<sup>23)</sup> 탈지 결함을 억제하기 위하여 일차적으로 기공을 통한 모세관 이동과 표면증발에 의하여 모세관구조가 펜듈러 상태에 도달하여야 하지만 300 시간의 탈지공정에도 불구하고 약 20%의 파라핀 왁스를 제거할 수 있었다. 이 예는 극단적인 경우를 보여주지만, 나노분말의 습식공정에서 액상매체의 제거가 얼마나 심각한 공정 문제를 야기시킬 수 있는지를 알 수 있다.

### 2.3. 건식성형에서의 공정 장애요인

건식 공정에서는 이미 앞에서 설명한 표면화학 특성에 따른 모세관 응축 현상, 극한적인 분말 입자간 마찰력, 그리고 실시간 표면화학반응 등이 건식 성형 공정에서 경험할 수 있는 중요한 공정 장애요인으로 작용할 가능성이 높다.

Fig. 6은 극단적인 응력 구배가 작용한 나노분말의 건식성형체의 소결미세구조 사진이다.<sup>21)</sup> 극심한 분말입자간 마찰력과 함께 건식성형 자체의 문제점인 응력구배와 대기중에서 일어날 수 있는 모세관응축 현상이 복합



**Fig. 6.** Dry-pressed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowder compact with extreme delamination cracks.

적으로 일어날 경우 그림과 같이 수평적인 라멜라 구조를 가지는 구조를 띌 수 있다. 응력구배가 큰 일축 가압 건식성형 공정에서 입자간 거리는 응력 구배에 따라 다르게 분포할 것으로 예상되며, 이 상태에서 대기중의 기체가 모세관에 응축될 수 있다면 모세관 응축은 수직적인 변화를 보일 것으로 예상된다. 이와 같이 나노분말이 가지는 고유 특성에 의한 공정 장애요인과 성형방법 자체가 가지고 있는 불균일성이 복합적으로 작용할 경우 예상치 못한 미세구조의 성형체와 소결체를 얻는 가능성이 매우 높다.

일부 연구자들이 나노분말의 균일한 성형체 제조의 한 방법으로 사용하고 있는 초고압 충전과정에서 나노분말 표면에서 일어나는 탈수산기 반응은 상온 표면 반응에 의하여 실시간으로 강응집체가 형성될 수 있다는 사실을 Costa 등이 FTIR 측정을 통하여 입증한 바 있다.<sup>12)</sup> 건조한 실리카 겔을 상온에서 4.5 GPa의 정수압 조건으로 충전하여 높은 밀도, 투명성, 무균열 상태의 높은 강도를 가지는 충전체를 얻었다. 그들의 FTIR 연구결과에 의하면, 초고압 충전에서 나노입자 표면의 silanol기가 siloxane기로 응축되면서 물분자를 방출하고 이 물분자는 나노 기공 속에 포획됨을 확인하였다. 초고압 충전으로 얻은 성형체는 이론밀도의 86%에 이르는 충전밀도를 보였으며, 성형체의 경도가 석영의 50% 수준인 4.2 GPa에 도달하였음을 확인하였다. 또한, 비표면적은 317 m<sup>2</sup>/g에서 3.8 m<sup>2</sup>/g으로 거의 100분의 1 수준으로 감소함을 관찰하였다. 이들은 초고압 충전과정에서 응축반응과 함께 물분자를 방출하는 비가역적 냉간 소결(cold sintering) 현상이 일어난다고 제안하였다.

