

세라믹스 원료 분체기술의 동향

Trend of Powder Technology for Ceramics

福井武久 || 호소카와粉體技術研究所

Takehisa Fukui || hosokawa

tfukui@hmc.hosokawa.com

Abstract

The structural ceramic, such as Al_2O_3 , ZrO_2 and Si_3N_4 have applied as several parts of precision machines, automobiles and instruments for semiconductor. The mechanical properties depended on purity, morphology and microstructure of the ceramic and its fabrication process. High purity and fine starting powder for the structural ceramic was prepared mainly by wet process and powder processing such as milling, mixing, drying and granulating strongly influenced on the fabrication process. Powder processing included powder synthesis technology is essential for ceramic manufacture. Also, the advanced mechanical treatment in powder processing to create nano composite powder was developed to improve several properties of ceramic materials. Innovation of powder processing will lead to improve mechanical and functional properties of the ceramics.

1. 서론

일본에 있어서 파인세라믹스 제품의 생산액은 약 2조 엔이며, 구조용 세라믹스는 그 중의 약 1200억엔(2005년도)의 시장규모를 형성하고 있다.¹⁾ 그 구조용 세라믹스의 일본 국내 시장은 반도체량 액정제조장치용 부품재, 자동차용 부품(축매담체와 엔진부품), 사무·가전·통신

부품, 기계·정밀기기부품이 중심이며, 반도체 제조용 부품과 자동차용 부품이 시장을 주도해가면서, 완만하지만 지속적인 성장세를 유지하고 있다.

이들 부재, 부품의 주요 재질로는 알루미늄이나 지르코니아, 탄화규소, 질화규소, 싸이알론, 질화알루미늄, 코디에라이트가 적용되고 있다.

구조용 세라믹스의 대다수는, 원료분체의 성형, 소성에 의해 제조된다. 원하는 특성을 갖는 부재, 부품을 얻기 위해서는, 원료분체가 중요한 역할을 담당하게 되고, 결국 분체특성이 부재 성능에 큰 영향을 미치게 된다. 예를 들면, 입경의 미세화는 파괴강도와 인성 등의 기계적 특성을 향상시키므로, 원료분체의 미세화는 중요한 연구개발 항목의 하나이다. 또, 원하는 부재형상과 고밀도를 달성하기 위하여, 원료분체의 입도조정과 조립 등 분체 처리가 중요한 역할을 담당하고 있다. 본 고에서는, 이러한 원료분체의 합성 및 처리기술을 소개함과 동시에, 세라믹스의 나노 조직화와 성형공정의 개선 등 경이로운 특성 향상을 목표로 진행되고 있는 최근의 분체기술을 소개한다.

2 원료분체의 합성과 처리기술의 동향

2.1 분체합성기술

세라믹스는 금속과 고분자 재료 등과 비교하여, 우수한 내열성, 내마모성 및 고강도, 경도 등의 특성을 갖고 있다. 이들 특성을 충분히 발휘시키기 위해, 고순도의 미

세 원료분체가 개발되어, 알루미늄, 지르코니아, 질화규소, 탄화규소 등으로 대표되는 파인 세라믹스가 실용화되어 왔다. Table 1에 세라믹스 원료분체의 합성기술을 종합하여 나타내었다. 합성방법은, 대별하여 기상법, 액상법, 고상법으로 분류되며, 이 중 기상법, 액상법은 화학적, 물리적 방법으로 분류된다. 고상법은 원료의 혼합, 하소, 분쇄를 통하여 목적으로 하는 원료분체를 얻는 간단하면서도 다성분계 산화물의 합성에 적합한 합성공정이며, 페로브스카이트산화물과 같은 전자재료의 제조에도 적용되고 있다. 그러나, 고순도화와 미세화에 한계가 있어, 고순도 원료로부터 직접 분체 또는 그 전구체를 얻는 기상법과 액상법이 파인세라믹스 원료분체의 합성에 주로 사용되고 있다. 대표적인 구조용 세라믹스 원료분체의 합성방법으로써, 지르코니아는 옥시염화지르코늄의 열분해법과 알루미늄염의 공침법이, 질화규소는 실리콘의 직접 질화법과 아미드분해법이, 탄화규소는 플라즈마 CVD법과 실리카 환원법이 주로 적용되고 있다. 액상법이 주된 구조용 세라믹스의 합성방법이지만, 상기한 바와 같이, 질화규소와 탄화규소와 같은 비산화물 분체들은 기상법도 적용되고 있다.

