

# New Ceramics를 위한 原料處理

朴 容 浣

〈漢陽大學校 工科學・教授〉

New ceramics란 高度로 精製된 原料를 사용하여 精密하게 加工해서 高度의 機能을 附與한 無機材料라고 정의할 수 있다.

2次大戰 후 宇宙開發, 原子力工業, 電子産業 등이 활발해지면서 더욱 뛰어난 耐熱性, 機械的 強度, 電磁氣特性, 耐蝕性, 正確한 置數 등을 갖는 材料가 필요하게 되었다. 따라서 在來와 같이 不純物을 많이 포함하고 또 그 量이 일정하지 않았던 天然原料에 의존해서는 제품의 組成이나 構造, 더 나아가서 特性이나 機能을 制御하기가 불가능하며 그 때문에 高純度 또는 添加物의 調整으로 純度 制御가 가능한 人工原料를 化學的으로 調製하는 여러가지 方法들이 研究 開發되었다.

필요로 하는 材料特性을 얻기 위해서는 物質系가 확대되어야 하며 그러기 위해서 종래 ceramics의 代반을 점유했던 氧化物 외에 窒化物, 炭化物, 硼化物, 珪化合物과 같이 天然에는 존재하지 않는 非氧化物 材料가 등장하게 되었다. 이들 材料는 化學組成이나 機能에서만 새로운 것이 아니라 더욱 더 機能을 向上시키기 위해서 燒結體 외에 單結晶, 薄膜, 纖維, 粉體와 같이 모양에 있어서도 精密한 制御를 가하게 되었고 또 이들 材料를 複合하는 새로운 材料設計도 적극적으로 시도하게 되었다. 이와 같은 變化는 결과적으로 ceramic工業의 體質을 量產型인 大規模 工業에서 附加價値가 높은 製品을 정밀하게 만들어내는 工業으로 전환시켜 놓았다. 이러한 구체적인 工業分野로는 電子材料, 磁性材料, 光學材料, 高溫材料, 多孔質材料, 建築材料, 超

硬材料 등 이루 헤아릴 수 없을 정도로 廣範圍하게 擴大되었다.

New ceramics에 있어서는 地殼에 존재하는 氧化物의 無機資源을 그대로 사용하는 경우는 드물며 아주 高純度로 精製한다던가 조직을 改質해서 필요로 하는 特性을 갖는 人工 原料 또는 材料로 만들어서 사용하게 되었다. 예를 들면  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $SiO_2$ , mullite,  $ZrO_2$ ,  $UO_2$ ,  $ThO_2$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$ , 각종 ferrite, PZT 등 무수히 많다. 더욱이 주목해야 할 것은  $SiC$ ,  $Si_3N_4$ ,  $TiC$ ,  $ZrC$ ,  $UC$ ,  $UC_2$ ,  $PuC$ ,  $AlN$ , Sialon,  $TiN$ ,  $B_4C$ ,  $ZrB_2$ ,  $LaB_6$ ,  $BN$ ,  $MoS_2$  또는 C와 같이 非氧化物系의 ceramics가 人工的으로 合成되고 이들은 각각 種전의 物質에서는 찾아볼 수 없었던 特性을 가지고 있다는 사실이다. 또 하나 重要한 事實은 資源論的으로 보았을 때 이들 New ceramics의 原料가 되는  $N_2$ , C, S 또는 Si, Al, Ti 등이 대부분 世界 어느 나라에도 存在하는 普遍性이 아주 높은 것이라는 것이다. 우리나라와 같이 資源이 궁핍한 나라에서는 이 점을 깊이 음미하고 검토해 보아야 할 사항이다. 가령 高溫 耐熱材料로  $SiC$ ,  $Si_3N_4$ , Sialon 등이 유망한데 이들은 자원이라는 면으로 보았을 때 地球上 어느 곳에서나 얻을 수 있는 原料로부터 合成될 수 있고 또한 性能이나 價値에 있어서도 장래성이 매우 기대되는 材料들이다.