이상에서 살펴본 다양한 공정 장애요인에도 불구하고 나노구조를 가지는 소결체를 얻기 위한 노력은 다각도

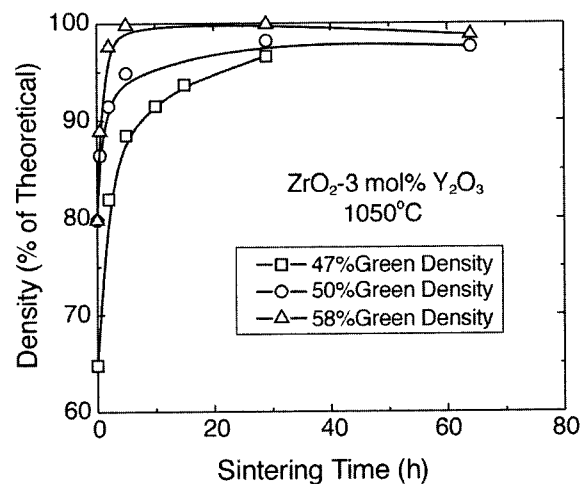
로 이루어지고 있으며, 아래에 지금까지 시도된 다양한 예들 중에서 일부 교훈적인 사례를 요약하고자 한다.

### 3. 나노분말공정의 실예

#### 3.1. 나노분말의 건식성형

나노분말에 대한 매우 활발한 소결 연구에도 불구하고 성형 미세구조가 나노분말의 소결에 미치는 영향을 체계적으로 분석한 연구 결과는 흔치 않은 실정이다. 이는 나노분말 성형체와 소결체의 미세구조 분석이 용이하지 않고 시간이 많이 걸리는 측면도 있지만, 출발 분말의 특성에 대한 분석 기술과 성형 공정 자체에 대한 신뢰도를 확보하지 못한 것도 중요한 이유 중의 하나라고 할 수 있다. 즉, 대부분의 연구결과가 실험 대상인 공정 인자를 완전히 고립시키지 못하거나, 성형체의 특성에 대한 구체적인 평가 자료가 결여되어 있다. 그럼에도 불구하고, 본 절에서는 문헌상에 보고된 연구 결과들을 바탕으로 나노분말 공정, 특히 소결 공정에 미치는 성형 미세구조의 영향을 살펴보고자 한다.

Fig. 7은 평균 입경이 13 nm인 3 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 나노분말을 각각 250, 300, 1200 MPa로 가압성형하여 얻은 성형밀도 47, 50, 58%인 시편의 소결거동을 1050°C



**Fig. 7.** Plots of density versus time for nanocrystalline ZrO<sub>2</sub>-3 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> during sintering at 1050°C. Samples were prepared by dry pressing at the compaction pressures of 250, 300 and 1200 MPa.<sup>1)</sup>

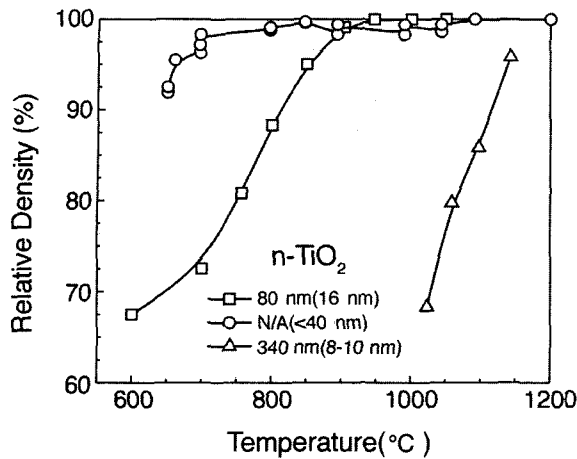


Fig. 8. Densification behavior of nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  with three different agglomerate characteristics.<sup>1)</sup>

