

Ceramics의 機能

李 鍾 根

〈漢陽大學校 教授·工大學長〉

韓國의 窯業은 豐富하고 品質이 좋은 原料資源과 天賦의 才能을 가진 人的資源의 惠澤으로 古代로부터 發展하여 高麗 靑磁, 高麗靑蓋瓦, 李朝白磁의 찬란한 歷史를 創造하였고, 近代에 와서도 國民生活과 直結된다는 長點으로, 어려운 與件 속에도 急進的으로 發展되어 왔다. 特히 1957年에는 三大基幹産業인 肥料, 시멘트, 板유리 中에서 二個가 窯業에서 選定되어 建設되므로써 窯業이 國家建設을 위한 重



要産業임을 立證하였고, 이로부터 窯業의 近代化 過程이 急激히 促進되었고, 1963年에는 SP方式의 雙龍洋灰가 建設되면서 시멘트를 비롯한 窯業製品이 드디어 輸出産業으로 轉換되었다. 이때까지의 한국의 窯業을 보면 거의 無의 狀態이었던 日帝時代에서 解放後, 特히 6·25 動亂後에 急進的 發展을 하여 輸出産業으로까지 되었지만, 製品을 보면 高溫에 견디는 機能이 있으므로 耐火材料로, 硬度가 크므로 砥石이나 切削材料로, 強度가 크므로 構造材料로 쓴다는 概念에서 그 主流는 시멘트, 벽돌을 비롯한 構造材料와 도자기, 유리를 비롯한 日用品 容器에 지나지 않았다. 그러나 이때 이미 先進 各國에서는 ceramics 에 새로운 機能을 發見하거나, 새로운 機能을 附與함으로써 New ceramics 또는 Fine ceramics 와 같은 이름을 붙여, 여러가지 從來에 없던 새로운 機能을 가진 ceramics 가 開發됨으로써 ceramics 의 發展에 새로운 轉期를 마련하였고, 우리의 將來에 希望을 주는 꿈의 材料라고까지 생각되기에 이르게 되었다. 이러한 새로운 機能을 지닌 製品들을 區分하여 보면 <표-1>과 같다.

<표-1>에 表示된 外에도 宇宙科學의 根幹이 되는 여러가지 材料 등이 있지만, 우선 主要한 것들을 表化한 <표-1>에 있는 것 中에서 一般的으로 既 알려져서 익히 알려진 것 몇가지만을 說明하기로 한다.

ceramics 의 電磁氣的 機能을 利用한 것으로 電子窯業體에 있어서 現代의 총아로

〈표-1〉 Ceramics 의 機能과 應用

機 能		材 料	應 用 例
電磁氣的 機 能	絕 緣 性	Al_2O_3 , BeO, SiC	基 板
	誘 電 性	$BaTiO_3$	Capacitor
	導 電 性	SiC, MoSi ₂	發熱體
	壓 電 性	$Pb(Zr_x, Ti_{1-x})O_3$, ZnO, SiO ₂	發振子, 着火素子
	磁 導 性	$Zn_{1-x}Mn_xFe_2O_4$	記憶素子, 磁心
	半 導 性	SnO_2 , ZnO-Bi ₂ O ₃ , BaTiO ₃ , SiC	varistor
機 械 的 機 能	耐 摩 耗 性	Al_2O_3 , ZrO ₂ , B ₄ C	研磨材, 砥石
	切 削 性	TiC, WC, TiN	切削工具
	強 度 機 能	Si ₃ N ₄ , SiC	Engine
	潤 滑 機 能	C, MoS ₂ , BN	固體潤滑材, 離形材
光學機能	螢 光 性	Y ₂ O ₂ S, Eu	螢光體
	透 光 性	Al_2O_3	Na-lamp 外奪管
	導 光 性	SiO ₂	光通信
	光 反 射 性	TiN	集光材
原 子 力 機 能	原 子 爐 材	UO ₂	核燃料
		BeO, C	減速材
		B ₄ C	制御材
生 化 學 機 能	齒 骨 材	Al_2O_3 , Ca ₅ (F, Cl)P ₃ O ₁₂	人工齒骨
	擔 體 性	SiO ₂ , Al ₂ O ₃	觸媒擔體
	耐 蝕 性	TiB ₂	蒸着容器
		C, SiC	耐蝕部材

登場하고 있는 computer 의 各種 素子로 應用되고 있으며 水晶의 壓電效果를 應用하여 發振子로서 時計에 쓰임으로써 時計에 새로운 革命을 일으켰고, 着火素子로서 라이터, 가스레인지의 着火에 쓰여 우리의 生活과 密接하고도 親近한 材料로 登場하였다.

