

분무열분해법에 의한 NiO 첨가 Al₂O₃ 분체의 합성

박정현 · 조경식 · 김한태
연세대학교 공과대학 요업공학과
(1991년 6월 4일 접수)

Synthesis of NiO-doped Al₂O₃ Powder by Spray Pyrolysis

Jcong-Hyun Park, Kyeong-Sik Cho and Han-Tae Kim

Dept. of Ceramic Engineering, Yonsei University

(Received June 4, 1991)

요 약

Al(NO₃)₃·9H₂O와 Ni(NO₃)₂·6H₂O의 에탄올용액으로부터 2류체노즐을 사용한 분무열분해법에 의해 Al₂O₃와 NiO 첨가 Al₂O₃ 분체를 합성하였다. 출발용액의 농도를 0.3 mol/l로 하여 분무시험 결과 액적은 평균크기가 8.99~9.68 μm이고 4.57~5.12의 표준편차값을 갖는다. 1000°C에서 합성한 분체는 대부분 구형이며, 0.1~3.0 μm의 크기를 갖고, 비표면적을 측정할 결과 22.34~24.20 m²/g이었다. 모든 조성분체에서 결정상은 γ-Al₂O₃이며, 1100°C에서 1시간 하소에 의해 완전히 α-상으로 전이하였다. 순수 Al₂O₃ 소결시편에 비해 NiO를 첨가한 경우가 미세구조가 좋아 0.3 wt% NiO를 첨가했을 때 거의 이론밀도에 가까운 치밀한 미세구조를 갖는다.

ABSTRACT

Al₂O₃ and NiO-doped Al₂O₃ powders were prepared from the ethanol solution of Al(NO₃)₃·9H₂O and Ni(NO₃)₂·6H₂O by spray pyrolysis method using two-fluid nozzle. As a result of spraying test with 0.3 mol/l concentration starting solution, mean droplet sizes varied with 8.99~9.69 μm and those standard deviation were 4.57~5.12. As-prepared powders which were synthesized at 1000°C have spherical shape, sizes of 0.1~3.0 μm and specific surface area of 22.34~24.20 m²/g. Most powders consisted of γ-Al₂O₃ phase and transformed into α-Al₂O₃ phase by calcination at 1100°C for 1 hr. NiO-doped Al₂O₃ sintered bodies had better sinterability than those of pure Al₂O₃ and 0.3 wt% NiO-doped Al₂O₃ had near theoretical density and dense microstructure.

1. 서 론

분무열분해법¹⁻¹⁶⁾(spray pyrolysis method)에 의한 세라믹 분체합성은 금속염 용액의 미세한 액적을 고온 분위기로 유도하여 아주 짧은 시간 내에 용매 증발, 염의 분해 및 성분들간의 반응에 의해 원하는 세라믹 원료 분체를 제조하는 방법으로 많은 장점을 지니고 있다.

첫째, 분무열분해법은 액상법에 속하므로 원자스케일의 조성균질성과 미량성분인소의 균일 분산성을 갖는 용액의 특성을 유지하는 세라믹 분체를 얻을 수 있다.

둘째, 가열로내의 고온분위기 중에서 피가열체(액적)가 가열되는 간접 가열방식을 택하는 점에서 화염이나 고온 연소가스를 직접 피가열체에 접촉시키는 직접 가열방식의 화염분무법¹⁷⁾(flame atomization technique)과

분무배소법¹⁸⁻¹⁹⁾(spray roasting technique)과 비교하여 순도가 좋은 원료 분체를 얻을 수 있다.

세째, 다성분계의 분체합성일 경우 액상법에서 일어날 수 있는 용해도 차이에 따른 선택적인 편석 결정화 현상을 미세한 액적내로 한정시킬 뿐 아니라, 극히 단시간내에 반응되기 때문에 이와 같은 결점을 최소화시킬 수 있으며, 세라믹 원료 분체로서 가장 이상적인 구형의 미립 분말을 얻을 수 있다.

이와 같은 장점을 지닌 분무열분해법에 의해 Al₂O₃ 분체를 합성한 연구의 예는 다음과 같다. D.M. Roy 등¹¹⁾은 질산염을 750~950°C의 분위기로 분무시켜 건조 및 열분해과정을 동시에 일어나게 하여 서브마이크론의 Al₂O₃ 분체를 제조하였는데, 이때 용액의 농도가 낮을수록 평균입자가 작아지며, 공기공급압력이 낮으면 입자크기

분포가 넓고, 높으면 제조분체가 응집되는 현상이 일어나서 적당한 압력(그들의 장치조건에서 8~12 psi)으로 공기가 공급될 때 서브마이크론의 입자가 되는 것을 관찰하여 생성분체의 형상이 용액의 농도 및 공기공급 압력에 영향을 받는 것을 보고하였다.

Y. Hirata 등^{12,13)}은 질산염-에탄올 용액을 분무열분해시켜 β형 Al₂O₃ 분체 제조 및 소결성에 관한 연구에서 800~1400°C의 분무열분해분체는 1~15 μm의 중공구상 γ-Al₂O₃이며, 이를 1100°C에서 1시간 이상 하소하여 β형 Al₂O₃로 전환시켰고, 이들 분체로부터의 소결성은 분체 제조온도, 소결온도 및 소결시간이 영향을 미친다고 하였다.

G.L. Messing 등¹⁴⁾은 질산염용액을 분무열분해시켜 20 μm 정도의 다공성응집분체 및 서브마이크론 입자가 혼재하는 Al₂O₃ 분체를 제조하였는데, 이와 같은 생성분체의 특성은 원료염의 분해경로에 따라 달라지는 것을 지적했다.

S.C. Zhang 등¹⁵⁾은 Al₂(SO₄)₃·16H₂O를 분무열분해시켜 Al₂O₃ 분체를 합성할 때, 원료염의 용해도온도의존성에 관한 영향을 연구하여 용해도가 양의 온도계수, 즉 염이 온도가 올라갈수록 용해도가 높아지는 성질을 갖을 때는 분해되기 전에 탄성변형이나 용융되지 않을 수 있으므로 합성되는 분체가 치밀한 구형입자로 된다고 하였다.

