

알콕사이드로부터 Seed가 첨가된 알루미나의 제조(I): 분말특성

김창은 · 임광일 · 이해욱
연세대학교 공과대학 요업공학과
(1992년 3월 31일 접수)

The Preparation of Seeded Alumina from Alkoxide (I): Powders

C.E. Kim, G.I. Lim and H.W. Lee
Dept. of Ceramic Eng., Yonsei Univ.
(Received March 31, 1992)

요 약

알콕사이드로부터 졸겔법에 의해 seed가 첨가된 알루미나분말을 제조하여 seed 종류와 첨가량에 따른 분말특성을 연구하였다. α - Al_2O_3 를 첨가한 경우 전이제어효과로 α 상으로의 전이온도를 110°C 낮추고 평균입경 $0.1\ \mu\text{m}$ 이하의 미세한 구형분말을 제조할 수 있었다. Fe nitrate를 첨가한 경우는 Fe^{3+} 의 이온효과로 전이속도는 증가하였으나 전이 후의 분말은 심하게 응집된 모습을 보여주고 있었다. α - Al_2O_3 와 Fe nitrate를 동시에 첨가한 경우에는 전이온도 저하의 효과는 있지만 고온열처리로 인한 입자응집을 나타내었다.

ABSTRACT

The powder characteristics of seeded alumina prepared from alkoxide by sol-gel method were studied. When α - Al_2O_3 seeded powders used, these α phase transformation temperatures decreased than those of unseeded powders by 110°C and fine powders under $0.1\ \mu\text{m}$ could be obtained. When Fe-nitrate added powders used, fast transformation rate resulted from ionic effects of Fe^{3+} , but hard aggregated morphology exhibited. When α - Al_2O_3 and Fe nitrate simultaneously added, these powders represented lower transformation temperature but resulted in microstructure with aggregated particles.

1. 서 론

보다 향상된 물성을 가진 세라믹스에 대한 연구가 진행되면서 그 출발물질인 분말에 대한 연구의 중요성이 강조되고 있는데, 이것은 출발분말 특성이 소결체의 미세구조 발달, 치밀화와 최종물성 등에 매우 밀접한 관계를 가지고 있기 때문이다. 고품질 세라믹스의 제조에 필요한 이러한 분말의 구성조건으로 고순도, 초미세, 화학적 균일성, 파입의 적정회 등이 필요함은 일반적으로 널리 알려져 있다. 최근 그 연구가 활발히 진행되고 있는 화학적 합성방법, 특히 졸겔법에 의해 얻어진 세라믹스 분말은 화학적 순도와 균일성, 입도와 형상, 응집상태 조절 등에서 많은 장점을 가지고 있는 것으로 보고되고 있다¹⁾. 그러나 화학적으로 합성된 분말은 대부분 그 형태에 있어서 불안정한 중간상으로 생성된다. 이러한 분

말을 그대로 성형하여 소결할 경우, 소결도중에 분해, 고상반응, 상전이 등이 일어나 심한 수축을 야기시킨다. 또한 세라믹스가 소결중에 전이를 일으킬 경우 구조적 재배열과 불규칙한 입자성장으로 치밀한 미세구조를 생성시키지 못한다. 그러므로 화학적으로 합성된 분말은 성형과 소결과정을 거치기 전에 분말을 안정한 상으로 전이시켜야만 한다.

제반 물성이 뛰어난 알루미나²⁾의 경우, 화학적 합성법에 의해 우수한 특성을 지닌 분말을 합성할 수 있으나 안정한 α - Al_2O_3 로의 전이에, 필요한 고온열처리로 인해 초기 합성분말의 특성이 상당히 악화되므로 이러한 초기분말특성의 유지를 위한 전이에 대한 연구가 여러 측면에서 진행되어왔다³⁻⁵⁾. 일반적으로 α - Al_2O_3 로의 전이는 제조적형(reconstructive)전이에 의하여 지배되며⁶⁾, 이러한 제조적형 전이는 핵생성과 성장과정을 거쳐 전

이하며 높은 활성화에너지를 갖고 있다. Rao 등에 의하면⁷⁾ 이러한 전이 활성화에너지의 대부분은 핵생성과정에 이용된다고 보고된 바 있다. 따라서 고온을 요구하게 되는 활성화에너지 장벽을 낮추기 위한 여러가지 첨가물에 대한 연구가 진행되어 왔다⁸⁻¹⁰⁾. 최근 알루미늄에 있어서 θ -상에서 α - Al_2O_3 로의 polymorphic 전이는 heterogeneous nucleation에 의해 전이를 조절할 수 있다고 보고되고 있으며, Yarbrough와 Roy은¹¹⁾ Boehmite젤에 여러가지 산화물 미세분말을 seed로서 첨가하여 결정화적인 동일성을 갖는 경우에만 seed 효과가 나타남을 확인하였고, Messing 등은¹²⁻¹⁴⁾ 상업용 Boehmite 분말로부터 출발한 Boehmite sol-gel에 α - Al_2O_3 와 기타 일련의 seed를 첨가하여 전이제어로 인한 미세구조 제어로서 저온에서 α - Al_2O_3 의 제조를 가능하게 하였다. 그러나 기존의 연구는 Boehmite 분말에서 출발한 sol-gel에서 얻어진 겔 조각에 대한 연구에 한정된 것으로 겔 파괴를 막기 위한 건조과정 등의 부속적인 공정처리와 거대형 상제조에 많은 애로점이 있으며, 공정이 간단한 건식분말소결과정에 적용할 수 있고 저온소결에 사용될 수가 있는 고품위의 세라믹스 분말을 합성하려는 연구는 미미하였다.

따라서 본 연구에서는 현재 세라믹스산업 전반에서 널리 사용되고 있는 건식분말성형 및 저온소결과정에 적용할 수 있는 알루미늄 분말을 출결법으로 제조하려 한다. 초기분말특성을 유지하면서 전이에 의한 고온열처리에 의해 일어나는 물성의 저열화를 막기 위해 Al sec-butoxide를 출발물질로 하여 알콕사이드의 가수분해시에 seed를 첨가하였다. seed로서 알루미늄계에서 가장 안정한 α - Al_2O_3 를 사용하였으며, 또한 같은 corundum 구조를 가지고 있는 α - Fe_2O_3 가 동일한 seed 효과를 갖는가를 확인하기 위하여 사용하였다. 각각 그리고 복합 첨가하여 합성된 분말의 열처리 과정에서 분말특성에 미치는 seed의 역할과 첨가량의 영향을 살펴보았다.