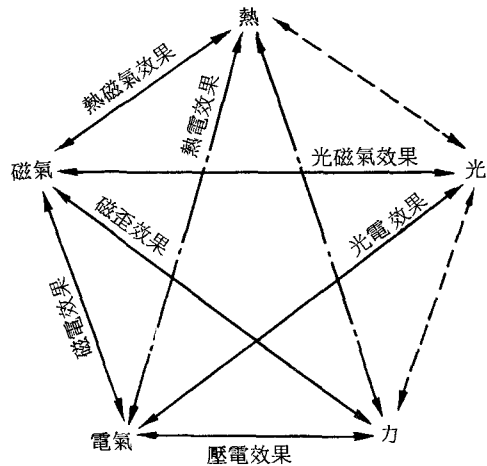
Ceramics 의 機械的 機能으로는 從來 硬度가 크다는 것을 利用하여 研磨材로 쓰여 왔지만 最近 脆性を 克服하고 強度機能을 最高度로 活用하여 ceramic engine을 開發함으로써 從來 金屬材料의 專用物이었던 機械材料에 새로운 轉機를 마련하여 半永久的인 壽命을 지닌, 性能이 좋고 恒時 保障되는 engine을 期待할 수 있게 되었다.

또한 ceramics 의 導光性を 應用한 순수한 SiO₂의 光纖維가 通信에 利用되게 됨으로써 通信技術에 새로운 紀元을 招來하기에 이르렀다. 特히 原子力의 利用에 있어 原子爐의 材料인 核燃料, 減速材, 制御材 등 重要材料는 모두 ceramics 를 利用하게 되

3 시멘트 심포지움

어 原子力 利用에 關한 材料中 ceramics 가 가장 主要한 材料로 取扱되고 있다. 生化學的 機能의 活用面에 있어서도 人工骨로서 利用되는 등 生化學面에서의 有用한 材料로서 쓰이고 있는 觸媒擔體로서 衛生工學面에서도 脚光을 받게 되는 등 人間의 꿈을 이루게 하는 材料로서 頭角을 나타내고 있다.

에너지로서 熱, 光, 力, 電氣, 磁氣를 들면, 이들의 相關關係는 <그림-1>과 같이 되며, ceramics 를 利用하여 相互 變換시키는 機能을 發揮시킴으로써 用途를 擴大하고 있다. 卽, 電氣에너지를 機械에너지로 變換시켜 發振子로 쓰고, 光에너지를 電氣에너지로 變換시킴으로써 太陽電池로 쓰고, 또 磁氣와 光의 相關關係를 利用하는 등 소위 에너지 形態의 變換機能이 매우 重要하게 다루어지고 있다.