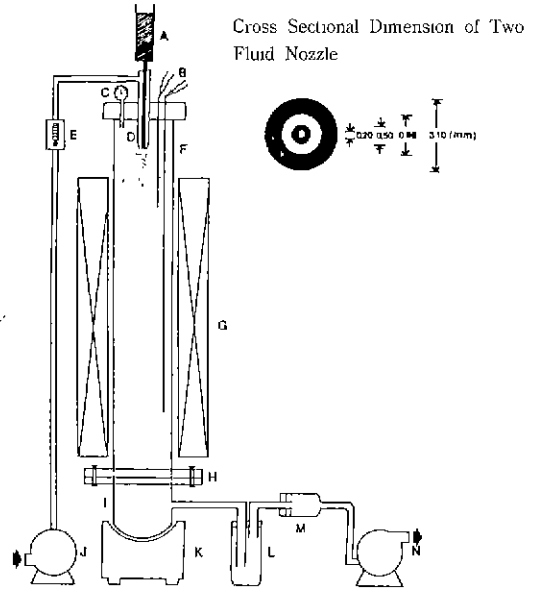
그러나, 이와 같이 분무열분해법에 의해 Al₂O₃ 분체를 제조할 때 소결첨가제로 알려진 산화물공급원을 원료용액에 첨가하여 분체를 합성하고 이 분체의 소결성에 관한 연구는 이루어지지 않으므로, 본 연구에서는 Al₂O₃의 소결시 치밀화 및 입자성장의 억제효과를 잘 나타내는 MgO를 첨가해서 Al₂O₃ 분체를 제조¹⁶⁾한데 이어 NiO 첨가 Al₂O₃ 분체를 제조하고 이들 분체의 소결성에 관하여 연구하였다.

2. 실험방법

2.1. 분체합성

분무열분해법을 이용하여 NiO 첨가 Al₂O₃ 분체를 합성하기 위한 출발용액의 조제에 쓰인 용질은 특급시약 Al(NO₃)₃·9H₂O(Junsei Chemical Co., Ltd., Japan)와 Ni(NO₃)₂·6H₂O(Junsei Chemical, Ltd., Japan)로 하였으며 용매는 C₂H₅OH(Duksan Pharmaceutical Co., Ltd., Korea)를 사용하였다.

Al(NO₃)₃·9H₂O와 Ni(NO₃)₂·6H₂O를 평량하여 용액의 농도를 0.3 mol/l가 되도록 C₂H₅OH에 넣고 자석교반기로



- A: Solution Container
- B: Thermocouple (CA)
- C: Pressure Gauge
- D: Two-Fluid Spray Nozzle (Pyrex)
- E: Flow Meter
- F: Alumina Tube (I.D.: 7.5 cm, L: 115 cm)
- G: Electric Furnace (Kanthal Heating Zone: 60 cm)
- H: Supporter (Silica Coated Cu)
- I: Collector (Pyrex)
- J: Air Compressor
- K: Heating Mantle
- L: Auxiliary Trap
- M: Glass Filter
- N: Vacuum Pump

Fig. 1. Apparatus for spray pyrolysis.

충분히 교반시켜 균일하게 혼합시켰다. 이때 Al(NO₃)₃·9H₂O와 Ni(NO₃)₂·6H₂O가 완전히 분해되어 Al₂O₃ 및 NiO로 되는 양을 기준으로 하여 Al₂O₃에 각각 0.0, 0.1, 0.3 및 0.5 wt% NiO가 첨가되도록 환산하여 넣었다.

이와 같이 제조한 출발용액은 Fig. 1과 같은 분무열분해장치를 이용하여 분체를 합성하였다. 장치는 분무부, 반응부와 포집부의 부분들이 일체형으로 구성되어 있다.

분무부에서는 용액을 미립화시키는 단계로서, 제조된 출발용액을 2류체노즐을 통하여 분무되는데 외부 공기노즐에 공급되는 압축공기의 힘으로 직경 0.20 mm의 미세한 내부 용액노즐을 통하여 액적 상태로 분무시킨다. 이때 공기 공급압력은 1 atm, 공기 주입유량은 10 l/min인 조건에서 분무시켰으며 로 내부로부터의 오염을 방지하고 pyrex 유리질의 2류체노즐의 막힘을 방지하며

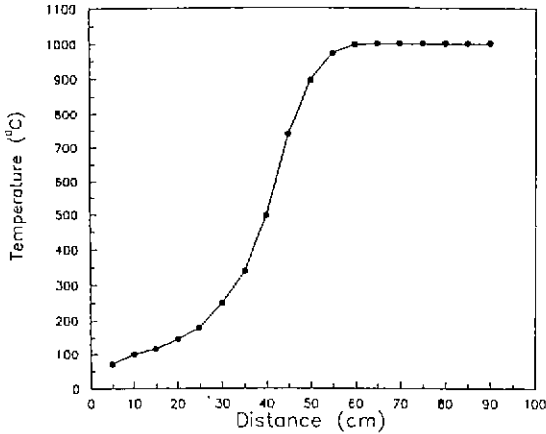


Fig. 2. Temperature gradient in pyrolysis furnace at the condition of reaction temperature 1000°C (air flow rate : 10 l/min).

분무 방향을 반응관 중심으로 유도하기 위해 노즐 주위에 실리콘으로 코팅한 황동 보호관을 설치했다.

반응부에서는 미세한 액적들이 용매증발, 염의 석출 및 산화물로의 분해반응이 일어나는 단계로서 알루미늄 튜브 내의 반응부분이다. 분무열분해 온도를 1000°C로 고정시켰는데 이는 출발물질로 사용한 질산염들의 열분해 반응은 더 낮은 온도에서 일어나지만 분무된 액적의 반응관 체류시간이 짧기 때문에 예비실험을 통하여 1000°C 정도가 되어야 완전한 열분해반응이 일어남을 알았기 때문이다. 또 분무된 액적의 급격한 용매증발을 방지하기 위해 노즐은 1000°C를 유지하고 있는 로 중앙부와 40 cm 떨어뜨려 분무시켰고, 로 중앙부의 온도가 1000°C일 경우 반응관 내의 위치에 따른 온도구배를 Fig. 2에 나타내었다.

포집부는 합성된 분체를 포집하는 단계로서 합성분체는 pyrex의 원형통과 보조트랩을 거치게 하여 장치조작 도중에 발생할 수 있는 미반응물을 걸러내고 유리섬유 여과지에 주로 포집하게 되는데, 이는 압축공기의 분사력 및 진공펌프의 흡입력을 이용하여 행하게 된다.

2.2. 소결시편 제조

합성한 각 조성 분체는 110°C로 유지시킨 건조기에서 충분히 건조시키고 분체 표면에 흡착된 수분, 알콜 및 분해가스의 제거와 α상외로의 전이를 목적으로 1050°C 및 1100°C에서 1시간 하소하였다.

하소 분체는 경화강화물드를 사용하여 700 kg/cm²의 압력으로 일축성형하여 지름 11.2 mm, 높이 약 3 mm의

디스크형 모양으로 만들고 다시 15,000 psi의 압력으로 냉간정수압 성형하였다.

