Journal of the Korean Ceramic Society
Vol. 30, No. 2, PP. 115~122, 1993.

Al_2O_3-TiO_2계 Nanocomposite 분체의 합성에 관한 연구

이홍림 · 이호순
연세대학교 공과대학 세라믹공학과
(1993년 1월 4일 접수)

A Study on the Preparation of Al_2O_3-TiO_2 Nanocomposite Powders

Hong Lim Lee and Ho Soon Lee
Dept. of Ceramic Engineering, College of Engineering,
Yonsei University, Seoul Korea
(Received January 4, 1993)

요 약

Yoldas법에 따라 Al_2O_3 투명졸과 TiO_2 투명졸을 합성하고 pH 2에서 이들을 혼합하여 gel을 합성하였으며 합성된 겔은 EDS 분석결과 균질하였다. 이 겔을 1200℃ 에서 50분간 하소하여 Al_2O_3 기재내에 수십 nm에서 수백 nm 크기의 TiO_2가 분산된 Al_2O_3-TiO_2계 nanocomposite 분체를 합성하였다. 합성한 Al_2O_3-TiO_2계 nanocomposite 분체와 각각의 투명졸을 혼합하지 않고 별도로 제조한 α-Al_2O_3와 rutile 초미립 분말을 기계적으로 혼합한 것을 1500°, 1550°, 1600°, 1650℃ 에서 각각 4시간씩 소결하였을 때 1650℃ 에서 nanocomposite 분체에 MgO를 5 wt% 첨가한 경우에 상대밀도가 98.2%이고 결정립크기가 5 μm 이하인 가장 치밀한 소결체를 얻을 수 있었고, 기계적으로 혼합한 것보다 합성한 nanocomposite 분체로부터 우수한 미세구조를 가진 소결체를 제조할 수 있었다.

ABSTRACT

Transparent Al_2O_3 and TiO_2 clear sols prepared by hydrolysis and subsequent peptization were mixed into wet gel. EDS analysis for this gel showed that wet gel was extremely homogeneous in chemical composition. Calcination of the wet gel at 1200℃ for 50 minutes resulted in Al_2O_3-TiO_2 nanocomposite powders where TiO_2 particles of 10^1~10^2 nanometer were dispersed in the Al_2O_3 matrix Both powder compacts of nanocomposite powders and also those of separately prepared α-Al_2O_3 and TiO_2 powders were sintered for 4 hours in the temperature range over 1500~1650℃ with and without 5 wt% MgO sintering aid. Among these sintered bodies, nanocomposite powder compacts sintered at 1650℃ for 4 hours with 5 wt% MgO showed the most dense structure with the grain size under 5 μm and highest relative density of 98.2%.

1. 서 론

Al_2TiO_5는 낮은 열팽창계수를 갖고 있어서 열충격 저항성은 우수한 반면에 기계적 물성은 좋지 못하다. 이는 Al_2TiO_5의 1250℃ 이하에서 Al_2O_3와 TiO_2로 분해하려는 성질과 시료의 냉각중에 발생하는 미세균열에 의한 것으로 밝혀져 있다[1]. 이러한 미세균열은 Al_2TiO_5의 열팽창계수의 이방성이 매우 크므로(실온에서 열팽창계수는 a, b, c축이 각각 9.8×10^{-6}, 20.6×10^{-6}, -1.4×10^{-6} deg^{-1}이기 때문에 α-Al_2O_3의 평균열팽창계수 8.8×10^{-6} deg^{-1}보다도 큰 b축과 작은 c축이 크게 뒤틀린다) 세 방향에서 열팽창계수가 매우 다른 grain들 사이에서 발생하는 내부 응력에 의한다. 그동안 진행된 Al_2TiO_5 연구에 의하면 ultrafine한 grain과 기공이 없는 소결체를 제조할 경우 Al_2TiO_5는 열충격저항성을 유지하면서 기계적 물성이 좋아질 가능성이 큰 것으로 밝혀졌다[2,3]. 이러한 미세구조를 가진 소결체 제조를 위해 금속 알콕사이드를 사용한 졸겔법을 이용하여 우수한 미세구조를 나타낼 수 있는 Al_2TiO_5 precursor를 합성하고자 하는 연구가 있어 왔다[2,4-8]. 이는 졸겔법을 이용할 경우 균질도가 향상되고 금속 알콕사이드를 가수분해할 경우에 생기는 겔의 일차입자들이 60~200 Å의 범위에 있기

때문에 입자크기가 작은 결정을 제조할 수 있기 때문이다[2].

그렇지만 알루미늄 알콕사이드와 티타늄 알콕사이드를 가수분해할 경우 두 알콕사이드의 가수분해속도차가 크므로 편석현상 등이 생기는 단점이 있어 피복공정을 이용하거나 acetylacetone 등을 알콕사이드와 반응시켜 착체를 형성시킴으로서 이러한 문제를 해결하고자 하는 연구가 현재 활발히 진행되고 있다[5,9].

