

다공성 재료의 기공 제어 기술 개발 및 응용 현황 -마이크로셀룰라 세라믹스 중심-

송인혁, 김해두 | 재료연구소, 김영욱 | 서울시립대학교

1. 서 론

전 세계적으로 환경, 에너지 문제가 key word이며, 각종 폐기물 처리 설비, 유해물질 제어 설비, 자동차용 매연 장치, 수질정화용 filter, 이차전지용 전극 등과 같이 환경, 에너지 관련 핵심부재는 다공질 재료이다. 다공질 재료 기술은 크게 1) 재료 내부에 개기공 (open pore, penetrating pore)을 도입하여 filtration/separation 효과를 얻는 부분과, 2) 재료 내부에 개기공/폐기공의 크기, 형상, 배향성, 기공율, 분포 등을 제어하여 기존 재료가 갖지 못하는 새로운 특성을 창출하는 부분으로 대별할 수 있다.

다공질 재료에 대한 연구 개발은 오래전 왕실에서 식수용 정수를 목적으로 개발된 것으로 알려졌으며, 최근까지 filtration/separation 효과를 극대화하는 방향으로 연구 개발되고 있다. 산업이 고도화함에 따른 환경오염을 줄이기 위해 탈황, 탈질, VOC, 다이옥신 제거용 필터, 수처리 설비용 필터, 식품/의약품 필터 등이 주로 개발되어 왔다. 기술적으로 개기공의 크기가 용도에 따라 mm에서 μm 으로 제어되었으며, 최근에는 분자크기의 가스를 선별적으로 분리하기 위해 nm 크기로 제어하는 연구가 활발히 진행되고 있다.

재료 내부에 기공율이 증가하면 강도가 저하된다는 점은 오래 전부터 알려진 사실이나, 최근 질화규소 세라믹 내부에 길쭉한(elongated) 형상의 기공 30%를 삽입하여도 강도 저하가 없는 재료가 실현되었으며, 이는 강도가 유지되면서 탄성율을 낮추는 효과를 나타내어 재료의 열충격 저항성, 재료의 기계적 안정성, 재료의 경량화가 가능함을 보였다. 이는 경량화 확대, 정밀기계 부품의 채용 확대 (회전기기 부품의 위치제어 용이, 세라믹 재료의 구조적 안정성 증대), 강도 증가된 단열재 및 단열/차열, 흡음/차음 등의 특성이 향상된 재료, 열적, 기계적, 전·자기적, 광학적 특성이 우수한 재료 창출, 새로운 재료 연구 분야 창출 등의 효과가 있을 것으로 기대되며, 동시에 기존 재료가 갖지 못하는 새로운 특성 부어를 통해 New Business 창출도 가능할 것으로 기대된다.^[1-5]

다공질 재료를 제조하는 방법으로 가장 손쉬운 방법은 스폰지를 기공형성제로 사용하는 방법이 가장 널리 사용되고 있으며, 이와 같이 제조된 다공질체는 용탕 필터 등에 사용된다. 그러나 이와 같이 제조된 다공질체는 mm order의 기공들이 불규칙적으로 배열되어 있으며, 기공율도 제한적이다. 다공성 플라스틱 제품을 제조하기 위한 방법으로 마이크로셀룰라 플라스틱(microcellular plastic)이 개발되었으며, 플라스틱 산업에서 원료비가 제품에 차지하는 비중이 클 경우, 기공을 삽입하면서도 플라스틱 제품의 특성을 저하시키지 않는다면 원재료 측면에서 매우 큰 경제적 이점이 있다. 이와 같은 마이크로셀룰라 플라스틱 제품을 제조하는 기술을 이용하여 다공질 세라믹

제조에 응용하기 위한 노력이 지난 6년간 차세대 소재성형 프론티어 사업에서 본 연구팀에 의하여 추진되었다. 마이크로셀룰라 세라믹스의 경우 기존 다공체와 달리 다량의 미세한 기공이 균일하게 분포하여 기존 마크로 다공체와 비교하여 재료의 특성이 매우 우수한 장점이 있다.

본 고에서는 현재 차세대 소재성형 프론티어 사업으로 진행되고 있는 “기공제어 기술개발 및 응용” 과제와 관련하여 기획 조사된 다공질 재료의 연구현황의 일부에 대하여 기술하였다. 그리고 이를 통하여 다공질 재료에 관한 이해를 높임으로써 향후 재료연구소에서 다공질 재료의 연구 분야를 확대하는데 도움이 되고자 한다.

2. 다공질 재료의 분류

다공질 재료를 기공의 크기에 따라서 분류하면 기공의 직경이 1.5nm 미만인 마이크로포러스 물질(microporous materials), 1.5nm 이상 50nm 미만의 메조포러스 물질(mesoporous materials), 그리고 50nm 이상의 매크로포러스 물질(macroporous materials)로 구분하는 것이 일반적이다. 이와 같은 분류법은 IUPAC(International Union of Pure and Applied Chemistry)에서 분류한 방법으로 화학분야에서 전통적으로 구분하는 방법이다. 그러나 공학적인 측면에서 엔지니어링 소재인 금속, 세라믹스, 플라스틱 소재 등은 실제의 기공이 대부분 마크로 기공 영역에 포함됨으로 그림 1의 하단부에 나타낸 바와 같이 100 μ m 이상의 거대 기공(macro pore)과 구분하여 마이크로미터(0.1-100 μ m)크기의 기공을 마이크로 기공(micro pore 또는 micrometer pore)으로 분류하여 많이 사용되어지고 있는 실정이다. 본 고에서는 주로 엔지니어링 소재로서 가장 많이 활용되고 있는 마이크로미터(μ m) 크기의 기공을 대상으로 하여 응용 현황을 기술하고자 한다.

