

국산 명반석과 황산염으로부터 고순도의 미세한 알루미나의 제조 및 특성에 관한 연구

변 수 일, 이 수 영, 김 총 희
한국과학원 재료공학과
(1979년 2월 8일 접수)

Fabrication and Characterization of High Purity of Fine Alumina from Korean Alunite and Sulfate Salts

Su-Il Pyun, Soo-Young Lee, Chong-Hee Kim
Dept. of Materials Science, Korea Advanced Institute of Science
(Received Feb. 8, 1979)

ABSTRACT

High purity alumina has been extracted from low grade Korean alunite. Alunite ore was treated by 15% NH_4OH solution, followed by 10% H_2SO_4 leaching and metallic impurities such as Fe and Ti were removed by solvent extraction method. Alumina prepared by the extraction process was 99.9% in purity.

Hot Petroleum Drying Method has been employed for the preparation of uniformly fine alumina powder, using chemical reagent aluminum sulfate and ammonium aluminum sulfate extracted from Korean alunite.

The sinterability of alumina powder prepared by Hot Petroleum Drying Method was shown to be improved in comparison with the one treated by other methods such as ball milling method, but dry pressing was difficult due to the agglomeration of calcined powder.

The best slip of alumina powder prepared by Hot Petroleum Drying Method contained a lower solid content than the one treated by other methods. The alumina body formed by solid and drain casting with the former alumina powder showed a higher sintered density.

1. 서 론

Alumina는 금속 알루미나 제조의 원료로 사용될 뿐만 아니라, 고온에서 우수한 열적, 기계적, 전기적 성질과 화학적 안정성을 가지기 때문에 전자 재료나 고온 재료로 널리 사용되고 있다.

일반적으로 alumina 분말은 bauxite($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)를 원료로 하여 Bayer 추출법을 거쳐서 얻어지는데, 이 방법이 공업적으로 가장 경제적인 것으로 알려져 있다 그러나 실제로 bauxite의 매장은 전 세계적으로 극히

일부 지역에 국한되어 있으며, 그 급위도 변화가 심하고, 날로 수급 상황이 어려워짐에 따라 bauxite 이외의 광석으로부터 alumina 제조의 필요성이 절실하게 요구되고 있다. 더욱이 우리 나라와 같이 bauxite가 전혀 산출되지 않는 지역에서는 국내산 알루미나 함유 광석을 원료로 하여 alumina 제조 방법이 연구 개발되어야 한다.

Alumina 요업 제품은 일반적으로 alumina 분말을 성형한 다음 소결하여 만들어진다. 성형과 소결 성질을 향상 시키는데 분말을 분쇄, 과립 하여 주는 과정

이 필요하다. 그러나 이러한 처리 과정은 기술상의 복잡함과 처리 과정 중의 오염 등 여러가지 문제점을 갖고 있기 때문에 이러한 처리 과정을 거치지 않고 성형 및 소결 성질을 개선 할 수 있는 제조 방법이 필요하게 되었다. 이와 같은 문제 해결 방법의 하나로써 최근에 석유증발법이 연구 되었다²⁾.

본 연구에서는 국내산 저품위의 명반석으로부터 고순도의 알루미늄염을 얻기 위한 침출 방법으로 NH_4OH 침출과 H_2SO_4 침출의 두 가지 방법을 복합하여 사용하였으며, 불순물을 제거 하는데 용매 추출 방법(solvent extraction)을 사용하였다. 이렇게 얻어진 알루미늄염으로부터 석유증발법에 의하여 입자가 미세한 alumina 분말을 제조하고, 가압성형의 방법을 거쳐서 소결한다. 다음 분말의 특성과 소결 성질을 조사하였다. 동시에 다른 방법(황산염을 그대로 하소하여 alumina 분말을 얻는 방법, ball milling 방법)에 의하여 제조된 분말의 특성과 소결성질과 비교 하였다. 이때 alumina 의 소결성을 높여주기 위하여 명반석으로부터 얻어진 알루미늄염에 미량의 (0.25wt%)magnesia³⁾를 첨가하여 분말의 특성과 소결성질의 변화를 관찰하였다.

또한 본 연구에서는 황산염시약으로부터 석유증발법과 ball milling 에 의하여 각각 alumina 분말을 제조하고, 주입(slip casting)방법으로 성형 한 다음, 소결하였다. 이때 각각의 공정에 대한 alumina 의 이장(slip)과 소결체의 특성을 비교 조사하였다. 또한 동시에 황산염시약으로부터 alumina 를 제조하는 경우, 미량의 (0.25wt%) magnesia 첨가에 대한 소결효과를 관찰하였다.