New ceramics의 製造技術은 原料粉體의 調製-成形-燒結-加工의 4工程으로 이루어진다. 각 工程은 완벽하게 제어되어야 하며 그럼으로써 理想的인 ceramics를 제조할 수 있다. 이 중

에서도 出發原料가 되는 粉體가 우선 目的에 적합한 것이어야지 그렇지 않으면 그 이후의 工程이 아무리 잘 관리되어도 그 ceramics는 所期의 特性을 갖지 못한다. 이러한 이유에서 粉體의 調製는 가장 중요하고도 근본적인 위치에 놓이게 되며 우리는 이 점에 특히 유의해야 한다.

이와 같은 New ceramics의 原料粉體를 調整하는 방법은 다음과 같이 네 종류로 대별할 수 있다.

- ① 氣相法
- ② 液相法
- ③ 固相法
- ④ 超微粉碎法

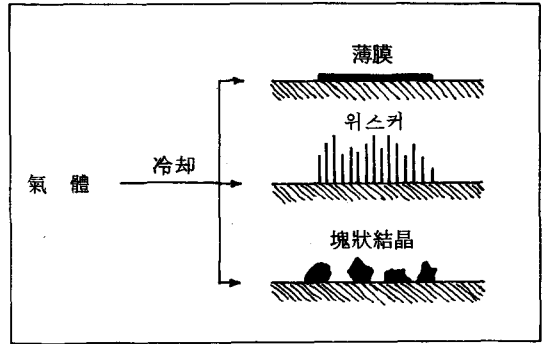
이들 중 超微粉碎法은 기계적인 加工으로 종래부터 많이 사용해왔던 方法으로서 化學的인 變化를 수반하지 않기 때문에 나머지 세 方法에 대해서 그 工程을 위주로 開豁的인 내용을 소개하기로 한다.

### 1. 氣相法

蒸氣를 凝縮시키던가 氣體成分을 反應시켜서 여러가지 형태의 固體를 析出시킬 수가 있는데 그 모양은 <그림-1>에서 보는 바와 같다. 析出되는 물질의 형태로는 固體 表面에 생기는 薄膜, whisker, 그리고 結晶粒子가 있다. 박막은 반도체 工業에서의 각종 박막 외에 장식용, 光學用, 表面保護用 박막을 만드는 데도 응용된다. whisker는 金屬이나 ceramics의 複合 強化材로 이용된다. 벌크인 結晶粒子는 高純度 物質을 生成(珪素 같은 것)시키는 데에 이용된다.

氣相法에 따른 ceramic 미분체의 제조는 氣相에서 많은 수의 核을 발생시키고 이를 目的으로 하는 단계까지 成長시킨다. 粉體 製造를 위한 氣相法에는 蒸發凝縮法과 氣相反應法의 두가지가 있다. 前者는 原料를 高溫으로 가열해서 증발시킨 다음 冷却해서 미립자로 응축시키는 方法이다. 後者인 氣相反應法은 金屬 化合物 또는 金屬의 蒸氣를 氣相인 상태에서 化學反應을 시켜 微粒子를 生成케 하는 方法이다.

미분체를 제조하는 氣相法에는 다음과 같은



<그림-1> 氣相에서 析出되는 固體의 형태

특징이 있다.

- ① 反應條件을 제어함으로써 粉度分布가 좁은 超微粒體를 쉽게 만들 수 있다.
- ② 生成된 粒子의 응집이 적게 일어난다.
- ③ 분위기의 제어가 용이해서 酸化物 외에 溶液法이나 固相法으로는 合成이 곤란한 金屬, 窒化物, 炭化物, 硼化合物과 같은 非酸化物 微粉體를 제조할 수 있다.
- ④ 휘발성이 큰 原料를 사용하면 精製가 용이하여 高純度의 生成物을 얻을 수 있다.

이와 같은 특징 때문에 미분체의 제조에는 氣相法이 많이 이용되고 있다.

#### (1) 蒸發凝縮法

蒸發凝縮法은 원료에 電氣를 통과시켜서 加熱하거나 아크 또는 플라즈마 제트에 의해서 원료를 증발시킨 다음 急冷하여 微粒子로 응축시키는 方法이다. 아크法에서는 원료를 陰極으로 하여 산화물은 공기 중에서, 金屬이나 炭化合物은 不活性 가스 중에서 증발시킨다. 플라즈마法에는 원료에 플라즈마 불꽃을 대는 方法, 미분체 원료를 불꽃 속에 연속적으로 공급하는 方法, 液體壁爐를 사용하는 方法 등이 있다. 液體壁爐에서는 中空圓筒狀으로 성형한 原料體를 爐芯으로 하고 가운데 구멍에 플라즈마 제트를 보내서 原料體의 內側 表面層을 熔融·蒸發시킨다. 內側 表面에 생긴 熔融體는 爐를 高速回轉시켜서 원심력으로 圓筒狀이 지속되도록 한다. 이 方法으로는 粒徑이 50 ~ 1,000 Å의 미분체를 얻을 수