본 연구에서는 이의 해결을 위해 colloid 혼합법을 도입하였다. 즉, Al과 Ti 알콕사이드를 가수분해한 후 산을 이용하여 peptization시켜 입자가 nano-size의 극도로 미세한 투명한 졸로 만들고[10], DLVO 이론에 따라 적합한 pH에서(異種粒子 표면을 서로 반대로 하전시켜 응집시키거나 동일한 전하로 하전시켜 입자 사이의 정전반발력으로 고르게 혼합할 수 있는) 이들을 혼합할 경우 이상적인 혼합이 이루어져 가수분해속도 차이에 따른 편석이라는 단점을 보완한 nano-size의 입자들이 혼합되어 있는 nanocomposite 전구체를 합성할 수 있을 것으로 생각하여 Yoldas법[11]에 따라 Al_2O_3 투명졸, TiO_2 투명졸을 제조하여 혼합하고, 생성된 겔을 건조 후 열처리하여 Al_2O_3-TiO_2계 nanocomposite 분체를 합성하였다. 이어 rutile과 α-Al_2O_3를 기계적으로 혼합한 것과 Al_2O_3-TiO_2계 nanocomposite 분체의 소결성과 소결체의 미세구조를 비교하였다.

2. 실험방법

2.1. 분체 합성 및 소결체 제조

Al_2O_3, TiO_2, MgO의 공급원으로 각각 $Al(OC_3H_7)_3$, $Ti(OC_2H_5)_4$, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$를 사용하였다. 실험공정은 다음과 같다.

TEOT(tetra ethyl orthotitanate)를 에탄올에 혼합 교반하여 용액을 만든 후, 금속 알콕사이드 1몰당 100몰배의 2차 증류수를 적하하여 가수분해한 뒤, peptizing agent로서 염산을 첨가하고 계속 교반하여 TiO_2 투명졸을 제조하였다. Yoldas법에 따라, Benzene에 녹인 Aluminum Isopropoxide를, peptizing agent(HCl)를 미리 첨가한 85℃의 증류수(금속 알콕사이드 1몰당 100몰배)에 서서히 적하시키면서 격렬하게 교반하여 가수분해와 동시에 peptizing이 일어나도록 하여 Al_2O_3 투명졸을 제조하였다.

제조한 투명졸들을 동시에 혼합하여 그대로 유지한 뒤, 생성된 겔을 60℃에서 24시간 건조하고, 1200℃에서 50분간 하소하여 얻은 분말을 에탄올을 분산매로 고순도 알루미나 볼과 폴리에틸렌 용기를 사용하여 48시간 ball-milling하였다. 상분리를 방지하면서 에탄올을 제거하기 위하여 hot plate를 이용해서 교반시키면서 건조하였다. 첨가제로 MgO를 사용한 경우에는 공급원으로서 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$를 사용하였으며 MgO의 함량은 산화물에 대하여 5 wt% 되도록 하여 습식혼합을 할 때 하소물과 함께 혼합하였다. MgO를 첨가하지 않은 경우와 마찬가지 방법으로 건조과정을 거친 후, NO_x gas와 결정수를 제거하기 위하여 600℃에서 1시간 하소하였다. 이를 80 mesh체를 사용하여 체가름한 다음 50.7 PMa의 압력으로 일축가압성형한 후, 138 MPa의 압력으로 냉간정수압 성형을 하여 성형체를 제조하였다. 시편의 형태는 지름이 14 mm인 pellet으로 하였다.

이를 동일한 출발물질을 사용하여 가수분해 첨전시켜 각각 합성한 submicron의 α-Al_2O_3, TiO_2 분체를 기계적으로 혼합하여 성형한 것과 함께 동일한 조건으로 공기중에서 1500°, 1550°, 1600°, 1650℃에서 각각 4시간 소결하여 합성한 nanocomposite 분체의 소결성을 알아보았다.

2.2. 분석 및 관찰방법

2.2.1 제타전위

합성한 졸들을 혼합할 때 균질하게 섞이는 조건을 찾기 위해 합성한 졸들을 건조한 후 제타전위를 측정하였다.

2.2.2. EDS 분석

생성된 겔의 균질도를 확인하기 위해 상, 중, 하의 세부분으로 나누어 건조한 다음 각각에 대하여 EDS 분석을 하였다.

2.2.3. X선 회절분석

건조 겔의 존재상, 하소온도와 시간에 따른 상변화, Al_2TiO_5의 생성경로 등의 확인 및 분석을 위하여 X선 회절분석기(D-Max. 3, Rigaku, Japan)를 사용하여 17°≤2θ≤80°의 범위에서 CuKα target, Ni filter를 사용하여 X선 회절분석을 하였다.

2.2.4. 비표면적

하소온도에 따른 분체의 비표면적 변화를 측정하기 위하여 비표면적 측정기(Surface Area Analyzer 848, Micromertitics, U.S.A)를 사용하여 액체질소를 사용하여 N_2 gas를 흡착시켜 비표면적을 구하였다.

2.2.5. 열분석

열중량법(TGA)에 의하여 시료의 탈수량 및 휘발성 물질의 존재유무를 확인하였다. 시차열 분석(DTA)에 의하여 결정화 온도를 측정하였다. 이때 사용한 기기는 열분석기(Rigaku TAS 100, Japan)로서 공기중에서 10

℃/min의 속도로 승온시켜 상온 ~1400℃의 온도범위에 걸쳐서 행하였다.

2.2.6. HRTEM, EDS 분석

Al_2O_3-TiO_2계 nanocomposite 분체의 합성여부를 확인하기 위해 고분해능 투과전자현미경과 EDS를 이용하였다.