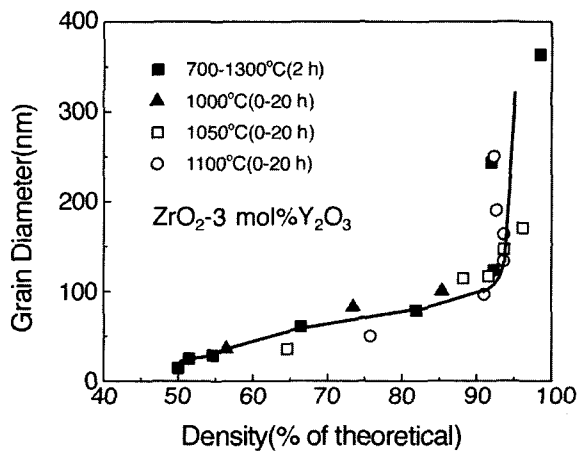


Fig. 9. Grain size-density trajectory for dry-pressed nanocrystalline  $\text{ZrO}_2\text{-3 mol\% Y}_2\text{O}_3$  compact.<sup>2)</sup>

에서 시간의 함수로 비교한 그림이다.<sup>1)</sup> 예상한대로 성형밀도가 높을수록 소결속도가 훨씬 빨라짐을 확인할 수 있다. 성형밀도가 50 및 58%인 시편의 평균 기공경은 각각 8.0 및 5.6 nm로 보고하고 있다. 1.2 GPa에서 제조한 시편의 평균 입경에 대한 평균 기공경 비가 약 0.43으로 기하상대오차 1.1인 단분산  $\text{SiO}_2$  분말의 0.35에 비하여 높게 나타나고 있다. 이것은 1.2 GPa의 초고압 성형 조건에서도 잔류 응집체가 여전히 존재함을 의미할 수도 있다. 그러나, 저자들이 분말의 전처리나 충전조건에 대하여 언급하지 않았기 때문에 나노분말의 초고압 충전과정에서 분말 표면의 수산기간에 일어날 수 있는 응축반응에 의하여 실시간으로 형성된 응집체

의 존재 가능성을 완전히 배제할 수는 없다.<sup>12-15)</sup>

합성법과 후처리 방법 등에 의해서도 나노분말의 특성이 크게 달라질 수 있다. 분말 특성 중에서도 응집체의 강도와 응집 정도가 소결에 미치는 영향을 잘 보여주는 것이 Fig. 8이다. 일차입자의 크기와 응집체의 크기가 다른  $\text{TiO}_2$  나노분말을 사용하여 얻은 독립적인 연구 결과를 비교한 것으로 일차입자의 크기가 가장 작은데도 불구하고 응집체 크기가 340 nm인 경우의 소결성이 일차입자가 40 nm이고 무응집 상태인 경우에 비하여 크게 떨어짐을 알 수 있다. 특히 무응집 상태의 시편은 이미 700°C에서 거의 이론밀도의 98%에 이르는 빠른 치밀화 속도를 보여준다.

나노분말 성형체를 사용하여 소결을 하더라도 나노구조를 유지하는 것이 매우 중요하다. Fig. 9는 Fig. 7의 성형밀도 47% 시편을 다양한 조건에서 소결한 결과를 결정립 크기 대 소결밀도의 관계로 나타낸 것이다.<sup>2)</sup> 성형 미세구조가 결정되면 소결 조건의 변화에 의하여 소결 미세구조의 조정은 거의 불가능함을 보여준다. 나노분말로부터 얻은 본 결과를 Fig. 2의 서브 마이크론 분말의 경우와 비교해 보면 상대적인 성형 미세구조의 불균일성이 나노분말 성형체에서 더 크다는 것을 짐작할 수 있다.

나노 결정립을 얻기 위하여 필요한 성형체의 미세구조가 어느 정도인지를 Fig. 10에서 확인할 수 있다. Fig. 7

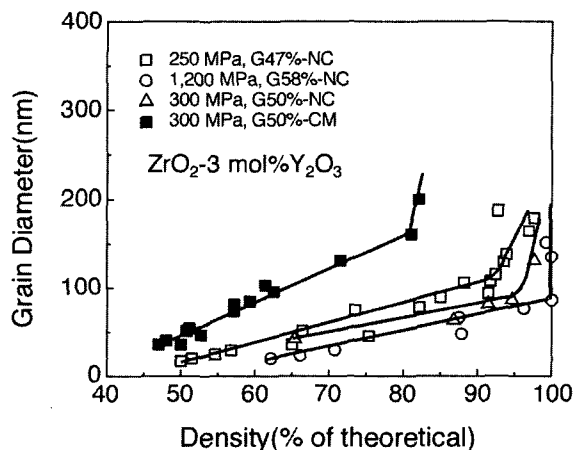


Fig. 10. Grain growth behaviors of those samples shown in Fig. 7. Comparison is made with that of commercial powder.<sup>2)</sup>

