

초미립 분말제조 및 응용현황

(한국기계연구원 김병기 박사, 편집위원)

1. 서 론

금속 및 세라믹 분말 재료의 특성을 향상시키기 위한 방법으로서 입자를 미세화시키는 연구개발이 진행되어 분말 입자 크기가 1 μm 이하의 크기를 가진 분말재료가 실용화되고 있다. 이 재료중에 0.1 μm 이하의 크기를 갖는 분말을 초미립 분말(Nanostructure Powder)이라고 부르며, 이 재료들은 입자 크기가 극히 미세하여짐에 따라 일반 분말재료와는 기계적·물리적 특성이 다르게 나타난다. 이 초미립분말은 입자크기가 작아질 수록 체적 특성은 감소하고 표면특성이 급격히 증가하기 때문에 재료의 용접, 소결성, 자성, 흡수성, 강도 등의 특성이 향상되는 장점을 가지기 때문에 초미립자를 이용한 분말제품은 여러분야에 응용될 수 있다. 예로서 분말의 소결성은 입자가 미세하여 짐으로 급격히 증가되는데 이 현상은 초미립자의 표면적의 증가에 의해 생기는 표면장력의 증가에 기인하는 것으로서 고융점금속, 자성재료, 필터, 전지전극 등에 이용될 수 있으며 자세한 설명은 3절의 초미립분말의 응용현황에서 기술하겠다.

초미립 분말제조에 관한 연구는 1970년 초부터 독일의 H. Gleiter에 의해 본격적으로 시작되었고, 특히 일본에서는 대형연구과제로서 1980년대 초부터 선정되어 집중적인 개발을 하기 시작하여 현재는 특정한 분야에 산업화가 이루어지고 있다. 초미립 분말 분야에서의 연구는 크게 초미립자 제조 및 초미립자의 특성평가 연구로 대별할 수 있으며 특히 물성의 측정에는 고도의 정밀 측정기술이 요구된다.

본 기고에서는 초미립분말의 제조방법과 이 분말을 이용하여 응용가능한 분야의 사례들을 설명하고자 한다.

2. 초미립자의 제조방법

초미립자의 제조법은 기상을 이용한 제조법, 액체를 이용한 제조법과 기계적제조법으로 나눌 수 있다. 기상을 이용한 대표적인 제조법에는 가스증발법(Gas Evaporation Method)과 기상합성법(Mixed Gas Method) 등으로 나누어지며, 액체를 이용한 제조법에는 침전법(Precipitation)과 분무건조법(Spray Drying) 등이 있으며 기계적인 힘을 이용한 기계적 분쇄법(Mechanical Alloying)이 있다. 일반적으로 액체를 이용한 제조법은 기상을 이용한 제조법보다 균일한 분체를 생산할 수 있고, 또한 청정한 분체를 제조할 수 있는 장점을 가지고 있지만 개개 입자의 응집경향이 매우 강하며 또한 입자형상이 다소 불규칙하다는 단점이 있다.

2.1. 가스증발법(Gas evaporation method)

이 제조방법은 가열방법에 따라 저항가열법, 플라즈마 가열법, 유도가열법, 레이저 가열법 등으로 나눌 수 있으며 대개의 경우 압력이 수 KPa 이하의 Ar이나 혹은 He분위기에서 금속합금을 가열 증발시켜 냉각에 의해 초미립 분체를 제조하게 된다. Table 1은 가스증발법중에 각기 다른 가열방법에 따른 특징을 설명하고 있다. 저항가열법은 입경이 10 nm 이하의 초미립분말을 제조할 수 있으며, 입도분포 및 순도는 상당히 우수하지만 생산성의 문제로 인하여 실용화에 문제점을 가지고 있는 반면 플라즈마 가열법에 의하여 제조된 분말의 순도는 유도가열법에 의하여 제조된 분말보다는 떨어지고 또한 입자크기도 약간 크지만 생산성이 높기 때문에 여러분야에 실용화되어지고 있다. 저항가열법은 현재 실험실 규모에서 알맞은 방법으로 tungsten heater 위에 증발원료를

Table 1. Characterization of gas evaporation process with different heating source