성형된 시편은 로내로부터의 오염을 방지하기 위하여 고순도 알루미늄 도가니로 덮고 상업용 알루미늄 분말 (A-12)로 충전시켜 super-kanthal을 발열체로 사용한 전기로에서 소성한 후 로내에서 자연냉각시켰다. 이때 소성 조건은 공기분위기이며 온도는 각각 1600, 1650 및 1700°C이고 유지 시간은 2시간으로 하였다.

2.3. 분석 및 측정

출발용액의 물리적성질을 알아보기 위하여 B형 점도 측정기(東京計器, BL形, 日本), Hydrostatische Wagge (Sauter, Germany)와 모세관을 이용하여 점도, 밀도 및 표면장력을 측정하였다. 조제한 출발용액을 2류체노즐에 의해 분무시키면 구형의 액적들로 미세화시킬 수 있는데, 이때 액적들의 크기를 분석하기 위하여 각각의 출발용액을 공기중에서 본 실험에서 사용한 2류체노즐로 분무시켜 실리콘웨이퍼 표면에 흡착시킨 후 광학현미경(Nicon, Type 104, Japan)으로 관찰하였다. 이때 날아다니는 액적의 포집효율을 높이기 위해, 비교적 큰 액적들이 합체되지 않으며 작은 액적들이 흐름선 밖으로 흘러나가지 않도록 생각되는 노즐 선단으로부터 30 cm 거리에서, 한번의 길이가 20 cm인 정사각형 실리콘 웨이퍼 흡착셀을 분무중심방향을 통과가게 수평이동시키며 포집하였다. 이와 같은 방법으로 흡착시킨 액적의 광학현미경사진을 크기분석하였는데 이 분포에 대한 표준편차는 다음의 식²⁰⁾을 이용하여 구하였다.

$$\sigma = \left(\frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^n (D_i - D_m)^2 \cdot f_i \right)^{0.5}$$

여기서, σ 는 표준편차이고, D_i 는 각 구간별 평균액적 직경, D_m 은 총 액적의 평균직경, f_i 는 각 구간별 액적의 수이다.

각각의 조건에서 합성한 분체의 열분해, 미반응물의 잔존유무 및 결정화온도를 알아보기 위하여 열분석기 (Dupont 9900, France)를 이용하여 공기중에서 5°C/min의 승온속도로 상온에서 1450°C의 온도범위까지 시차열분석을 행하였으며, 상의 분석을 위해 X-선 회절(Cu K α , 30 kV~10 mA, 8°(2 θ)/min)분석을 하였고, 비표면적을 측정하기 위해 Surface Area Analyzer(Flow-Sorb II-2300, Micromeritics, U.S.A.)를 사용하여 BET법(single point method)에 의해 행하였다.

각각의 조성에서 합성한 분체 및 소결시편의 미세구조는 주사전자현미경(H-600, Hitachi, Japan)을 사용하여

Table 1. Physical Properties of Solution

Solution Concentration (mol/liter)	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O Doping Conc. (Oxide Base, wt%)	Density (g/cc)	Viscosity (cP)	Surface Tension (dyne/cm)
0.3	0.00	0.915	4.700	23.893
	0.10	0.915	4.652	26.273
	0.30	0.916	4.484	29.522
	0.50	0.916	4.224	30.363

Table 2. Spraying Conditions of Solutions

Solution Concentration (mol/liter)	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O Doping Conc. (Oxide Base, wt%)	Volumetric Flow Rate (m ³ /sec)		Relative Velocity of Air to Solution (m/sec)	Calculated Mean Droplet Size (μm)
		Air(x 10 ⁻⁴)	Solution(x 10 ⁻⁹)		
0.3	0.00	1.67	2.63	316.81	9.473
	0.10	1.67	2.62	316.81	9.928
	0.30	1.67	2.60	316.81	10.520
	0.50	1.67	2.60	316.81	10.664

관찰하였는데 소결시편의 경우는 SiC 연마지 및 0.05 μm 알루미나 분말과 diamond paste로 순차적 표면연마하여 1450°C에서 1시간 열에칭한 후 관찰하였다.

또한 소결시편의 밀도측정은 KSL 3114 규격에 준하여 행하였고 상대밀도는 부피밀도와 이론밀도(3.387 g/cm³)와의 백분율로 하였으며 각 시편당 5회 이상 반복하여 측정된 다음 평균값을 취하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 출발용액 및 분무액적의 성질

Al₂O₃ 및 NiO 첨가 Al₂O₃ 분체를 합성하기 위해 일정량 Al(NO₃)₃·9H₂O, Ni(NO₃)₂·6H₂O를 C₂H₅OH에 용해시켜 0.3 mol/l의 농도가 되도록 조제한 출발용액의 물리적 성질 측정결과를 Table 1에 나타내었다. 이때 용액의 농도가 감소할수록 분체의 평균입경은 감소하나 희석용액을 사용하면 분체수거율이 떨어지므로 이를 고려하여 출발용액의 농도는 0.3 mol/l로 고정하였다.

Ni(NO₃)₂·6H₂O의 첨가량 변화에 따라 용액의 밀도는 0.915~0.916 g/cc로 거의 변화가 없었고, 점도는 Al(NO₃)₃·9H₂O만 녹였을 때는 23.893 dyne/cm에서 Ni(NO₃)₂·6H₂O를 첨가할수록 증가하는 경향을 나타내었다.

이와 같은 물리적 성질을 지닌 출발용액을 본 실험에서는 2류체노즐로부터 고속으로 분무하여 액적으로 미립화시켜 고온분위기 중에 도입하여 반응시켰으며,

이와 동일한 분무조건(공기 및 용액의 주입유량, 상대속도)으로 공기중에서 분무시켜 액적의 성질을 알아보았다. 본 실험에서와 같이 2류체노즐을 써서 분무시킬 때 액적은 구형이며 평균크기는 Nukiyama와 Tanasawa에 의해 제안된 실험식²¹⁾에 잘 맞는 것으로 알려져 있으므로 분무조건 및 이 식에 대입한 평균액적크기 계산치를 Table 2에 나타내었다.

분무조건에서 공기주입유량은 단면적이 일정한 노즐 구멍을 통하여 1 atm의 압력을 유지시키므로 1.67×10⁻⁴ m³/sec로 일정하나 용액주입유량은 농도가 높아짐에 따라 미량씩 감소하는데, 용액에 대한 공기의 상대속도는 공기 흐름속도가 매우 빠르므로 거의 차이가 없다. 액적의 평균크기는 10±0.7 μm이며 Ni(NO₃)₂·6H₂O의 첨가량을 변화시키에 따른 평균액적 크기의 계산값을 첨가량이 증가함에 따라 커지는 경향을 보인다. 따라서 본 실험에서 조제한 출발용액의 농도범위에서는 물리적 성질 중 점도, 표면장력과 용액 주입유량 차이가 액적의 크기를 좌우하는 가장 큰 요인이 됨을 알 수 있다.