있다. 酸化物, 炭化物, 金屬의 미분체를 合成한 예들이 있다. 액체 상태에서 蒸氣壓이 작은 物質은 蒸氣-液體-固體와 같이 液相 中間體를 거쳐서 粒子가 生成되며 球狀 또는 그에 유사한 모양으로 된다.

## (2) 氣相反應法

金屬 化合物의 蒸氣에 化學反應을 일으키게 하는 氣相反應法은 蒸氣壓이 작아서 蒸氣凝縮法을 응용하기가 곤란한 高融點 物質의 미분체 合成에도 적용할 수 있다. 氣相反應에는 單一化學種의 熱分解  $A(g) \rightarrow B(s) + C(g)$ 와 2종 이상의 化學種 反應  $A(g) + B(g) \rightarrow C(s) + D(s)$ 가 있다. 氣相反應의 原料로는 제조가 쉽고 증기압이 높으며 反應性도 비교적 큰 金屬 鹽化物이 널리 사용된다. 이외에는 氧化鹽化物  $MO_nCl_m$ , 알코키사이드  $M(OR)_n$ , 알킬 化合物  $M(R)_n$ , 金屬蒸氣 등이 사용된다.

공업적으로 실시되고 있는 氣相反應法에는 炭化水素를 열분해시키는 카본블랙, 亞鉛 蒸氣를 산화시키는  $ZnO$ , 金屬 鹽化物 蒸氣의 酸素分解 또는 加水分解에 의한  $TiO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  등의 미분체 製造가 있다. 白色 顏料인  $TiO_2$  粉體의 製造법으로는 原料 특성이 뛰어난 氣相反應法 ( $TiCl_4 + O_2 = TiO_2 + 2Cl_2$ )이 종래의 습식법을 대신해서 主流를 이루어가고 있다.

이들 酸化物 미분체 외에 炭化珪素나 窒化珪素 등과 같은 耐熱性的 炭化物이나 窒化物의 고순도미분체 製造법에도 많은 研究가 이루어지고 있다.

### 가) 粒子의 크기와 모양

氣相反應에서 粉體가 合成되는 것은 平衡常數가 큰 경우이므로 原料 금속화합물의 反應率을 100%로 할 수 있다. 이때 反應가스 單位부피당의 粒子 生成數  $N(\text{cm}^{-3})$ , 生成粒子의 지름  $D$ , 氣相 金屬源의 농도  $Co(\text{mole cm}^{-3})$  사이에는

$$D = \left( \frac{6}{\pi} \times \frac{CoM}{N\rho} \right)^{1/3}$$

인 관계가 있다.  $M$ 은 生成物의 分子量,  $\rho$ 는 生成物의 밀도이다. 입자의 크기는 核의 生成數와 金屬源의 농도와의 비에 의해 정해지므로 核

生成速度의 크기가 문제로 된다. 한 개의 粒子는 核의 生成과 成長의 두 과정에 따라 생성되는데 反應系內에서는 均一 核生成과 동시에 각 단계에서 粒子成長이 일어난다. 成長速度가 커지면 反應物의 농도가 급격하게 줄어들고 核生成速度는 크게 감소하므로 입자의 지름은 커진다. 입자 지름에 대해서는 反應溫度의 효과가 큰데 이것은 核의 生成速度와 成長速度의 相對的 변화에 따른다. 反應이 진행되면 過飽和度는 감소하므로 核의 生成速度와 成長速度에 대한 反應率의 영향은 전자의 경우가 훨씬 크다. 또 反應系內에서 일단 粒子가 생성하면 핵생성보다 結晶粒子 위로 석출하는 반응이 우선한다. 이와 같은 機構에 의해서 氣相反應法에서의 核生成은 주로 初期에 일어나고 粒徑分布가 좁은 粉體로 된다.