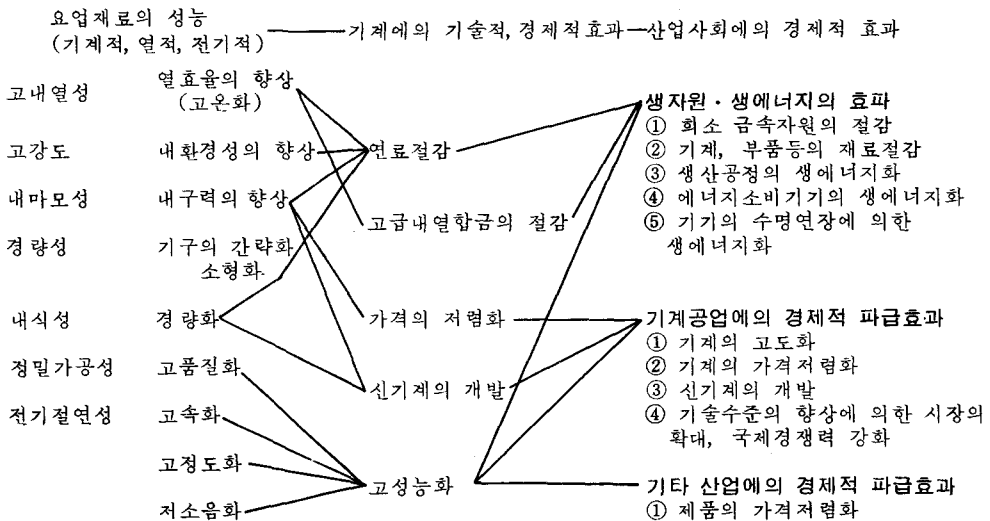


<그림-1> 諸效果의 關係

이와같은 ceramics 의 機能은 무궁무진하며, 또한 새로운 機能을 開發하여 金屬이나 plastic 이 지니고 있는 機能까지를 총망라하게 됨으로써 ceramics 가 萬能 材料로서 脚光을 받게 될 것이다.

이러한 ceramics 의 개발에 의하여, ceramics 를 機械的 分野에 應用할 경우 其 技術的, 經濟的 效果를 例로 들어보면 <표-2>와 같다.

<표-2> Ceramics 의 기계분야에 대한 기술적·경제적효과



1. 機能 附與方法

ceramics 에 새로운 機能을 附與하여 새로운 性能을 發揮토록 하여 새로운 用途를 開拓하는 方法에는 여러가지가 있는데 그중에서 主要한 方法을 列舉하면 <표-3>과 같다.

<표-3> ceramics 에 대한 機能附與方法和 其例

1. 새로운 特性을 찾아내고 잘 利用하는 方法
例 : 水 晶
2. 少量의 添加物로 새로운 特性을 附與하는 方法
例 : $BaTiO_3$ 半導體
3. 固溶體로 하여 特性을 改良, 利用하는 方法
例 : $PbTiO_3$ 와 $PbZrO_3$ 의 固溶體
4. 形狀·形態의 變化에 依하여 性能을 向上시키는 方法
例 : 纖維化, 多孔化
5. 他材料와의 複合에 依한 機能開發
例 : FRP

1-1 새로운 特性을 찾아내고 잘 利用하는 方法

이러한 例는 虛多하지만 水晶을 例로 들어보자. 水晶은 硬하고 美麗하다는 特性이 있어서, 이 特性을 利用하여 寶石, 裝飾品 또는 印材 등으로 使用하였고, 特別히 순수한 SiO_2 가 필요할 경우, 工業原料로 使用하는 것이 고작이었다. 그러나 近來 水晶에 壓電效果가 있음을 發見하여 急速히 發振子로 널리 利用되게 되었다. 即 水晶片에 壓力이나 張力과 같은 機械的 應力을 加하면 水晶 結晶의 端面이 陽과 陰으로 帶電하는 性質이 있음을 찾아내었다. 이와 反對로 水晶 結晶의 端面에 電壓을 걸면 結晶은 機械的으로 strain을 發生하게 된다. 이와같은 物理的 效果를 利用해서 水晶片에 電壓을 걸면 水晶片은 微小하게 伸縮하게 되고 每秒 數百萬회에 達하는 振動을 일으키게 된다. 이때 振動數는 水晶片의 寸數에 따라서 決定되고 또 매우 安定하다. 이와 같은 水晶 振動子의 一定한 振動數를 利用한 것이 지금 널리 利用되어 時計界에 一大改革을 일으키기에 이른 水晶時計이다. 이와같은 水晶의 性質은 時計뿐 아니라 超音波의 發生이나 周波數 制御, 濾過器 등 通信機 部分으로도 널리 利用되고 있다.

또 水晶을 이와같은 目的에 使用코자 하면, 그에 알맞는 순수하고 좋은 水晶이 필요 한데, 이런 水晶은 天然産에서 求하려면 매우 힘이 든다. 따라서 이런 良質의 水晶을 人工的으로 合成하는 것이 바람직하다. 이러한 必要性 때문에 人工水晶의 合成工業이 發達되어 이와같은 用途에 쓰이는 水晶은 거의 人工水晶에 依存하게 되었다. 이와같이 어느 物質에 現在까지 알려지지 않고 숨어 있던 特性을 찾아내서, 이에 알맞는 材質를 人工的으로 合成함으로써 새로운 價値를 創造해 나감으로써 ceramics 는 發展된다.