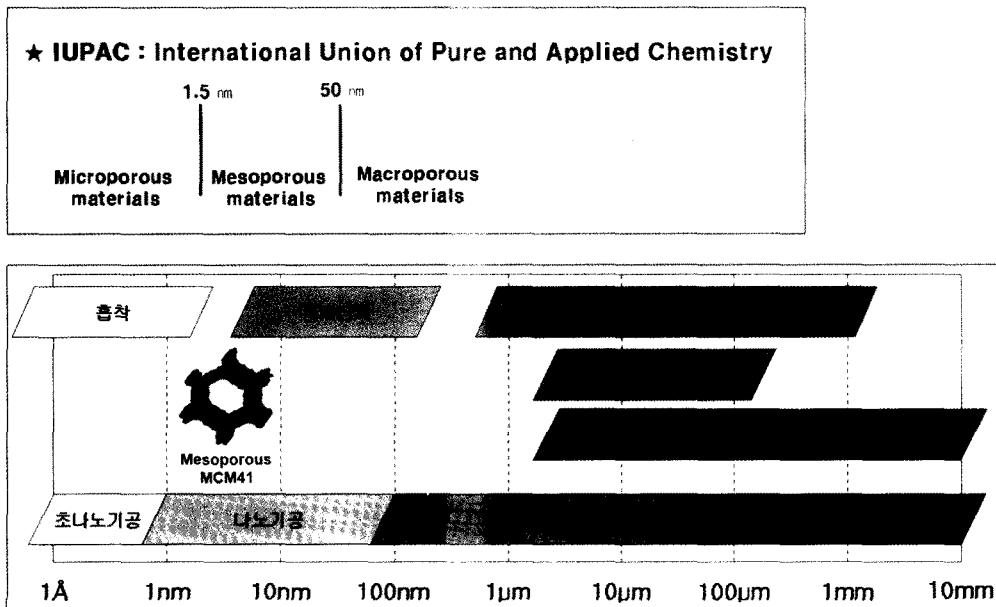


그림 1. 기공크기에 따른 다공질 재료의 분류

표 1. 다공질 소재의 다양한 산업 응용 분야

기능	적용 분야	적용산업
분리 (Filtration / Separation)	- 자동차 : DPF(Diesel Particulate Filter), 배가스제거용 담체 - 환경산업 : 탈황, 탈질, VOC, 다이옥신 제거용 촉매 담체, 수질정화용 담체 - 식품, 화학 : Filtration/Separation - 의약품, 금속산업(Molten Metal Filter)	ET, BT
비표면적 증대	- Battery, Fuel Cell의 전극재료 - 의료용 Implant - 미생물 Carrier	ET, BT
유속 제어	- 정밀기계용 Porous Air Bearing, 정압 Screw - 각종 산업용 Flow-Control Device - Gas Distributor	NT
저장	- Self-Lubricating Bearing - 열교환기, Printer-Ink Reservoirs - 비료 Holder	ET, BT
차단	- 흡·차음재, 배기 소음재, 화염 차단재 - 단열재	ET
경량화	- 정밀 회전 기기 부품	NT
방향성	- 방향성 열 방출 방향성 단열	ET

3. 다공질 재료의 기공 제어 및 특성 평가^[6-8]

3.1 기공의 크기 제어

재료 내부의 기공을 삽입하는 방법은 하니콤과 같이 일정한 크기의 개기공을 압출공정을 통해 성형하는 방법이 있으며, 이 방법은 자동차 배기가스 정화용 담체로 현재 사용되고 있으나 미국 코닝/일본 NGK의 특허 기술로 광범위하게 보호되고 있기 때문에, 다른 나라에서는 새로운 성형법 개발에 많은 노력을 기울이고 있다. 특히 연속섬유를 이용하여 직물로 짠 후 이 직물을 여러 가지로 형상화하여 하니콤 대체 물질로 사용하기 위한 연구가 진행 중이다. 쌀겨, 각종 꽃씨, graphite 등을 이용하여 소결 중 타서 없어지고 기공을 남기는 방법 등이 개발되었으며, mm 크기의 큰 기공을 형성시키는 데는 유용한 방법이다. 그러나 기공크기, 기공율 등을 엄밀히 제어하는 데는 적합하지 않다. 현재 사용되고 있는 기공 형성재료는 다음 표 2와 같다.

표 2. 기공크기별 기공 형성제

기공 크기	기공 형성 재료 및 방법
mm	Urethane form 사용, 쌀겨, 꽃씨, graphite 사용, foaming agent(e.g. H ₂ O ₂ , salicylic acid 등), wood dust 사용
μm	미소결, 구형 유기물 입자(PMMA, polymethylmethacrylate), carbon black, charcoal powder, 녹말가루
nm	Aerosol 기술, template 기술

3.2 기공 배향성 제어

기공 배향성 조절을 위해 입자 크기가 서로 다른 두 가지 분말로 테이프를 성형한 후, 위층은 치밀하고 바로 밑에 층은 다공질로 서로 엇갈리게(alternative) 적층하여 전체적으로 기공이 한쪽 방향으로 배향되게 조절하는 방법, 침상의 결정을 합성하여 휘스커의 인체 유해성을 극복하면서 기공 배향을 유도하는 방법, 다공질체를 partial sintering/forging technique을 이용하여 기공 배향시키는 방법 등이 보고되었다.

3.3 기공 형상 제어

기공 형상을 조절하기 위해 rice, corn, potato starch 입자, organic fiber, nylon 등을 첨가하여 제어하는 방법 등이 알려져 있으며, 연속 기공의 일방향 제어를 위해 latex binder의 phase separation을 이용하는 방법 등이 소개되어 있으며, 이 경우 latex 입자 크기, 세라믹 분말 입자 크기 제어가 중요한 변수이다.