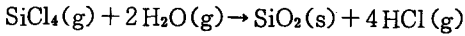
이상에서 알 수 있는 바와 같이 氣相反應法에 따른 미분체 合成에서는 反應溫度와 反應가스의 組成에 의해서 生成되는 粒子의 크기를 제어할 수 있다.

氣相化學反應法에서 생기는 粒子에는 多結晶 粒子和 單結晶 粒子가 있다. 같은 反應系에 있어서도 反應條件에 따라 單結晶 粒子로 되는 경우와 多結晶 粒子로 되는 경우가 있다. 多結晶 粒子의 모양은 대체로 球狀이다. 單結晶 粒子는 대체로 모가 나기는 하나 전체적으로는 球狀에 가까운 모양을 이룬다. 결정의 異方的 成長은 結晶間의 종류에 따라 成長速度가 다르기 때문이다. 그러나 粉體生成이 가능한 反應系에서는 過飽和度가 크기 때문에 각 結晶面은 많은 2次元 核을 갖고 있게 되고 原子는 氣相에서 충돌한 장소에서 結晶으로 끼어들 수 있으며 結晶面에 따른 成長速度의 차이가 작아서 粒子는 等方的으로 成長한다. 粉體生成이 가능한 反應系에서 異方性이 큰 成長을 한다는 것은 原理上 어렵다.

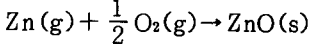
### 나) 酸化物 微粉體의 合成

氣相反應에 따른 산화물 미분체의 生成은 다음 세가지의 基本型으로 나뉘어진다.

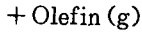
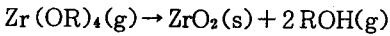
- ① 揮發性 金屬鹽化物의 酸化 또는 加水分解
- $$TiCl_4(g) + O_2(g) \rightarrow TiO_2(s) + 2Cl_2(g)$$



② 金屬 蒸氣의 酸化

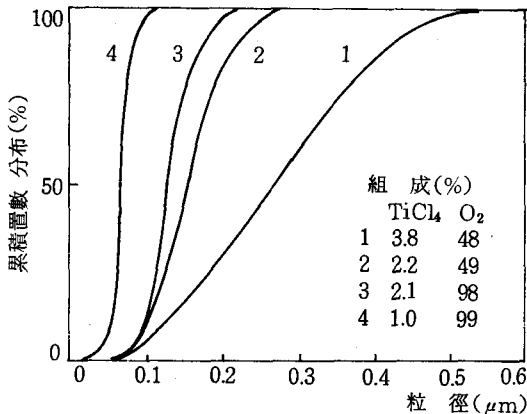


③ 金屬 化合物의 熱分解



加水分解에서 H<sub>2</sub>O를 공급하는데는 直接法과 CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> → CO + H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> → H<sub>2</sub>O, C<sub>x</sub>H<sub>y</sub> + O<sub>2</sub> → H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub> 등과 같은 反應에 따라 生成하는 H<sub>2</sub>O를 이용하는 間接法이 있다. 加水分解 反應은 酸素分解 反應보다 反應速度가 크고 더 미세한 산화물 粉體를 생성케 한다. 가수분해 반응은 금속 염화물을 火炎 속으로 보내서 進行토록 하는 경우가 많다. 예를 들면 SiCl<sub>4</sub>를 산소-수소 火炎 속으로 보내는 방법에 의하면 SiO<sub>2</sub> > 99.8%, 平均粒徑 70~160 Å(표면적 130~380 m<sup>2</sup>/g)인 SiO<sub>2</sub> 미립자를 만들 수 있다.

鹽素法으로 氣相反應을 시켜 TiO<sub>2</sub> 粉體를 合成할 때 生成되는 粒子는 單結晶이며 입자의 크기는 反應條件에 따라 수백 Å에서 수 μm로 조절할 수 있다. 입자의 응집은 전혀 일어나지 않는다. 입자의 크기는 反應溫度가 높고 O<sub>2</sub>의 농도가 크며 TiCl<sub>4</sub>의 농도가 작으면 작아진다. 그 예는 <그림-2>와 같다.