Fig. 3는 각 조성의 출발 용액들을 분무시켜 실리콘웨이퍼 위에 흡착시킨 후 광학현미경으로 관찰한 액적사진으로 Ni(NO₃)₂·6H₂O 첨가에 따른 크기변화는 크게 눈에 띄지 않으며, 모든 조성에 있어서 작은 것부터, 상대적으로 큰 액적의 크기분포를 보이고 있다. 이들의 광학현미경 사진을 이용하여 분무된 각 액적의 크기를 구간별로 측정하고 그 분포도를 Fig. 4에 나타내었는데,

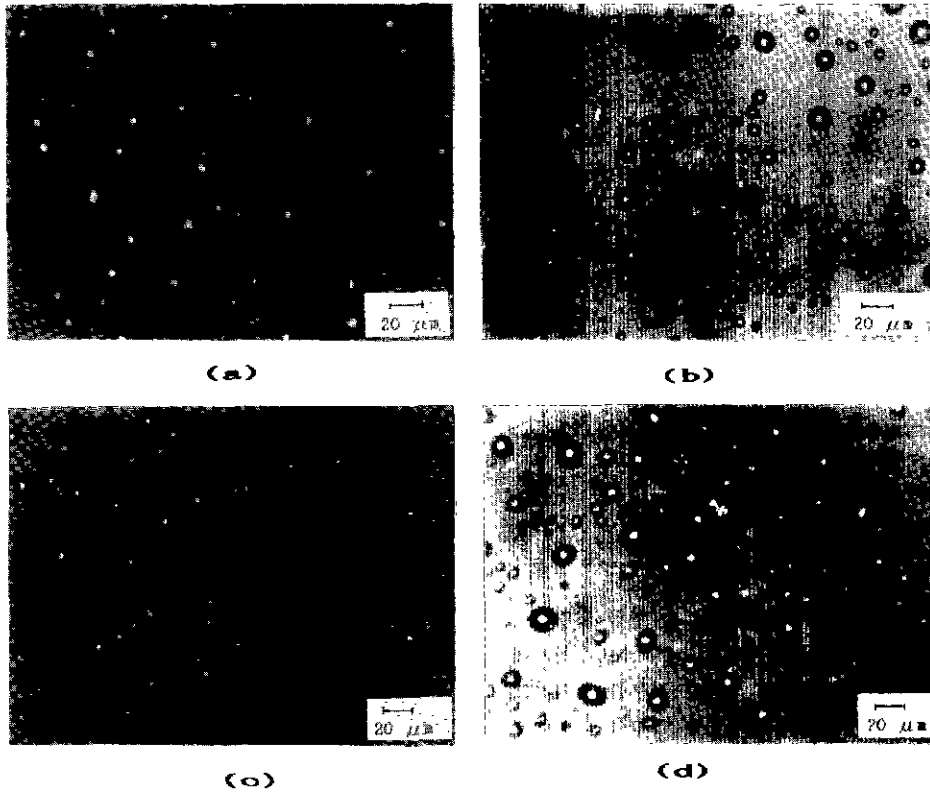


Fig. 3. Photographs of sprayed droplets of 0.3 mol/l Al(NO₃)₃·9H₂O solutions doped with Ni(NO₃)₂·6H₂O; (a) 0.0 wt% NiO, (b) 0.1 wt% NiO, (c) 0.3 wt% NiO and (d) 0.5 wt% NiO.

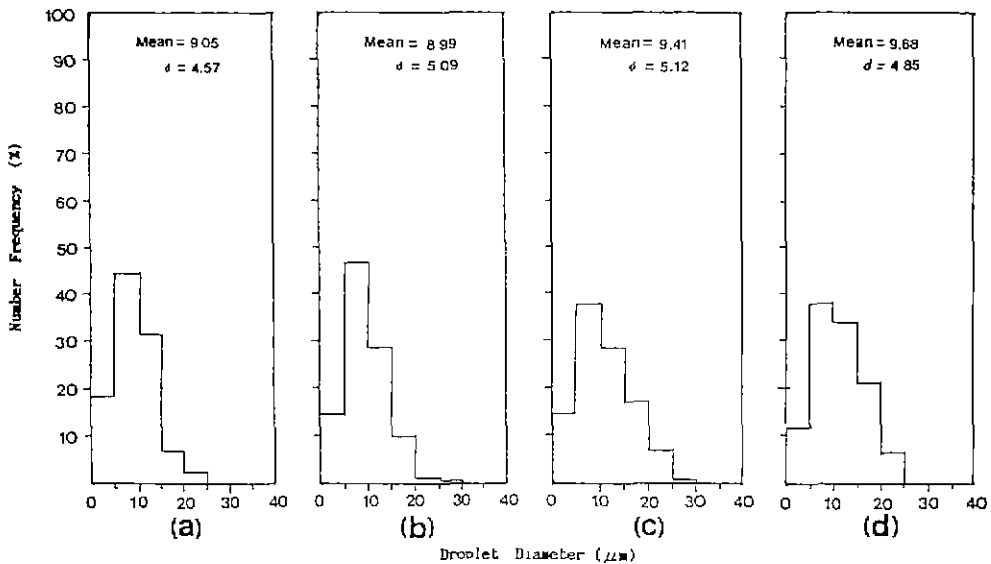


Fig. 4. Droplet size distribution of 0.3 mol/l Al(NO₃)₃·9H₂O solutions doped with Ni(NO₃)₂·6H₂O; (a) 0.0 wt% NiO, (b) 0.1 wt% NiO, (c) 0.3 wt% NiO and (d) 0.5 wt% NiO

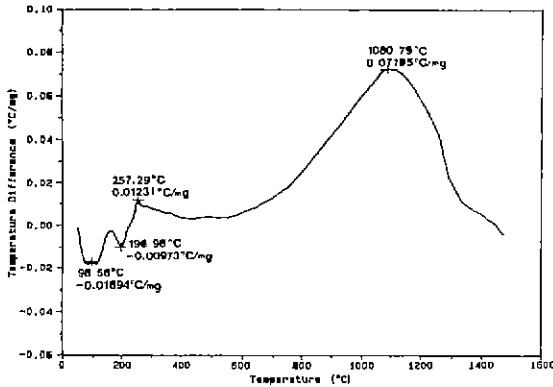


Fig. 5. DTA curves of 0.3 wt% NiO doped Al₂O₃ powder prepared at 1000°C.