2. 실험 방법

2-1 명반석으로부터 알루미늄염의 추출

본 실험에서 사용한 국내산 명반석(자원개발연구소 제품) 내의 Al_2O_3 함유량은 16.7%, K_2O 는 4.3%였다. 이 광석의 X선 회절분석에서 $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 4\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 명반석과 SiO_2 의 결정상이 관찰 되었으며, 일반적으로 명반석과 같이 수반되는 kaolinite 상은 분석되지 않았다. 광석을 분쇄한 후 porcelain ball 을 이용하여 dry ball milling 을 하여 -100 mesh 이하의 분말을 시료로 사용하였다. 하소 온도를 결정하기 위하여 시차 열분석과 X선 회절분석 한 결과, 550°C 부근에서 결정수가 파괴되는 흡열 반응 peak 가 관찰되었으므로 -100 mesh 이하의 명반석을 600°C 에서 1시간 동안 하소하여 결정수를 제거하였다.

하소된 명반석 시료를 15% NH_4OH 용액과 섞어 auto-

clave 를 이용하여 $90^\circ - 100^\circ\text{C}$, 1 atm 에서⁴⁾ 1시간 동안 반응시켰다. 하소된 명반석은 $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 와 Al_2O_3 , 불순물 SiO_2 의 상을 포함하고 있기 때문에 여기에 NH_4OH 를 첨가하여 반응시켜, 물에 녹는 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 와 K_2SO_4 , 물에 녹지 않는 hydrated Al_2O_3 와 SiO_2 를 형성시킨다. 이것을 여과시키면 hydrated Al_2O_3 와 SiO_2 가 여과지에 남게된다(filtercake).

이 여과과자(filtercake)를 증류수로 세척하고 건조시킨 다음, 10% H_2SO_4 용액⁵⁾과 섞어 $100^\circ - 110^\circ\text{C}$ 의 autoclave 에서 15분에서부터 240분 까지 반응시켜서, 반응시간에 따르는 추출율을 조사하였다. H_2SO_4 가 여과과자와 반응하면, 물에 녹는 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 와 SiO_2 를 포함하는 불용성의 여과과자가 생기게 된다. 이것을 여과시키면 알루미늄염을 포함하는 여과 용액이 불순물 SiO_2 를 포함하는 여과과자로 부터 분리된다.

여과 용액에 들어있는 Fe 나 Ti 등의 불순물 이온을 제거하기 위하여 여과 용액에 6% cupferron($\text{C}_2\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$, proanalisi Merck) 용액을 첨가시켜 붉은색의 침전물을 생기게 한다. 여기에 chloroform(CHCl_3 , extra pure grade)을 첨가하여 2분간 흔들면 붉은색의 침전물이 chloroform 에 녹게된다. 이 용액을 분액 깔대기에 넣고 chloroform 용액과 알루미늄 함유 용액을 비중차로 분리시켰다. cupferron 용액을 넣어서 붉은 침전이 생기지 않을 때 까지 위의 과정을 반복하였다. Fe 와 Ti 등의 불순물이 제거된 용액속에 K이온이 존재하지 않는 것을 정성적으로 분석하였으며, 알루미늄 이온의 함량은 EDTA 방법으로 정량분석하였다. 이렇게 얻어진 알루미늄 함유 용액에 28% NH_4OH 용액을 방울로 떨어뜨려 $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ 의 결정을 얻었다. 이 결정 형성은 $\text{PH}=2-3$ 에서 잘 이루어졌다.

2-2 석유증발법과 ball milling 방법에 의한 분말제조 석유증발법의 장치와 조작법에 관한 것은 이미 발표된 논문 (2)에 자세히 기술되어 있다.

alumina 분말에 0.25wt%의 magnesia³⁾를 섞어 alumina ball 과 함께 24시간 동안 습식분쇄 하였다.

본 연구에서 언급된 황산염 분말은 모두 $1,200^\circ \pm 5^\circ\text{C}$, 공기 중에서 3시간 동안 하소하였다.

건식 가압성형과 이장주입의 두가지 방법으로 alumina 분말을 성형하였다.

건식 가압성형; 결합제로서 1% acryloid를 중량비가 15% 되도록 시료에 첨가하였다. 여기에 acetone 을 넣어서 시료를 slurry 상태로 되도록 한 다음 건조기에서 건조시켰다. 이렇게 건조된 시료를 직경 17.7mmφ 의 stainless steel die 에서 40 MPa 의 압력으로 성형하

였다. 가압시 die 윤활제로 stearic acid 5% 용액을 사용하였다.

이장주입 (slip casting): 분말의 입도, PH, deflocculant의 종류 및 농도가 이장의 안정성에 주는 영향을 조사하여 다음과 같은 최적의 조건을 찾아내었다. 즉 하소한 분말을 alumina ball로 2~21시간 동안 습식분쇄하여 시료로 사용하였다. Deflocculant로서는 Darvan # 7 (R. T. Vanderbilt Co. Inc., New York/USA) 1% 수용액을 PH=9-11 사이에서 사용하였다.