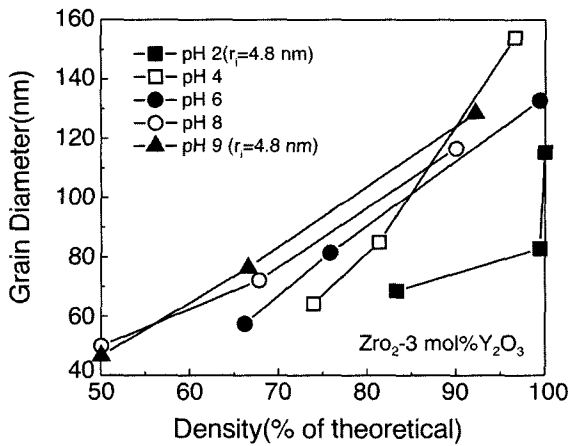


Fig. 11. Grain size-density trajectories of the samples centrifugally cast at pH 2-9.<sup>2)</sup>

과 동일한 시편들에 대한 입성장 거동을 소결 밀도의 함수로 나타낸 것이 Fig. 10이다. 충전 압력이 증가하고 성형밀도가 증가할수록 입성장 속도는 점진적으로 감소하여 충전압력 1.2 GPa에서 준비한 시편의 경우 거의 이론밀도의 소결밀도에서 결정립 크기가 여전히 100 nm 이하임을 알 수 있다. 나노분말에서도 이미 잘 알려진 서브 마이크론 영역의 분말에서 관찰된 성형 미세구조와 소결 거동과의 관계가 그대로 적용될 수 있을 것임을 잘 보여준다.

### 3.2. 나노분말의 습식성형

초고압 성형에 의하여 나노 결정립을 가지는 이론 밀도의 소결체를 얻을 수 있음은 확인하였지만, 수 GPa과 같은 초고압에서 성형하기 위해서는 특별한 장비를 필요로 할 뿐만 아니라 시편의 크기가 작을 수 밖에 없다. 또한 다이채움능(die-filling capability)이 불량한 나노분말의 경우 과도한 압축비를 피해야 압력구배에 따른 밀도구배와 바리결함을 억제할 수 있다. Mayo는 직경 10 mm에 두께가 2 mm인 시편이 제조할 수 있는 가장 큰 시편이라고 기술하고 있다.<sup>2)</sup>

따라서, 공학적인 의미를 가지는 실질적인 크기의 시편을 제조하기 위해서는 습식성형이 하나의 방법이 될 수 있음을 Fig. 11의 결과에서 확인할 수 있다.<sup>2)</sup> pH 2에서 9 범위에서 준비된 각기 다른 분산 조건을 가지는 슬러리를 원심성형한 시편의 입성장 거동을 보여준다. 특

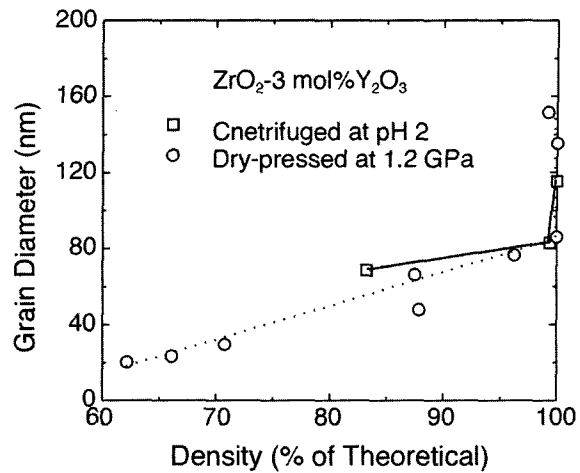


Fig. 12. Grain size-density trajectories of both centrifugally cast sample(at pH 2) and dry-pressed sample(at 1.2 GPa).