<그림-2> 反應조건에 따른 TiO<sub>2</sub> 입자 크기(反應溫度 1,000°C)

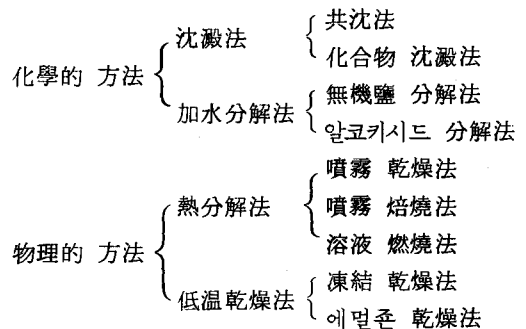
2. 液相法

物質을 合成하는 反應 중에서는 가장 잘 연구

되어 있는 것이 液相反應이다. 액상 반응에는 반응물질 자체가 液相인 경우와 반응 물질이 용액으로 되어있는 경우가 있다. 일반적인 化學合成에서는 反應物도 生成物도 액상이지만 ceramic 원료로 이용되는 反應에서는 反應生成物이 固相, 즉 침전으로 되는 것이 일반적이다. 침전의 생성은 生成物의 용해도에 의해 크게 지배된다.

液相反應은 原子나 分子의 擴散速度가 빠르기 때문에 反應을 지배하는 것은 物質生成에 관계되는 化學反應 그 자체이다. ceramic 原料의 合成반응은 溶液反應인 것이 보통이나 化學反應式에 나타나지 않는 溶媒도 중요한 역할을 하는 경우가 많다. 溶媒는 단순히 반응환경만을 제공하는 것이 아니라 여러가지 용매효과에 의해서 反應 그 자체에 영향을 미친다.

液相法을 이용해서 ceramic 微粉末을 제조하는 方法을 분류하면 다음과 같다. 이 중 몇가지 항목에 대하여 간단히 소개해 보기로 한다.



(1) 共沈法

共沈이란 分析化學에서 용액 중의 어느 특정 이온만을 分別的으로 침전시키고자 할 때 目的 이온 뿐만 아니라 용액 중에 共存하고 있는 다른 이온도 함께 침전하는 현상을 말한다. 따라서 이 현상은 分析에서는 원치않는 현상이다. 이와는 반대로 ceramic 미분체를 제조할 때에는 溶液 중에 들어있는 주성분의 이온과 첨가코자 하는 부수 이온을 동시에 침전시켜 ceramic 분체의 前驅體를 만드는 方法을 共沈法이라고 한다.

共沈法에서 침전의 생성은 溶解度積을 써서 化學平衡論에 따라 정략적으로 취급할 수 있다.

沈澱은 水酸化物, 炭酸鹽, 黃酸鹽, 蓆酸鹽 등이 많이 이용된다. 이때 pH는 중요한 因子를 작용한다.

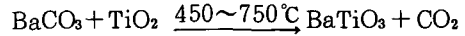
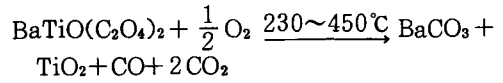
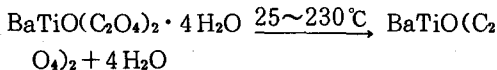
용액에서 침전 생성의 條件은 금속이온마다 다르고 이것이 分析化學에 있어서 이온 分離操作의 근거가 된다. 그러나 共沈法이 ceramic粉體의 합성에 이용될 때에는 이 침전 機構가 오히려 문제점으로 된다. 즉 同一 條件으로 침전하는 금속이온은 없다고 하여도 과연 아니며 ceramic을 구성하는 여러 종류의 금속이온을 동시에 침전시킨다는 것은 사실상 不可能하다. 용액 중의 금속이온은 침전조건이 만족될 때마다 순차적으로 침전이 일어나서 單一 금속이온으로 된 침전의 混合物로 된다.

共沈法이 粉末 混合에 비하여 균질도가 월등한 것은 사실이나 위와 같은 기구에 따라 그 本質에 있어서는 分別적이고 침전상태는 混合物이다. 이러한 共沈法의 결점을 보완하고 原子 스케일의 均一 混合을 기하고자 하는 것이 다음에 설명하는 化合物 沈澱法이다.

## (2) 化合物 沈澱法

化合物 沈澱法에서 용액 중의 금속이온은 化學量論的인 化合物로 침전한다. 따라서 침전은 原子 스케일의 均質性을 갖는다. 그러나 2종류 이상의 金屬元素로 구성되는 化合物에서는 倍數 比例의 法則에 따라 미량성분의 첨가를 定量的으로 하기가 어렵다. 이 문제는 固溶體 形成을 이용해서 많이 해결하고 있다.