이장주입에 적합하도록 고체/액체의 양을 조절하여, 이장의 걸성을 변화시켰다. 이때 주의할 점은 분말을 일시에 용액에 넣으면 이장이 형성되지 않으므로, 용액을 mixer로 지어 주면서 서서히 분말을 넣어준다. consistency (H₂O/100 parts plaster)가 70이 되도록 석고와 물을 섞어 모형을 제작하였다. solid와 drain casting을 하였으며, 건조된 모형에 증류수를 뿌려 주어서, 너무 빨리 모형이 이장의 물을 빨아들여 모형벽이 먼저 굳어버려서 내부에 등공이 생기는 것을 방지하고자 하였다.

본 연구에서 만든 성형체는 모두 1,550°C, 공기 중에서 2시간 소결하였다.

2-3 분말 및 소결체의 특성 조사

석유증발법에 의하여 제조된 혼합황산염의 열분해 반응을 조사하기 위하여, 시료를 10°C/min의 가열 속도로 1,100°C까지 질소 분위기에서 가열하면서 시차열분석을 하였다.

명반석에서 추출해 낸 alumina의 순도를 emission spectroscopy에 의하여 결정하였다.

1,200°C, 3시간에서 하소한 분말의 비표면적은 질소 가스 흡착방법에 의하여 측정되었다.

X선 회절분석에서는 Cu target와 Ni filter에 의한

Cu K_α 선을 사용하였다.

황산염 분말과 하소한 산화물 분말에 알코올을 첨가하여 초음속 진동기를 사용하여 분말을 분산시킨 후 전자 현미경으로 관찰하였다.

소결된 시료의 체적밀도 (bulk density)를 ASTM Cro-74에 의하여 측정하였다.

소결한 alumina 시료를 15. 6, 1 μm의 diamond paste로 각각 1, 2, 4시간 동안 표면을 연마 (polishing)한후, 1,380°C에서 50분간 열부식 (thermal etching)하고, 85% H₃PO₄ 부식제로 170°C에서 30분간 부식시켜, 광학 현미경으로 미세조직을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1 명반석으로 부터 알루미늄염의 추출

명반석을 NH₄OH로 침출한 다음, H₂SO₄로 침출할 때 alumina 추출양의 백분율과 H₂SO₄ 침출시간과의 관계를 Fig. 1에 표시하였다. 침출시간이 15분 이상 지나면 침출시간에 거의 영향을 받지않고 대략 89±1%의 추출율을 나타내고 있다. 본 연구에서는 광석중에 자유로이 존재하는 alumina 양과 광석중의 불순물 SiO₂와 결합되어 있는 alumina 양을 각각 분석할 수 없었으며, 산 침출을 통하여 추출된 alumina 양 89%가 순수한 명반석에 들어있는 alumina에서 추출된 것인지, 광석중에 자유로이 존재하는 alumina 또는 SiO₂와 결합되어 있는 alumina에서 추출된 것인지 확인할 수 없었다. 그러나 쓴 선관의 보고⁵⁾에 의하면 alumina 추출 실험에서 순수한 명반석에 들어있는 alumina는 산 침출에 의하여 쉽게 전량이 추출된다고 하였다. 89%의 alumina 추출양 속에는 명반석에 들어있는 alumina 전체량과 불순물 SiO₂와 결합되어 있는 alumina 중에서 일부가 추출된 것으로 생각된다. 장 시간의 침출에도 불구하고 89% 이상 alumina가 추출되지 않은 것은 기존 침출조건에서는 SiO₂와 결합되어 있는 alumina가 더 이상 추출 되지 않은 것이라 생각된다.

명반석에서 추출된 alumina의 성분을 emission spectroscopy에 의하여 분석하였다. 분석 결과에 (Table 1) 의하면 가장 많이 들어있는 불순물이 SiO₂로써 0.1 wt% 들어있고, 추출 과정에서 K₂O는 거의 제거되어 10⁻³ wt% 들어있다. alumina의 순도는 대략 99.9 wt%가 된다.

3-2 석유증발법에 의하여 제조된 분말의 특성

석유증발법에 의하여 제조된 분말의 특성을 조사하기 위하여 황산염 시약으로 부터 황산알루미늄, 황산마그네슘, 황산마그네슘알루미늄의 혼합 분말을 제조

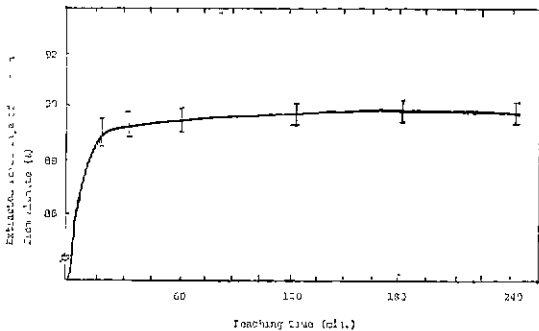


Fig. 1 Extracted percentage of alumina from alunit with H₂SO₄ leaching time.