열 원	증 발 방 법	생성압력	특 징
저항가열	저항가열은 여러 증발 원료인 금속들을 각기 다른 보조트나 필라멘트 위에 올려 놓고 증발을 시킨다.	$1.3 \times 10^2 \sim 1 \times 10^5$ Pa	실험실적으로 수 nm의 초미립분말의 제조가 가능하나 대량생산에는 문제점이 있다(milligram order/operation)
플라즈마	플라즈마 제트는 혼합된 금속들을 플라즈마 열원을 이용하여 가열증발시킨다.	$2.5 \times 10^4 \sim 1 \times 10^5$ Pa	저항가열에 의하여 제조된 분말보다는 약간 입자크기(30 nm)가 크지만 대량생산이 가능하며 (20~30 kg/batch) 또한 거의 모든 금속에 넓게 적용될 수 있다.
유도가열	금속을 Refractory 도가니에 놓고 유도가열에 의하여 증발시킨다.	$1.3 \times 10^2 \sim 1 \times 10^3$ Pa	입자크기를 쉽게 조절할 수 있으며 효율면에서 매우 우수하다.
전자빔	고진공전자 비임용기와 증발용기에 큰 압력 차이가 있고 원소재는 선재 형태로 공급된다.	1.3×10^2 Pa	Ta, W, TiN, AlN와 같은 고용점 금속을 제조할 수 있다.
레이저빔	원료금속에 계속적으로 고주파(high energy light source : CO ₂ Laser)를 쏘이므로서 증발시킨다.	$1.3 \times 10^3 \sim 1.3 \times 10^4$ Pa	증발용기는 매우 간단하며 금속뿐만 아니라 여러 원광석 등에도 사용될 수 있다.

Table 2. Nanostructure powders produced by different plasma gas

플라즈마가스	원재료	초미립자
질 소	Ti, TiN	TiN
	Zr	ZrN
	Al, AlN	Al+AlN
	Si, Si ₃ N ₄	Si
수 소	CaO	CaO
	MgO	MgO
	Al ₂ O ₃	α -Al ₂ O ₃
	TiO ₂	TiO ₂
	ZrO ₂	ZrO ₂
	SiC	β -SiC
	Ti+C	TiC
	W+C	WC
	WO ₂ +C	WC
	산 소	W
Mo		Mo
Nb		Nb ₂ O ₅ or NbO ₂

놓고 가열증발시키는 방법이다. 분위기로서는 불활성 가스나 환원성가스가 사용되며 1회 증발량은 100 mg 정도로 실험용으로 소량 제조를 하는데 알맞다.

플라즈마법은 오랫동안 개발되어 왔던 방법으로 대부분의 금속 및 세라믹 분체를 제조할 수 있을

뿐만 아니라 대량 제조가 가능한 방법이다. 수소 플라즈마에 의한 초미립자의 발생원리는 아이크의 초고온중에서 수소 플라즈마가 금속을 용융시켜 증기가 발생하며 이 증기가 응축하여 초미립자를 제조하게 된다. 플라즈마의 종류에는 수소, 산소, 질소가 있으며 각각에 따라 생성되는 초미립자의 조성 및 초미립자의 발생현상이 다르다. Table 2는 반응성 플라즈마가스에 의하여 생성되는 초미립자의 종류를 나타내고 있다.

전자가열법은 고온의 전자비임 열원을 이용하여 고용점 금속을 증발시켜 초미립자를 제조하는데 사용되는 방법으로서 N₂나 NH₃분위기하에서 W, Ta, Cr, Nb, Zr, Hf, V 등의 고용점 금속을 증발시켜 입자크기가 2~10 nm인 금속초미립자를 제조하게 된다.

2.2. 기합성법(Mixed Gas Method)

이 방법은 위에서 언급한 가스증발법과 같이 수 nm의 입자를 제조하기는 어렵지만 평균 0.1 μ m 크기의 입자를 가진 분말을 제조할 수 있으며 휘발하기 쉬운 금속염화물, 수소화물 등으로부터 화학반응을 이용하여 탄화물이나 질화물 등의 비산화물계의 미분말을 제조하는 방법이다. 휘발물질중, 상온에서

기체인 것은 그대로, 액체인 것은 캐리어 가스로 증기를 유도하며 또한 고체는 가열에 의하여 기화시켜서 사용하게 되는데, 반응가스와 화학반응을 일으키게 하므로서 미립분말을 얻는다. 그 예로는 상온에서 고체인 염화티스텐을 기화시켜서 CH_4 가스와 반응시켜 탄화티스텐을 제조하는 방법으로서 이때 H_2 가 쓰이는데 이 가스는 WCl_6 의 결합을 끊는 환원력이 있고, 또한 수소를 염화수소로하여 외부로 내보내는 역할을 한다.