化合物 침전법에 따라 合成되는  $BaTiO(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$ ,  $BaSn(C_2O_4)_2 \cdot 0.5H_2O$ ,  $CaZrO(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$ 는  $BaTiO_3$ ,  $BaSnO_3$ ,  $CaZrO_3$ 의 원료로 된다. 化合物 침전법은 뛰어난 組成的인 均質性을 갖는 前驅體를 얻는 방법에 틀림은 없으나 이 前驅體의 침전이 煨燒로 粉體化된 후에도 계속 均質性을 그대로 유지할 것인가에 대해서는 다음과 같은 이유로 논의의 여지가 있다. 가령  $BaTiO(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$ 를 예로 들어보면 이 침전은 하소에 따라 다음과 같이 熱分解한다.

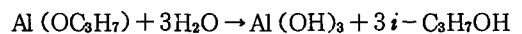
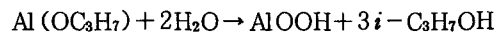


$BaTiO_3$ 는 熱分解로 일시에 合成되는 것이 아니고 炭酸바륨과 2 酸化티타늄으로 분해한다. 이 둘이 固相反應하여 合成된다.  $BaTiO_3$ 의 生成은  $450 \sim 750^\circ C$ 에서 일어나므로 이 사이의 溫度에서 많은 中間生成物이 均하게 되고 이들의 活性度는 각기 다르기 때문에 침전에서 얻었던 均질성이 많이 상실된다. 化合物 침전을 이용하는 대부분의 ceramic 粉末의 合成은 이와 같은 中間 生成物의 生成 과정을 거쳐서 일어나기 때문에 粉體로 되었을 단계에서는 組成的의 不均質性이 많이 증대된다고 보아야 한다.

## (3) 알코키시드 分解法

알코키시드 加水分解法은 粒子 단위로 均質性을 기할 수 있는 超微粒子 ceramic 粉體의 合成法으로 널리 研究되어온 方法이다. 金屬 알코키시드는  $M(OR)_n$ 의 일반식으로 나타낸다. 이는 금속 또는 금속 할로겐化合物과 알콜과의 반응으로 合成되며 물과 쉽게 반응해서 酸化物, 水酸化物, 水和物 등을 형성한다. 酸化物은 그대로 ceramic 粉體로 되며 水和物 등은 하소해서 ceramic 粉體로 한다. 알코키시드로부터 얻는 침전물은 콜로이드 크기의 1次 粒子를 거쳐 2次 응집체로 된 것이며 化學的인 方法으로 쉽게 分解되어서 sol 용액으로 된다.

알코키시드法에 의한 침전물의 粒徑은 가수분해 조건에 큰 영향을 받지 않고 대체로  $10 \sim 100$  nm 정도의 1次 입자의 초미분체이다. 여러가지 相을 갖는 침전물은 溫度, 壓力과 같은 物理條件과 이온 농도같은 化學條件을 변화시킴으로써 結晶相을 달리할 수 있다. 가령 알루미늄 알코키시드는 물과 반응해서 1水和物 또는 3水和物을 침전한다.



이들 反應은 常壓下에서 高温이면 위의 反應이, 低温이면 아래의 反應이 일어난다. 또 용액을 산성으로 하면 低温일지라도 水和物을 침전

시킬 수 있다. 이들 前驅體는 加熱됨으로써 결국  $\alpha-Al_2O_3$ 로 되지만 그 중간단계에서는 다른 結晶相을 나타내고 다른 알루미늄나 粉體로 된다.

(4) 溶液 燃燒法

可燃性 용매에 녹은 無機金屬鹽, 有機金屬鹽, 有機金屬化合物을 연소시킴으로써 ceramic 미분체를 合成하는 방법이다. 페라이트나 스피넬을 제조하는데 응용된다.

질산염을 알콜에 녹여서 버너를 켜서 분무하고 연소시켜 ceramic 粉體를 합성할 수 있다. 페라이트의 경우는 산소속에 분무, 燃燒시켜 생성된 분체를 사이클론이나 물을 뿌려 포집한다. 생성된 페라이트의 結晶相은 산소 압력에 따라 달라지는데 高酸素壓에서는 單相으로, 低酸素壓에서는 不純物相이 혼입된다.