표 3. 기공형상 및 배향성 제어 방법

기공 변수		방법
기공형상	round plate 침상	- PMMA, starch, - graphite platelet - 침상 입자 배향
기공 배향성	whisker, organic fiber, plate이용	- tape casting 이용 방향성 도입 - partial sintering/forging - tape 적층, - multiple press, - filament winding - warm compaction

3.4 다공질 재료 제조 공정

3.4.1 슬러리 이용기술

다공질 재료 제조를 위해서는 공정 도중에 기공 삽입 혹은 기공 발생 기구를 도입해야 한다. 기공 도입 방법은 fugitive 물질 첨가, 기포 발생제 첨가 등이 있으며 이 경우 대부분 organic 물질이 이용되고 있다. 이러한 organic 물질이 액체 내에서 세라믹 분체와 균일하게 분산되어야 하며, 따라서 균일한 slurry 제조가 필수적이다. slurry 제조의 경우 일반 μm 크기의 세라믹 분말의 균일한 분산은 국내에 이미 안정화 되어 있으나, nm 크기로 분체 크기가 작아질 경우 Van Der Waals Force에 의해 응집이 용이해 짐에 따라 균일한 분산이 어렵다. 따라서 nano 분말의 경우에는 해교제 별 점도, zeta 전위 등을 측정하여 최적 분산조건을 선택할 필요가 있다.

Fugitive 재료로 사용 가능한 graphite, 찻겨, 꽃씨, wood dust, PMMA 구형입자, carbon black, charcoal powder, starch(corn, potato, rice), carbon nano tube, organic fiber(chopped) 등과 세라믹 분말을 용액 내에 균일하게 혼합하기 위해 solid/liquid 비, 해교제, 결합제 별 slip 안정성을 연구하여 최적 slip 제조 조건을 도출한다.

녹말가루가 물 속에서 분산된 경우 이 slurry에 60-80°C 정도 열을 가하면 녹말 가루가 부풀어 오르며, 이 현상을 이용하여 기공을 제어하는 기술이 최근에 외국에서 개발되었다. 식품공학에서 현재 응용되고 있는 기술(예; 두

부 제조, 목 제조, 전분 응용 등)을 조사 분석하여 세라믹 slurry 제조에 응용한다면 새로운 다공질 제조 공정기술 창출이 가능할 것으로 기대된다.

3.4.2 부품형상 제어기술

치밀질 tape와 다공질 tape를 번갈아 적층하면 기공의 방향성을 제어할 수 있으며, 이때 tape의 두께에 따라 형성된 다공질체의 기공 크기를 제어할 수 있다. 따라서 tape casting시 tape의 두께 조절이 필요하다. Tape 두께를 제어하기 위해서는 slurry의 점도, 유동도를 제어해야 하며, 선택된 시스템(분말-유기물-fugitive solid)의 안정한 slurry 제조가 선결되어야 한다. Tape casting 기술은 주어진 설비 사양에 의존하며, tape casting 설비는 국산화 되어있다.

Gel casting 기술은 monomer를 함유하는 분말/용액 slurry에 개시제를 첨가하여 polymerization시키면서 성형체를 제조하는 기술로서 near net shape 성형법으로 각광받고 있다. 다공질 제조시 gel casting 기술을 응용하면 최종형상을 제조할 수 있기 때문에 가공비를 줄일 수 있는 장점이 있다. 현재까지는 사용되는 monomer, initiator 등이 독성을 가지고 있어 선진국에서는 무독성 polymer system이 개발되어 있다. 국내에서는 독성 organic을 이용한 공정이 개발되어 있으나 무독성 system에 대한 연구 개발이 필요하다. 천연적으로 존재하는 gelatin 등은 50-60°C 온도로 가열한 후 냉각하면 고화되는 성질이 있으므로 이와 같은 유기물을 이용하여 sol을 제조한 후 gel 화가 가능할 것이다. 이와 같은 사실을 gel casting에 적용할 경우 무독성 organic system을 이용한 gel casting이 가능할 것이다.

Freeze drying 기술은 일반적으로 분말 제조, 혼합 등에 적용된 기술로서 일본 NIRIN에서 처음으로 다공질 제조에 응용하였다. 세라믹 slurry 내에 물이 급격히 냉각되어 얼음으로 변할 때, 물의 channel이 얼음으로 변하면서 얼음 결정 형상으로 바뀌게 된다. 이때 얼음을 기체로 승화시키면 그 빈자리가 기공으로 남는 기술로서 내부 기공의 비표면적을 크게 증가시킬 수 있는 기술로 알려져 있다. 이 방법은 이미 기본적인 공정변수가 알려져 있는 바, 국내 적용에 큰 어려움이 없을 것으로 사료된다.

3.5 특성 평가 기술

기존의 치밀 재료에 적용되는 강도, 인성, 탄성을 측정방법이 다공질 재료에 적용될 수 없는 바 다공질 재료의 특성평가 방법에 대한 많은 연구가 선진국에서 진행되고 있다. 따라서 다공질 재료의 강도, 인성, 탄성을, 열응력에 대한 평가 방법이 Strut 강도, 기공율(상대밀도), flaw size, Poison's Ratio, 열팽창 계수, 열전도도, 탄성을 등을 중심으로 체계적으로 이루어져야 하며, data의 편차를 줄이는 방안도 강구되어야 한다.

4. 다공질 재료의 연구 현황 및 시장규모

다공질 재료의 국내연구개발은 지엽적으로 이루어져 왔으며, 이는 다공질 재료가 대규모로 사용되는 환경 설비, 수처리 설비 등이 대체로 외국기술에 의존되어 있기 때문이다. 국내 다공질 재료 연구의 주요 경향은 환경 응용분야에 국한되어 있으며, 한국에너지기술연구원, 명지대학교, 아주대학교에서 hot gas 필터 개발을 수행하였다. 또한 KIST, 서울대, 연세대, 고려대 등에서 수질 정화용 분리막 및 기체분리용 분리막을 연구하고 있으며, 기체 분리

용 분리막의 경우 고분자 막과 병행하여 연구되고 있다. 고온 가스 필터나 수질 정화용 분리막 등은 상당 부분 기술적인 목표가 달성되었으나, 실제 사용 조건에서의 시스템 연계 기술 부족으로 실용화되어 있지 않다.