1-2 少量의 添加物로 새로운 特性을 附與하는 方法

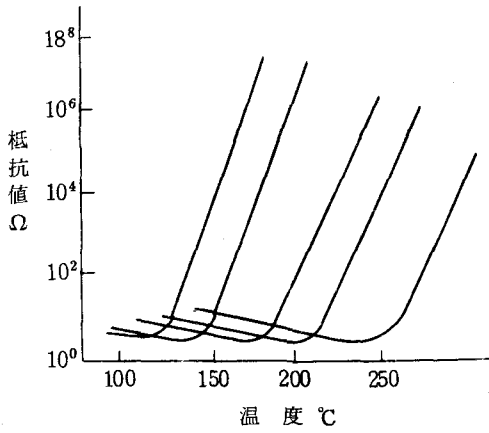
ceramics 를 發展시키고, 새로운 ceramics 를 開發하는데 있어서, 從來 ceramics 에서는 생각하지도 않았던 高度의 순수성을 지닌 原料를 要求하고 있다. ppm 單位의 不純物이 아니라 bpm 單位의 不純物이 問題가 되는 程度로 高度의 純粹성을 지닌 原料가 必要하게 되었다. 그것은 아주 微量의 不純物도 本體의 物性に 큰 影響을 미치게 되기 때문이다. 이것은 반대로 純粹한 物質에 少量의 不純物을 添加해 줌으로써 其 特性을 變化시킬 수 있다는 것을 意味한다. 이와같이 하여 새로운 特性을 附與한 한 例로서 $BaTiO_3$ 를 들어보자

$BaTiO_3$ 燒結體는 從來 其 高誘電性を 지니고 있다는 特性을 利用하여 condenser 로 利用되어 왔다. 그런데 最近 $BaTiO_3$ 에 少量의 稀土類 酸化物를 添加하면, 이 誘電體가 半導體로 變하므로 發熱體로 利用할 수 있고, 또 이 半導體의 電氣傳導度가 溫度에 따라 非直線的으로 變化하며 發熱體가 어느 一定한 溫度에 達하면 急激하게 絶緣體化함으로써 自動적으로 電流가 끊기는 特性을 나타내므로 switchless switch 의 機能이 附與되어 安全한 加熱源으로 利用되게 되었다. 이런것들은 一般的으로 thermister 라고 부른다.

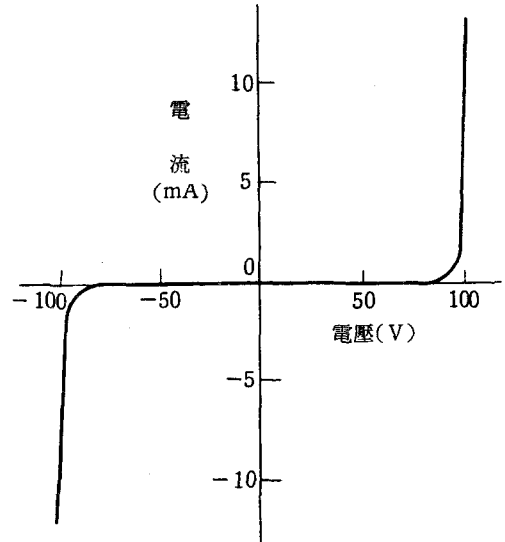
$BaTiO_3$ 의 粉末에 3個의 原子價를 갖는 稀土類 酸化物, 即 酸化란탄(La_2O_3) 또는 酸化이트륨(Y_2O_3)와 같은 것을 0.1~1% 程度 添加해서 燒結體를 만들면 La_2O_3 의 경우는 結晶格子內에서 2價의 Ba 이온의 一部가 3價의 La 이온으로 置換되는 同時에 4價의 Ti 이온의 一部가 3價로 ($Ti^{++} + e \rightarrow Ti^{+3}$) 되어서 格子의 電氣的中性を 保持하게 되는데, 이때 떨어진 電子가 準安定狀態로 되므로, 熱的으로 勵起되어 半導體의 特性을 지닌 $BaTiO_3$ 가 된다.