같은 方法으로 마그네슘 알루미늄 스피넬을 合成할 때에는 물-메탈을 혼합 용매를 사용해서 800℃의 고온 분위기 속에 분무하여 수  $\mu m$ 의 球狀粒자를 형성케 한다. 입자 지름은 용액 농도를 낮추면 작게 할 수 있다. 이것은 일정한 분무조건이면 방울의 크기가 일정한데 농도가 낮으면 함유되는 금속의 절대량이 작아지기 때문이다.

3. 固相法

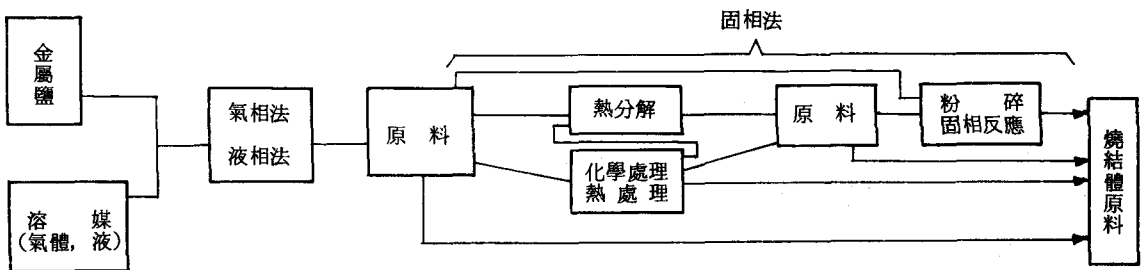
세라믹에서 뿐만 아니라 人工的인 原料粉體는 여러가지 방법으로 만들어진다. 그리고 분체의 사용 목적에 적합하도록 분체를 제조하는 공정에 여러가지 방법들이 강구된다. 세라믹용 원

료분체는 대부분의 경우 燒結體로 만들어지므로 분체가 구비해야 할 첫째 요건은 소결성이 좋아야 한다는 것이다.

그렇다면 燒結性이 좋은 분체는 어떠한 조건을 갖추어야 하는 것일까? 이 문제에 대한 답은 쉽지가 않다. 내화물에 있어서와 같이 粒度配合이 중요한 경우도 있지만 대체로 1次粒子는 球形이며 균질하고 입도분포가 좁아야 하고 粉體가 한 종류의 결정형으로 되어있는 것이 바람직하며 응집해 있지 않은 것이 좋다. 粒子의 크기는 1  $\mu m$  정도가 좋다고 한다.

다음으로 ceramic 원료와 固相法 사이의 관계에 대해서 생각해 보기로 한다. 원료에는 <그림-3>에서 보는 바와 같이 몇가지 단계를 있음을 알 수 있다. 이 그림으로 대체적인 固相法의 범위 또는 그 뜻을 이해할 수 있다. 최초의 원료는 금속이기도 하고 無機鹽類와 같은 화합물이기도 하다. 이것을 좀더 사용하기 쉬운 화합물이나 어떠한 모양으로 만들기 위하여 화학적인 방법 등에 의해 가공된다. 즉 증발을 시킨 다던가 용매에 녹인다던가 한다. 전자는 氣相法의 분체 합성이고 후자는 液相法에 따른 분체의 合成이다.

溶媒로부터 침전이나 농축에 의해서 분리한 粉體를 그대로 사용하는 경우도 있지만 이를 다시 처리해서 사용하는 경우가 더 많다. 대부분의 경우 鹽을 산화물로 바꾸어서 燒結이 보다 잘 이루어질 수 있게 하는 것인데 이것이 固相法으로 분류되는 범주에 속한다. 또한 복합 산화물과 같이 두종류 이상의 금속을 함유하는 재료에 있어서 液相 또는 氣相法의 단계에서 이것을 생성시



<그림-3> Ceramics 에 있어서 固相法の 범위

키기가 어려운 경우에는 高温 高相反應으로 화합물을 합성해야 할 필요가 생기는데 이것도 固相法으로 분류된다.