실측한 평균 액적크기값을 구하고 정확성을 기하기 위하여 분포에 대한 표준편차값도 구하였다.

모든 조성용액으로부터 분무한 액적을 관찰한 평균액적크기는 8.99~9.68 μm 사이로 0.1 wt% NiO 첨가에 해당되도록 Ni(NO₃)₂·6H₂O를 첨가한 경우를 제외하고는 보인 바와 같이 일정하게 증가하는 경향을 나타내고 있고, 5~10 μm 구간에서 빈도수가 가장 많으며, 표준편차값은 4.57~5.12로 비교적 크기차를 갖는 액적이 생성되는 것을 알 수 있다.

3.2. 합성분체의 시차열분석 및 X-선 회절분석

출발용액을 1000°C에서 분무열분해하여 합성한 분체의 열처리에 따른 상변화온도와 미반응물의 잔존 여부를 확인하기 위하여, Fig. 5에 0.3 wt% NiO 첨가 Al₂O₃분체에 대해 1450°C까지의 시차열분석 결과를 보였는데 다른 조성의 분체의 경우에도 분석결과가 대동소이하므로 대표적으로 나타내었다.

99°C 부근에서 흡착수의 증발에 의한 미세한 흡열피크가 관찰되었고, 197°C 부근에서 나타나는 흡열피크는 분무된 액적의 반응관 체류시간이 매우 짧기 때문에 출발물질로 사용된 Al(NO₃)₃·9H₂O에서 완전히 열분해되지 않은 질산기의 분해반응이 일어남에 따른 탈수 반응에 의한 것으로 생각된다²²⁾. 257°C에서 관찰되는 발열피크는 미반응 유기물의 산화, 즉 알킬기의 분해에 의한 것으로 생각되며 그 후 1081°C를 정점으로 넓은 온도 범위에 걸쳐있는 완만한 발열피크는 1000°C에서 합성된 γ-Al₂O₃분체가 α상으로 전이하기 때문에 나타나는 것으로 보이는데 분무열분해한 각 분체의 상전이가 일정한 온도를 갖고 있지 않는 것을 알 수 있다.

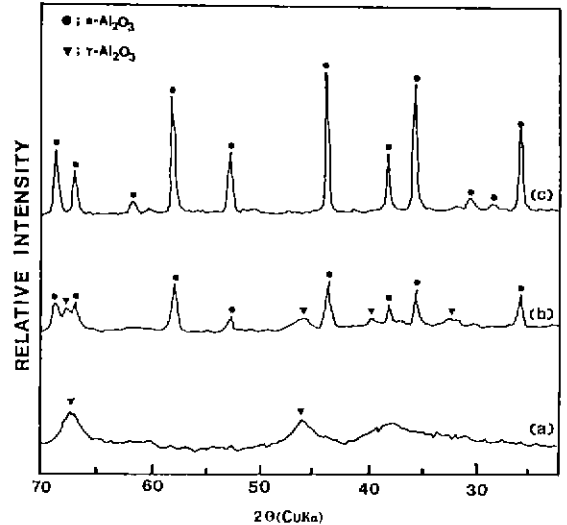


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of 0.3 wt% NiO doped Al₂O₃ powders: (a) as-prepared at 1000°C, (b) calcined at 1050°C, 1 hr and (c) calcined at 1100°C, 1 hr.

Fig. 6은 1000°C에서 분무열분해한 0.3 wt% NiO 첨가 Al₂O₃분체 및 이를 각각 1050°C와 1100°C에서 1시간씩 하소한 후의 X-선 회절 분석한 결과로 순수 Al₂O₃ 및 NiO 첨가량을 달리한 Al₂O₃의 경우에도 거의 동일한 결과를 보이므로 대표적으로 나타내었다. 1000°C에 합성한 분체는 회절피크의 강도가 약한데 이는 무정질이라기 보다는 미세결정질(microcrystalline)로 생각되며²⁴⁾, 주 회절피크가 나타나는 각도는 γ-Al₂O₃상의 각도에 해당되었다. 1050°C에서 하소한 분체는 Al₂O₃의 α상과 γ상이 혼재되어있는데, 이는 시차열분석 결과, 1081°C를 정점으로한 넓은 온도범위를 걸쳐있는 발열피크에서도 알 수 있듯이, 1050°C에서 한시간 하소한 분체는 γ상의 일부뿐만 α상으로 전이하고 일부는 γ상으로 남아있는 것으로 생각된다. 일반적으로 2류체노즐을 사용하여 분무열분해한 분체가 어느 정도 크기분포를 갖고 있기 때문에 크기가 작은 분체와 이와 비교해서 상대적으로 커다란 것이 합성 반응이나 하소과정에서 받는 열량의 불균일 가능성과 열확산거리 차이에 기인하는 반응차이로 생각할 수 있다. 그러나, 1100°C에서 1시간 하소한 분체의 경우에는 모두 α-Al₂O₃로 전이되었으므로 이 온도에서의 하소분체를 소결용 원료분체로 하였다.

3.3. 합성분체의 미세구조 및 비표면적

Fig. 7에는 1000°C에서 합성한 각 분체의 SEM 사진

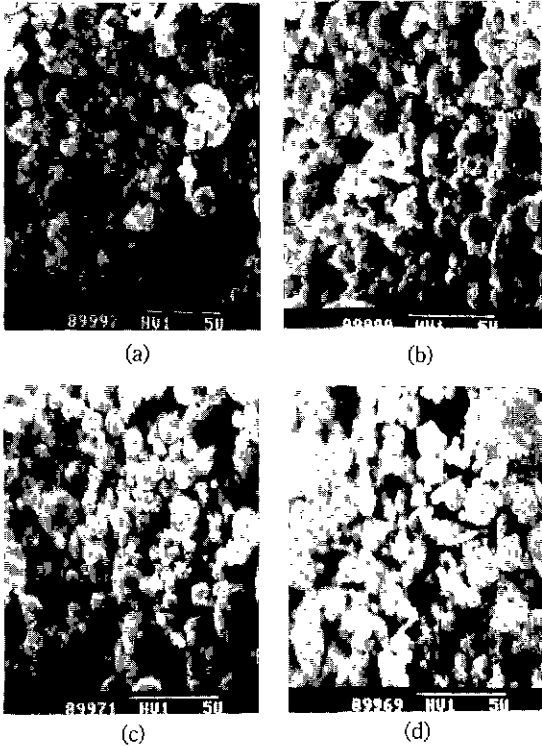


Fig. 7. SEM photographs of as-prepared Al₂O₃ powders; (a) 0.0 wt%, (b) 0.1 wt%, (c) 0.3 wt% and (d) 0.5 wt% doped NiO.