기공제어 관련 국내 연구는 강릉대에서 알루미늄에 판상 graphite를 첨가하여 기공 형상을 제어하는 연구가 수행되었다. 판상 graphite를 첨가하여 doctor blade tape casting법으로 tape를 성형한 후, 판상 graphite가 첨가되지 않은 tape와 엇갈리게(alternative) 적층하여 기공형상을 판상으로 제어함과 동시에 전체적으로 기공이 배향성을 갖도록 제어하는 기술을 연구하였으나 향후 특성관련 연구가 진행되어야 한다.

다공질화 기술은 환경 산업의 중요성이 극대화됨에 따라 환경 정화용 필터 관련 부품을 중심으로 전 산업으로 광범위하게 응용되고 있다. 그 구체적 응용분야를 살펴보면, 탈황, 탈질, 다이옥신, VOC 제거용 고성능 필터 등의 수요가 급증할 것으로 예상된다. 반도체 장비를 포함한 정밀기계의 위치 제어용 다공성 베어링 및 슬라이드는 1993년 일본의 경우 150억엔 정도의 시장이었으며, 매년 10-20%씩 성장할 것으로 전망하고 있다. Membrane의 경우, 2000년 일본 시장은 600억엔 정도로 추산되었으며, 국내는 400억 원 정도이고 매년 30-40% 성장할 것으로 예측하고 있다. 세라믹 재료 내부에 폐기공의 크기, 배향성, 형상, 분포 등을 원하는 대로 제어할 경우 새로운 특성의 단열재/내화물의 출현이 기대되며, 국내 5,500억원 규모의 단열재/내화물 시장의 상당 부분을 대체할 수 있을 것으로 예상된다. 특히 강도가 유지되면서 열충격 특성 및 경량화가 이루어진다면 각종 회전 기계 spindle, 고온 회전 기계 부품에의 적용도 증가될 것으로 기대된다.

마이크로셀룰라 다공질 세라믹스를 여러 분야에서 응용시 그 성능은 기공의 분포와 기공 크기 분포, 기공율에 크게 의존하는데, 셀룰라/마이크로셀룰라 세라믹스는 기공의 분포와 기공 크기 분포가 매우 균일하고, 기공율의 제어가 용이하여, 기공 크기 및 종류, 분포에 따라 필터, 함침용 모재, 연료전지의 전극, 촉매 담체, 흡음재, 단열재, 경량구조재, 완충재, 열충격완화재, 의료충진재 및 약물전달재(drug delivery system) 등 다양한 분야에서 응용이 가능하다고 판단된다. 그림 2는 독일 Erlangen 대학의 Greil 등에 의해 제조된 Si-Al-C-O 세라믹 다공질체이다.^[9]

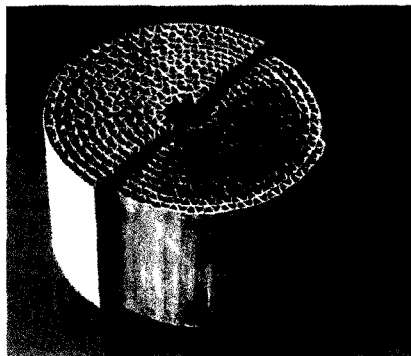


그림 2. Si-Al-C-O계 세라믹 다공질체

세계적으로 바이오산업은 차세대 산업으로 큰 기대를 모으고 있는 바, 우리나라의 대학 및 연구기관과 산업체가 연계하여 생체 세라믹스 관련 분야에 집중 투자를 한다면 비교적 짧은 시간 안에 임플란트 제품과 기술의 해외 의존도를 낮추고 국내 및 해외 시장을 확보할 수 있을 것이라고 예상된다.

표 4. 다공질 재료의 적용 가능 제품 및 시장 규모

산업분야	적용가능 제품	국내 시장규모	
		현재	2010년
다공질체	○ 환경산업		
	- 탈황, 탈질, 다이옥신, VOC 제거용, 수처리	1 조원	2.5조원
	- Diesel Particulate Filter	3,000억원	1조원
	- Membrane	400억원	1조원
	○ 단열재/내화물	6,300억원	8,000억원

<참고자료> :

- Engineering Ceramics in Europe, John Briggs
- 정밀요업 시장 및 기술 동향, 한전 정보 네트워크 (2000)
- 2005년 파인 세라믹스의 시장 규모 전망, 일본 FC협회 (1998)
- 2002년 내화물 업계현황, 내화물 협동조합 (2003)
- 국내 구조세라믹스 산업 수요 전망: 신소재 산업의 발전 전략, 산업연구원 (1999)
- 환경 세라믹스, 요업기술원 (2004. 2)
- 소재산업 기술 대책 조사 - 일본화인세라믹스 협회 (2003)

5. 마이크로셀룰라 세라믹스^[10-21]

Cell 이라는 단어는 조그만 밀폐된 공간을 뜻하는 라틴어 “cella”에서 유래된 파생어로, 이러한 셀들의 집합체로 구성된 세라믹스를 셀룰라 세라믹스라고 정의하며, 특히 셀의 크기가 50 μ m이하인 셀룰라 세라믹스를 마이크로 셀룰라 세라믹스라 정의할 수 있다. 자연에서 관찰되는 나무, 코르크(cork), 산호 등과 인체의 뼈 등은 대표적인 셀룰라 혹은 마이크로 셀룰라 소재이다. 마이크로 셀룰라 세라믹스는 기존 소재에 비해 경량화, 소재 절감 등의 장점을 갖고 있고, 단열성, 흡음성, 통기성, 투과율, 충격저항성, 기계적 특성(비강도) 등이 기존 소재에 비해 매우 우수한 첨단 소재이다.

1995년 MIT의 Fitzgerald 등에 의해 NaCl을 소결하여 다공체를 제조하여, SiC의 전구체를 함침 시킨 후, NaCl 상을 녹여 내는 방법으로 SiC microcellular foam을 제조하는 공정이 처음으로 개발되었고, 그 이후 fugitive phase 로서 카본, 폴리우레탄 폼, 카본 fiber, 고분자 미세구 등을 활용하여 셀룰라세라믹스를 제조하는 공정이 보고되었다.