2. 실험방법

본 실험의 공정도는 Fig. 1에 나타낸 바와 같다. Yoldas에 의한 실험방법¹⁵⁾을 따라서 Al sec-butoxide($\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$)를 가수분해하여 투명한 졸을 생성시켰다. 자기열교반기로 용매를 증발시켜 농축졸을 만들면서 모알콜인 sec-butanol을 과량 첨가하여 분말을 얻었다.

seed 원으로 각각 상용 α - Al_2O_3 분말(AKP-50, Sumitomo Co., 일본, 평균입경 0.14 μm)과 Fe nitrate를 사용하였으며, 실제 첨가하기 전에 α - Al_2O_3 의 경우 원심분

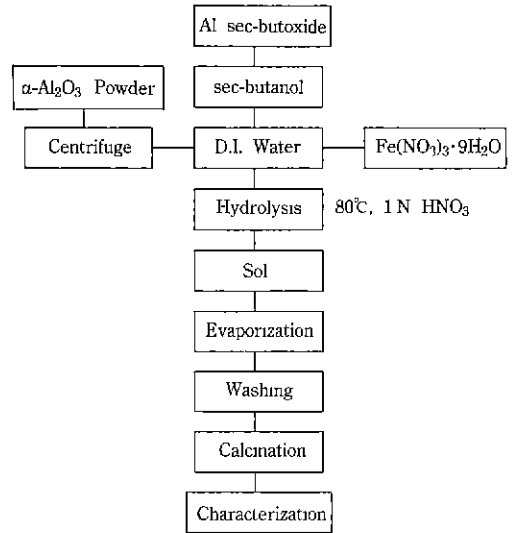


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental procedure.

리를 통하여 0.2 μm 이하의 입자만을 seed로서 사용하였다. seed를 함유한 분말을 제조하기 위해서 미리 양을 조절한 seed를 가수분해에 사용하는 증류수에 첨가하였으며 α - Al_2O_3 와 Fe nitrate를 각각 첨가하는 경우와 동시에 복합하여 첨가하는 경우로 나누었으며, 복합시의 비율은 1 : 1로 하였다. seed의 양은 알콕사이드 가수분해시 생성되는 최초의 알루미늄인 Boehmite를 기준으로 1~6 wt%까지 첨가하였다. 가수분해 및 이후의 공정은 seed를 첨가하지 않은 경우와 동일하게 하였다.

합성한 분말을 각 온도에서 하소한 뒤, X-선 회절분석(D-Max. 3, Rigaku, 일본), DTA/TG(STA 1500, Santon Redcroft, 영국), 비표면적 측정(Surface Area Analyzer (Model 220 Micromeritics Co., 미국)), 전자현미경관찰(투과전자현미경(M-600, Hitachi Co., 일본)) 등을 행하여 열처리시의 분말특성에 미치는 seed 효과를 살펴 보았다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 상분석

Fig. 2는 알콕사이드로부터 가수분해시 seed를 넣지 않은 분말의 X-선 회절분석 결과이다. 열처리 온도가 증가함에 따라 상온에서의 Boehmite가 500, 950, 1000°C에서 각각 γ -, δ -, θ - Al_2O_3 로 점진적인 상전이를 이루고 있으며, α 상은 1050°C에서 나타나기 시작하여 1150°C, 100분간 하소하여 α - Al_2O_3 단일상을 얻을 수 있었다.

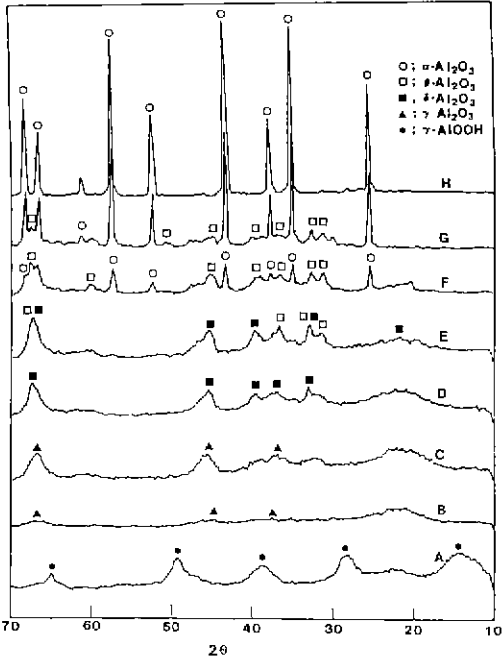


Fig. 2. XRD Patterns of unseeded powders calcined for 100 min. at: (A) 90°C (B) 500°C (C) 850°C (D) 950°C (E) 1000°C (F) 1050°C (G) 1100°C, (H) 1150°C

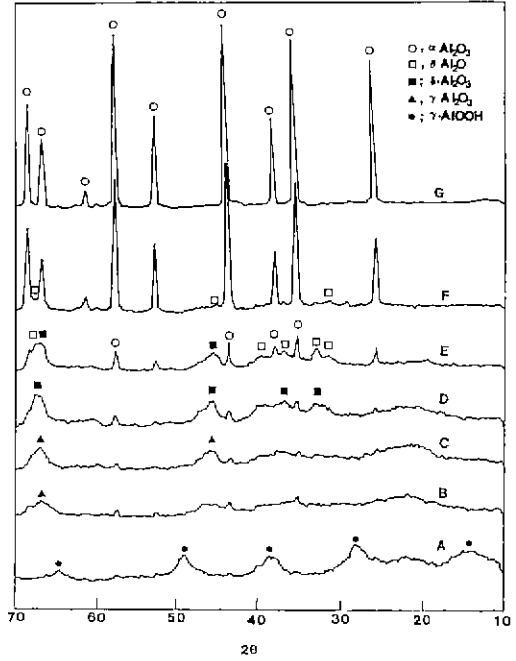


Fig. 3. XRD Patterns of α - Al_2O_3 2 wt% seeded powders calcined for 100 min. at: (A) 90°C (B) 500°C (C) 850°C (D) 950°C (E) 1000°C (F) 1050°C (G) 1100°C

이러한 전이는 일반적인 Boehmite의 결정구조 변화와 비슷한 경향으로 상전이하고 있다^{4,10)}.