2.2.7. 미세구조 관찰

소결체의 미세구조를 관찰하기 위하여 연마기를 사용하여 *diamond grit* 400, 600, 800, 1000의 순으로 시편을 연마한 후, 다시 1 μm의 다이아몬드 페이스트를 사용하여 시편의 표면을 경면으로 연마하였다. 연마가 끝난 시편은 1380℃에서 30분 동안 thermal etching을 하여 주사전자현미경(JSM-35CF, *Jeol, Japan*)으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분체 합성

3.1.1. 제타전위

합성한 TiO_2 투명졸(실제로는 $TiO_2 \cdot nH_2O$)의 수화물 형태이지만 이후 편의상 TiO_2 투명졸로 표시하기로 함)의 pH는 1.5였으며 합성한 Al_2O_3 투명졸(TiO_2 투명졸과 마찬가지로 $Al_2O_3 \cdot nH_2O$의 수화물이지만 편의상 이후 Al_2O_3 투명졸로 표시한다)의 pH는 3.3~3.5 사이였다. Hydrous TiO_2의 peptization 과정을 다음식으로 나타낼 수 있다[12].

$$nTi(OH)_4 + xH^+Cl^- \rightarrow [Ti(OH)_4]_nxH^+ + xCl^-$$

두 졸을 혼합하였을 때 혼합 졸의 pH는 약 2였다. 혼합 졸은 혼합 직후부터 계속 투명한 상태를 유지하다 약 15분 후에 급격하게 겔화하여 반투명한 겔이 되었다. 두 졸을 혼합하였을 때 투명도가 유지되면서 균질하게 혼합되었던 것은 Fig. 1의 boehmite와 hydrous TiO_2에 대한 제타전위값이 혼합조건인 pH 2에서는 등전점에서 상당히 벗어나고 염기성 영역에 비하여 제타전위의 절대값이 높으며 두상 모두 양(+)의 표면전하를 띠고 있는 것으로 보아 두상이 전기 이중층 구조에 의한 입자간의 반발력에 의해 동일상 및 이상들이 서로 반발하면서 고르게 섞일 수 있었음에 기인한다. 합성한 Al_2O_3 투명졸과 TiO_2 투명졸의 각각은 단독으로 존재할 때 60일이 지나도 침전이 생기지 않는 비교적 안정한 졸이었으나 혼합시 15분 전후에서 급격하게 겔화하는 이유는 TiO_2 투명졸 제조시 가수분해-침전-알콜기의 세척-재분산이라는 과정을 거치지 않고 에탄올이 그대로 용액속에 남은 상태로 투명졸을 합성하였기 때문에 HCl을 보통보다 과량($H^-/Ti^{4+}=0.9$) 첨가하여(에탄올이 peptization을 방해하기 때문에[12]) peptization을 행함으로써 과량의 Cl^- 이온이 indifferent ion[13]으로 작용하여 혼합 졸에 존재하는 고체 입자들의 전기 이중층을 압박하여 이중층의 두께가 감소하여 반발력이 줄어듦으로서 점차로 입자간의 충돌에 의하여 입성장이 일어나면서 겔화가 진행되었기 때문으로 생각할 수 있다[14,15]. 이는 과량의 HCl을 첨가하지 않은 경우($H^-/Ti^{4+}=0.5$)에는 겔화하지 않고 60일 이상 안정한 혼합졸 상태로 존재하는 것으로 확인하였다.

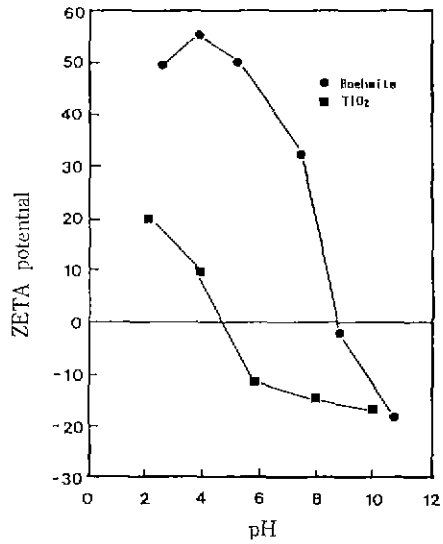

Fig. 1. Zeta potentials of TiO_2 and Al_2O_3 as a function of pH.

3.1.2. EDS 분석

제타전위로 예측된 겔의 균질도를 확인하기 위해 합성한 겔($H^+/Ti^{4+}=0.9$인 경우)을 비이커에서 상, 중, 하 세부분으로 동일한 부피가 되게 분리하여 60℃에서 24시간 건조한 다음 EDS 분석을 하였다. Al : Ti의 몰비는 상중하에서 각각 1.94 : 1.00, 1.94 : 1.00, 1.95 : 1.00의 비슷한 조성을 나타내고 있어 합성한 겔은 Al_2O_3 수화물과 TiO_2 수화물이 대단히 균질하게 섞여있는 겔임을 확인할 수 있었다. 이는 제타전위에서 예측된 바와 같이 상들이 모두 동일한 양(+)의 표면전하를 띠었기 때문에 두 졸을 혼합시 상끼리 서로 반발하면서 아주 균질하게 혼합이 일어날 수 있었기 때문이다.