독일 Enlangen 대학의 Greil 등은 세라믹 고분자 전구체를 서서히 열분해 시킬 때 발생하는 기체를 이용해서 기공을 형성하는 제조법을 보고하였고, 이탈리아 Bologna 대학의 Colombo 등은 세라믹 고분자 전구체와 폴리우레탄 전구체 혼합물에 기공형성제 (foaming agent)를 첨가하여 기공을 형성한 후 폴리우레탄을 태워서 제거하는 방법으로 셀룰라 세라믹스를 제조하는 방법을 보고하였다.

다공질 세라믹스를 여러 분야에서 응용 시 그 성능은 기공의 분포와 기공 크기 분포, 기공율에 크게 의존하는데, 마이크로 셀룰라 세라믹스는 기공의 분포와 기공 크기 분포가 매우 균일하고, 기공율의 제어가 용이하여, 아래와 같이 기공 크기에 따라 필터, 함침용 모재, 연료전지의 전극, 촉매 담체, 흡음재, 단열재, 경량 구조재, 완충재, 열충격 완화재, 의료 충전재, 인공뼈 및 약물 전달재(drug delivery system) 등 다양한 분야에서 응용이 가능한 원천소

제이다.

2001년부터 본 연구진에서는 차세대소재성형사업단의 지원으로 마이크로셀룰라 세라믹스를 제조하는 새로운 공정 개념의 두 가지 공정을 개발하였고, 새로 개발된 첫 번째 공정은 (1) 세라믹 전구체를 CO₂로 포화시키는 공정, (2) 포화된 세라믹 전구체를 열역학적인 환경을 변화시켜 과포화 상태로 만들어 균일한 기공을 형성하는 공정 및 (3) 열분해 공정을 거쳐 마이크로셀룰라 세라믹스를 제조하는 공정으로 구성된다(그림 3 상단). 새로 개발된 두번째 공정은 (1) 세라믹 전구체에 기공 형성제(foaming agent)를 첨가하여 성형체를 제조하는 공정, (2) 제조된 성형체에서 기공형성제를 활성화시켜 기공을 형성하는 단계, (3) 세라믹 전구체를 크로스 링킹 시키는 공정 및 (4) 열분해 공정을 거쳐 마이크로셀룰라 세라믹스를 제조하는 공정으로 구성된다(그림 3 하단). 이러한 새로운 공정 개념으로 제조된 마이크로셀룰라 세라믹스는 기술선진국에 비해 기술 우위 확보가 가능한 다공질 소재이다.

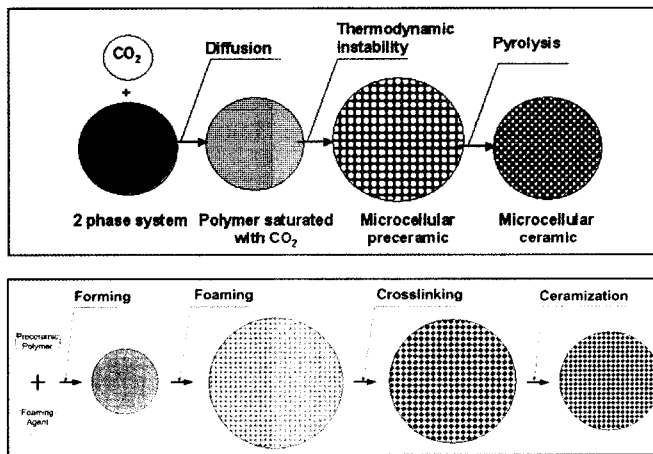


그림 3. 마이크로 셀룰라 세라믹스를 제조하는 새로운 공정 개념(상단: CO₂ 가스 포화 공정, 하단: 기공 형성제 첨가 공정)

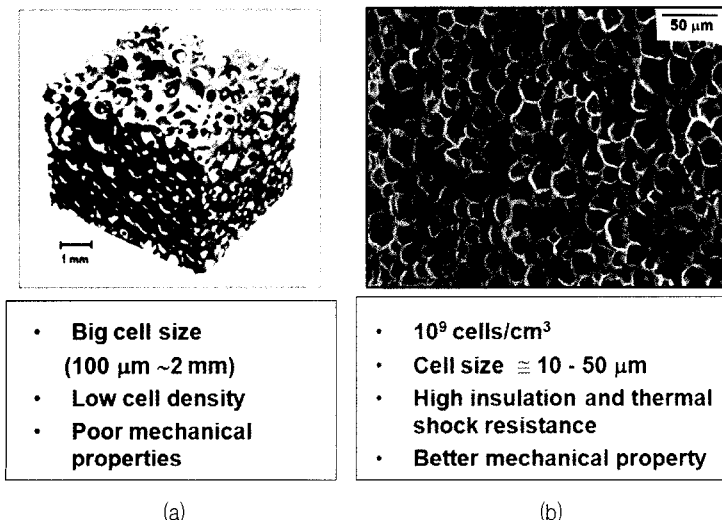


그림 4. (a) 기존의 셀룰라 세라믹스의 구조 및 특성, (b) 마이크로셀룰라 세라믹스의 구조 및 특성

화석연료의 절반 이상이 발전과 운송수단의 연료로 사용되고 있으며, 이의 수요는 계속 증가하고 있고, 이에 따른 NO_x, SO_x 등 유해 배기가스 배출량의 감소는 사회적 요구이다. 기공의 크기와 분포가 잘 제어된 마이크로 셀룰라 세라믹스 소재는 화력 발전소 등의 고온 가스 필터(Hot Gas Filter), 디젤 분진 필터(Diesel Particulate Filter) 등에 사용됨으로써, 이로 인한 열효율의 증가와 유해 배기가스 배출량의 감소를 가능케 하고, 이러한 사회적 필요를 충족시킬 수 있는 물질이다. 또한 오수정화용 필터 등으로 사용되는 경우에 수질정화에 사용될 수 있으며, 단열재로 사용되는 경우에 연료의 절감에 기여할 수 있다.