Fig. 3은 α - Al_2O_3 를 2 wt% 첨가한 분말의 열처리 온도에 따른 X-선 회절분석 결과이다. α - Al_2O_3 는 이미 950°C에서부터 생성되기 시작하여 1050°C에서 대부분 전이 되었으며, 1100°C, 100분간 열처리에 의하여 완전한 α - Al_2O_3 단일상을 얻을 수 있었다. 이것은 분말제조과정에서 미리 인위적 핵인 α - Al_2O_3 를 기지내에 첨가하여 단위부피당 핵의 수를 증가시키고 이로 인하여 핵생성 에너지를 낮추었기 때문이다. Fig. 4는 α - Al_2O_3 첨가량을 변화시켜서 1000°C, 100분간 열처리한 분말의 X-선 회절분석 결과이다. seed의 양이 1~5 wt%로 증가함에 따라 단위부피당 핵의 빈도가 증가하여 α 상으로의 전이도는 약간씩 증가하고 있다. 그러나 seed의 양이 5배나 증가하고 있음에도 전이도의 변화가 그다지 크지 않은 것은 seed의 고른 분산이 충분히 이루어지지 않아 실질적인 핵빈도수에는 큰 영향을 주지 않았음을 보여주고 있다.

α - Fe_2O_3 는 α - Al_2O_3 와 등구조인 Corundum 구조를 하고 있으며 격자상수 크기는 5%밖에 차이가 나지 않는다¹⁶⁾. 또한 α - Fe_2O_3 seed의 출발물질로서 사용한 Fe nitrate는 공기중 열처리에 의하여 α - Fe_2O_3 로의 전이가 알루미나

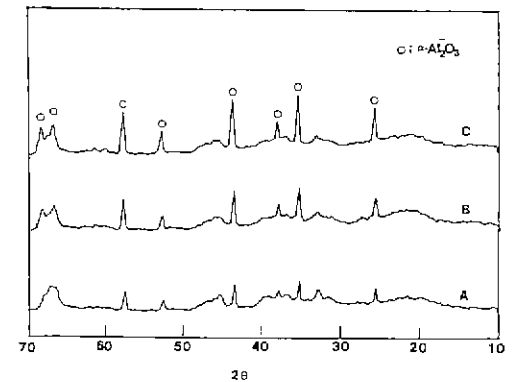


Fig. 4. XRD Patterns of α - Al_2O_3 seeded powders calcined at 1000°C for 100 min with: (A) 1 wt% (B) 3 wt% (C) 5 wt%

제보다 낮은 온도인 350°C에서 이루어지므로⁹⁾ α - Fe_2O_3 는 α - Al_2O_3 seed와 동일한 seed 효과를 가질 수 있을 것이다. 또한 Fe nitrate가 물에 매우 잘 용해되므로 분자수준에서의 분산성 향상을 기대할 수 있다. Fig. 5는 Fe nitrate를 α - Fe_2O_3 로 환산하여서 2 wt% 첨가한 분말의 X-선 회절분석 결과이다. 1000°C까지의 상전이는 별다른

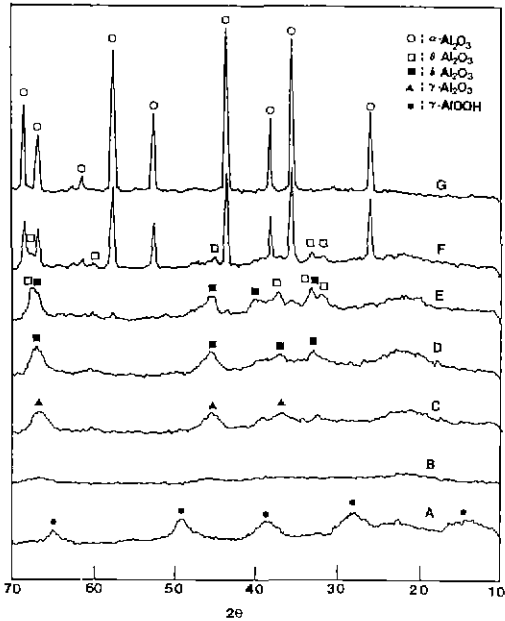


Fig. 5. XRD Patterns of α - Fe_2O_3 2 wt% seeded powders calcined for 100 min. at: (A) 90°C (B) 500°C (C) 850°C (D) 950°C (E) 1000°C (F) 1050°C (G) 1100°C

변화를 보이지 않고 있지만, 1050°C에서는 seed를 첨가하지 않은 분말에 비하여 α - Al_2O_3 로의 전이가 상당히 이루어져 있음을 볼 수 있으며 1100°C에서 완전히 전이되었다. 그러나 α - Al_2O_3 를 첨가한 경우보다는 α - Al_2O_3 로의 전이가 시작되는 온도는 높았으며, 동일한 온도에서의 전이정도는 약간 낮았다. Fig. 6은 α - Fe_2O_3 량을 변화시켜서 1000°C 100분간 열처리한 분말의 X-선 회절분석 결과이다. 1 wt%를 첨가한 경우는 전혀 전이가 이루어지지 않았으며 3 wt%를 첨가한 경우 전이가 진행되기 시작하여, 6 wt%의 경우 대부분 α - Al_2O_3 로 전이되고 있다. 이러한 결과는 α - Al_2O_3 seed 첨가의 경우와는 달리 첨가량의 변화에 따라 전이도에 밀접한 상관관계를 보여주고 있다. 이러한 경향에 대한 이유는 두가지로 추론할 수 있다. 첫째는 분산성의 향상이다. 앞서 언급하였듯이 Fe nitrate는 본 실험에서 사용한 첨가량의 한도내에서는 물에 매우 잘 용해되므로 분산의 정도는 분자 수준으로까지 도달할 수 있으며, 이는 첨가량의 변화는 곧 빈도의 증가로 연결될 수 있다. 두번째는 Fe nitrate의 역할이다. McArdle과 Messing의 보고에 의하면¹⁴⁾ α - Fe_2O_3 는 α - Al_2O_3 첨가시의 효과와 동일한 효과를 나타내며 특히 염의 형태로 첨가한 경우에는 첨가량이 절반으로 줄어도 더 큰 효과를 얻었다고 보고하였다. 그러나 본