액상법에 의한 세라믹스 원료분체 합성공정을 Fig. 1에 나타낸다. 액상법에는 일반적으로 금속염, 옥시염화물과 금속수산화물 등의 원료용액으로부터, 공침, 가수분해, 중화 등의 침전 또는 질화공정에 의해 전구체를 얻는

다. 이후 이들의 건조, 하소에 의해 중간 원료분체를 얻는다. 중간 원료분체는 하소에 의해 입자성장과 응집을 야기시키기 때문에 분쇄, 해쇄, 건조공정이 필요하게 되거나, 조립(造粒)공정이 부가되기도 한다. 미세하고 균일하며 고순도의 전구체로부터 목적으로 하는 원료분체를 얻는 액상법이지만, 고상법과 같이 하소공정이 필요하고, 미세하고 고순도의 원료분체를 제조하기 위하여 분쇄, 해쇄, 건조 공정이 중요한 역할을 담당하고 있다. 현재 습식 매체교반밀이 이 분쇄, 해쇄 공정의 주류가 되고 있다. 이 경우 원료입경의 미세화 및 분산성의 향상이 요구되고 있는 바, 사용하는 매체(비즈)경의 소형화가 진전되어, 수십 μm 의 비즈를 적용할 수 있는 장치가 개발되어 있다²⁾.

2.2 원료분체의 처리기술

습식 원료분체 합성에 분쇄, 해쇄, 건조 공정이 적용되는 것과 같이, 세라믹스 제조에는, 분체의 처리기술이 필

Table 1. Synthesis Methods for Ceramic Powder

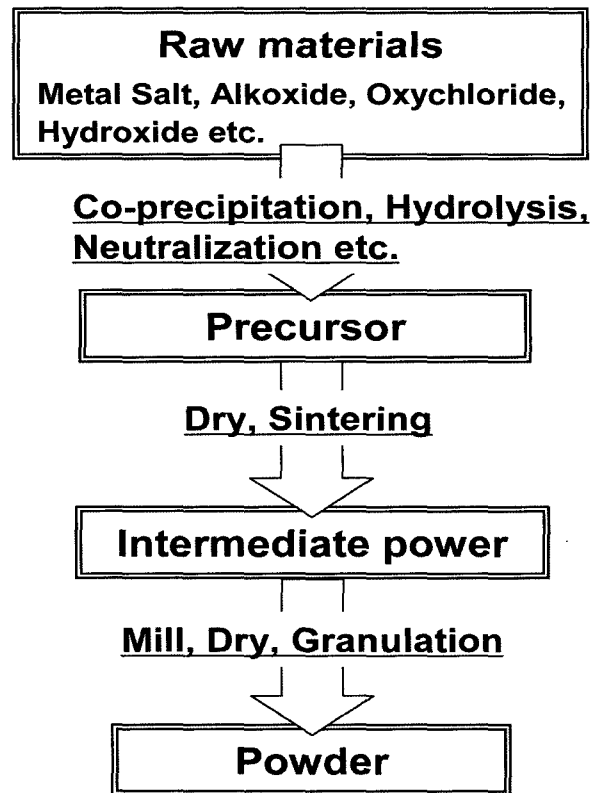
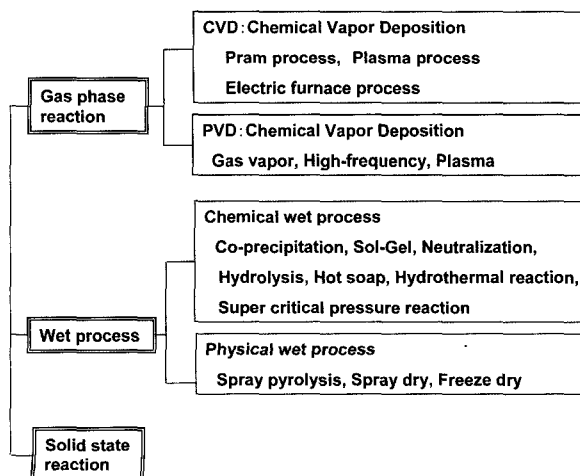