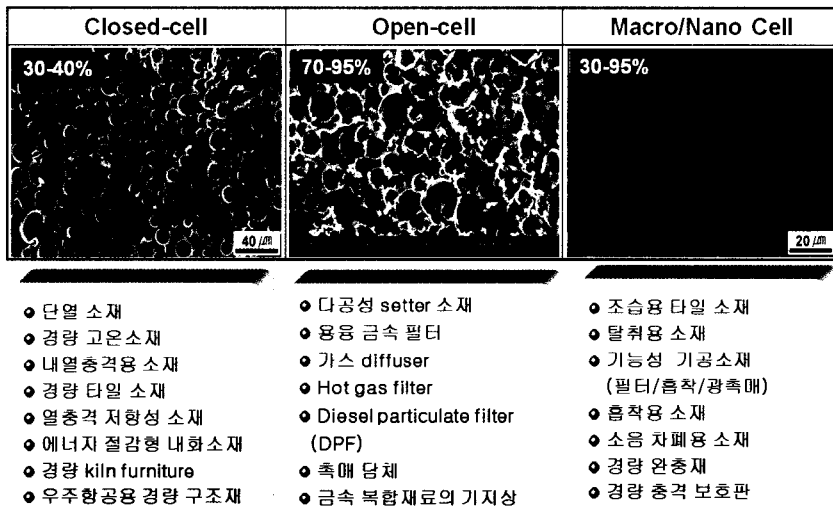


그림 5. 마이크로 셀룰라 세라믹스의 기공 형태별 분류

6. 마이크로셀룰라 세라믹스 개발 및 응용 가능 품목 예시

6.1 다공성 세라믹 요도구 (Lightweight Kiln Furniture)

요도구(Kiln Furniture)란 전자부품(Ferrite core, PTC, MLCC etc) 또는 도자기 등의 세라믹 제품을 소성할 때 피소성물의 변형을 방지하고, 전기적인 특성을 유지시켜주는 구조물이다. 특히 요도구의 일종인 세터(setter)의 경우에는 기존의 치밀한 세터를 다공질화 함으로써 경량화하는 것이 산업적으로 매우 중요하다. 예를 들어 다공성 지르코니아 세터는 MLCC, PTC, Condensor, 페라이트 등 세라믹 부품의 열처리용으로 사용하는 것으로서, 기존 치밀한 제품은 지르코니아 세터의 중량이 많이 나가기 때문에 소성과정에서 열효율이 낮고 세라믹 부품의 탈지과정에서 세터와 접촉하는 부분에서 탈지가 잘되지 않아서 불량 및 세라믹 부품의 특성이 저하되는 문제가 있다. 그러므로 세터에 다량의 기공을 넣어서 세터의 자체 중량을 낮추어서 소성시 열효율을 높이고, 세터에 미세한 개기공을 만들어서 탈지과정에서 세터와 접촉되는 세라믹부품의 바닥면에서도 탈지가 잘 되도록 하는 효과를 기대할 수 있다.

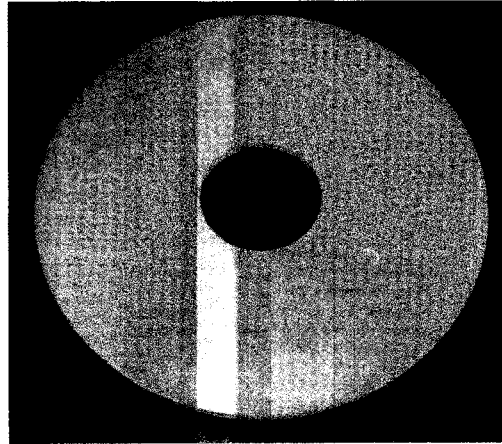


그림 6. 참여기업(영진세라믹스)에서 제조한 다공성 ZrO₂ setter 시제품

6.2 경량 조습 타일

최근 들어 난방이나 냉방효율의 향상과 에너지의 효율적인 이용을 목적으로 하여 건물의 밀폐성이 증가함으로써 생활환경에서의 건강문제, 특히 습도의 문제가 주목을 받고 있다. 주거환경에서의 적당한 환경습도는 40 ~ 70% 범위로, 이것보다 습도가 높으면 곰팡이나 진드기의 왕성한 번식에 따라 이들의 배설물이나 유해한 미분말에 의해 천식이나 아토피성 피부염과 같은 알레르기 질환이 증가하게 되며, 이것보다 습도가 낮으면 감기 등 바이러스의 증식, 정전기의 축적으로 인한 정밀기기의 오작동, 발화 및 미술품의 열화 등의 원인이 된다. 이와 같이 습도 문제로 인하여 생활환경이 곰팡이나 병원균에 의해 오염되는 것을 방지하고 청결을 유지하기 위해서는 조습 항균재료의 개발이 필수적이며 사회적으로도 중요한 의의를 갖는다. 특히 이와 같은 조습타일은 마이크로 셀룰라 기공 구조를 도입함으로 특성 향상이 가능하다. 즉 기존의 마이크로셀룰라 구조에 나노 기공의 개념을 도입하여 계층구조로 인한 조습 특성 향상을 도모하고, 단열효과의 극대화, 중량 감소 등의 부수적인 효과를 얻을 수 있다는 것이다. 특히 타일은 대형화되어 생산되는 추세이며, 이는 조습기능에 경량화를 취하는 것이 향후 필수적으로 요구될 것으로 예상된다.