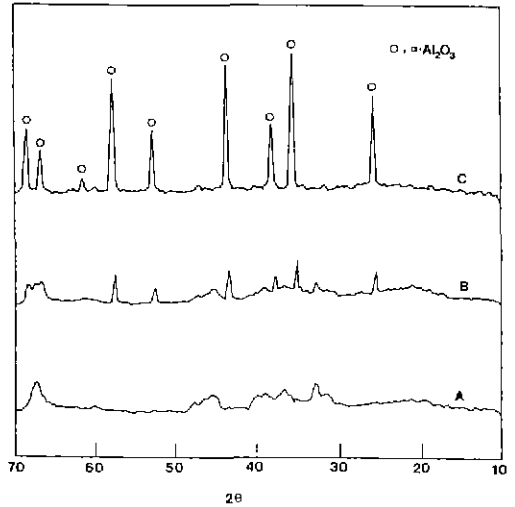


Fig. 6. XRD Patterns of α - Fe_2O_3 seeded powders calcined at 1000°C for 100 min with: (A) 1 wt% (B) 3 wt% (C) 5 wt%

실험에서는 3 wt% 이하의 동일한 첨가량에서는 α - Al_2O_3 로의 전이도가 낮는데 비하여 그 이상의 첨가량에서는 더 높은 전이도를 보여주었으며 전이가 시작되는 온도는 더 높지만 전이가 이루어지는 속도는 더 빨랐다. 또한 분말 TEM 사진(Fig. 13)에서 보면 전형적인 seed 효과에 의한 분말형상이 아닌 과대입성장된 형태를 볼 수 있다. 이것은 Fe nitrate가 α - Fe_2O_3 로 전이를 하면서 seed 효과를 나타낼만한 일정한 크기를 이루지 못하고, Fe^{3+} 양이온에 의해 α - Al_2O_3 로의 전이를 촉진시켰으리라고 추론할 수 있다. 즉 Bye와 Simpkin이 제시했듯이⁹⁾ γ - Fe_2O_3 에서 α - Fe_2O_3 로의 전이온도가 전이알루미나에서 α - Al_2O_3 로의 전이온도인 1200°C 부근보다 매우 낮은 350°C 부근에서 이루어진다는 것은, α - Al_2O_3 에 첨가되어 있는 Fe^{3+} 이 O^{2-} 의 이동도에 매우 큰 영향을 줄 수 있다는 것을 의미하며, 본 실험에서의 결과에도 적용 가능할 것이다.

이러한 각 첨가물의 작용상의 차이점은 α - Al_2O_3 와 Fe nitrate를 동시에 첨가한 경우에서도 잘 나타난다. Fig. 7에 α - Al_2O_3 와 Fe nitrate를 복합하여 2 wt% 첨가한 분말의 X-선 회절분석 결과를 나타내었다. α - Al_2O_3 는 950°C에서 나타나기 시작하여 단독첨가의 경우보다도 낮은 온도인 1050°C에서 거의 완전히 전이가 되었음을 보여주고 있다. 이것은 α - Al_2O_3 첨가시의 핵생성 빈도 증가와 더불어 Fe nitrate 첨가시의 전이속도 증가 효과가 상호 복합되어 나온 결과라 생각할 수 있다. Fig. 8은 α - Al_2O_3 와 Fe nitrate 첨가량을 증가시키면서 1000°C, 100분간 열

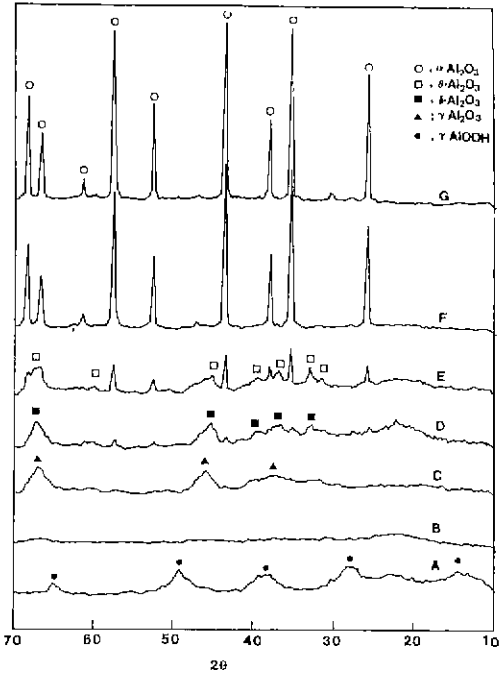


Fig. 7. XRD Patterns of α -Al₂O₃ and α -Fe₂O₃ 2 wt% seeded powders calcined for 100 min. at: (A) 90°C (B) 500°C (C) 850°C (D) 950°C (E) 1000°C (F) 1050°C (G) 1100°C

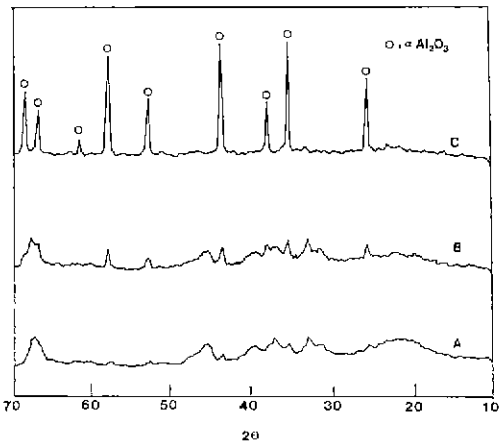


Fig. 8. XRD Patterns of α -Al₂O₃ and α -Fe₂O₃ seeded powders calcined at 1000°C for 100 min. with: (A) 1 wt% (B) 3 wt% (C) 5 wt%

처리한 분말의 X-선 회절분석 결과이다. 첨가량이 적은 경우 Fe nitrate 첨가의 경우와 유사하게 전이 정도는 미미하였으며, 5 wt%를 첨가한 경우는 α -Al₂O₃를 첨가한 경우보다도 더 나은 전이도를 보여주고 있다. 이것은

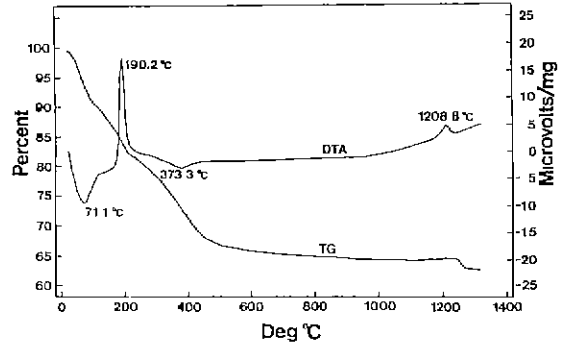


Fig. 9. DTA and TG curves of unseeded powders.