이와 같이 固相法은 고상에서 고상으로 변화시키는 분체 제조법이며 氣相法이나 液相法과 같이 氣相→固相, 液相→固相과 같은 상의 변화를 수반하지 않는 것이 특징이다. 固相法으로 만든 분체는 액상법이나 기상법으로 얻은 固體가 原料라는 것에 유의해야 한다.

### (1) 固相法의 분류

이미 기술한 바와 같이 固相法은 固相→固相의 변화로 목적하는 분체를 만드는 方法이다. 이때 최초의 원료 고상과 생성된 고상 분체가 같은 物質인 경우와 다른 종류의 것으로 되는 경우가 있다. 또 물질의 微粉化 機構에는 크게 나누어 두 종류가 있으며 하나는 큰 것을 가늘게 나누는 (size reduction process) 방법과 다른 하나는 최소 단위 (분자나 원자)를 모아서 어떤 크기로 하는 (build up process) 방법이다.

Size Reduction Process- 물질의 변화 없음  
기계적 분쇄 (볼 밀, 제트 밀의 분쇄)  
화학처리 (용출법) (Raney 금속)

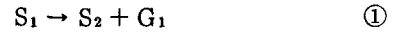
Build up Process- 물질이 변함  
열분해법 (염의 분해)  
환원법 (금속분말)  
고상반응법 (화합물)  
수중연소법 (Al에서 Al(OH)<sub>3</sub>)

여기서 Raney 금속을 소개해 보면, 이는 Ni-Al 합금 분말을 NaOH 6.7 mol 수용액 (50°C)에 한 시간 정도 넣어두면 수소를 발생하면서 분해하여 Ni만이 남는다. 금속은 산화물에 비해서 확산계수가 크고 입자의 성장이나 소결이 저온에서 시작되므로 50 m<sup>2</sup>/g 이상이 되는 미분말을 얻기가 어렵다. 그러나 이와 같은 Raney 금속법에 의하면 비표면적이 100 m<sup>2</sup>/g 이상이나 된다. 이 방법은 금속에만 적용되는 것이 아니라 가령 산화물과 탄산염의 혼합물로부터 탄산염만을 酸으로 용출하는 경우 등에도 응용될 수

있다.

### (2) 熱分解法

열분해 반응은 고상에만 한정된 것이 아니라 기체나 액체에서도 일어난다. 여기에서는 固相의 열분해로 새로이 생기는 固相系에만 국한기로 한다. 열분해는 대체로 다음과 같이 이루어지며 (S는 고체, G는 가스)



①의 경우가 일반적이다. ③은 相分離이고 분체 제조에서는 이용되지 않는 방법이다. ②는 ①의 특별한 경우이다. 열분해 반응에서 가끔 두 종류의 고체가 생기기도 하는데 이것은 두 종류가 동시에 생겼다고 생각하기 보다는 반응이 불균질했기 때문인 것이라고 보아야 한다.

熱分解反應은 기본적으로 ①과 같은 것이다. 이 반응은 평형이며 可逆反應이다. 그래서 ①에 있어서 평형상수는

$$K = a_{S_1} \cdot a_{G_1} / a_{S_2} \approx P_{G_1}$$

$$\Delta G = -RT \ln K = -RT \ln P_{G_1}$$

이므로 평형조건에서 온도 또는 압력을 정하면 다른 하나는 자연히 정해진다. 즉 열분해온도는 그 고체를 둘러싸고 있는 분위기 중에서 분해하여 발생하는 기체의 분압에 따른다. 또 全壓에 의해서도 영향을 받는데 특별히 고압이 아니면 무시해도 된다. 그러면 分壓만 낮추면 얼마든지 分解溫度를 낮출 수 있을까, 실제로는 그럴수가 없다. 분해는 分子가 열을 흡수해서 熱 振動이 증가하여 결합이 절단되고 原子가 서로 바뀌어서 짜여져 기체가 빠져나오기 때문에 일어나는 것으로서 이것이 가능해질 수 있기 위한 에너지가 필요한 것이다.

New ceramics를 위한 原料의 製造工程은 이 상에서 소개한 바와 같이 매우 다양한데 이는 高度로 精製된 여러가지 原料를 얻기 위함이다. 無機材料의 機能이 다양해질수록 原料의 製造工程도 다양해질 것이며 앞으로도 계속 새로운 工程들이 개발될 것이다.