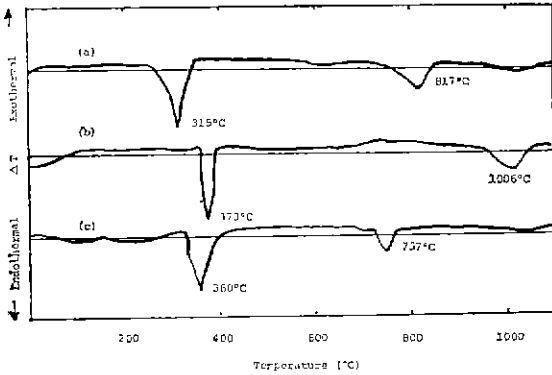


Fig. 2 Differential thermal analysis curves for (a) aluminum sulfate (b) magnesium sulfate (c) magnesium aluminum sulfate prepared by Hot Petroleum Drying Method.

Table 1. Emission Spectroscopic Analysis of Al_2O_3 Extracted from Alunite Ore.

Element	Al	Fe	Ni	Si	Mg	Sn
Amount (wt%)	Maj	10^{-2}	10^{-3}	10^{-1}	10^{-2}	10^{-4}
Element	Mn	Cu	Na	Ca	K	Cr
Amount (wt%)	10^{-2}	10^{-4}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-3}	10^{-2}

하이 시차 열분석한 결과 Fig. 2에 표시되었다. 시차 열분석 결과를 보면 황산알루미늄은 315°와 817°C, 황산마그네슘은 373°와 1,006°C, 그리고 황산마그네슘알루미늄은 360°와 757°C 부근에서 각각 흡열 반응 peak를 나타내고 있는데, 이것은 315°-360°C에서 결정수가, 757°-1,006°C에서 황산염이 각각 열분해 되는 것을 의미한다. 황산마그네슘알루미늄의 혼합염이 그것을 구성하고 있는 각각의 모체 황산염(817°와 1,006°C)보다 낮은 온도에서(757°C) 열분해가 일어나고 있다. 이것은 혼합황산염이 각각의 황산염들의 분자 상태로 균일한 혼합을 하고 있음을 말해주고 있다. 이와같은 사실은 마그네슘알루미늄의 혼합황산염을 제조한 동결 건조법⁶⁾, mullite 제조²⁾와 Mn-Zn ferrite 제조⁷⁾를 위한 석유증발법에서 똑같이 보고되었다.

X선 회절 pattern을 분석한 결과 800°와 880°C에서 하소한 분말은 넓은 peak를 나타내었고, 1,100°C에서 하소한 분말에는 아직 α -alumina 상의 peak가 나타나지 않았으며, 1,150°C에서 48시간 하소한 경우 α -alumina 상의 peak를 관찰할 수 있었다. 1,300°C에서 하소한 경우 거의 대부분이 α -alumina 상이 된 것

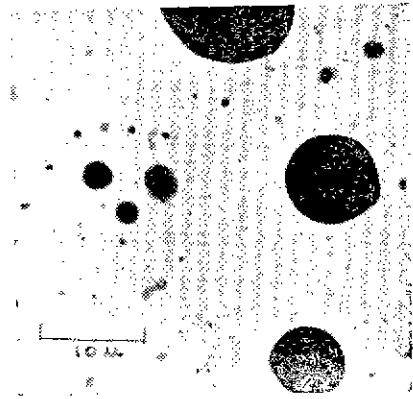


Fig. 3 Transmission electromicrograph of aluminum sulfate prepared by Hot Petroleum Drying Method.

을 확인할 수 있었다.