적은 첨가량에서는 어느 첨가제도 1000°C에서 뚜렷한 효과를 나타낼만한 양이 되지 못했지만 첨가량이 많은 경우에는 α -Al₂O₃의 핵생성빈도의 증진효과에 더불어 Fe이온의 이온이동도 증진효과가 복합되어 동일량의 단독첨가의 경우보다도 더 큰 효과를 나타냈다고 할 수 있다.

3.2. 열분석

Fig. 9는 알콕사이드로부터 가수분해하여 얻은 seed를 넣지않은 분말의 열분석 결과이다. 시차열분석(DTA) 곡선을 보면 일반적인 Boehmite의 열분석곡선과 비슷하게¹⁷⁾, 상온에서 120°C 부근까지 부착수의 탈착에 의한 흡열피크가 나타나며 190°C 부근에서 알콜 등의 유기물의 산화로 인한 날카로운 발열피크가 나타난다. 300~420°C 부근에서 결정수의 탈착 즉, Boehmite에서 γ -Al₂O₃로의 전이에 의한 흡열피크가 나타나며, 1210°C 부근에서 θ 상에서 α 상으로 전이하면서 발열특성피크가 나타나고 있다. 중량감소곡선에서는 100, 200, 400°C 부근에서 비교적 급격한 감소기울기를 나타내고 있으며 이것은 앞서 부착수, 유기물, 결정수의 반응온도와 일치하고 있다. 450°C 이상의 온도에서는 거의 중량감소가 일어나지 않고 있으며, 총 중량 감소는 대략 35%였다.

seed의 첨가에 따라서 1000°C 이하의 DTA 곡선상에는 별다른 차이점을 발견할 수 없었다. Fig. 10에 각종 seed가 첨가된 분말의 θ -에서 α -Al₂O₃로의 전이특성피크를 나타내었다. 첨가량을 2 wt%로 고정하였을 때, 전이온도는 α -Al₂O₃, α -Al₂O₃+Fe nitrate, Fe nitrate를 첨가한 순서로 각각 110, 92, 77°C씩 감소하였다. 전이온도와 피크의 모양으로 보아 α -Al₂O₃의 첨가시 핵생성빈도의 증가로 전이온도의 시작은 매우 낮은 1050°C 부근에서 시작되지만 핵생장의 별다른 촉매의 부재와 낮은 온도로 인한 활성화에너지 장벽으로 인하여 전체 전이

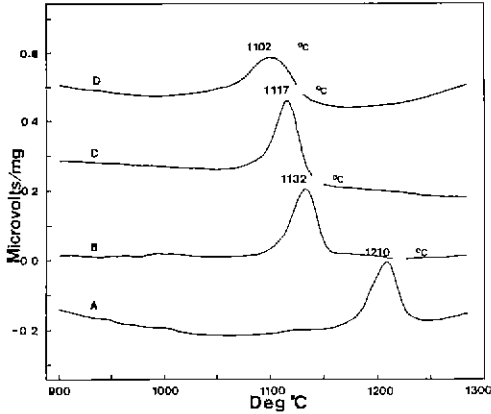


Fig. 10. DTA curves for θ - to α - Al_2O_3 of: (A) unseeded, containing 2 wt% (B) Fe nitrate, (C) α - Al_2O_3 + Fe nitrate, (D) α - Al_2O_3 seeded powders, respectively.

온도 범위는 거의 100°C에 걸쳐서 서서히 일어나고 있다. Fe nitrate를 첨가한 경우는 전이가 시작되는 온도는 α - Al_2O_3 를 첨가한 경우에 비해서 높지만 전체 전이온도 범위는 약 60°C 정도로 이는 Fe nitrate의 역할이 앞서 XRD 분석에서 나타난 바와 같은 α - Fe_2O_3 seed의 역할 (결정학적 효과)이 아니라 양이온의 효과(산소이온의 이동도에 대한 영향)라는 간접적인 증거이다. 이러한 경향은 α - Al_2O_3 와 Fe nitrate를 동시에 첨가한 경우에도 나타나고 있다. 즉, 전이가 시작되는 온도는 α - Al_2O_3 seed를 첨가한 경우보다 약간 높은 온도에서 시작하고 있으며 이것은 α - Al_2O_3 의 첨가량(1 wt%)이 적어서 핵생성빈도가 소량 증가하였기 때문이지만 전이온도가 α - Al_2O_3 seed의 경우와 Fe nitrate의 경우의 중간에 나타난다는 것은 α - Al_2O_3 seed의 효과가 더 지배적이라고 생각할 수 있다. 그러나 전이가 마무리되는 온도는 거의 유사하다. 이것은 Fe nitrate의 영향에 의하여 전이속도가 빨라졌기 때문이라고 추론할 수 있다.

3.3. 비표면적 측정

알록사이드로부터 가수분해하여 얻은 분말의 비표면적을 측정된 결과 90°C에서는 290~340 m^2/g 정도로 매우 높은 값을 얻었다. 이러한 값들은 500°C에서 열처리 하여도 250~310 m^2/g 으로 별다른 변화를 보이지 않았는데, Boehmite에서 γ - Al_2O_3 로 전이하면서 결정의 조대화와 응집이 일어나지만 결정수의 탈착에 의해 생성되는 잔류미세기공이 다수 분포하기 때문이다. 한편 seed를 첨가하지 않은 경우는 완전히 α - Al_2O_3 로 전이되는 온도인

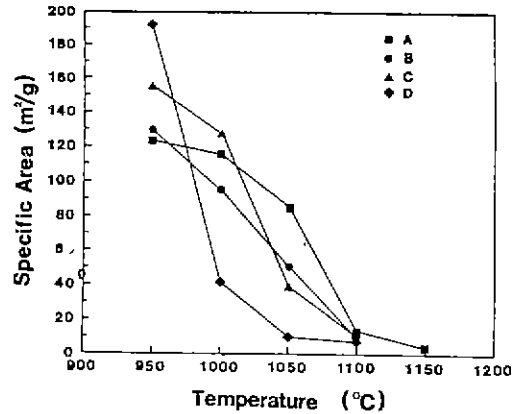


Fig. 11. Specific surface area changes as function of temperature for (A) unseeded, 2 wt% seeded powder with (B) α - Al_2O_3 (C) Fe nitrate (D) α - Al_2O_3 + Fe nitrate.