2.3. 침전법(Precipitation)

금속염의 수용액에 침전제나 환원제를 가하여 수용액에서 금속이나 산화물의 분말을 제조하거나, 용융염에서 화학적 반응으로 금속이나 산화물의 분말을 얻는 방법으로서 대체로 미세분말이 제조되며 그 생성조건에 따라 그 특성이 다르다. 용액에서 침전을 생성시키는데 있어서 용액중에 용해되어 있는 이온이나 분자로부터 핵이 생성되게 되는데 이 핵형성이 침전의 크기, 모양, 구조 등 원료분말의 특성에 크게 영향을 미친다. 용액중에서 침전이 생성되는 과정은 다음과 같다. 과포화용액의 생성 → 결정핵의 발생과 성장 → 침전의 생성 과포화 생성을 만드는 주요방법은 여러가지로 이용되고 있다.

- ① 온도에 따른 용해도의 변화방법
- ② 용매의 증발, 농축방법
- ③ 다른 물질을 넣어 용질의 용해도를 낮추는 방법

침전법에 의하여 생성되는 입자의 크기와 모양은 용액의 과포화도에 의하여 좌우되는데 과포화가 작은 용액으로부터 침전된 입자의 크기는 일반적으로 조대하며 다면체의 형상을 가지고 또한 결정상 구조를 가지게 된다. 과포화도가 큰 용액으로부터 생성된 침전된 입자의 크기는 작고 준 결정상의 구조를 가지며 불규칙한 형상을 가진다.

2.4. 분무건조법(Spray drying)

분무건조법은 분무 건조기를 사용하여 수용액중의 물(수용액이 아닐 경우에는 용매)을 제거해서 금속염의 분말들을 제조하는 방법이다. 분무건조법은 비교적 균일한 구형 분말을 제조할 수 있으며 분무건조의 공정은 다음의 4가지 단계로 나눌 수 있다. 첫째, 미세한 분무를 일으키게 하기 위한 액체 원료의

회전분사, 둘째, 방사상으로 분사된 분무액과 더운 가스와의 접촉, 셋째 용매의 급속한 증발, 넷째 원심력에 의한 가스흐름으로부터 분리에 의한 구형 분말제조로 나누어진다.

분사공정조건과 원액의 농도 등은 분말의 입자크기, 분포, 형상에 일반적으로 다음과 같은 영향을 미친다. 일반적으로 분사에너지(회전분사속도)가 증가할 수록, 용액의 농도나 용액의 공급속도가 감소할 수록 분말입자의 크기는 감소하며, 가스온도에 따라 증발속도의 차이에 따라서 생성되는 금속염분말의 수분 함량이 달라진다.

2.5. 기계적 분쇄법(Mechanical alloying)

기계적분쇄법은 용기안에서 원료분말과 볼이 충돌할 때마다 이 볼사이에 끼어 있는 분말 입자의 변형과 분쇄에 의하여 입자를 미세화시키는 방법으로서 초기에는 금속분말들이 냉간압접되어 판상화되어 이루어지며 이때는 초기분말 직경의 2~3배가 되며 체적도 증가하게 된다. 이 압접된 분말들이 볼에 의해 계속적으로 충격을 받아 압접층이 점점 미세해지며, 이로 인해 분말이 경해지면 압접된 분말은 파괴가 일어나게 되며 입자는 미세하게 된다. 응용 가능한 분야로는 ODS, superalloy, 금속간화합물, 비정질합금 등이나 기계적 분쇄법으로는 $0.1\mu\text{m}$ 이하의 입자를 가진 초미립 분말의 제조가 불가능하며, 순도나 생산 효율면에서 여러 문제점을 가지고 있어 현재 실용화가 어려운 실정이다.

3. 초미립 분말의 응용

분말은 입자의 크기가 작아질 수록 체적특성은 감소하고 표면특성은 두드러지게 증가하기 때문에 여러가지 예상하지 못한 물성이 관찰되고 있다.

예로서 물질의 용점은 표면적이 증가할 수록 융점 강화현상이 나타나는데 이 현상은 초미립자의 표면 곡률이 증가하기 때문에 발생하는 표면장력이 내부 압력에 영향을 미치기 때문이다. 현재 초미립자는 일부 특수용도에만 실용화되고 있으나 그 응용범위를 넓히기 위하여 분말제조기술과 특성평가기술 개발에 의하여 용도 및 생산성 향상 등을 도모하여야 한다. 다음은 초미립분말의 응용가능분야를 각 특성에 따라 설명하고자 한다.