이 半導性 $BaTiO_3$ 의 電氣抵抗을 測定하여 보면 添加物의 種類나 量에 따라서 <그림-2>와 같이 變化한다. 即 어느 溫度까지는 $10\ \Omega$ 程度의 電氣抵抗으로 電氣를 通하지만 어느 溫度에 達하면 電氣抵抗이 百萬 Ω 程度로 커져서 絶緣體로 된다.

또 다른 한예를 보자. 酸化亞鉛에 少量의 酸化비스머스(Bi_2O_3)을 添加한 다음 $1,200^\circ C$



〈그림-2〉 半導性 BaTiO₃ 素子(La系)의 電氣 低抗値와 溫度의 關係

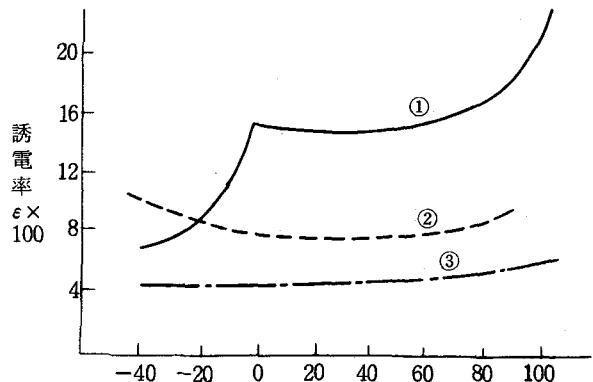


〈그림-3〉 酸化亞鉛 varister (ZnO Bi₂O₃)의 電壓과 電流의 關係

附近에서 燒結하는 Bi₂O₃는 ZnO에 固溶하지 않고 粒界에 偏析해서 高抵抗領域을 形成한다. 이 燒結體에 電壓을 걸면 〈그림-3〉에 나타낸 바와 같이 어느 程度의 電壓 即 100 V 程度까지는 絶緣體로 되어 電流가 흐르지 않지만 100 V 程度를 넘기만 하면 急作히 電流가 흐르는 特性을 지니게 된다. 이런것을 varister 라고 부르는데 TV의 高壓回路的 電壓安定裝置, 異狀電壓 吸收裝置, 避雷機 등 널리 利用되고 있다. 그리고 이와같은 多結晶體의 粒界領域에 關하여는 未知의 分野가 많고, 이런 分野에 새로운 機能이 숨어 있을 可能性이 많아서 무엇이 나올런지 해보지 않으면 모를 형편이다.

1-3 固溶體로 하여 特性을 改良 利用하는 方法

例로 BaTiO₃ condenser의 경우를 들어 보기로 한다. 〈그림-4〉의 ①은 純粹한 BaTiO₃의 誘電率이다. 이 誘電率의 變化를 보면 0°C 以下에서 急激히 誘電率이 低下하므로 實用上은 매우 不便하다. 이렇게 誘電率이 變하는 原因을 結晶化學적으로 보면, 原子配列이 0°C 以上에서는 正方晶系 配列이었던 것이 0°C 以下에서는 斜方晶系 配列로 轉移하기 때문으로



① — BaTiO₃ ② ---- 4%PbTiO₃, 5.7%CaTiO₃, ③ - · - 12%PbTiO₃, 8.3%CaTiO₃, 79.8%BaTiO₃.
 〈그림-4〉 BaTiO₃系 燒結體의 誘電率과 溫度의 關係

밝혀졌다. 따라서 이 誘電率을 安定化시키기 위하여는 그 轉移溫度를 使用溫度範圍 밖으로 끌어내는 것이 바람직하다.

BaTiO₃를 原子配列, 即 結晶構造面에서 보면 Perovskite 型 構造를 갖는 group에 屬하는데, 이 group에는 CaTiO₃, PbTiO₃, PbZrO₃ 등도 들어 있다. 그리고 이 group에 屬하는 것 중에는 強誘電體도 있고 反強誘電體도 있다. 그러므로 이들을 金屬에서 合金을 만드는 것과 같이 固溶體를 만들면 <그림-3>과 같이 轉移溫度를 使用溫度範圍 밖으로 끌어 낼 수 있다.