Fig. 1. Wet process flow sheet for ceramic powder.

수불가결하다. Table 2에 세라믹스 제조에 필수불가결한 분체 처리기술을 나타낸다.³⁾ 표에 나타난 바와 같이, 분쇄, 분급, 혼합(혼련을 포함), 건조 및 조립이 세라믹스 분체처리에 사용되고 있는 기술이다. 특히, 높은 기계적 특성을 갖는 구조용 세라믹스의 제조에는, 불밀과 매체 교반 밀에 의한 초미세분쇄, 정밀혼합과 분무건조 등의 직접과열식의 건조기술이 넓게 적용되고 있다.

세라믹스 제품의 제조공정을 Fig. 2에 나타낸다. 구조용 세라믹스의 제조는 크게, 건식 성형공정과 습식 성형공정의 2가지로 나눌 수 있다. 건식 성형공정의 경우, 원료분체 또는 원료분체에 조제 등을 첨가한 혼합분체를 슬러리화 하여, 분무건조 등으로 건조/조립 한다. 이후, 조립체를 건식 프레스 성형 후, 경우에 따라서는 CIP(냉간 등방압 플레스)처리를 가해, 소성공정으로 소결체를 얻는다. 습식 성형공정의 경우, 먼저 원료분체 또는 혼합분체에 바인더와 분산제 등 첨가제를 가한 슬러리나 소지(배토)를 조제하여, 주입이나 압출 등 목적에 맞는 성형방법에 의해 성형체를 제작한다. 이들 성형체를 건조 탈지 후, 소성하여 소결체를 얻는다. 그 어떤 공정에서도 분체의 정밀혼합, 습식분산, 건조와 조립이 널리 이용되고 있는 것이 그림으로부터 확인될 수 있을 것이다. 성형체중의 원료분체의 균일성과 응집, 분산상태가 원료분체의 입도 및 입도분포와 같이 최종 소결체의 미세구조에 크게 영향을 미치게 되고, 결국 기계적 특성을 결정하게 된다. 최근 다양한 기계적 특성 향상을 목표로 한 개발들이 진행되어 오고 있는데, 습식 매체교반밀에 의한 원료분체 자체의 미세화와 함께, 나노크기 미분체의 정밀혼

합 및 응집을 제어한 성형과 조립용의 슬러리 분산성 제어가 필요하게 되어, 분체처리기술이 더욱 더 고도화 될 필요가 있다.

3. 최근의 기술개발과 연구 동향

구조용 세라믹스의 고성능화를 목적으로, 원료분체 및 소결체 조직의 나노화가 추진되고 있다. 새로운 개발을 진행시키고 있는 나노 복합 세라믹스는 기계강도와 인성의 비약적 향상을 달성하고 있다.⁴⁾ 明渡 등에 의한 에어로졸 디포지션(AD)법에서는, 나노 사이즈의 원료분체를 이용하여 실온에서 세라믹스 막을 제조할 수 있다.⁵⁾ 그 어느 쪽도 나노 사이즈의 미세분체 처리가 중요한 역할을 담당하고 있는 최신 기술개발이다. 이와 같은 분체처리기술에 더하여, 종래의 제조공정을 개선함으로써, 구조용 세라믹스의 신뢰성향상에 관련된 연구도 진행되고 있다. 또, 입자복합화 기술을 적용한 세라믹스의 기계적 기능특성 향상도 분체기술을 근거로 하는 최신의 개발동향이다. 이 두가지의 기술개발을 다음에 상세하게 소개한다.

