

알루미늄 염으로부터 침전법에 의한 알루미나 분체의 제조

이 전 · 최상욱 · 조동수 · 이종길 · 김승태

인하대학교 무기재료공학과

(1993년 2월 21일 접수)

Preparation of Alumina Powder from Aluminum Salts by Precipitation Method

Jhun Rhee, Sang-Wook Choi, Dong-Soo Jo, Jong-Gil Lee and Seung-Tae Kim

Dept. of Ceramic Eng., Inha Univ.

(Received February 21, 1993)

요 약

$AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 및 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$ 의 수용액에 질소가스로 묽힌 암모니아 가스(0.5 v/v %)를 유입시켜 알루미나 수화물 분체를 제조하였다. $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 의 경우에는 응집은 적으나 형태나 크기에서 좋은 결과를 얻을 수 없었으며, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$ 의 경우에는 어느 정도 응집되어 있으나 0.65~1.0 μm 크기의 구형이며 단분산인 분체를 제조할 수 있었다. $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 반응액의 최종 pH에 따라 비정질 알루미나 수화물(pH 8.2>), pseudoboehmite(pH 8.2~9.30), bayerite(pH 9.30<)가 각각 생성되었다. 생성된 알루미나 수화물의 열처리 온도 상승에 따른 상전이 과정은 반응액의 최종 pH를 8.2로 한 경우에는 pseudoboehmite \rightarrow amorphous $\rightarrow \gamma-Al_2O_3 \rightarrow \delta-Al_2O_3 \rightarrow \theta-Al_2O_3 \rightarrow \alpha-Al_2O_3$ 순이었고, pH를 10으로 한 경우에는 bayerite \rightarrow amorphous $\rightarrow \gamma-Al_2O_3 \rightarrow \delta-Al_2O_3 \rightarrow \eta-Al_2O_3 \rightarrow \theta-Al_2O_3 \rightarrow \alpha-Al_2O_3$ 순이었다. 한편 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$ 인 경우에는 반응액의 최종 pH가 다르더라도 생성된 알루미나 수화물은 구별없이 무정질이었으며, 하소온도 상승에 따른 상전이 과정은 amorphous $\rightarrow \gamma-Al_2O_3 \rightarrow \alpha-Al_2O_3$ 순이었다.

ABSTRACT

Alumina hydrates were prepared by the neutralization of $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ solution with NH_3 gas diluted with N_2 gas. The values of pH in reaction solution influenced the formation of alumina hydrates minerals. Amorphous alumina hydrates, for example, were formed at <pH 8.2, pseudo-boehmite at pH 8.2 up to pH 9.30 and bayerite at pH 9.30<, respectively. And they were transformed with increasing temperature, as follows. (1) Pseudoboehmite \rightarrow amorphous $\rightarrow \gamma-Al_2O_3 \rightarrow \delta-Al_2O_3 \rightarrow \theta-Al_2O_3 \rightarrow \alpha-Al_2O_3$. (2) Bayerite \rightarrow amorphous $\rightarrow \gamma-Al_2O_3 \rightarrow \delta-Al_2O_3 \rightarrow \eta-Al_2O_3 \rightarrow \theta-Al_2O_3 \rightarrow \alpha-Al_2O_3$. On the other hand, the shape of alumina hydrates which were prepared by the reaction of $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$ solution and NH_3 gas was spherical, the progress of its phase transformation with increasing temperature was amorphous $\rightarrow \gamma-Al_2O_3 \rightarrow \alpha-Al_2O_3$ in sequence.

1. 서 론

알루미나세라믹스는 기계적, 열적, 전기적 및 광학적으로 우수한 성질을 가지므로 이를 이용하고자 많은 연구가 진행되고 있다¹⁻³⁾. 이 세라믹스의 원료인 알루미나 분체를 제조하는 방법에는 여러 가지가 알려져 있는데 그중에서 고상법은 불순물이 유입되기 쉽고, 기상법은 수율이 낮아 어려움이 따르지만, 액상법은 반응 조건을 적절히 조절함으로써 비교적 순수하고 특성이

좋은 분체를 경제적으로 얻을 수 있다고 알려져 있다⁴⁻⁶⁾.