1150°C에서의 비표면적값이 4.1 m^2/g 인데 비해서 seed를 첨가한 경우는 이미 1100°C에서 전이를 다 마친 상태에서 모두 10 m^2/g 이상의 값을 나타내었다. 이것은 seed를 첨가하여 보다 낮은 온도에서 α - Al_2O_3 로의 전이를 마쳤으므로 상대적으로 고온에서 머무는 시간이 줄었고, 이에 따라 고온 열처리로 인한 입성장과 응집을 방지하였다는 것을 의미한다.

Fig. 11은 seed를 첨가한 분말의 비표면적인 950~1150°C 범위에서 도식화한 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 비표면적값은 열처리 온도에 따라서 감소하는 경향을 나타내고 있다. seed를 첨가하지 않은 경우 비표면적값은 1000°C에서부터 감소 정도가 심해지기 시작해서 1050~1100°C 사이에서 급격히 감소하고 있다. 이것은 XRD 분석에서도 나타났듯이 1050°C 부근에서 α - Al_2O_3 가 생성되어 성장하면서 급격한 부피수축이 일어나기 때문이다. seed를 첨가한 경우에서도 이러한 급격한 비표면적값의 감소는 나타나지만 α - Al_2O_3 로의 전이온도가 낮기 때문에 비표면적값이 감소하기 시작하는 온도는 훨씬 낮은 온도에서 시작되고 있다. 그러나 α - Al_2O_3 를 첨가한 경우와 Fe nitrate를 첨가한 경우 사이에는 약간 다른 양상을 보여주고 있다. 즉 전자는 넓은 온도인 950~1100°C 사이에서 일정한 비표면적이 감소하지만, 후자는 1000~1050°C의 짧은 온도 범위에서 급격히 감소하고 있다. 이것은 XRD, DTA 분석에서도 나타났듯이 α - Al_2O_3 seed의 경우는 핵생성빈도의 증가를 나타내 주고는 있지만 결정성장의 속도는 느리다는 것을 보여주는 증거이며, Fe nitrate의 경우 핵생성 빈도에는 별 상관없이

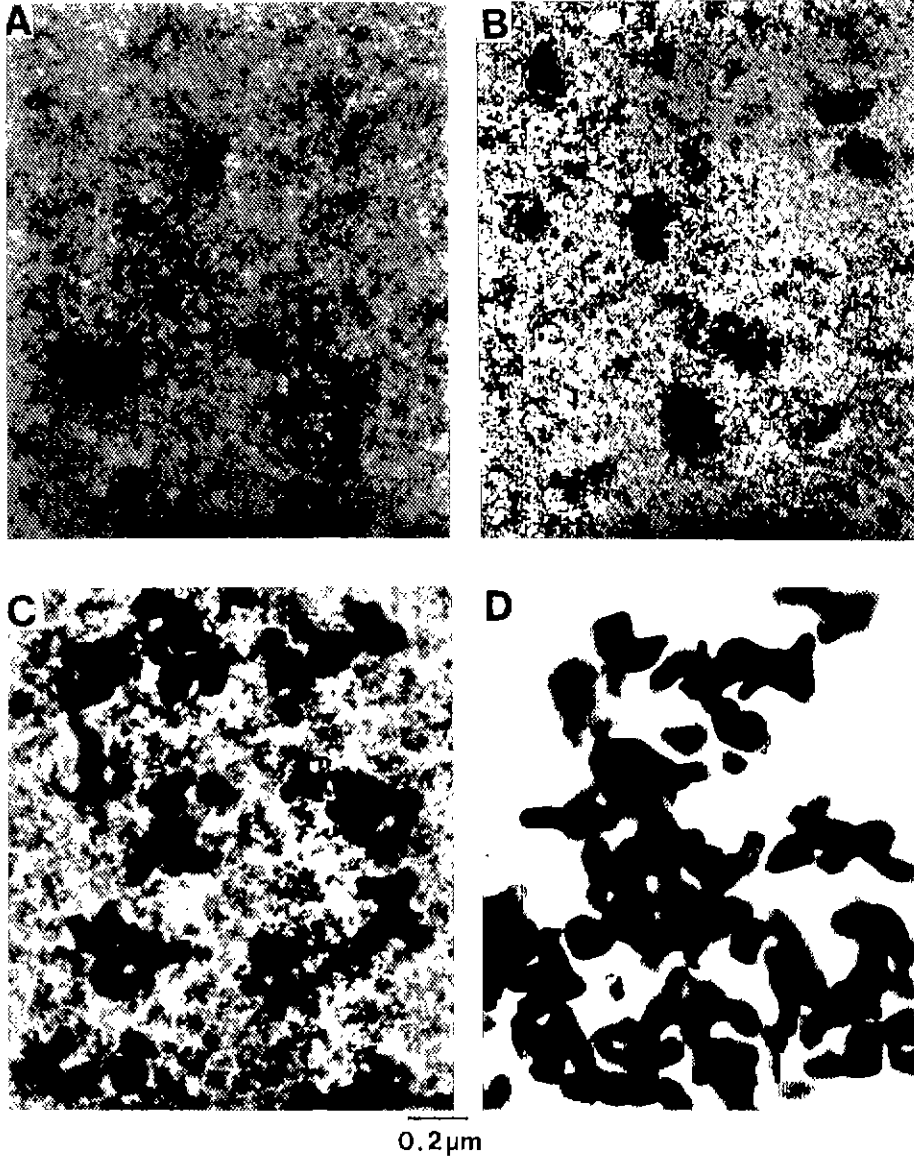


Fig. 12. Transmission Electron Micrographs of unseeded powders heated at: (A) 90°C (B) 500°C (C) 1050°C (D) 1150°C

핵성장속도를 증가시키는 역할을 한다는 간접적인 증거이다. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 Fe nitrate를 동시에 첨가한 경우는 1000°C에서 $41.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 상당한 감소를 이루고 있으며 1050°C에서는 어느 정도 안정한 상태를 유지하고 있다. 이것은 XRD에서 확인하였듯이 이미 1000°C에서 상당량의 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가 생성되었고 1050°C에서는 거의 완전히 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로 전이가 이루어졌기 때문이며, 그 이후 1100°C에서의 고온열처리는 전이와는 상관없는 입자의 성장과 응집으로

인한 것이라고 생각할 수 있다.