3.1 구조용 세라믹스의 신뢰성 향상

소결체의 조직(입경)의 미세화가 고강도 세라믹스를 얻기 위한 하나의 개발지침으로 사료된다. 확실히 미세화에 의해 평균 강도는 향상된다. 그러나 제품화를 위해

Table 2. Classification Table of Powder Processing

Powder treatment	Method
Crush, Milling and Grinding	(by compaction, shear, compact force)
powder size:	
Coarse (few cm to few hundred nm)	Rotation type, hammer type
Fine (less than few hundred μm)	Roller type, High speed rotation type
Ultra-fine(less than 10μm)	Vessel driving type (ball mill etc), Media-attrition mill type, Air-jet mill type
Classification	Sieve type, Screen type, Rotator type
Mixing and kneading	Attrition type, Stirring type, shear type
Dry	Direct heating, Indirect heating
Granulation	Spray dry type, fluid bed type, Extrusion type

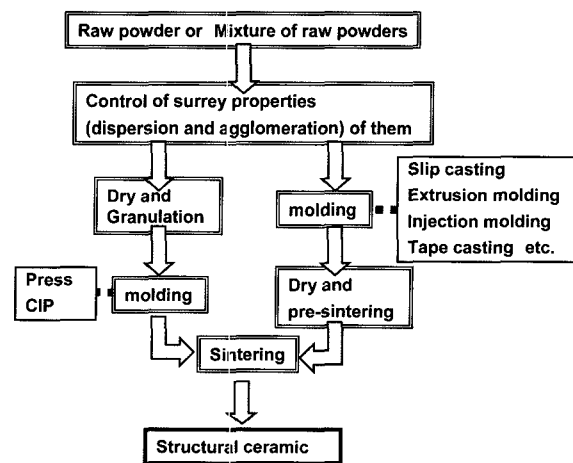


Fig. 2. Fabrication process of the structural ceramic.

서는 고강도화에 더해, 신뢰성의 확보가 필수불가결하다. 세라믹스의 기계적 특성은 조직의존성이 강하고, 조대결함의 존재가 기계적 강도저하의 원인이 되고 있다. 따라서, 신뢰성 확보에는 SEM 등의 관찰뿐만 아니라, 소결체 전체의 광범위한 조직관찰이 필요하다. 植松 등은 박편투광법(薄片透光法)에 의한 소결체의 조대기공 관찰⁶⁾과 침액투광법(浸液透光法)에 의한 조대입자 관찰법⁷⁾을 개발하여 세라믹스 소결체의 광범위한 조직평가를 가능하게 하였고, 구조용 세라믹스의 제조공정과 신뢰성 관련을 명확하게 밝혔다.

박편투광법에 의한 알루미나 세라믹스의 조대기공 관

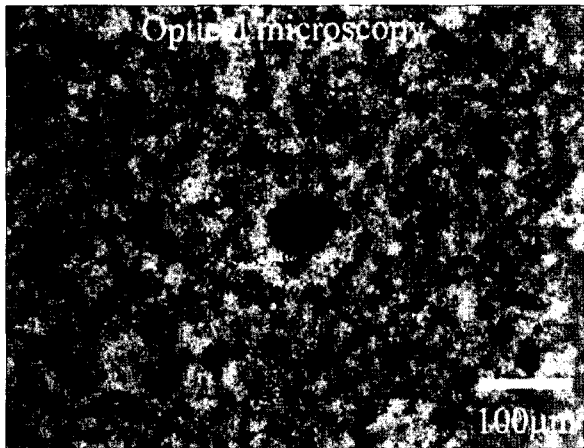


Fig. 3. Example of large defect in alumina ceramic.