히, pH 2에서 준비한 시편은 1100°C에서 소결하여 거의 이론밀도에서 결정립 크기가 여전히 80 nm를 유지하는 것을 알 수 있다. 여기서 아주 흥미로운 사실은 Fig. 10의 1.2 GPa 성형체는 평균 기공경이 5.6 nm인데 비하여 Fig. 11의 pH 2 성형체의 평균 기공경은 약 9.6 nm라고 보고하고 있다. 상기 실험에 사용된 분말의 평균 입경이 13 nm이므로 두 시편의 평균 입경에 대한 평균 기공경의 비는 각각 0.43과 0.74이다. 평균 입경에 대한 기공경의 비를 고려해 보면 이들 시편의 기공구조는 상당히 불균일하다고 보아야 하며, 특히 pH 2에서 준비한 시편의 기공경 값은 시편 내의 입자충전이 불규칙 최밀충전조건에 전혀 접근하지 못하고 있음을 시사한다. 그럼에도 불구하고 상대적으로 우수한 소결미세구조를 가지면서도 이론밀도에 가까운 소결 밀도를 얻을 수 있는 것은 습식성형의 장점인 좁은 기공경 분포를 가지고 있으리라 추측된다.

Fig. 12는 1.2 GPa에서 초고압 성형한 시편과 pH 2에서 원심성형한 시편의 입성장 거동을 비교한 것이다. 이미 설명한 바와 같이 평균 기공경(평균 기공경 5.6 vs. 9.6 nm)의 현저한 차이에도 불구하고 소결 밀도가 증가함에 따라 거의 동일한 입성장 행로를 거쳐감을 알 수 있다. 이는 상대적으로 큰 평균 기공경 값에도 불구하고 원심성형에 의하여 제조한 성형체의 기공구조가 더 균일할 것임을 짐작케 한다. 미세구조 제어 측면에서의 습

식성형의 잠재력이 있다하더라도 건식성형에서와 마찬가지로 습식성형에 의한 공학적 의미를 가지는 시편의 제조에도 여전히 극복해야 할 많은 문제가 산재해 있다.

### 3.3. 문제점 및 향후 연구개발 방향

기존 공정과의 현실적인 접목이라는 측면에서 습식공정이 상당한 장점과 잠재력을 가지고 있는 것은 분명하지만, 현재 사용되고 있는 습식성형 공정으로는 두 가지 측면에서의 문제점을 우선적으로 해결해야 한다. 하나는 모세관 크기의 현저한 감소로 인하여 상업적인 생산성을 만족할 정도의 건조속도를 얻기 힘들다는 것이고, 다른 하나는 나노분말 성형체의 소결에서 살펴본 바와 같이 정도의 차이는 있지만 거의 피할 수 없는 불균일 충전구조로 인하여 발생하는 모세관력 차에 의한 건조결함 발생의 문제이다.<sup>19,20)</sup> 습식공정은 슬러리의 액상매체를 입자 충전 과정에서 제거하는 드레인 캐스팅(drain casting)과 입자충전과정에서 액상매체가 결합체와 함께 성형체의 구성요소로서 잔류하면서 성형체의 강도를 증가시킨 다음 액상매체만 제거하는 직접 캐스팅(direct casting)으로 분류할 수 있다. 따라서, 나노분말과 같이 건조 결함 발생 확률이 매우 높은 경우 직접 캐스팅을 이용하여 액상매체의 유동을 근본적으로 제거하여 건조 수축을 억제함으로써 결함 발생을 억제할 수 있을 것으로 기대된다.<sup>20)</sup>