3.1.3. X선 회절분석

건조겔들을 여러 온도에서 하소하여 생성상을 X선 회절로 분석하여 *Aluminium Titanate*의 합성경로를 조사하였다. 이를 Table 1에 나타내었다. Al_2O_3 졸 건조겔의 as prepared 상태는 비정질이었으며 700℃에서 γ-Al_2O_3

Table 1. Phases Formed on Heat-treating at Various Temperatures (Holding Time: 50 min)

Temperature	Dried AlOOH Sol	Dried $Ti(OH)_4$ Sol	Dried Mixed Sol
as prepared	Amorphous	Amorphous	Amorphous
100℃	Amorphous	Amorphous	Amorphous
200℃	Amorphous	Anatase	Amorphous
300℃	Amorphous	Analtase	Amorphous
350℃	Amorphous	Anatase + Rutile trace	Amorphous
400℃	Amorphous	Rutile	Amorphous
500℃	Amorphous	Rutile	Amorphous
600℃	Amorphous	Rutile	Amorphous
700℃	γ-Al_2O_3	Rutile	Anatase
800℃	γ-Al^2O_3	Rutile	Anatase
850℃	γ-Al_2O_3	Rutile	Anatase
900℃	γ-Al_2O_3	Rutile	Anatase
950℃	δ-Al_2O_3	Rutile	Anatase + Rutile trace
1000℃	δ-Al_2O_3	Rutile	Rutile + α-Al_2O_3
1050℃	α-Al_2O_3	Rutile	Rutile + α-Al_2O_3
1100℃	α-Al_2O_3	Rutile	Rutile + α-Al_2O_3
1200℃	α-Al_2O_3	Rutile	Rutile + α-Al_2O_3
1300℃	α-Al_2O_3	Rutile	Rutile + α-Al_2O_3 + AT
1350℃	α-Al_2O_3	Rutile	AT

가 나타났으며 950℃ 에서 δ-Al_2O_3상이 나타나고 1050℃ 에서 처음 α-Al_2O_3상이 확인되었다. TiO_2 건조겔의 경우는 200℃ 에서 anatase상이 나타났으며 400℃ 에서 rutile로 완전히 전이하였다. 혼합졸 건조겔의 경우는 anatase가 700℃ 에서 나타났는데 이는 TiO_2 졸 건조겔 단독보다 400℃ 높은 온도에서 비정질 TiO_2에서 anatase로 결정화가 일어난 것이다. 이것은 $CaMg(CO_3)$의 CaO-MgO계로의 결정화 과정에서 두상이 상호작용함으로서 결정화가 크게 방해되는 것과[16], Pugar 등이 보고한 Al_2O_3-ZrO_2계에서 알콕사이드법에 의해 제조한 경우 Al_2O_3가 결정화를 방해하는 현상[17] 등을 참조하여 볼 때 공결정화(coupled crystallization)과정에서 Al_2O_3가 TiO_2의 결정화를 방해한 것 때문으로 보인다. 혼합졸 건조겔은 α-Al_2O_3상이 Al_2O_3 졸 건조겔보다 50℃ 낮은 1000℃ 에서 나타나는 이유는 다른 문헌 보고의 경우에서 보듯이 먼저 생성된 TiO_2 결정상이 seed 역할을 하여 결정화온도를 낮추었을 가능성이 있으나 이는 더 확인이 필요하다[7].

3.1.4. 비표면적

혼합 졸 건조겔을 각 온도에서 50분간 하소하였을 때의 비표면적 값을 Table 2에 나타내었다. 200℃ 에서의 비표면적은 5.9(m^2/g)로서 이 온도에서는 아직은 기공이

Table 2. Specific Surface Areas of Composite Powders

Temperature (℃)	Specific Surface Area (m^2/g)
200	5.9
400	78.5
600	83.3
700	99.1
800	82.8
950	46.1
1000	9.1
1200	5.8

적은 겔 조각의 상태가 유지되고 있음을 알 수 있다. 400℃ 에서 78.5(m^2/g)으로 급격한 비표면적의 증대는 Fig. 2의 혼합 졸 건조겔의 DTA 분석에서 알 수 있듯이 60~350℃ 사이에 폭넓은 흡열 피크가 존재하고 중량감소가 큰 것으로 보아 과량의 부착수가 탈수하여 겔 전체에 미세한 기공이 다수 형성이 되면서 겔의 미세한 분말화가 이루어졌기 때문으로 볼 수 있다. 600℃ 에서 700℃ 로 하소온도가 변화할 때 비표면적이 99.1(m^2/g)로 증가하는데 이는 비정질 상태로 존재하는 수산화 티타늄(TiO_2·

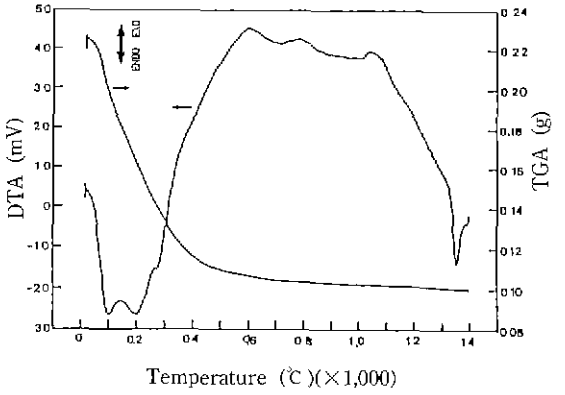

Fig. 2. DTA/TGA curve of mixed sol dried gel.