1-4 形狀·形態의 變化에 依하여 性能을 向上시키는 方法

같은 材質의 ceramics라 할지라도 薄膜化한다던가, 纖維化, 多孔體化, 無氣孔體化하는 등 既 形態나 形狀을 變化시킴으로써 性質을 變化시켜서 目的에 附合되는 特性을 끌어내어 利用할 수 있다.

이와같은 것으로 Al₂O₃를 예로 들어보자. Al₂O₃ 粉末을 熔融하고 無氣孔化한 單結晶은 Ruby, Sapphire와 같은 寶石으로 쓰이므로 Al₂O₃를 結晶化하고 結晶을 成長시키는 工業이 생겨났다. 또 알루미늄으로 만든 器物의 表面을 陽極酸化함으로써 알루미늄 器物의 表面에 알루미늄의 薄膜을 形成시킨 것이 alumite이다. Al₂O₃를 작은 中空球體, 即 多孔體化하여 高溫斷熱材로 쓰고, 또 纖維化해서 alumina fibre를 만들어 複合材料의 補強材로 쓰인다. 또한 벌집 모양의 미세한 Honey comb 構造로 燒結한 Al₂O₃는 自動車의 排氣가스 淸淨用 觸媒의 擔體로 쓰이고, 거의 無氣孔化되도록 燒結한 半透明알루미나관은 Na-lamp 등의 內管用으로 쓰이고 있다.

이와같이 같은 材質의 것이라도 形態나 形狀을 달리 함으로써 目的에 附合되는 特性을 지니도록하여 活用範圍를 넓히고 있다.

1-5 他材料와의 複合에 依한 機能 發揮

現代는 複合材料 發展의 時代라고 부르는 사람이 있을 정도로 複合材料가 많이 利用되고 開發되고 있다. 其 材料的 特性의 優秀성과 多樣化, 그리고 各種 用途에 對한 適合性 등 情報化時代에 附合되는 特質을 지닌 材料를 複合化함으로써 얻어 낼 수 있다. 그중에서 現在 우리의 生活과 매우 密接되어 있어서 잘 알려져 있는 것을 例로 들면 FRP(Fibre glass Reinforced Plastics)가 있다. 이것은 유리纖維를 強化劑로 쓴 合成樹脂이며 낚싯대, 보트 등에 利用되고 있어서 우리와 매우 親近한 複合材料이다. FRP의 實用化는 第2次大戰中 美國에서 始作되었지만 其 特性의 優秀性 때문에 其 需要量이 急增되고 있는 複合材料이다. 이와같은 目的에 쓰이는 無機纖維材料로는 유리纖維 以外에 熔融石英, 石綿, 炭素纖維, 硼素纖維, 炭化硅素纖維, 알루미늄纖維 등

많은 纖維가 開發 利用되고 있다.

2. 機能材料의 原料

機能材料는 위와같이 여러가지 機能을 附與받아 多方面에 利用되고 있지만 이러한 ceramics 와 從來의 ceramics가 根本적으로 다른 點은 原料에 對한 觀點이다. 從來의 ceramics 에서는 天然産의 原料를 主로 쓰고 必要에 따라서 이를 精製하여 純度를 좀 높여 原料로 쓰는 程度이어서 其 純度는 기껏해서 99.99%이었다. 그러나 機能材料에 있어서는 ppm이나 ppb 單位의 不純物까지가 其 特性에 害를 끼치게 되는 경우가 虛多해서 原料의 純度에 對한 概念이 크게 달라져야 한다.

機能材料를 만들기 위하여는 우선 高純度의 材料를 만들고, 다음에 여기에 微量의 添加物을 添加해서 特性을 改良하는 2段階의 作業을 하는 것으로 理解하는 것이 必要하다. 따라서 未知의 不純物인 未知의 量이 混入되어 있는 狀態의 原料는 쓸 수 없고, 또 이런 原料로 만든 材料는 特性이 不確實하므로, 이를 써서 設計한다는 것은 不可能하게 된다.