액상법중에서 염류를 원료로 이용하는 침전법은 pH, 농도, 온도 등의 반응조건에 민감하고 침전과정에서 불순물이 혼입될 수 있는 단점은 있으나 제조 방법이 간단하여 경제적인 뿐 아니라 분체특성에 있어서도 입자의 모양, 크기, 분포도 및 응집 등을 조절하기가 용이하다⁶⁾.

알루미늄염 용액으로부터 침전법에 의하여 알루미나 수화물 분체를 제조한 연구에는 침전제로서 요소, forma-

mide, 암모니아수 등을 주로 사용하였고^{5,9-11)} 암모니아 가스를 이용한 보고^{12,13)}도 있으나 알루미늄분체의 제조에서 pH 인자와 분체의 특성에 대한 관계를 관련시켜 규명한 연구는 없다.

대체로 순수한 알루미늄의 소결에는 크기가 작고 응집이 없는 입자가 필요하다고 알려져 있다. 따라서 본 연구에서는 이러한 알루미늄을 제조하기 위하여 염화알루미늄과 황산알루미늄의 수용액에 질소로 희석시킨 암모니아 가스를 유입시켜 표면 흡수반응을 통해 알루미늄 수화물을 얻을 때 pH가 입자의 특성에 끼치는 영향을 비교하고자 하였다. 또한 이들 입자를 여러 온도에서 하소하여 열처리에 따른 상전이 과정을 열분석, X-선 회절분석 등으로 구명하였으며, 얻어진 알루미늄 분체의 소결특성에 관하여 연구하였다.

2. 실험과정

2.1. 출발 원료

본 실험에서 사용한 원료는 시약특급의 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 및 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$ (Fluka사)이었고 침전제로서는 암모니아가스와 이의 희석을 위하여 질소가스를 사용하였다. 반응수는 일차 증류하여 이온교환시켜 사용하였다.

2.2. pH 측정

수화알루미늄 침전을 생성시키는 과정에서의 pH의 변화를 pH/ionmeter(Fisher ACCUMET model 230A)를 이용하여 측정하였다.

2.3. 알루미늄 수화물 분체의 제조

알루미늄분체 제조의 예비 실험에서 가장 좋은 결과를 보인 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 용액의 농도는 0.1N이었으므로 이 농도로 고정하여 pH를 3.7~10.0의 범위로 변화시켜 실험하였고, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$ 용액을 출발물질로 하였을 때는 그 농도를 0.125N로 고정하고 pH를 3.4~10.0의 범위로 정하여 실험하였다.

두 용액을 300 ml 용량의 4구 플라스크에 넣고 자력 교반기를 이용하여 1500 rpm으로 상온에서 교반시키면서 NH_3 가스(N_2 로 1 : 200으로 희석시킨)를 650 ml/min의 속도로 유입하여 표면에 흡수시킴으로써 반응을 유도하였다. 이때 반응시간이 경과됨에 따라 pH는 서서히 증가하다가 어느 일정 시간 후에 반응생성물의 과포화 영역에 이르러 급격한 핵 생성이 일어났다. 이때 가스의 유입을 중단하고, 교반을 계속하면 백탁에 이르게 되고 pH의 증가가 현저히 둔화되어 거의 일정하게 된다. 생성된 백탁의

침전물을 원심분리기로 분리하고 초음파 세척기를 이용하여 증류수로 세번씩 씻은 후에 건조기에서 80°C로 약 60시간 건조시켜 알루미늄 수화물을 얻었다.

2.4. 제조 분체의 특성분석

2.4.1. 주사전자현미경 관찰

입자의 모양, 크기 및 그 분포상태를 주사전자현미경(Hitachi, model X-650형)을 이용하여 관찰하였다. 관찰 조건은 가속전압 20 KV, 배율 10,000~50,000으로 하였다.