으로서 각 조성분체에서 입자는 대체로 구형을 이루고 있으며, 크기는 0.1~3.0 μm 정도이나 서브마이크론의 입자들이 대부분을 차지하고 있다. 또 NiO의 첨가량이 변함에 따른 분체들의 크기 차이는 별로 관찰되지 않으며 구형의 입자들이 약하게 응집되어 있는 것으로 보인다.

한편 일부의 분체에서 볼 수 있듯이 큰 입자가 깨어져 있고 표면 요철이 있는 스폰지형 입자가 존재함을 알 수 있는데 이는 고온부를 순간적으로 통과하는 액적의 기화속도가 매우 빠르기 때문으로 생각된다. 즉 기화속도가 빠르면 용매가 기화하면서 액적이 과포화되자마자 표면에 염이 석출되고 석출된 염의 내부에 남아있는 일부 용액의 내부압이 계속적으로 증가되어 염이 외피층을 형성하고 있는 액적들이 깨어져서 그대로 산화되어 깨어진 모양의 분체가 형성되며 입자표면이 움푹하게 들어가 요철이 있는 스폰지형 입자는 한 액적 표면 위에 부분적으로 독발현상이 일어나 후 내부 과열됨으로써 생기는 현상으로 생각된다¹⁾.

요철이 있는 스폰지형 분체는 출발 용액의 농도를 물계 함으로써 해결될 수 있다고 생각되나, 희석용액을 사용

Table 3. BET Surface Areas of As-prepared Al₂O₃ Powders Prepared at 1000°C

Doping Concentration of NiO (wt%)	Surface Area (m ² /g)
0.0	24.20
0.1	22.34
0.3	23.86
0.5	23.50

하면 충분한 분체를 수거하는데 시간이 길어지므로 최적의 농도를 선택하는 것이 분무열분해 공정상의 한 변수가 될 수 있으며 본 연구에서는 농도를 0.3 mol/l로 한 경우, 이와 같은 스폰지형 분체가 극미량 관찰되므로 이들이 전체 분체 특성상에 미치는 변화는 무시할 수 있을 것으로 생각한다.

각 조성의 1000°C 합성분체에 대한 비표면적 측정 결과는 Table 3과 같다. 비표면적은 22.34~24.20 m²/g으로 높은 값이 측정되었는데, 이는 서브마이크론 크기의 분체가 많음에 따른 결과와, SEM 사진상으로 매우 푸러운 표면으로 보이는 분체가 용매기화 및 염의 분해과정에서 탈출경로로 형성된 미세기공(micropore)이 그대로 남아 있게 되어 비표면적이 높아질 가능성도 있다⁶⁾.

3.4. 소성시편의 밀도

Fig. 8에는 Al₂O₃에 NiO의 양이 0.0, 0.1, 0.3 및 0.5 wt%로 되도록 Ni(NO₃)₂·6H₂O의 첨가량을 변화시킨 출발용액으로부터 1000°C에서 합성하고, 1100°C에서 한 시간 하소한 분체로 성형한 다음 1600, 1650 및 1700°C에서 각각 2시간씩 소성한 시편의 상대밀도를 측정할 결과를 나타내었다.

본 실험의 모든 조성시편이 온도가 높아짐에 따라 밀도값이 상승하는 결과를 보이고 있으며, 순수 Al₂O₃ 시편의 경우에는 소성온도가 1600°C에서 87%, 1650°C에서 90%, 1700°C까지 올라가도 약 91% 정도로 낮은 상대밀도를 얻어 치밀화가 잘 진행되지 않음을 알 수 있다. 그러나 NiO를 첨가한 Al₂O₃시편의 경우에는, 첨가량의 증가에 따라 상대밀도값이 증가하여 0.30 wt%일 때 가장 높게 나타나는데 1700°C에서 소성한 경우 98%로 거의 이론밀도에 가까워 소결이 잘 이루어 졌으나 NiO 첨가량이 더욱 증가하게 되면 오히려 밀도가 감소하는 것을 알 수 있는데, 이는 일반적으로 NiO가 Al₂O₃의 0.3 wt%일 때 가장 좋은 소결성을 나타낸다는 것과 일치하는 결과이다.

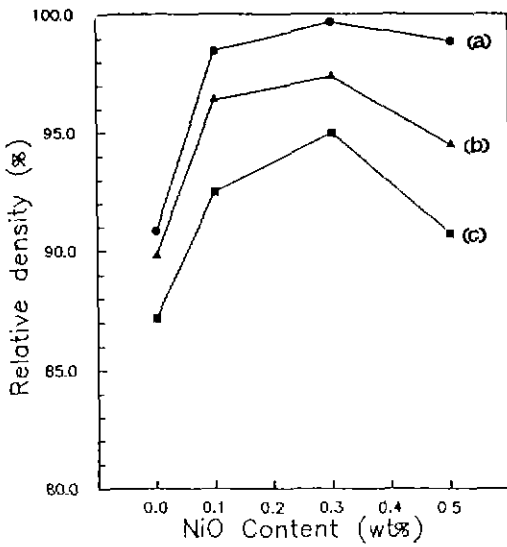


Fig. 8. Relative density of Al₂O₃ specimens sintered at each temperature for 2 hrs. as a function of NiO doping concentration; (a) 1700°C, (b) 1650°C and (c) 1600°C.

3.5. 소결시편의 미세구조

Fig. 9는 순수 Al₂O₃ 및 NiO를 0.1, 0.3, 0.5 wt% 첨가 되도록 합성한 분체를 1100°C에서 1시간 하소한 후, 디스크형으로 가압 성형하여 1650°C에서 2시간 소결한 시편의 미세구조이다. 순수 Al₂O₃ 조성 분체로부터 소성하였을 경우에는 전반적으로 입자크기가 조대하며 입계의 거대기공 및 입내 부분에도 기공이 존재하여 치밀화가 진행되지 못한 미세구조를 갖는데 이는 상대밀도 측정값 90%에서도 예상되는 것이다. NiO를 첨가하게 되면 치밀화 정도는 향상되는데 0.3 wt% 첨가시기가 기공이 거의 없는 밀한 구조를 보이며 더욱 많이 첨가되어 0.5 wt%가 되면 오히려 치밀화 정도는 감소됨이 보인다.