석유증발법에 의하여 제조된 황산알루미늄 분말을 전자 현미경으로 관찰하였다(Fig. 3). 분말의 모양은 구형을 이루고, 그의 크기는 0.5~13 μ m 정도이다. 커다란 구형 안에 미세한 입자들이 뭉치어 있을 것으로 생각된다. 분말 모양이 구형을 이루는 것은 현탁액을 만드는 과정에서 계면활성제인 Brij 30 또는 Span 85 (Fa. Atlas Chemie, Essen/West Germany)를 첨가하여, 현탁액이 석유 용탕(170°C)에 떨어져 물이 증발하는 동안에 구형을 유지할 수 있을 정도로 현탁액의 표면 에너지를 높혀 주었기 때문이다. 다른 한편 현탁액 방울이 석유 용탕에 떨어지는 즉시 물 분자가 증발되지 못하는 경우, 계면 활성제는 석유와 현탁 수용액 사이의 계면 에너지를 낮추어, 미세한 구형의 현탁액 방울을 만들어준다. 다음 순간 물 분자가 증발하면, 미세한 구형의 분말이 석유 용탕 속에 만들어진다. mullite 제조를 위한 석유증발법에 관한 연구(2)에서 전자 현미경으로 관찰한 건조된 황산알루미늄은 구형을 나타내며, 그의 크기는 0.05~0.1 μ m의 분포를 갖는다고 보고하였다. 그러나 아래의 Fig. 4a에 나타난 바와 같이 상기한 황산알루미늄은 석유 용탕에서 건조된 황산알루미늄을 800°C에서 2시간 동안 하소한 분말이 있음을 알 수 있다.

석유증발법에 의하여 제조된 황산알루미늄 분말을 800°, 880°, 1100°, 1300°C에서 2시간 동안 하소하여 전자 현미경으로 관찰하였다(Fig. 4). 시차 열분석, X선 회절분석과 전자 현미경 사진을 종합하여 관찰하면, 800°C에서 하소한 분말은 0.05~0.1 μ m의 크기를 가진 구형으로 나타나며, 아직도 분해되지 않은 황산

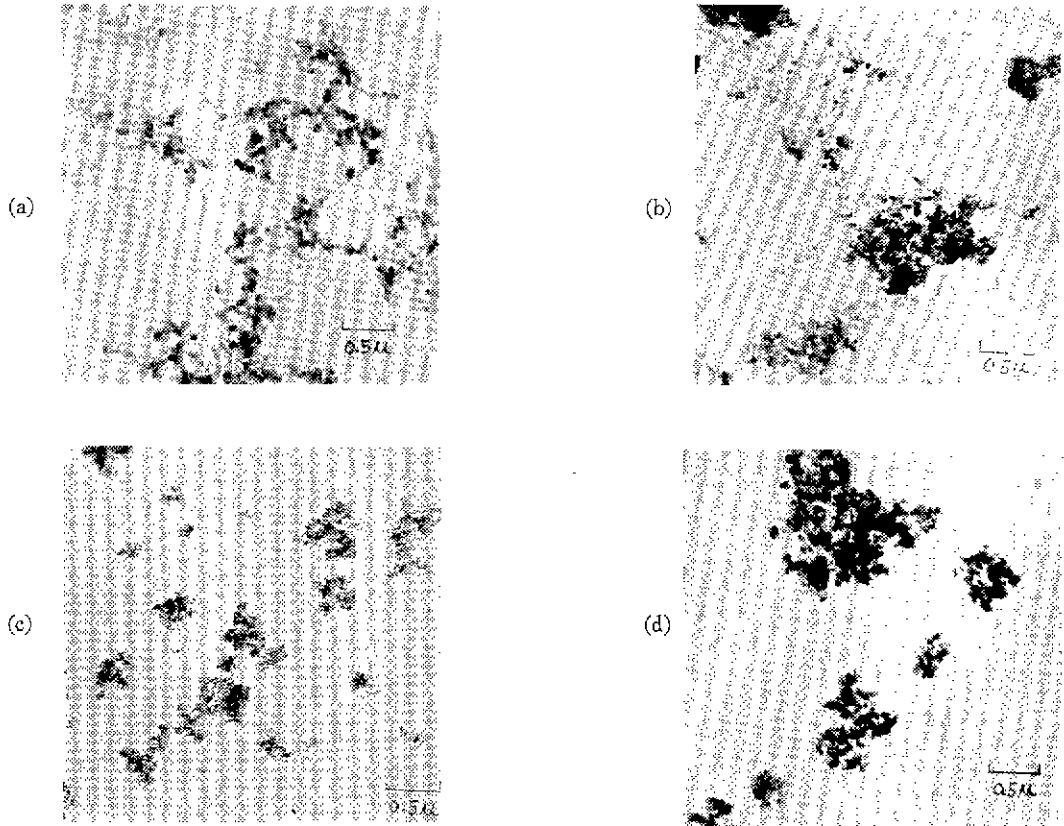


Fig. 4 Transmission electromicrograph of aluminum sulfate calcined at (a) 800°C (b) 880°C (c) 1,100°C (d) 1,300°C for 2 h

염의 비정질 상태로 존재하고 있음을 알수 있다. 880°C에서 하소한 분말은 비정질의 황산알루미늄과 γ -alumina로 생각되며, 황산알루미늄은 800°C에서 하소한 분말과 거의 비슷한 크기의 구형을 나타내고 있다. 1,100°C에서 하소한 분말의 크기는 0.01~0.02 μ m이며, γ -alumina 상을 나타낸다. 1,300°C에서 하소한 시료는 0.09~0.1 μ m의 크기를 가지는 α -alumina 상으로 이루어져 있다.