3.4. 분말의 미세구조 관찰

Fig. 12는 seed를 첨가하지 않은 분말의 열처리 온도에 따른 투과전자현미경 사진이다. 상온에서 모든 분말은 nanometer 크기의 극히 작은 입자들이 분산되고 국부적으로 응집을 형성하고 있음을 알 수 있다. XRD 분석에 의해 이 입자는 Boehmite임을 알 수 있으며 peak가

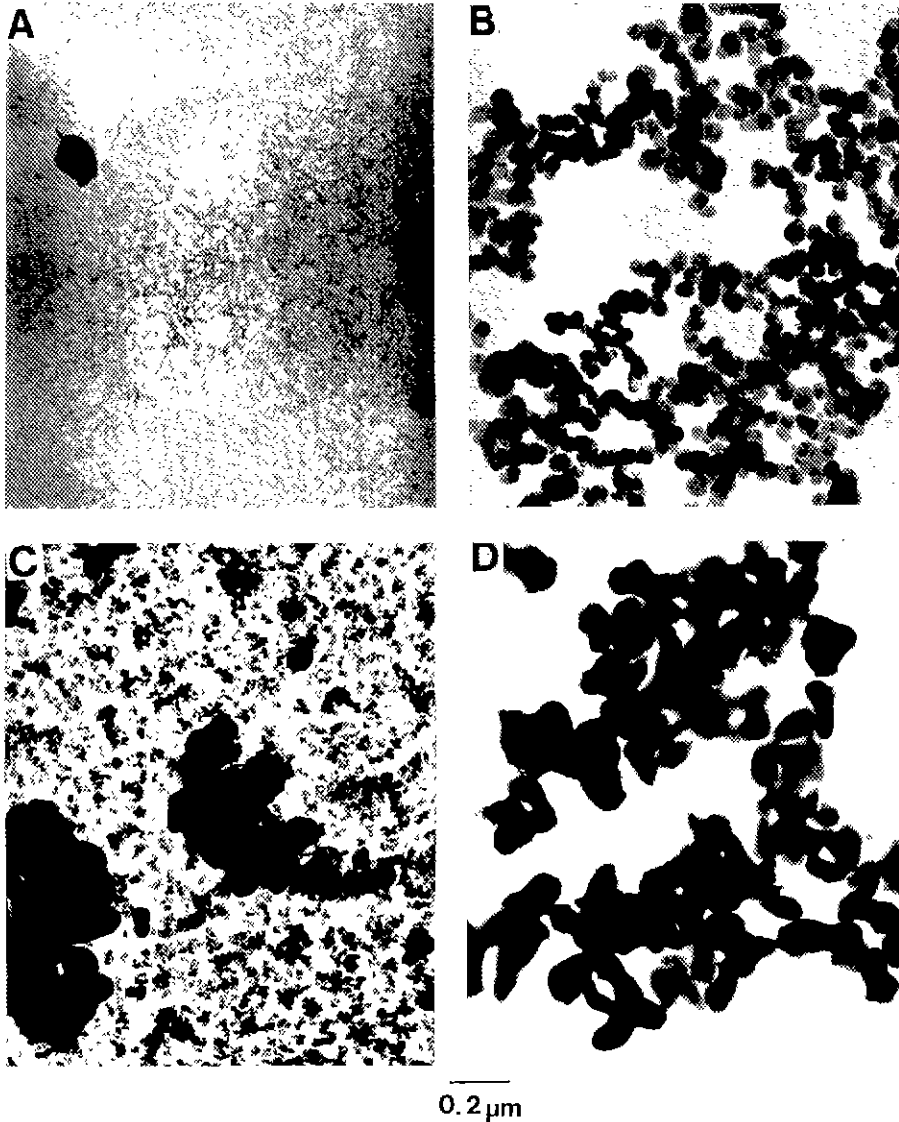


Fig. 13. Transmission Electron Micrographs of seeded powders heated: (A) α - Al_2O_3 at 90°C (B) α - Al_2O_3 at 1100°C (C) Fe nitrate at 1050°C (D) α - Al_2O_3 and Fe nitrate at 1050°C

완만하고 intensity가 약한 것은 입자의 크기 때문이라 생각된다. 열처리 온도가 500°C에 이르면 입자의 성장이 약간 일어나고 있으나 입자 크기는 아직도 미세하며 국부적인 응집이 일어나고 있다. 이때의 상은 XRD 분석에 의하면 γ - Al_2O_3 임을 알 수 있다. 이러한 상전이는 결정구조는 변하지 않은 채 단지 결정수만이 빠져 나가는 것이므로 큰 입성장은 일어나질 않고 다만 열처리 온도로 인한 약간의 응집과 입자조대화만이 보이고 있다. 시료의 비표면적값으로 입자의 평균입경을 환산한 결과 90°C에서는 6.3 nm, 500°C에서는 6.5 nm이었으며, 이러한 수치

는 위의 사실을 뒷받침해주고 있다.

그러나 입자형상에서의 가장 큰 변화는 α - Al_2O_3 이 발견되는 1050°C에서 관찰되고 있다. 즉 상대적으로 고온인 1050°C에서 α - Al_2O_3 로의 전이가 일어나면서 사진에서와 같이 매우 심하게 응집되어있는 채로 내부에 거의 입자의 크기와 비슷한 크기의 기공을 포함하고 있는 거대입자의 형상과, 또 아직도 수십 nm 크기로 국부적으로 응집되어 있는 소입자들이 관찰된다. 이러한 것은 XRD 분석에서 확인하였듯이 1050°C에서는 아직도 α - Al_2O_3 로의 전이가 충분하지 않아서 θ 상이 상당량 존재한다는 사실과 일치

한다. 열처리 온도가 1150°C에 이르면 θ 상은 완전히 α - Al_2O_3 로 전이한다. 그러나 입자는 초기의 미세한 형상 등의 특징을 잃어버리고 매우 심한 응집과 국부적인 예비소결이 일어나고 있음을 알 수 있다.