燒結體의 原料粉末은 化學的인 純度, 化學組成의 均一性이 重要함은 勿論이지만 燒結性이 매우 重要하다. 燒結過程에서 原料粒子의 形態는 最終적으로는 크게 變化하지만, 原料粉體의 特性은 製造工程이나 製品의 性能에 크게 影響을 준다. 燒結의 驅動力은 粒子의 表面에너지이므로 原料粉體의 粒子는 微細할수록 表面積이 커져서 燒結速度가 빠르다. 그러므로 機能材料의 原料粉體는 粒子의 크기가 微細한 것이 一般的으로 要求된다. 粉體의 製造方法은 細分化法(Breaking down process)와 造粒法(Building up process)로 나뉘는데 細分化法으로는 機械的 粉碎法이 널리 利用된다. 從來의 ceramics 에서는 主로 이 機械的 粉碎法이 쓰여 왔지만 이 方法으로는 $1\ \mu\text{m}$ 以下の 微粒子를 얻기 어렵고 또 粉碎過程에서 不純物의 混入을 막기 어렵다. 그런데 造粒法은 이온이나 原子로부터 核을 生成시키고 이를 成長시켜 粒子를 키워 만드는 方法이므로 $1\ \mu\text{m}$ 以下の 超微粒子의 製造가 容易하고 또 粒子의 크기를 任意로 調節할 수도 있고 化學적으로 高純度이고 均一한 微粒子를 얻을 수가 있다.

따라서 機能材料의 原料는 一般的으로 造粒法에 依하여 願하는 粒子의 크기와 高純度の 粒子를 만들고 있다.

造粒法에는 固相法, 液相法 및 氣相法이 있는데 固相法の 出發物質은 역시 液相法이나 氣相法으로 合成된다.

現在는 大部分 複酸化物의 경우 各酸化物을 直接 또는 間接적으로 만들 其 두가지 物質을 高温으로 加熱하여 固相反應에 依하여 複酸化物을 合成하는 方法을 取하여 왔

는데, 이렇게 만들어진 複酸化물은 單一化合物로 純粹한 것이 못되고 또 粒子的 크기나 形狀을 制御하기가 어려웠다. 그러나 近來에는 이러한 複酸化물을 濕式으로 直接合成하므로써 粒子的 制御가 容易하고, 純粹한 單一化合物을 얻는 方法이 開發되고 있다. 例를 $SrTiO_3$ 로 들어 보자. $SrTiO_3$ 는 $SrCO_3$ 의 粉末과 TiO_2 의 粉末을 混合하여 加熱함으로써 合成되었다. 그러나 이 方法에 依하면 $SrTiO_3$ 만으로 된 合成물을 얻기는 어렵고 Sr_2TiO_4 , Sr_3TiO_5 등 여러가지 TiO_2 와 SrO 의 結合물이 얻어진다. 그러므로 混合을 더욱 緊密히 하기 위하여 共沈法, 脲酸鹽法 등이 開發되었다. 그러나 이 方法에 依하여도 $SrTiO_3$ 의 粒子 制御가 困難하고 比較的 高温에서 加熱이 必要하다. 그러므로 $SrTiO_3$ 의 粒子 制御가 可能하고 低温에서 $SrTiO_3$ 를 KOH 溶液中에서 $20 \sim 60^\circ C$ 의 낮은 溫度에서 直接 合成하는 方法이 開發되고 있다.

3. 結 言

Ceramics의 새로운 機能이 開發되고 새로운 機能을 가진 ceramics가 生産되므로 말미암아 將來 ceramics가 金屬材料나 plastics가 지닌 特性까지를 망라하여 萬能의 材料로서 登場하고 우리 人間의 꿈을 이루는 材料로 發展하게 될 날이 머지 않은 것 같이 느껴진다. 그러나 이렇게 되기까지는 現在의 知識을 開發하여 나가야만 되므로 우리 窯業人의 責務는 매우 크다고 하겠다. 우리가 새로운 機能을 가진 ceramics를 開發하고, 이를 利用하여 科學技術의 發展에 寄與하고 人間生活에 豊요를 보태기 위하여는 다음과 같은 技術의 開發이 必要하다.

<표-4>

1. 高度로 制御된 單結晶의 合成技術
2. " 薄膜의 育成技術
3. " 燒結技術
4. " 非晶質의 合成技術
5. 特殊한 形狀·形態를 부여하는 成形加工技術
6. 複合化技術
7. 接合技術
8. 性能均一保障을 위한 評價技術
9. 設計技術, 信賴性評價技術, 壽命豫測技術