nH_2O)에서 결정수가 탈수하기 때문으로 보인다. 이같은 현상은 수산화알루미늄의 경우처럼 결정수의 탈수가 일어나면 분해시 체적변화 때문에 모염과 생성물의 계면 부근에 strain이 발생하고 생성물에 인장응력이 가해지게 된다. 따라서 생성물이 어떤 정도의 크기로 되면 계면 부근에 균열이 생겨 응력이 완화되면서 분해생성물이 미세하게 부서지므로 비표면적이 증가하게 되었기 때문이라고 설명할 수 있다[15]. 800℃에서 비표면적이 82.8(m^2/g)로 감소하는 것은 anatase로 결정화가 진행되었기 때문으로 생각된다. 950℃에서 46.1(m^2/g)이었던 비표면적이 1000℃에서는 9.1(m^2/g)로 급격하게 감소하는 이유는 Table 1의 X선 회절분석을 보면 950℃에서는 단지 *anatase*와 *rutile*의 *trace*만이 존재하다가 1000℃에서 rutile과 α-Al_2O_3로 모든 전이하게 되는 것을 알 수 있는데 이때 anatase의 rutile로의 결정화와 전이 알루미나의 α-Al_2O_3로의 전이가 일어나면서 기공이 커지고 그 수도 감소하여 전체적으로 결정성이 좋아졌기 때문으로 보인다. 소결에 사용되었던 1200℃에서 50분간 하소한 분체의 경우는 5.8(m^2/g)의 비표면적을 나타내었다. 이러한 비표면적 결과들은 boehmite로부터 결정수가 탈수되면

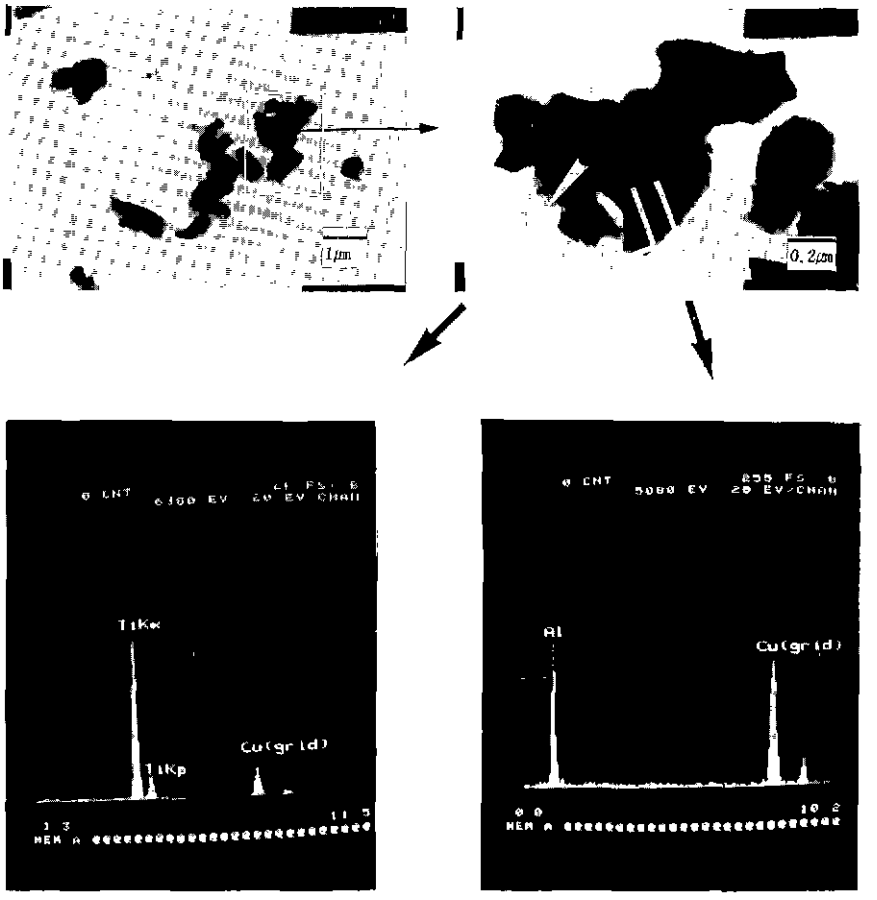

Fig. 3. HRTEM and EDS of Al_2O_3-TiO_2 nanocomposite powders calcined at 1200℃ for 50 min.

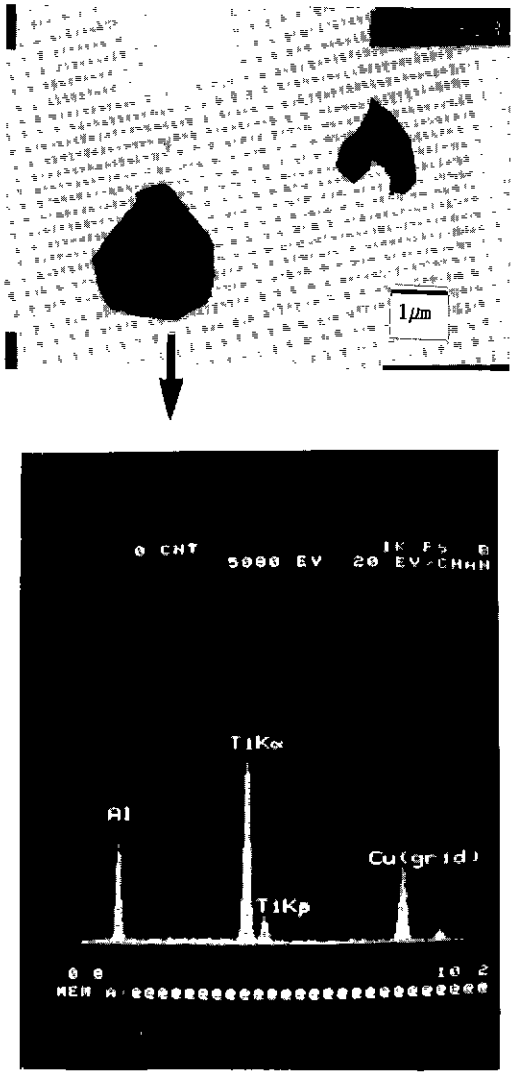

Fig. 4. HRTEM and EDS of powders calcined at 1350 ℃ for 50 min.