3-3 추출된 알루미늄염으로부터 가압 성형에 의하여 제조된 alumina의 특성

명반석으로부터 추출된 알루미늄염을 석유증발법으로 처리하여 하소, 가압성형, 소결 과정을 거쳐서 준비된 시료 1과 추출된 알루미늄염을 그대로 직접 하소, 가압성형, 소결 과정을 거쳐서 준비된 시료 2에 대하여 하소 분말의 입자 크기와 소결 밀도는 Table 2에 표시되어 있다. 시료 2의 하소, 가압성형, 소결 조건은 위의 실험 방법에 적어 있는대로 시료 1과 똑

갈게 하였다. 시료 1의 상대 소결 밀도는 90.7%로서 시료 2의 80.8%보다 훨씬 높고 또한 하소 분말의 입자크기도 시료 1이 시료 2에 비해서 더 미세하다. 99.99% 순도의 황산알루미늄 시약으로부터 석유증발법에 의하여 준비한 시료의 상대 소결밀도를 측정할 결과 94.4%로써 시료 1보다 높은 값을 보여주었다. 이것은 명반석으로부터 추출된 alumina 속에 SiO₂가 불순물로 존재하여 소결에 나쁜 영향을 주기 때문이라 생각된다. Cahoon⁸⁾은 소량의 SiO₂가 alumina의 소결점을 크게 저하시킨다고 보고하였다.

명반석으로부터 추출된 알루미늄염에 0.25 wt% magnesia를 첨가하여 만들어진 시료에 대하여 하소 분말의 입자 크기와 소결 밀도는 Table 3에 표시되어 있다. 소량의 magnesia를 첨가하여 혼합하는데 석유증발법(시료 1)과 ball milling 방법(시료 2)을 사용하였다. 시료 1의 입자 크기가 시료 2보다 더 미세하지만, 소결 밀도는 더 낮게 나타나고 있다. 그 이유로서 다

Table 2. Particle Size of Calcined Powder and Sintered Density of Pure Alumina

Specimen No.	Starting material	Preparation process	Specific surface area(m ² /g)	Particle size(μm)	Sintered density ρ _s (g/cm ³)	Sintered density ρ _s / Theoret. density ρ _t * (%)
1	NH ₄ Al(SO ₄) ₂	Hot Petroleum Drying Method	24.7	0.061	3.59	90.7
2	NH ₄ Al(SO ₄) ₂	Calcination	19.2	0.078	3.20	80.8

* Theoretical density of Al₂O₃ ρ_t=3.95 g/cm³

음 두가지를 생각할 수 있다. 첫째로 Linde alumina의 순도가 99.99%임에 반하여 명반석으로 추출된 alumina는 SiO₂와 같은 불순물을 0.1% 이상을 포함하고 있기 때문이라고 생각된다. 둘째로 성형밀도의 차이라고 생각되는데 시료 1과 시료 2의 상대 성형밀도는 각각 49.2%, 53.6%로서 시료 2가 훨씬 높은값을 보여준다. Bruch⁹⁾는 alumina의 소결에서 성형밀도가 소결밀도에 큰 영향을 미친다고 보고하였다. 또한 Berrin^{10,11)}은 등결전조별 등으로 제조한 non-Bayer alumina와 ball milling 처리를 거친 Bayer alumina의 소결 연구에서 non-Bayer alumina의 입자는 미세하나 성형밀도가 낮아서 Bayer alumina에 비해 낮은 소결밀도를 갖는다고 보고하였다. 성형밀도가 낮아지는 이유로서 non-Bayer alumina 분말은 쉽게 분리되지 않는 강한 응집(agglomerate) 상태를 나타내기 때문이라고 설명하였다.

· 시료 1과 2의 하소된 분말을 전자현미경으로 관찰한 결과는 Fig. 5와 같다. 석유증발법에 의해 제조된 분말에서는 ball milling의 경우에 비해서 입자가 미세하나, 사슬 모양의 응집 상태를 보여주고 있다. 이러한 사슬 모양의 응집 상태가 성형 과정에서 입자들 상호간의 flow를 어렵게하여 성형밀도가 낮아진 것으로 생각된다.