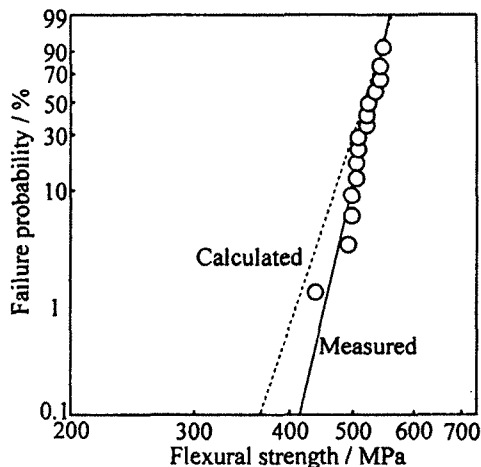


Fig. 4. Weibull plots for measured and calculated strengths of alumina ceramic.

찰 결과를 Fig. 3에 이 조대기공 측정으로부터 산출한 강도분포(와이블 분포)와 실측치를 Fig. 4에 나타낸다.⁸⁾ 본 결과는, 소결체의 조대기공이 강도의 지배인자라는 것을 명확하게 밝혀주고 있으며, 조대기공 관찰이 제조공정의 개선에 유효하다는 것을 의미하고 있다. 특히, 분체기술이 강하게 관련된 건조, 조립과 분산 등 슬러리 제어의 공정개선에 유효할 것이라 사료된다. 또, 성형체중 조대입자 관찰로부터, 원료분체 중에 극미량 존재하는 조대입자가 신뢰성에 강하게 영향을 미치는 것이 밝혀졌다. 원료분체의 미세화가 진전되고 있는 바, 그 특성평가에는 평균입경, 입도분포와 비표면적 등 일반적인 특성이 외에, 극미량의 조대입자 존재확인이 신뢰성 확보에 유효하다고 사료된다.

3.2 입자복합화기술을 이용한 세라믹스 특성 향상

3.2.1 나노 입자 분산, 복합화 기술

세라믹스의 나노조직 구조를 자유롭게 제어하는 것이, 기계적 특성 향상뿐만 아니라 기능특성의 자유로운 창제에도 관련이 있다. 다만, 나노입자를 원료로 하는 경우, 그 특징인 초미세화와 높은 표면에너지가 강한 응집과 제어의 어려움을 야기시켜, 원료로서의 적용을 저해하고 있다. 따라서, 나노 입자의 적용을 촉진시키기 위해서는 종래의 분체처리기술을 개량하여, 분산 능력의 향상과 응집을 제어하는 일이 필요하다.

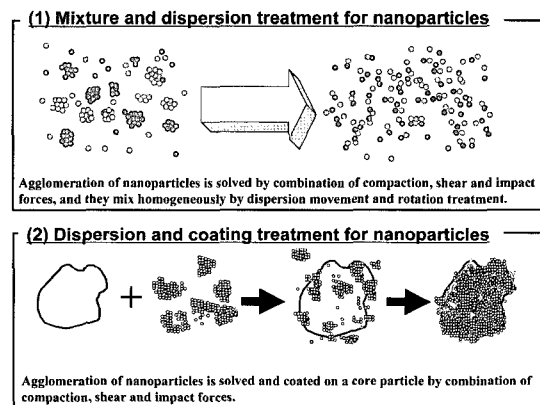


Fig. 5. Image of nanopowder dispersion and composing treatment.