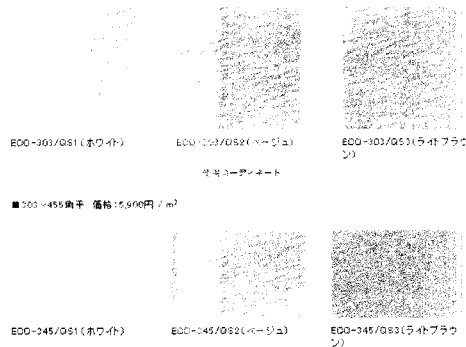


그림 7. 현재 시판되고 있는 일본산 INAX사의 조습 타일

6.3 고온용 경량 단열 판재

단열 재료는 열의 이동을 가능한 한 억제할 목적으로 사용되는 재료 전체를 총칭하며, 필요한 열의 유출을 방지하여 에너지 절약을 촉진하며, 온도의 편향분포를 방지하는 것을 목적으로 사용된다. 열의 이동을 억제할 목적으로 사용되는 단열재료는, 종래는 저온역에서는 보냉재, 상온에서부터 중온까지는 보온재, 이보다 고온역에서 사용되는 재료를 단열재라고 분류하였으나, 최근에는 3자를 총체적으로 단열재라고 부르고 있다. 특히 1500℃ 이상의 극고온에서의 단열재는 소재 자체의 특성이 매우 우수해야 할 뿐만 아니라 내부 구조를 다공성 구조 등으로 개선했으므로 특성을 향상시키는 것이 매우 중요하다. 그림 8은 현재 판매되고 있는 1500℃ 이상용 단열재(BR Fractalins:Fiber Free Refractory)이다. 그러나 인체에 매우 유해한 파이버 형태로 되어있으므로, 이를 마이크로 셀룰라 형태로 대체하는 것은 매우 중요할 것으로 판단된다.

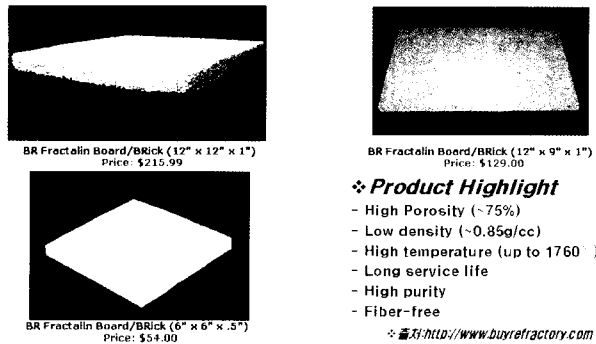


그림 8. 현재 시판되고 있는 BR Fractalins 단열재 (Fiber Free Refractory)

6.4 경량 내열 식기(kitchenware) 소재

대형 식기 소재 중 내열성을 요구하는 경우에는 소재 내부에 기공을 함유함으로써 열충격 특성을 완화시켜 줄 수 있을 뿐만 아니라 경량화에도 많은 도움을 준다. 그리고 이와 같은 다공성 용기의 경우 기밀성 유지 및 특성 향상을 위한 코팅 공정도 매우 중요하다. 그림 9는 도자기 내열 식기 등으로 적용이 가능할 것으로 판단하고 개발 중에 있는 경량 내열 식기 소재의 체계도이다.

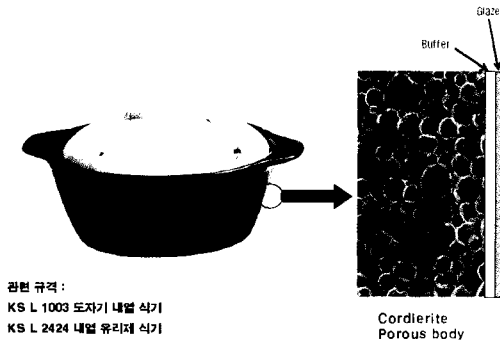


그림 9. 직화용 내열용기의 경량화 및 코팅 체계도

6.5 진공척

반도체 산업 및 LCD 산업 등에서 사용되어지고 있는 진공척(vacuum chuck) 소재는 높은 통기도를 이용한 다공질 재료로서 목적물을 흡착시켜 이동시키는 등 다양한 용도로 사용되어진다. 국내 반도체용 세라믹 진공척 시장은 전량 수입에 의존하고 있는 상태이며 고비용과 사후 유지보수에 있어서 많은 문제가 발생하고 있다. 일본에서는 NTK TECHNICAL CERAMICS, TOTO, NIHON CERATEC, COVALENT, NIPPON TUNGSTEN사 등에서 다공질 SiC 소재를 진공척으로 생산 또는 개발 중이다. 지금까지는 일반적으로 부분 소결 공정으로 이루어진 다공성 진공척이 주류를 이루고 있으나, 그림 10과 같이 셀룰라 구조의 진공척이 앞으로의 연구 방향이 될 것으로 기대된다.