F. Lange은 대부분의 세라믹 성형공정기술은 첨단 세라믹스 부품의 제조에 충분한 재현성과 신뢰성을 제공하기 어렵다고 주장한 바 있다.<sup>18)</sup> 지난 십여년 간의 공정연구의 초점은 재료의 고신뢰성과 충분한 강도를 유지하면서 공정 자체는 실행가능을 가지고 공정 단계가 간단하고 유연성이 크며 가능한 수계 시스템을 사용하는데 맞춰져 왔다. 따라서, 재료 특성 향상과 저가공정이라는 두 가지 상반된 요구조건을 충족시키기 위하여 슬러리 핸들링이나 성형면에서 새로운 시도가 지속되고 있다. 새로운 성형기법의 하나로 그 중심축에 있는 성형공정이 금속의 주조 공정과 유사한 개념의 직접 캐스팅(direct casting)으로 높은 고상분율의 슬러리를 유체상태에서 딱딱한 겔 상태로 전이시키는 방법이다. 삼차원형상의 나노구조를 재연성있게 구현할 수 있는 새로운

공정 개념의 도입을 기대하면서 장애요인으로 작용하는 세부 인자들에 대한 지속적인 연구개발 노력이 집중되어야 할 것으로 사료된다.

## 4. 결 언

분말에서 삼차원 구조물까지 나노분말의 정체성을 가진 상태에서 일어날 수 있는 공정상의 문제점을 분말특성상의 문제에서 성형 공정상의 문제까지 살펴보았으며 현재까지 시도된 실험실적 성공 사례를 소개하였다. 성형 미세구조와 소결 미세구조와의 연관 관계로부터 살펴본 바와 같이 나노분말 영역에서 성형 미세구조가 소결 미세구조에 미치는 영향은 서브 마이크로 영역의 분말에서 경험한 것 보다 더욱 증폭되는 현상을 볼 수 있다. 실험실 규모에서 초고압 건식 성형과 습식 성형에 의하여 나노 결정립 구조의 소형 시편을 제조하는데는 성공하였지만, 실질적인 물성 평가나 상업적인 응용을 위한 공학적 의미를 가질 수 있는 크기와 형상을 가진 시편은 현재로서는 제조하기 매우 힘든 상황이라 여겨진다. 다만, 본 고에서 고찰한 바와 같이 습식 성형체의 나노구조 구현 잠재력을 바탕으로 새로이 개발되고 있는 직접 캐스팅 기술과의 접목이 형상과 크기를 만족시키면서도 나노결정립 구조를 가진 결함없는 삼차원적 소결체를 얻을 수 있는 현실적인 대안이 될 수 있을 것으로 기대해 본다. 다시 말하면, 기존 공정에서도 분말의 물리화학적 특성이 공정 전략을 결정해온 바와 같이 나노분말에서도 분말 자체의 특성이 개개의 공정 인자를 지배할 것임을 알 수 있다.

## 참고 문헌

1. M. J. Mayo, D-J. Chen and D. C. Hague, pp. 165-197 in *Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*. Ed. A.S. Eledlstein and R.C. Cammarata, Institute of Physics Publishing, Bristol, UK, 1998.
2. M. J. Mayo, pp. 361-385 in *Nanostructured Materials*. Ed. G.M. Chow and N.I. Noskova, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 1998.
3. J. R. Groza and R. J. Dowding, *Nanostructured Mater.*, 7, 749-68(1996).