압축, 전단, 충격작용이 분체의 분쇄, 해쇄 처리의 주요 원리이며, 분산, 이동, 회전 작용이 혼합처리 주요 원리 인 바, 이들 작용을 균형성 좋게 나노입자에 가함으로써, 나노입자들의 정밀혼합이 가능해 진다. 또, 입자복합화는 나노입자의 분산 상태를 규칙적으로 유지하는 수단으로 고려될 수 있다. Fig. 5에 나노 입자의 분산, 복합화처리 이미지를 나타낸다. Fig. 5의 (1)은 나노입자의 응집을 압축, 전단, 충격 작용에 의해 해소하여, 분산작용에 의해 정밀 혼합처리하는 이미지이고, Fig. 5의 (2)는 나노입자의 응집을 해소하여 분산시킨 나노입자를 모입자 표면에 복합화하는 이미지이다. 우리회사에서는 이들 나노입자의 분산, 입자 복합화 처리를 가능케 하는 기술을 개발하여, 메카노케미칼분당(MCB)기술이라 명명하고, 장치판 매를 개시하고 있다.⁹⁾ 개발장치를 이용하여 금속 모입자 표면에 약 50nm의 산화물 나노입자를 분산, 입자복합화 한 예를 Fig. 6에 나타낸다. Fig. 6의 좌측 상부는 종래의 혼합처리, 좌측 하부는 나노입자 복합화처리한 입자의 SEM 관찰결과이다. 또 Fig. 6의 우측 상부가 복합입자의 단면, 우측 하부가 확대관찰 결과이다. Fig. 6으로부터 나노입자의 모입자 표면에의 균일한 복합화가 달성 된 것이 확인되었다. 또, 나노입자는 모입자 표면에 매몰 된 것처럼 결합되어 있는 것도 알게 되었다.

이 MCB기술은, 2차 전지재료와 토너 등으로의 적용이 진행되고 있고, 다른 세라믹스 분야로의 적용도 개시 되고 있다. 이 MCB기술을 적용한 2가지의 개발 예로서, 질화규소의 이음새부품 및 고체산화물형 연료전지(SOFC)의 연료전극의 개발을 소개한다.

3.2.2 질화규소 이음새부품의 내마모특성 개량

질화규소는 고강도, 고인성, 경량성이라는 우수한 특성을 갖고 있고, 베어링 등의 이음새부품에 응용되고 있다. 이들 부품들의 일부로서, Si₃N₄에 TiN이 분산된 복합 세라믹스가 실용화되고 있다. 이 TiN 분산 Si₃N₄는, 가장 일반적인 조성 : Si₃N₄ · Y₂O₃ · Al₂O₃계에 TiO₂와 AlN을 첨가하여 제조되고 있다. TiO₂와 AlN 동시첨가는, Si₃N₄의 소결용이성과 내마모성 향상을 가져오며, 소성시에 TiN이 생성되고 있다. 특성향상을 가져오는 TiN이

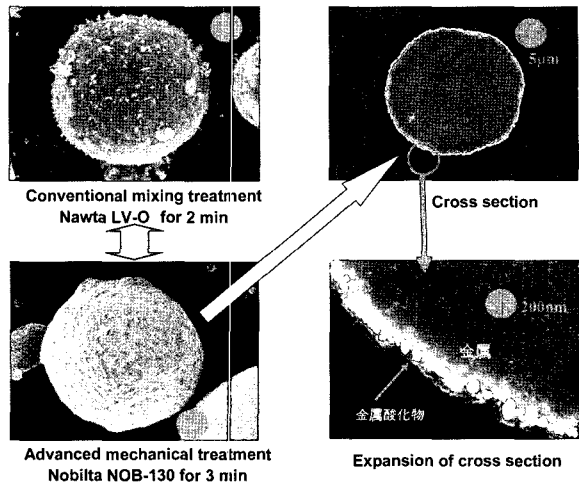


Fig. 6. Surface and cross section image of nano composite powder.

지만, 조대 TiN입자의 존재가 상대 부품의 마모를 촉진하는 문제를 야기시키기도 한다. 多多見, 米室 등은 입자 복합화기술을 첨가제인 TiO₂ 나노입자의 고분산화 및 Si₃N₄ 입자표면에 복합화에 적용하여, TiN 나노입자 분산 Si₃N₄ 세라믹스의 개발에 성공하였다.^{10,11)} Si₃N₄ 디스크와 SUS ball을 이용한 ball on disk 시험에 의해, 그 TiN 나노입자 분산 Si₃N₄에 대한 SUS ball의 마모체적은 종래의 반이하로, 이음새부품으로써의 특성개선이 달성되었다.