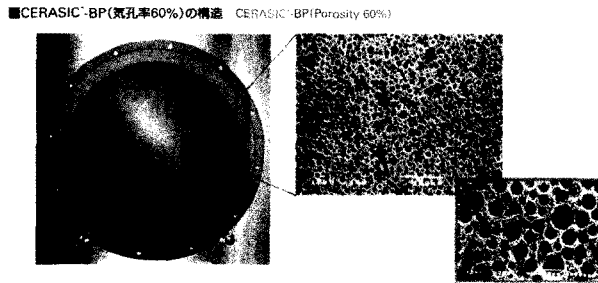


그림 10. 일본 C사의 진공척 미세구조 : 셀룰라 구조

6.6 새로운 시장 형성이 가능한 다공질 소재 응용 분야

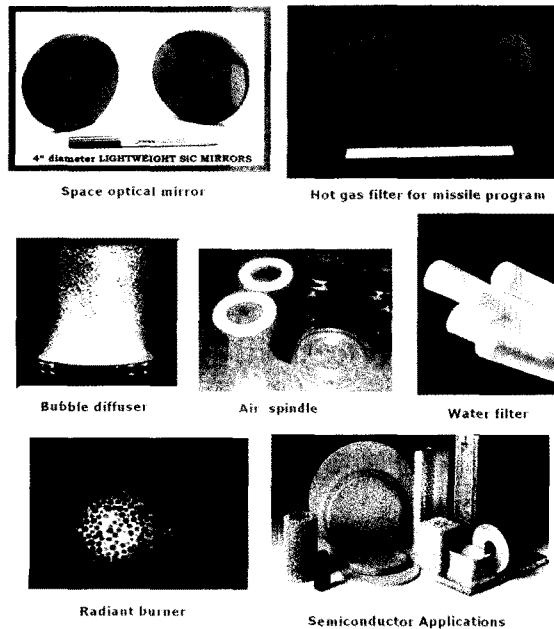


그림 11. 각종 다공질 재료 응용 품목

7. 결론 및 요약

다공질 재료는 기존의 치밀한 재료가 갖지 못하는 특성을 부여할 수 있기 때문에 치밀한 재료와 더불어 산업적 중요성이 증대되고 있으며, 기존 재료가 갖지 못하는 새로운 특성을 창출할 수 있다. 현재 본고의 연구팀은 차세대 소재성형 프론티어 사업을 통하여 1, 2단계 6년에 걸쳐서 다공질 재료의 공통 핵심기술을 얻기 위하여 많은 노력을 하였다. 이와 같은 연구의 성과로는 마이크로셀룰라 세라믹스를 중심으로 새로운 개념의 다공질 재료 등 다양한 다공질 재료 개발의 전기를 마련하였다. 구체적으로 나열하면 압출에 의한 일방향 기공 배열 다공질 재료, Multi-press 공정에 의한 판상기공 배열 다공질 재료, 기공크기/기공율 제어에 의한 선택적 국부가열가능 발열성 다공질 재료, Inorganic Polymer 이용 다공질체 제조 공정 개발 등의 성과를 이루었다. 이와 같이 획득된 원천기술의 기대효과는 기술적으로는 재료 내부에 개기공/폐기공의 크기, 형상, 배향성, 기공율, 분포 등을 제어하여 기존 재료가 갖지 못하는 분리, 저장, 열차단 등 새로운 특성의 창출이 가능하다. 본 연구팀은 현재 3단계 연구로서 상용화를 위한 기반을 구축하기 위해 연구를 수행하고 있다. 향후 다공질 재료에 관한 기술개발은 주요 부품의 국산화 뿐만 아니라 독창적 기술 개발에 매우 중요하며, 다공질 재료에 대한 연구는 국가 기간 산업의 위상을 제고시킬 수 있으므로 재료 연구분야의 새로운 한 축으로서 역할을 수행할 것이다.(본고는 차세대 소재성형 프론티어 사업 3단계 기획보고서에서 일부 발췌되었음을 밝힙니다.)

✻ 참고 문헌

- [1] F. F. Lange and K. T. Miller, *Adv. Ceram. Mater.*, 2 (4) 827-31 (1987).
- [2] J. Adler, *Int. Appl. Ceram. Technol.*, 2 (6) 429-439 (2005)
- [3] M. Fukushima, Y. Zhou, H. Miyazaki, Y. Yoshizawa, K. Hirao, *J. Am. Ceram. Soc.*, 89 (5) 1523-29 (2006)
- [4] Y.-W. Kim, S.H. Kim, I. H. Song, H. D. Kim, and C. B. Park, *J. Am. Ceram. Soc.*, 88 (10) 2949-2951 (2005).
- [5] P. Colombo and J. R. Hellmann, *Mater. Res. Innovat.*, 6, 260-72 (2002).
- [6] B. Van Aefferden, W. Habel, P. Sartori, *Chem. Ztg.*, 115, 173 1991)
- [7] Q. H. Shen, L. V. Interrante, *Macromolecules*, 29, 5788-5796 1996)
- [8] C. K. Whitmarsh, L. V. Interrante, *Organometallics*, 10, 336-1344 (1991)
- [9] J. Zeschky, F. Goetz-Neunhoeffler, J. Neubauer, S. H. Jason, B. Kummer, M. Scheffler, and P. Greil, *Comp. Sci. Tech.* 63 (16) 2361-2370 (2003).
- [10] P. Colombo and J. R. Hellmann, *Mater. Res. Innovat.*, 6, 260-72 (2002).
- [11] J. Saggio-Woyansky, C. E. Scott, and W. P. Minnear, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 71 (11) 1674-82 (1992).
- [12] P. Sepulveda, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 76 (10) 61-65 (1997).
- [13] P. Sepulveda, F. S. Ortega, M. D. M. Innocentini, and V. C. Pandolfelli, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 (12)

3021-24 (2000).

[14] M. E. Davis, Nature 417, 813-21 (2002).

[15] F. F. Lange and K. T. Miller, Adv. Ceram. Mater., 2 (4) 827-831 (1987).

[16] P. Colombo, T. Gambaryan-Roisman, M. Scheffler, P. Buhler, and P. Greil, J. Am. Ceram. Soc., 84 (10) 2265-68 (2001).

[17] P. Colombo and M. Modesti, J. Am. Ceram. Soc., 82 (3) 573-78 (1999).

[18] P. Sepulveda and J. G. P. Binner, J. Europ. Ceram. Soc., 19, 2059-66 (1999).

[19] P. Colombo, J. R. Hellmann, and D. L. Shelleman, J Am Ceram. Soc., 84 (10) 2245-51 (2001).

[20] T. J. Fitzgerald and A. Mortensen, J. Mater. Sci., 30, 1025-32 (1995).

[21] T. J. Fitzgerald, V. J. Michaud, and A. Mortensen, J. Mater. Sci., 30, 1037-45 (1995).



송 인 혁

· 재료연구소 엔지니어링세라믹연구그룹 그룹장
· 관심분야 : 다공질 재료, 세라믹 분말 공정
· E-mail : sih1654@kims.re.kr



김 해 두

· 재료연구소 엔지니어링세라믹연구그룹 책임연구원
· 관심분야 : 구조세라믹스, 다공질 재료
· E-mail : khd1555@kims.re.kr



김 영 옥

· 서울시립대학교 신소재공학과 교수
· 관심분야 : 구조세라믹스, 다공질 재료
· E-mail : ywkim@uos.ac.kr