Fig. 13는 각종 첨가제를 각각 2 wt%씩 첨가한 분말의 열처리 온도에 따른 투과전자현미경 사진이다. 상온과 500°C에서 하소한 분말의 형상은 아무것도 첨가하지 않은 분말의 형상과 별다른 차이점을 발견하지 못했다. 다만 α - Al_2O_3 seed를 첨가한 경우는 상온(Fig. 13(a))에서 0.1~0.2 μm 정도의 과대 입자를 관찰할 수 있었으며, 미리 투과전자현미경에 의해 확인한 원심분리된 α - Al_2O_3 seed와 그 형상과 크기에서의 동일함으로 보아 실험초기에 첨가한 고른 분산율 이루고 있는 seed 존재함을 확인할 수 있었다. 첨가물의 존재여부에 따른 입자형상에서의 차이는 1050°C 이상에서의 고온에서 두드러진다. 1050°C에서 Fe nitrate를 첨가한 분말의 입자형상은 아무것도 첨가하지 않은 분말에 비해서 오히려 더 심한 응집이 이루어지고 있음을 볼 수 있다. 이것은 동일한 핵생성 빈도하에서 이온의 이동도가 증진되었기 때문이라고 추론할 수 있다. 반면에 α - Al_2O_3 seed를 첨가한 분말은 오히려 50°C나 높은 온도인 1100°C에서도 입자의 크기는 오히려 절반 이하(0.1 μm)로 작으며, 비표면적 값으로부터 얻어진 입자크기와 일치하고 있다. 이것은 XRD 분석에서도 이미 확인하였듯이 완전한 α - Al_2O_3 단일상이며, 또한 증가된 핵생성빈도와 느린 핵성장속도에 기인한다. 한편 1050°C에서 α - Al_2O_3 seed와 Fe nitrate를 동시에 첨가한 분말은 α - Al_2O_3 seed를 첨가한 경우와 Fe nitrate를 첨가한 경우에서 볼 수 있는 현상이 동시에 나타나고 있다. 즉 전자의 핵생성빈도의 증가로 인하여 보다 낮은 온도에서 이미 α - Al_2O_3 로의 전이는 거의 이루어졌지만 Fe nitrate의 이동도 증진 효과로 인하여 입자의 지나친 응집 및 성장을 피할 수 없어 seed를 첨가하지 않은 경우와 유사한 형상을 이루고 있었다.

4. 결 론

알콕사이드로부터 제조한 알루미나 분말의 seed 첨가에 따른 분말특성을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 알콕사이드의 가수분해시에 아무것도 첨가하지 않은 분말은 열처리 온도의 증가에 따라 Boehmite, γ -, δ -, θ -, α - Al_2O_3 로 전이하였으며, 1150°C, 100분간 하소하여 α - Al_2O_3 단일상을 얻었다.
2. α - Al_2O_3 를 첨가한 경우에는 전이제어로 인해서 θ

에서 α - Al_2O_3 로의 전이온도가 저하(110°C)되었으며, 평균입경 0.1 μm 이하의 α - Al_2O_3 미세분말을 얻었다.

3. Fe nitrate를 첨가한 경우는 Fe의 이온효과로 인하여 전이속도에 영향을 주어서 전이온도의 저하(77°C)를 이룰 수 있었으나, 분말의 과대응집을 초래하였다.

4. α - Al_2O_3 와 Fe nitrate를 복합첨가한 경우에는 전이온도의 저하(92°C)를 이루었지만, α - Al_2O_3 로 전이 후 입자응집을 나타내었다.

감사의 말씀

본 연구는 1990년도 문교부 신소재분야 학술연구 조성비에 의하여 수행되었으며 이에 감사합니다.

REFERENCES

1. David Segal, Chemical Synthesis of Advanced Ceramic materials, Cambridge University Press, Cambridge (1989).
2. D.W. Johnson, Jr., "Sol-Gel Processing of Ceramics and Glasses," *Am Ceram Soc. Bull.*, **64**(12), 1597-1602 (1985).
3. K. Wefers and G.M. Bell, "Oxides and Hydroxides of Aluminum," *Tech Paper No. 19*, Alcoa (1972).
4. R.K. Iler, "Fibrillar Colloidal Boehmite: Progressive Conversion to Gamma, Theta and alpha Aluminas," *J. Am Ceram. Soc.*, **44**(12), 618-624 (1961).
5. S.J. Wilson, "The Development Porous Microstructures During the Dehydration of Boehmite," *Mineral Mag.*, **43**, 301-306 (1979).
6. M.J. Buerger, "Polymorphism and Phase Transformations," *Fortscher Mineral.*, **39**(1), 9-24 (1961).
7. C.N. Rao and K.J. Rao, "Phase Transformation in solids," in *Progress in Solid State Chem.*, Vol. 4, 67 (1967).
8. Y. Wakao and T. Hibino, "Effects of Metallic Oxides on Alpha Transformation of Alumin," *Nagoya Kogyo Gyutsu Shikensho Hokoku.* **11**, 588-595 (1962).
9. G.C. Bye and G.T. Simpkin, "Influence of Cr and Fe on Formation of α - Al_2O_3 from γ - Al_2O_3 ," *J. Am. Ceram Soc.*, **57**(8), 367-371 (1974).
10. S.J. Wilson and G.D. McConnell, "A Kinetic Study of the System Gamma $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Al}_2\text{O}_3$," *J. Solid State Chem.*, **34**, 315-322 (1980).
11. W.A. Yarbrough and R. Roy, "Microstructural Evolution in Sintering of $\text{Al}(\text{OH})_3$ Gels," *J. Mater. Res.* **2**(4), 494-515 (1987).
12. M. Kumagai and G.L. Messing, "Controlled Transformation and Sintering of a Boehmite Sol-Gel by α -alu-

- mina Seeding," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(9), 500-505, 1985.
13. J.L. McArdle and G.L. Messing, "Seeding with γ -alumina for Transformation and Microstructure Control in Boehmite-Derived α -alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(5), C-98-101 (1986).
14. J.L. McArdle and G.L. Messing, "Transformation and Microstructure Control in Boehmite-Derived Alumina by Ferric Oxide Seeding," *Adv Ceram. Mater.*, **3**(4), 387-392 (1988).
15. B.E. Yoldas, "Alumina Sol Preparation from Alkoxides," *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**(3), 289-290 (1975).
16. 박정현, "세라미스트를 위한 결정화학," 반도체출판사, 서울 (1990).
17. P.A. Badkar and J.E. Bailey, "The Mechanism Simultaneous Sintering and Phase Transformation in Alumina," *J. Mater. Sci.*, 1794-1806 (1976).