3.2.3 SOFC용 Ni · YSZ 연료전극의 구조제어

SOFC는 연료전지 중 가장 발전효율이 높다고 알려져 그 실용화가 기대되고 있다. 이 SOFC에는, 발전능력에 유관한 기능특성과 함께, 부품으로써의 기계적 특성도 요구되고 있다. 최근, 발전성능 향상과 저온작동화를 목적으로 한 개발이 진행되어, 연료전극을 구조부품으로 하는 연료전극지지형 cell이 개발되어졌다. cell의 기계적 특성 향상을 위해서는, 연료전극 구성부품인 Ni입자 및 YSZ 입자 모두가 고분산됨과 동시에 간한 망목구조를 형성할 필요가 있다. 본인들은 출발원료분체인 NiO분체와 YSZ 분체가 고분산, 복합화 된 NiO · YSZ 복합분체를 적용함으로써, 고성능 연료전극지지형 cell의 개발에 성공하였다. 이 복합 분체는 MCB기술을 적용하여처리 제

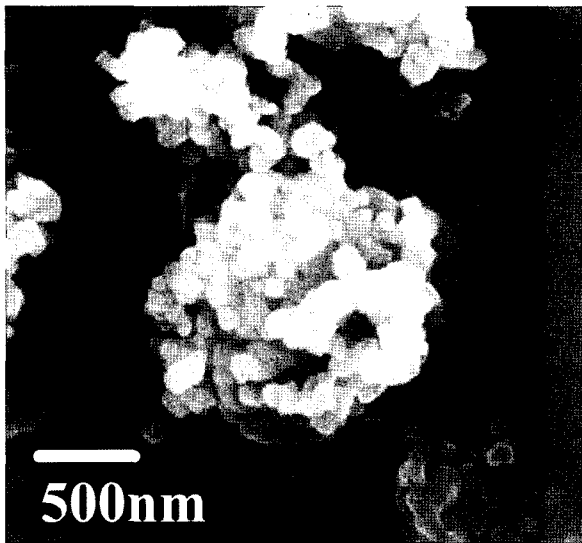


Fig. 7. SEM image of NiO-YSZ composite powder.

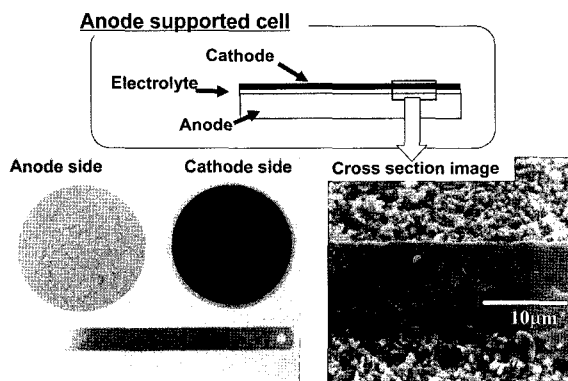


Fig. 8. Photograph and cross section image of an anode supported SOFC.

조하고 있다. 제작된 NiO · YSZ 복합입자의 SEM사진을 Fig. 7에 나타낸다.¹²⁾ 그림으로부터 80nm 정도의 YSZ 나노입자가 서브마이크론의 NiO입자 표면에 부분적으로 복합화 되어 있는 것을 알게 되었다. 이 NiO · YSZ 복합입자를 원료로 하여, 테이프 성형법을 적용하여 제조한 연료전극지지형 cell의 구조 이미지, 개관사진 및 단면구조 관찰결과를 Fig. 8에 나타낸다³⁾. 그림에 나타낸 바와 같이, 원반형 cell을 주로 제조하고 있고, 현재 12cm ϕ 까지 큰 cell제조가 가능하다. 또, 단면구조 관찰로부터, 전해질의 두께가 약 10 μ m인 것을 알 수 있었다. 연료전극구조의 관찰결과를 Fig. 9에 나타낸다⁴⁾. 그림으

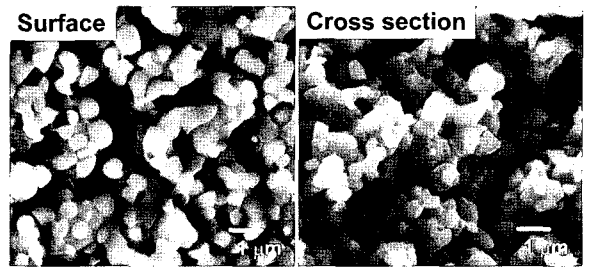


Fig. 9. SEM image of Ni-YSZ cermet anode.