4. R. A. Andrieviski, *J. Mater. Sci.*, **29**, 614-631 (1994).
5. H. Hahn, *Nanostructured Mater.*, **2**, 251-265 (1993).
6. I-W. Chen and X-H. Wang, *Nature*, **404**, 168-171 (2000).
7. P-L. Chen and I-W. Chen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 3129-3141 (1996).
8. P-L. Chen and I-W. Chen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 637-645 (1997).
9. P. Duran, M. Villegas, F. Capel, J. F. Fernandez, C. Moure, *J. Mater. Sci.*, **32**, 4507-4512 (1997).
10. M. J. Mayo and D-J. Chen, pp. 227-236 in *Synthesis and Processing of Nanocrystalline Powder*. Ed. D.L. Bourell, TMS, Warrendale, PA, 1996.
11. H. Ferkel and R. J. Hellmig, *Nanostructured Mater.*, **11**, 617-622 (1999).
12. T. M. H. Costa, M. R. Galls, E. V. Benvenuti, J. A. H. de Jornada, *J. Non-Crystalline Solids*, **220**, 195-201 (1997).
13. J-L. Shi, Z-X. Lin, W-J. Qian and T-S. Yen, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **13**, 265-273 (1994).
14. S. Kwon and G. L. Messing, *Nanostructured Mater.*, **8**, 339-418 (1997).
15. M. S. Kaliszewski and A. H. Heuer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 1504-1509 (1990).
16. T-S. Yeh and M. D. Sacks, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 841-844 (1988).
17. E. A. Barringer and H. K. Bowen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**, C-199-C-201 (1982).
18. F. Lange, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 3-15 (1989).
19. J. A. Lewis, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 2341-2359 (2000).
20. W. M. Sigmund, N. S. Bell and L. Bergstroem, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 1557-1574 (2000).
21. 이해원, 이종호, 전형우, 안재평, 박종구, 문환, *한국세라믹학회지*, **37**, 1071-1077 (2000).
22. 이해원, 전형우, 박종구, 이종호, 송휴섭, *한국세라믹학회지*, **37**, 1078-1083 (2000).
23. 이해원, 송휴섭, 김주선, 신현익, 임건자, 최인복, 문환, 윤복규, 전형우, *세라미스트*, **4(3)** (2001).



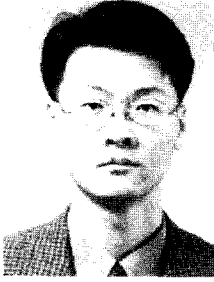
**이 해 원**

- 1980년 서울대 요업공학과 학사
- 1982년 서울대 요업공학과 석사
- 1990년 Univ. Florida 재료공학과 박사
- 1990년 Keramont Advanced Materials Corp. R&D Manager
- 1992년 KIST (선·책임연구원)
- 현재



**김 주 선**

- 1990년 연세대 요업공학과 학사
- 1992년 KAIST 재료공학과 석사
- 1998년 KAIST 재료공학과 박사
- 1998년 미국 Univ. Pennsylvania Post-Doc.
- 1999년 KAIST Post-Doc.
- 2000년 KIST(연구원 선임연구원)
- 현재



**이 종 호**

- 1988년 서울대 무기재료공학과 학사
- 1990년 서울대 무기재료공학과 석사
- 1994년 서울대 무기재료공학과 박사
- 1994년 서울대 RETCAM 연구원
- 1995년
- 1996년 독일 TU-Darmstadt Post-Doc.
- 1998년 KIST선임연구원
- 1999년
- 현재



**송 휴 섭**

- 1975년 서울대 재료공학과 학사
- 1977년 KAIST 재료공학과 석사
- 1986년 MIT 재료공학과 박사
- 1977년 KIST 연구원
- 1980년
- 1986년 MIT Post-Doc.
- 1987년
- 1987년 KIST 책임연구원
- 현재
- 1992년 KIST 세라믹공정연구실장
- 1993년
- 1995년 KIST 세라믹공정연구센터장
- 1999년
- 1999년 KIST 재료연구부장
- 2001년
- 2001년 KIST 연구조정부장
- 2002년
- 2002년 KIST 재료연구부장
- 현재