서 미세하고 얇은 기공이 광범위하게 형성되어 비표면적이 증가하다가 δ-Al_2O_3, θ-Al_2O_3로 전이하면서 기공이 커지고 그 수도 감소하므로 비표면적이 감소한다는 Wilson[19,20]의 보고와 일치하는 경향을 보이는 것을 보아 TiO_2와 Al_2O_3의 복합 수화물의 경우에도 동일한 현상이 일어났음을 알 수 있다.

3.1.5. 복합분체에 대한 HRTEM, EDS분석

Table 1의 X선 회절 분석에 의하면 rutile과 α-Al_2O_3의 오직 두상이 존재하는 경우는 1000~1200℃ 사이에서 50분간 하소하였을 경우였다. 이들 중에서 임의로 1200℃에서 50분 하소한 것을 선택하여 "nanometer size의

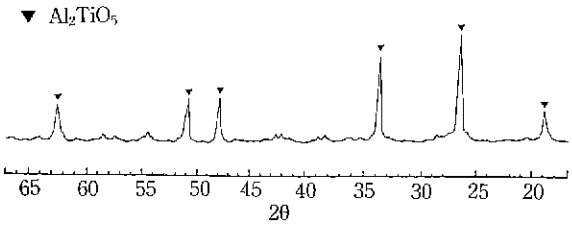

Fig. 5. XRD analysis of powders calcined at 1350℃ for 50 min.

입자가 분산된 졸들을, 상들이 이상적으로 잘 혼합될 수 있는 pH에서 혼합하여, 생성된 겔을 하소하였을 때, 합성된 복합분체는 Al_2O_3, TiO_2가 nanocomposite을 이루고 있을 것"이라는 본 실험의 idea를 HRTEM, EDS 분석을 통하여 확인하였다. Fig. 3을 보면 합성한 복합분체는 밝은색의 주상에 수 nm에서 수십 nm의 크기를 가진 까만색 상들이 분산되어 있는 Al_2O_3-TiO_2 2상 복합체였다. 이때 밝은 부분은 EDS 분석에 의해 α-Al_2O_3, 까만 분산상들은 TiO_2로 밝혀졌다.

1350℃에서 50분간 하소한 분체에 대하여 동일한 분석을 행하였다. 이 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 1200℃에서 50분간 하소한 분체와 달리 밝은 부분과 까만 부분의 2상 구조를 나타내지 않았으며 EDS 분석결과 Al_2TiO_5 화합물이 형성되었음을 알 수 있었다. 이것은 또한 Fig. 5의 XRD 결과에서도 알 수 있는 바와 같이 1350℃로 가열했을 때에는 Al_2TiO_5 단일상이 관찰된 것과 일치하고 있다.

이상과 같은 결과를 종합하여 볼 때 nanocomposite의 정의인 "nanocomposite는 조성상 또는 구조적으로 서로 다른 두상(적어도 두상)의 혼합물이며, 그 중 한개 또는 두개의 상이 모두 $10^{2\pm1}$ nm 범위에 있는 복합체"[21]로부터 TiO_2 투명졸과 Al_2O_3 투명졸을 pH 2에서 혼합하여 생성한 겔을 1200℃에서 50분간 하소하여 합성한 분체는 Al_2O_3-TiO_2계 nanocomposite 분체임을 알 수 있었다.

3.2. 소결체 미세구조

Fig. 6에 소결에 사용한 분체의 주사전자현미경(SEM) 사진을 나타내었다. 소결에 사용한 nanocomposite 분체의 평균입경은 0.52 μm였으며, 겔을 하소하여 얻은 분체의 경우에서 흔히 보여지듯이 구형이 아닌 불규칙한 형태를 하고 있었다. 기수분해 침전법으로 각기 합성한 후 혼합한 후 분체의 평균입경은 0.54 μm였으며 구형의 고른 morphology를 하고 있었다. Fig. 7에 소결온도 변화에 따른 각 소결체의 밀도 변화를 나타내었다. nanocomposite 분체의 경우가 α-Al_2O_3와 TiO_2를 각기 합성하여

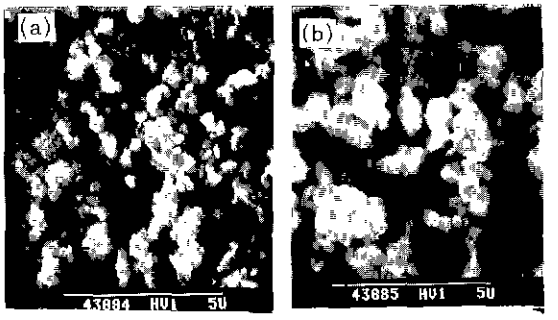

Fig. 6. SEM of composite powders ball milled for 48 hrs.
(a) Al_2O_3-TiO_2 nano composite powders. (b) mixtures of Al_2O_3 and TiO_2 powders