로부터 알 수 있듯이, 미세한 입자들이 강하게 결합되어 있는 망목구조가 달성되었다. 게다가, 이 연료지지형 cell은 약 700 μ m의 연료전극위에 10 μ m 정도의 박막 전해질이 접합된 구조로 되어 있어, 전해질의 박막화와 나노 조직화에 의한 전극 성능 향상의 결과, 700 $^{\circ}$ C의 작동을 가능하게 하고 있다.¹³⁾

4. 결론

알루미나, 지르코니아, 질화규소로 대표되는 구조용 세라믹스는, 기계 · 정밀기기부품, 자동차용 부재와 반도체 제조용 부재 등으로서 서서히 실용화가 진행되고 있다. 그 기계적 특성은 순도, 조직과 미세구조에 의존하고, 원료분체 특성과 함께 성형을 중심으로 하는 제조공정의 적정화가 필수불가결하다. 고순도의 미세 원료분체의 합성은 주로 습식법이 적용되어, 분쇄, 혼합, 건조, 조립 등 분체처리기술이 제조공정에 큰 영향을 끼치고 있다. 또, 최근의 개발 예로서, 구조용 세라믹스의 신뢰성 향상에 유효한 조직 구조평가 및 나노 입자 복합화 기술에 의한 질화규소 세라믹스의 내마모특성 개선과 SOFC cell의 구조특성 향상 등 새로운 분체기술 개발이 시도되고 있다. 분체기술은 구조용 세라믹스 제조에 밀접한 관계가 있고, 그 성능향상, 용도확대를 위하여 분체기술이 더욱 더 발전되기를 기대하고 있다.

참고문헌

1. 세라믹스, 41 [9] 709(2006).
2. 例え 淺田鐵工(株)株ホームページ : www.asa-datekko.co.jp/products/mill/index.html와 三井鑛山株

(株)ムページ : www.mitsui-mining.co.jp/chemical/mill/index.html

3. 例えば ホソカワ製品ハンドブック第12版(2003), や粉體工學會編, 粉碎・分級と表面改質(2001)
4. 例えば, 新原皓一, 特許 第3537453號やJ. Material Research, **20** 55-62 (2005).
5. 明度純, AIST Today, **4** (2004)
6. 植松ら, *J. Ceram. Soc. Japan*, **111**, 525-27 (2003).
7. Uematsu et al., *Powder Technology*, **149**, 105-111 (2005).
8. 佐藤ら, セラミック協會基礎討論會要旨集, 58-59 (2003).
9. (株)ホソカワ粉?技術?研究所及びパンフレット
10. 多々見ら, セラミック協會年會講演要旨集114, (200).
11. 米屋勝利,セラミック協會年會講演要旨集**145** (2006).
12. T. Fukui et al., *JPowerSources*, **125**, 17(2004).

13. K. Murata et al., *J.PowerSources*, **145**, 257 (2005).
14. K. Murata et al., *J.Chem.Eng Japan*, **37**, 568 (2004).

●● 福井武久 (후쿠이 다케히사)



- 1984년 후쿠이대학 공학부 공업화학과 졸업 (석사과정) 후, 도시바 세라믹스(주) 입사, 재단법인 파인세라믹스 센터를 거쳐 2002년 (주) 호소가와 분체기술 연구소에 입사, 현재 세라믹스재료, 분체기술, 연료전자개발에 종사.
- 2002년 오사카대학 대학원 공학연구과 박사 과정 졸업.