Table 3. Applications of SiC, Si₃N₄ nanostructure powder

Application	Components
Gas turbine	Baldes, rotor, stator, nozzles, shrouds, Main bearings
Diesel engines	Piston, cylinder, nozzles, tap-pets, bulb, injectors, turbocharger, rotor, Bearings
Rotating machinery	Ball and rotor bearings
Paper-making machinery	Forming board, deflector, section box cover, wet box cover, felt box
Gas igniters	Igniter components
Other	Radomes, IR windows (IR-radar window), Pump components

3.1. 기계적 특성

고용점 재료인 SiC, BN, SiN, WC 등을 바인더 금속이 함유되어 있지 않는 구조재료로 이용하기 위하여는 고온에서 소결 과정이 필요하며 고온 소결 후에 소결품에 미세 기공이 존재하지 않아야 한다. 초미립분말은 소결시에 표면 에너지의 증가에 의하여 낮은 온도에서 고밀도 소결체를 제조할 수 있으며 또한 기계적 특성면에도 입자가 미세하여 짐으로서 경도, 내마모 및 항절력 등의 특성이 향상되는 장점을 가지고 있으므로 고밀도의 고강도 분말야금 제품에 활용될 수 있다. 예로서 초미립 초경합금의 경우 기존의 제조 방법으로는 분쇄, 혼합, 밀링 등의 공정과 또한 높은 공정온도와 긴 시간이 요구되기 때문에 초미립 분말의 제조가 불가능하여 새로운 제조방법인 화학적방법을 이용하여 WC입자가 50 nm 크기의 초경분말을 개발하여 거의 실용화 단계에 있다. Table 3은 초미립자 SiC, Si₃N₄의 응용가능분야를 나타내고 있다.

3.2. 자기적 특성

초미립자의 소결성을 이용하여 강자성체, 강투전체의 전자재료들이 이용가능하며 그 예로서 자기테이프, 자성유체, 영구자석의 제조에 이용되고 있다. 강자성 금속의 초미립자를 자기기록재료에 적용하여

고감도, 고밀도의 자기기록테이프나 디스크에 이용할 수 있다.

3.3. 전기적 특성

초미립자를 이용하여 기공이 존재하는 소결체를 제조할 경우 일반분말의 소결체보다 소결체의 표면적이 증가하기 때문에 기체나 액체중에 어느 특정한 성분을 용이하게 흡착할 수 있으며 이 흡착성분과 반응하여 발생하는 전류변화를 이용하여 기체나 액체의 성분을 손쉽게 알아낼 수 있는 고감도의 센서 재료(가스, 온도, 습도) 및 도전재료 등에 이용될 수 있다.

또한 금속초미립자를 절연기판위에 얇으면서 넓게 도포한 것의 전기저항은 저온의 전기저항으로 온도변화를 쉽게 나타낼 수 있는 장점을 가지고 있으므로 초미립자의 활용이 가능하다.

3.4. 흡착특성

초미립자의 넓은 표면적에 의하여 기공이 존재하는 소결체에 특정 기체나 액체를 통과시킴으로써 고 특성의 흡착력을 이용한 각종 필터, 열교환기 및 각종 흡수기 등에 광범위하게 이용될 수 있다.

4. 결 론

이상에서 살펴본 바와 같이 초미립자가 가지고 있는 장점으로 인하여 기술한 것 이외에도 실용 가능성이 많이 있으며 선진국에서는 현재 세라믹분야에는 활용이 활발한 반면, 금속분야의 경우는 대부분이 개발단계에 있어 수년내에 실용화되어 사용되어질 전망이다. 그러나 국내에서는 초미립 세라믹 분말을 선진국으로부터 수입하여 일부 대학이나 연구소에서 기초실험을 하고 있는 실정이고, 초미립금속분말에 대한 연구 개발은 거의 전무한 단계이다. 그러므로 국내에서 광대한 응용가능분야를 가진 초미립분말의 실용화를 도모하기 위해서 산·학·연이 협동을 이루어 초미립 분말의 경제적인 제조기술, 특성평가 기술, 응용 기술에 체계적이고 지속적인 기술 개발이 요구된다.