3-4 시약으로 부터 이장주입 방법에 의하여 제조된

alumina의 특성

황산염 시약을 석유증발법으로 처리하여, 하소, 이장주입, 소결의 과정을 거쳐서 준비된 시료와 산화물 시약을 ball milling으로 처리하여, 하소, 이장주입, 소결의 과정을 거쳐서 준비된 시료에 대한 최적의 이장의 교체/액체의 양과 소결밀도는 Table 4에 표시되어 있다. 이때 석유증발법과 ball milling의 경우, 하소와 소결은 물론 똑같은 조건에서 시행되었다. 석유증발법에 의하여 제조된 분말의 이장은 산화물 시약으로 부터 ball milling에 의하여 제조된 분말의 이장에 비해서 교체/액체의 양이 훨씬 적어야만 비로서 두 이장이 같은 점성을 나타낸다. ball milling에 의하여 제조된 분말은 교체/액체의 양=77/23에서 최적의 점성을 가질 수 있었으나, 석유증발법의 분말은 77/23의 비율로 섞으면, 점성이 너무 커서 이장이 만들어지지 않았다. 똑같은 무게의 산화물 시약과 석유증발법 분말의 부피를 비교한 결과, 산화물 시약은 석유증발법 분말의 부피의 70% 밖에 되지 않았다. 석유증발법의 분말로부터 이장을 만드는 경우, 교체량을 66%에서 63%로 낮추면 점성이 낮아져 이장주입이 잘 되지만, 소결밀도가 훨씬 낮아진다. deflocculation 시킬때 어떻게 하면 이장의 액체의 양과 점성을 최소로 할 수 있는가 하는 것이 문제가 되었다. 이 두가지 조건은 서로 상반되는 효과를 나타내므로 본 연구에서 최적의

Table 3. Particle Size of Calcined Powder and Sintered Density of Alumina Doped with 0.25 wt% Magnesia

Specimen No.	Starting material	Preparation process	Specific surface area(m ² /g)	Particle size(μm)	Sintered density ρ _s (g/cm ³)	Sintered density ρ _s / Theoret. density ρ _t (%)
1	NH ₄ Al(SO ₄) ₂ + MgSO ₄ ·7H ₂ O*	Hot Petroleum Drying Method	25.8	0.058	3.68	92.9
2	Al ₂ O ₃ ** + MgO*	Ball milling	13.26	0.114	3.81	96.2

* Wako pure chemical industries Ltd/Japan

** Linde, Union carbide Co./U. S. A.

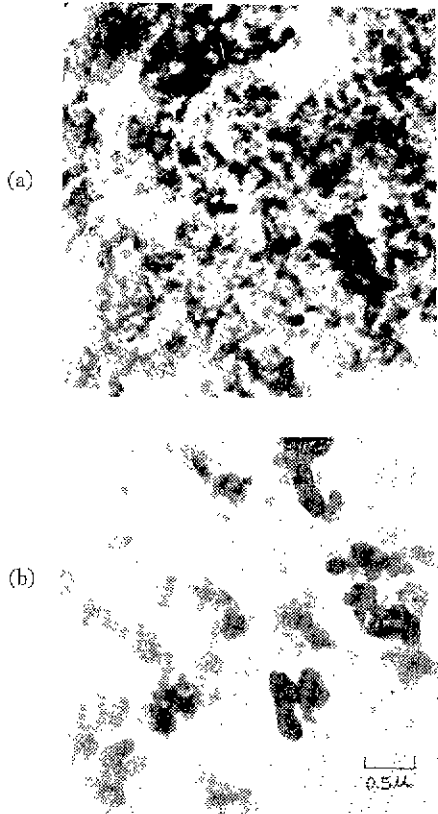


Fig. 5 Transmission electromicrograph of alumina powder doped with 0.25wt% magnesia prepared by (a) Hot Petroleum Drying Method (b) ball milling and calcined at 1,200°C for 3 h

조건을 찾아 보았다.

석유증발법에 의해 0.25 wt% magnesia를 첨가하여 이상

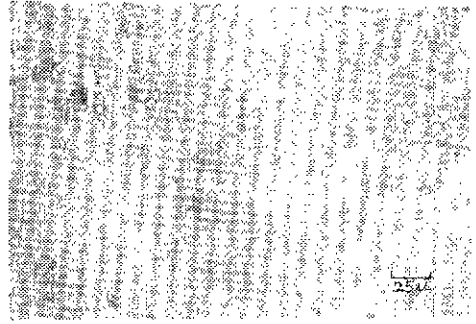


Fig. 6 Microstructure of sintered alumina doped with 0.25wt% magnesia prepared by Hot Petroleum Drying Method and slip casting.

주입으로 성형하고, 소결한 시료의 미세조직은 Fig. 6에 나타나 있다. 입자 성장이 비교적 균일하였던 평균 입자 크기는 22 μ m이었다. 이것은 magnesia가 alumina와 고용체를 형성하여 alumina의 불균일 입자성장(discontinuous grain growth)을 방지하여 준다^{9,12)} 보고와 비슷한 결과를 보여주고 있다.