Fig. 10은 순수 Al₂O₃ 및 NiO를 첨가하여 제조한 각 조성 분체를 1100°C에서 1시간 하소한 후, 성형시편을 만들어 1700°C에서 2시간 소결한 후 관찰한 SEM사진이다. 순수 Al₂O₃ 조성분체를 소성하였을 때는 불연속 입성장에 의한 과대입자가 존재하며, 1650°C 소성시에 비해 기공의 크기는 감소하나 입계에 기공이 존재하고 있는데 이는 상대밀도값이 91%로 측정되는 것에서도 알

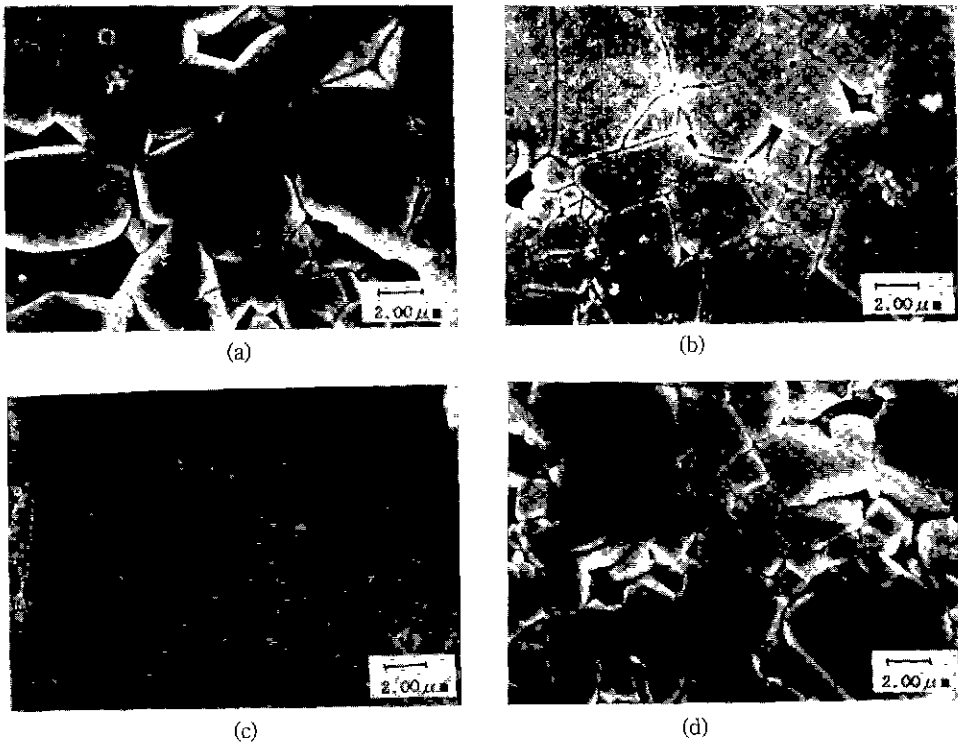
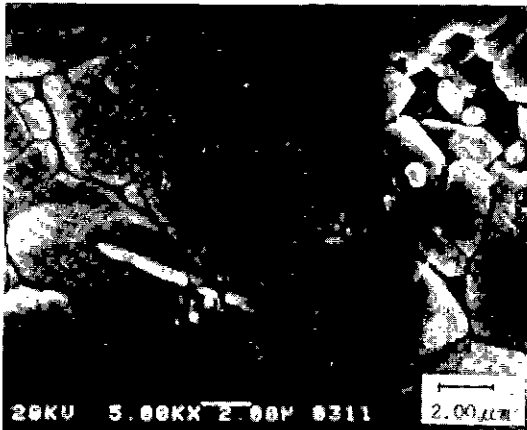
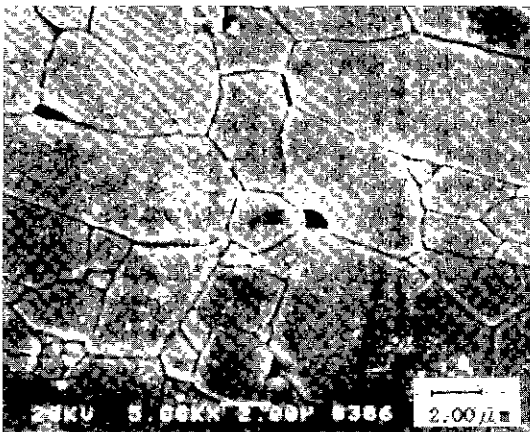


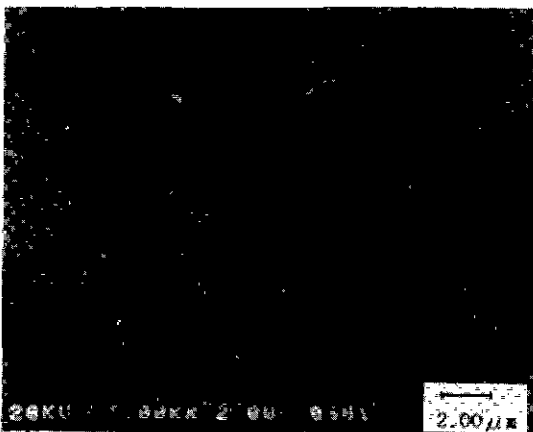
Fig. 9. Microstructure of Al₂O₃ specimens sintered at 1650°C for 2 hrs; (a) 0.0 wt%, (b) 0.1 wt%, (c) 0.3 wt% and (d) 0.5 wt% doped NiO.



(a)



(b)



(c)

Fig. 10. Microstructure of Al₂O₃ specimens sintered at 1700°C for 2 hrs; (a) 0.0 wt%, (b) 0.1 wt% and (c) 0.3 wt% doped NiO.

수 있듯이 순수 Al₂O₃의 경우는 치밀화가 잘 이루어지지 않는 것을 알 수 있다. 그러나 NiO를 첨가하면 1650°C의 경우와 같이 치밀화 정도는 향상되는데 0.1 wt% NiO 첨가시편에서는 입계에 기공이 존재하며, 첨가량이 늘어나 0.3 wt% NiO 첨가시편에서는 입자크기가 감소하여 1 μm 정도의 입자들이 대부분을 차지하고 있고, 기공이 거의 없는 치밀한 구조를 보이고 있는데, 이는 상대밀도 측정결과 거의 이론밀도에 가까운 것과 일치한다.

이와 같이 분무 열분해 분체로부터 제조한 Al₂O₃ 소결시편에서, 0.3 wt% NiO가 첨가될때 가장 좋은 미세구조를 갖는데, NiO첨가에 따른 입성장 억제 및 기공소멸 등에 대한 일반적으로 알려져 있는 소결기구와 비교해서 본 방법에 의한 NiO 역할에 대한 정확한 소결기구에 대해서는 연구가 진행중이다.