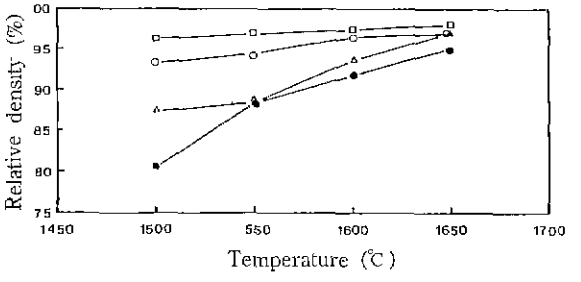

Fig. 7. Density changes as a function of temperature. (a) mechanically mixed powders with 0 wt% MgO (●), (b) nanocomposite powders with 0 wt% MgO (△), (c) mechanically mixed powders with 5 wt% MgO (○), (d) nanocomposite powders with 5 wt% MgO (□)

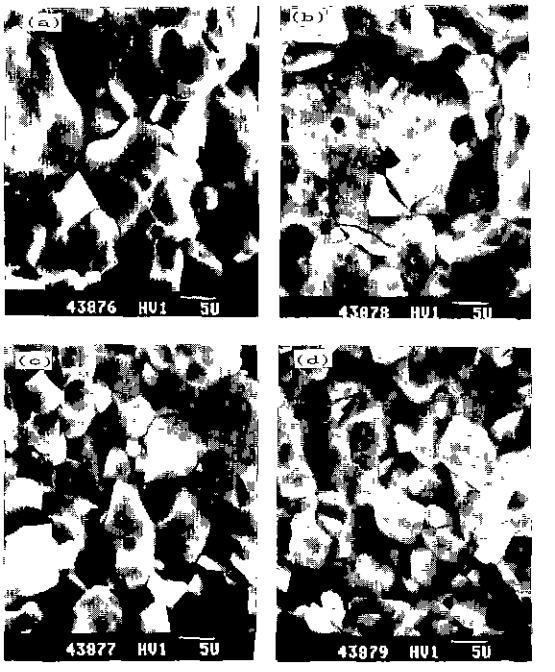

Fig. 8. SEM of fractured surface sintered at 1650℃ for 4 hrs.
(a) mechanically mixed powders with 0 wt% MgO, (b) nanocomposite powders with 0 wt% MgO, (c) mechanically mixed powders with 5 wt% MgO, (d) nanocomposite powders with 5 wt% MgO

기계적으로 혼합한 것보다 밀도가 높았으며 첨가제를 넣은 쪽이 더 밀도가 높았다. 전체적으로 온도가 증가함에 따라 밀도가 증가하였으며 첨가제를 넣지 않은 nanocomposite 분체를 1600℃에서 4시간 소결할 경우 기계적으로 혼합하여 첨가제를 넣은 것과 비슷한 97%의 소결밀도를 나타내었다. 이같은 소결결과는 Fig. 8의 1650℃에서 4시간 반응 소결한 소결체의 파단면의 주사전자현미경 사진에 의해서도 확인할 수 있었다. 첨가제를 넣지 않은 경우는 nanocomposite 분체나 기계적으로 혼합한 것 모두 수십 μm의 큰 결정립과 기공이 다수 존재하고 있어 밀도가 낮음을 알 수 있었고 MgO로 5 wt% 첨가제를 넣은 경우는 결정립 크기가 5 μm 정도로 현저하게 감소되어 MgO가 Al_2O_3-TiO_2 결정립의 성장을 억제하면서 치밀화를 도왔음을 알 수 있다. 현재까지의 연구에 의해서도 첨가제가 Al_2TiO_5 소결에 미치는 영향이 확실히 밝혀지지 않고 있으나 MgO 혹은 Uralite의 첨가가 Al_2TiO_5 형성을 촉진하였다는 보고가 있었으며 많은 연구자들이 MgO의 첨가에 의해 소결성이 향상되고 결정립 성장이 억제되어 기계적 물성이 향상되었으며 Al_2TiO_5의 분해를 방지할 수 있었음을 보고하고 있다[1,22,23]. 본 연구에 있어서도 MgO가 동일한 역할을 하고 있음을 알 수 있다. 첨가제를 넣지 않은 경우는 nanocomposite 분체나 기계적으로 혼합한 것과 차이가 주사전자현미경 사진으로는 구별이 되지 않았으나 MgO가 첨가된 경우는 nanocomkposite 분체가 결정립 크기가 더 작고 기공이 없는 치밀한 조직을 하고 있음을 알 수 있다.

상기와 같은 결과를 볼 때 합성한 Al_2O_3-TiO_2계 nanocomposite 분체가 기계적으로 Al_2O_3와 TiO_2를 혼합한 것보다 우수한 미세구조를 나타내고 있음을 알 수 있다. 이는 Al_2O_3-TiO_2계 nanocomposite 분체들이 더욱 미세하므로 분체의 계면이 기계적으로 Al_2O_3와 TiO_2를 혼합한 것보다 더 많고 상들이 치밀하게 접촉하고 있기 때문에 계면반응성이 훨씬 증가한 것 때문으로도 볼 수 있다

4. 결 론

1. Al_2O_3 투명졸과 TiO_2 투명졸을 pH 2에서 혼합하여 균질한 복합 겔을 얻을 수 있었으며, 이 겔을 1200℃에서 50분간 하소하여 Al_2O_3 기지내에 수십 nm에서 수백 nm의 TiO_2가 균질하게 분산이 되고 치밀하게 접촉된 Al_2O_3-TiO_2계 nanocomposite 분체를 합성할 수 있었다.