4. 결 론

1) 저품위의 국내산 명반석으로 부터 NH₄OH 침출과 H₂SO₄ 침출을 복합 사용하여 공석내의 총 alumina의 89 \pm 1%를 추출하였으며, 용매 추출법에 의하여 불순물을 제거하여 99.9% 순도의 alumina를 얻었다.

2) 명반석에서 추출한 황산암모늄알루미늄으로 부터 석유증발법에 의하여 0.1 μ m 정도의 균일한 크기를 갖는 alumina 분말을 제조하였다.

3) 석유증발법에 의하여 제조된 alumina 분말은 사슬 모양의 응집을 형성하였으며, 이 응집이 성형 과정에서 compacting을 어렵게 만든다.

4) 석유증발법에 의하여 제조된 alumina 분말로 부터

Table 4. Solid/Liquid Content of the Optimum Slip and Sintered Density

Composition	Starting material	Preparation process	Solid/liquid content	Sintered density ρ_s (g/cm ³)	Relative density ρ_s/ρ_{Theor} (%)
Al ₂ O ₃	Al ₂ (SO ₄) ₃ * ·17H ₂ O	Hot Petroleum Drying Method	63/37	3.15	79.5
	Al ₂ O ₃ **	Ball milling	77/23	3.09	78.0
Al ₂ O ₃ + 0.25 wt% MgO	Al ₂ (SO ₄) ₃ * ·17H ₂ O+	Hot Petroleum Drying Method	66/34	3.84	97.0
	MgSO ₄ ·7H ₂ O**		63/37	3.59	90.7
	Al ₂ O ₃ **+MgO**	Ball milling	77/23	3.28	82.8

* Extra pure reagent kanto chemical Co. Inc./Japan

** Wako pure chemical industries Ltd/Japan

이장을 만들때, 그대로 하소하여 만들어진 alumina 분말에 비하여 코체양을 훨씬 적게 취하여만 이장주입에 적합한 점성을 나타내었다. 또한 전자의 이장주입으로 성형한 소결체는 후자의 경우에 비해 높은 소결밀도를 보여주었다.

참 고 문 헌

1. P. Reynen, H. Bastius, M. Faizullah, and H. v. Kamptz, "Nasschemische Methode zur Erzeugung von Synthetischen Rohstoffen und von Homogenen Pulvern fuer Physikalisch-Chemische Untersuchungen", *Ber. Dtsch. Keram. Ges.*, **54**(3), 63 (1977)
- 2) 변수일, "다성분계 산화물의 요업재료 제조를 위한 석유증발 건조방법", 본지, **14**(3), 163 (1977)
- 3) Y S Kim and F.R. Monforte, "Theoretically Dense (99.9%), Polycrystalline Alumina Prepared from Cryochemically Processed Powders", *Bull. Amer. Ceram. Soc.*, **50**(6), 532 (1971)
- 4) G.B. Shakhtaktiskij and Sh. P. Banamov, "Extraction of Alkali Metal Sulfates from Alunite by Ammonia Leaching", *Azerbajdzhanskij Khim. Zh.* **1**, 107 (1976)
- 5) 손선관, "국산 Alunite 로 부터 Alum 과 Aluminum Sulfate 추출에 관한 연구". 단국대 논문집 **2**, 121 (1968)
- 6) F. J. Schnettler, F.R. Monforte, and W.W. Rhodes, "A Cryochemical Method for Preparing Ceramic Materials", *Science of Ceramics*, **4**, 79 (1968)
- 7) 변수일, "석유증발 건조방법에 의한 Mn-Zn Ferrite 의 제조에 관한 연구" 본지, **16** (2), 69 (1979)
- 8) H.P. Cahoon, and C.J. Christensen, "Sintering and Grain Growth of α -Al₂O₃", *J. Amer. Ceram. Soc.*, **39**(10), 337 (1956)
- 9) C.A. Bruch, "Sintering Kinetics for the High Density Alumina Process", *Bull. Amer. Ceram. Soc.*, **41**(12), 799 (1962)
- 10) L. Berrin, D.W. Johnson, and D.J. Nitti, "High Purity Reactive Alumina Powders: I Chemical and Powder Density", *Bull. Amer. Ceram. Soc.*, **51** (11), 840(1972)
- 11) D.W. Johnson, D.J. Nitti, and L. Berrin, "High Purity Reactive Alumina Powders: II Particle Size and Agglomeration Study", *Bull. Amer. Ceram. Soc.*, **51**(12), 896 (1972)
- 12) R.L. Coble, "Sintering Alumina: Effect of Atmospheres", *J. Amer. Ceram. Soc.*, **45**(3), 123 (1962)