4. 결 론

Al(NO₃)₃·9H₂O와 Ni(NO₃)₂·6H₂O를 C₂H₅OH에 용해시켜 0.3 mol/l의 농도로 출발용액을 조제하여, 2류체노즐을 이용한 분무열분해법에 의해 1000°C에서 순수 Al₂O₃ 및 NiO 첨가 Al₂O₃ 분체를 합성하고, 그 소결성에 대한 연구에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 합성분체에 크게 영향을 미치는 분무액적의 크기는 평균 8.99~9.68 μm의 구형이고 5~10 μm 사이의 구간에서 가장 빈도수가 많으며 표준편차는 4.57~5.12를 갖고 있다.

2) 1000°C에서 분무열분해시킨 합성분체는 대부분 구형으로 0.1~3.0 μm의 크기를 갖고며, 일부 파괴된 것도 관찰할 수 있었다. 그리고 비표면적 측정결과 22.34~24.20 m²/g이고, 결정상은 γ-Al₂O₃인데 1100°C에서 1시간 하소에 의해 완전한 α상으로 전이하였다.

3) 순수 Al₂O₃ 분체로부터 성형하여 1650 및 1700°C에서 소성한 시편은 기공 및 과대 입성장으로 인해 밀도가 좋지 못하지만, NiO첨가에 의해 미세구조가 좋아져 0.3 wt% NiO를 첨가한 경우는 거의 이론밀도에 가까운 치밀한 소결체가 얻어졌다.

REFERENCES

1. S.C. Zhang, G.L. Messing and M. Bordern, "Synthesis of Solid, Spherical Particles by Spray Pyrolysis," *J Am Ceram Soc*, **73**(1), 61-67 (1990).
2. N. Mizutani and T. Liu, "Synthesis of Spherical Si₃N₄ Powders by Spray Pyrolysis of Polysilazane," pp. 859-

- 873 in *Cermic Powder Science III*, Ed by G.L. Messing, S. Hirano and H. Hausner, The Am. Ceram. Soc. Inc., (1990).
3. W.F. Klanig and H. Mayer, "Aluminum Titanate Formation by the Gas-Phase Hydrolysis Method," *J. Mat. Sci.*, **25**, 1973-1977 (1990).
 4. T.T. Kodas and A. Sood, "Alumina Powder Production by Aerosol Processes," pp. 373-383 in *Alumina Chemical Science and Technology Handbook*, Ed. by L.D. Hart, The Am. Ceram. Soc. Inc., (1990).
 5. T. LiO, O. Sakurai, M. Kato and N. Mizutani, "Analysis of Drying Process of Single Droplet and the Formation Mechanism of Oxide Fine Particle by Spray Pyrolysis," *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi*, **98**(1), 71-76 (1990).
 6. B. Dubois, F. Cabannes, D. Ruffier and P. Odier, "Processing and Sintering Behavior of 3Y-TZP Prepared by a Spray Pyrolysis Method," pp. 431-435 in *Euro-Ceramic: Vol I*, Ed. by G. de With et al. Elsevier Appl. Sci. Pub LTD, (1989).
 7. N. Nogami, O. Sakurai, N. Mizutani and M. Kato, "Effects of Starting Soution on Microstructure of Spherical SiO_2 Particles Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **95**(7), 682 (1987).
 8. H. Ishizawa, O. Sakurai, N. Mizutani and M. Kato, "Homogeneous Y_2O_3 -Stablized Zr_2O Powder by Spray Pyrolysis Method," *Am. Cerm. Soc. Bull.*, **65**(10), 1399-1404 (1986).
 9. H. Ishizawa, O. Sakurai, N. Mizutani and M. Kato, "Preparation and Formation Mechnism of TiO_2 Fine Particle by Spray Pyrolysis of Metal Alkoxide," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **93**(7), 382-386 (1985).
 10. H. Imal and K. Takami, "Preparation of Fine Particles of Camegieite by a Mist Decomposition Method," *J. Mat. Sci.*, **20**, 1823-1827 (1985).
 11. D.M. Roy, R.R. Neurgaonkar, T.P. O'Holleran and R. Roy, "Preparation of Fine Oxide Powders by Evaporative Decomposition of Solutions," *Am Ceram. Soc. Bull.*, **56**(11), 1023-1024 (1977).
 12. Y. Hirata and A. Kato, "Formation of β -Type Alumina Powders by Spray-Pyrolysis Technique," *J. Chem. Soc Japan*, 1309-1315 (1979).
 13. Y. Hirata and A. Kato, "Sinterability of β "-Alumina Powders Prepared by Spray-Pyrolysis Technique," *J Chem Soc. Japan*, 1703-1711 (1980).
 14. G.L. Messing, J.J. Gardner and R.R. Ciminelli, "Characteristics of EdS-Driven Powders," pp. 117-124 in *Science of Ceramics*, Vol. 12, Ed. by P. Vincenzini, Grafiche Galeati, Imola, Italy (1984).
 15. Shi-Chang Zhang and G.L. Messing, "Solid Particle Formation During Spray Pyrolysis," pp. 49-57 in *Ceramic Powder Science III*, Ed. by G.L. Messing, S. Hirano and H. Hausner, The Am. Ceram. Soc. Inc. (1990).
 16. J.H. Park, K.S. Cho and K.H. Song, "A Study on the Preparation and Sinterability of MgO doped Al_2O_3 Powder by Spray Pyrolysis Method," *J. Kor Ceram Soc.*, **27**(4) 501-512 (1990).
 17. M.J. Ruther, "Preparation and Sintering Characteristics of MgO , $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ and $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$," pp. 1-10 in preprint of 3rd Round Table Meeting, International Team for Studying Sintering, Herceg-Novri, Yugoslavia, September 3-8 (1973).
 18. J.G.M. deLAU, "Preparation of Ceramic Powders from Sulfate Solutions by Spary Drying and Roasting," *Am Ceram. Soc. Bull.*, **49**(6), 572-574 (1970).
 19. T. Akashi, T. Tsuji and Y. Onoda, "Sintering of Ferrite Powder Prepared by a New Spray-Roasting Technique," pp. 747-758 in *Sintering and Related Phenomena*, Ed. by G.C. Kuczynski, N.A. Hoofen and C.F. Gibbon, Gordon and Breach, New York (1967).
 20. M.R. Spiegel, *Theory and Problems of Statistics SI (Metric) Edition*, pp. 70, Mc Graw-Hill Book Co. (1980).
 21. S. Nukiyama and Tanasawa, *Trans. Soc. Mech. Eng., Japan*, **4**, 86 and 138 (1938); **6** and 117 (1940).
 22. T. Sato, F. Ozawa and S. Ikoma, "Theramyl Decomposition of Aluminum Salts-Hydrates of the Chloride, Nitrate, Sulfate and Ammonium Alum," *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **28**, 811-822 (1978).