2. 합성한 Al_2O_3-TiO_2계 nanocomposite 분체와 α-Al_2O_3, rutile 초미립 분말을 기계적으로 혼합한 것을 1500°, 1550°, 1600°, 1650℃에서 4시간 소결하였을 때 1650℃에서 nanocomposite 분체에 MgO를 5 wt% 첨가한 경우에 상대밀도가 98.2%이고 결정립 크기가 5 μm 이하인 가장 치밀한 소결체를 얻을 수 있었고, 합성한 nanocomposite 분체로부터 기계적으로 혼합한 것보다 우수한 미세구조를 가진 소결체를 제조할 수 있었다.

REFERENCES

1. H.A.J. Thomas and R. Stevens, "Aluminium Titanate-A Literature Review," *Br Ceram. Trans. J.*, **88**, 184-190 (1989).
2. T. Woignier, P. Lespade, J. Phalippou and R. Rogier, "Al_2O_3-TiO_2 and Al_2TiO_5 Ceramic Materials by the Sol-Gel Process," *J. Non Cryst Soc.*, **100**, 325-329 (1988).
3. Fred, J. Parker and Roy W. Rice, "Correlation Between Grain Size and Thermal Expansion for Aluminum Titanate Materials," *J Am. Ceram. Soc.*, **71**(12), 2364-2366 (1989).
4. W.F. Klandig and H. Mayer, "Aluminium Titanate Formation by the Gas-phase Hydropyrolysis Method," *J. Mater. Sci*, **25**, 1973-1977 (1990).
5. A.V. Prasadarao et al., "Enhanced Densification by Seeding of Sol-Gel Derived Aluminum Titanate," *J Am. Ceram. Soc.*, **75**(6), 1529-1533 (1992).
6. H. Morishima, Z. Kato, K. Uematsu and K. Saito, "Synthesis of Aluminium Titanate-Mullite Composite Having High Thermal Shock Resistance," *J. Mater. Sci. Letters.*, **6**, 389-390 (1987).
7. P.A. Brugger and A. Mocellin, "Preparation of Composite Al_2O_3-TiO_2 Particles from Organometallic Precursors and Transformation during Heating," *J. Mater. Sci.*, **21**, 4431-4435 (1986).
8. Hiromichi Okamura, Eric A. Barringer and H. Kent Bowen, "Preparation and Sintering of Narrow-Sized Al_2O_3-TiO_2 Composite Powders," *J Mater. Sci*, **24**, 1867-1880 (1989).
9. T.V. Mani, H.K. Varma, K.G. Warrier, and A.D. Damodaran, "Aluminium Titanate Powder Synthesis via Thermal Decomposition of Transparent Gels," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(8), 1807-1810 (1991).
10. V.T. Zaspalis, W. Van Praag, K. Keizer, J.R.H. Ross and A.J. Burggraaf, "Synthesis and Characterization of Primary Alumina, Titania and Binary Membranes," *J. Mater Sci.*, **27**, 1023-1035 (1992).
11. B.E Yoldas, "Alumina Sol Preparation from Alkoxides," *J Am. Ceram. Soc*, **54**(3), 289-290 (1975).
12. 平野眞一, Ceramics Japan, **26**(3), 224-226 (1991)
13. M.A. Blesa, A.J.G. Maroto, S.I. Passagio, N.E. Figliolia and G. Rigotti, "Hydrous Zirconia Dioxide Interfacial Properties, the Formation of Mono-disperse Spherical Particles and Its Crystallization at High Temperatures," *J. Mater Sci.*, **20**, 4601 (1985).
14. M.G.M.U. Ismail, Z. Nakai and S. Somiya, "Microstructure and Mechanical Properties of Mullite Prepared by the Sol-Gel Method," *J Am. Ceram Soc.*, **70**(1), C-7-C-8 (1987).
15. D. Myers, p 71 in Surfaces, Interfaces, and Colloids, VCH publishers, Inc. 1991
16. P.E.D. Morgan, "Superpasticity in Ceramics," 251-271, Ultrafine Grain Ceramics, Syracuse Univ. Press, Syracuse, NY, 1970
17. E.A. Pugar and P.E.D. Morgan, "Coupled Grain Growth Effects in Al_2O_3/10 vol% ZrO_2," *J. Am Ceram Soc.*, **68**(9), 500-505 (1985).
18. 홍기곤, "침전법에 의한 Al_2O_3-ZrO_2계 미분계 제조 및 그 소결체의 특성," 67-68, 연세대학교 박사학위 논문 (1990).
19. S.J. Wilson, *Mineral Mag.* **43**, 301-306 (1979).
20. S.J. Wilson, *J Coll and Inter. Sci.*, **82**(2), 507-567 (1981).
21. R. Roy, "Nanocomposites and Solid State Epitaxy. Two Major Generic Advances in Material Synthesis," CERAMICS, TOWARD THE 21ST CENTURY, The Ceramic Society of Japan, 161-176 (1992).
22. G. Aliprandi *et al.*, "Aluminum titanate Preparation from Non Reactive Alumina," Ceramics Today-Tomorrrow's Ceramics, Elsevier Science Publishers B.V., 775-784 (1991).
23. M. Ishitsuka, T. Sato, T. Endo and M. Shimata, "Synthesis and Thermal Stability of Aluminum Titanate Solid Solutions," *J. Am Ceram. Soc.*, **70**(2), 69-71 (1987).