2.4.2. 열분석

시차 열분석 및 열중량 분석(Rigaku사의 TG8110형 열분석기)의 온도 범위는 상온에서 1,200°C까지이며 승온속도는 정제분위기 중에서 10°C/min로 하였다.

2.4.3. X선 회절분석

X선 회절분석(Philips Co., pw-1710형 X-ray diffractometer) 조건은 $CuK\alpha$, Ni filter; scanning speed: 5°/min; full scale: 2000 cps; 2θ: 10~70°이었다.

2.4.4. 비표면적 측정

위의 두가지 염으로부터 얻은 알루미늄 수화물 분체를 증류수로 세척하여 진공건조한 후 900°C까지 열처리한 분체를 BET법(Quanta-Chrome사 Monosorb)으로 측정하였다.

2.5. 소결 시편의 제조

$AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 와 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$ 의 수용액으로부터 얻어진 알루미늄수화물의 분체를 각각 900°C에서 1시간 동안 열처리하였으며 이 하소분체에 소결조제인 MgO(Wako Pure Chemicals, light)가 0.2wt% 되도록 첨가하였다. 이 분체를 50 Mpa의 압력으로 일차성형하고 100 Mpa의 압력으로 정수압 성형하였다. 여기에 MgO가 첨가된 분체를 얻는 방법은 위의 하소분체를 에탄올에 섞어 24시간 습식 milling한 것과 MgO를 에탄올에 섞어 60시간 습식 milling한 것을 서로 섞은 후 초음파 분산시키고 분무건조하였다.

2.6. 소결체의 상대밀도

소결체의 상대밀도는 다음 식으로 계산하였다. 여기서 부피비중은 ASTM C830-79의 방법으로 측정하였다.

$$R.D. = \frac{\text{Bulk density}}{\text{Theoretical density}} \times 100 (\%)$$

2.7. 소결체의 미세구조관찰

소결시편을 자른 후 여러가지 크기의 SiC 분말로 연

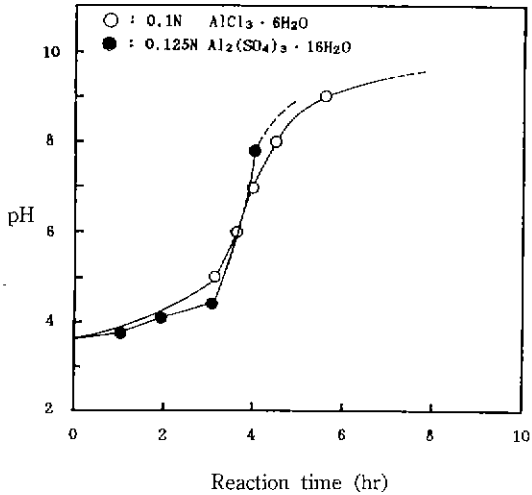


Fig. 1. Changes in pH of Al-salt solution with reaction time at constant flow rate, 60 ml/min. of 0.5 vol% NH₃/N₂ gases.

마한 뒤 0.3 μm Al₂O₃ 분말로 정면연마한 후 1600°C 에서 15분 동안 thermal etching하였으며 그 표면을 주사전 자현미경으로 관찰하여 기공의 분포, 크기 등을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. AlCl₃·6H₂O를 출발물질로 하였을 경우

3.1.1. 알루미늄 수화물 분체의 제조

0.1N AlCl₃·6H₂O 용액과 0.125N Al₂(SO₄)₃·16H₂O 용액에 NH₃가스(0.5 v/v%)를 유입시키면서 반응시간에 대한 pH의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 가스를 유입하기전 용액의 최초 pH는 3.7이었으며, 반응용액을 교반하면서 플라스크 속에 NH₃가스를 유입시킴에 따라 pH 5까지 되는데에는 약 3시간이 소요되었으며 그 이후 pH는 빠른 속도로 상승하나 pH 8.5에 이르면 그 상승속도가 둔화되어 pH 9부터는 상승속도가 현저히 줄어들었다. 그런데

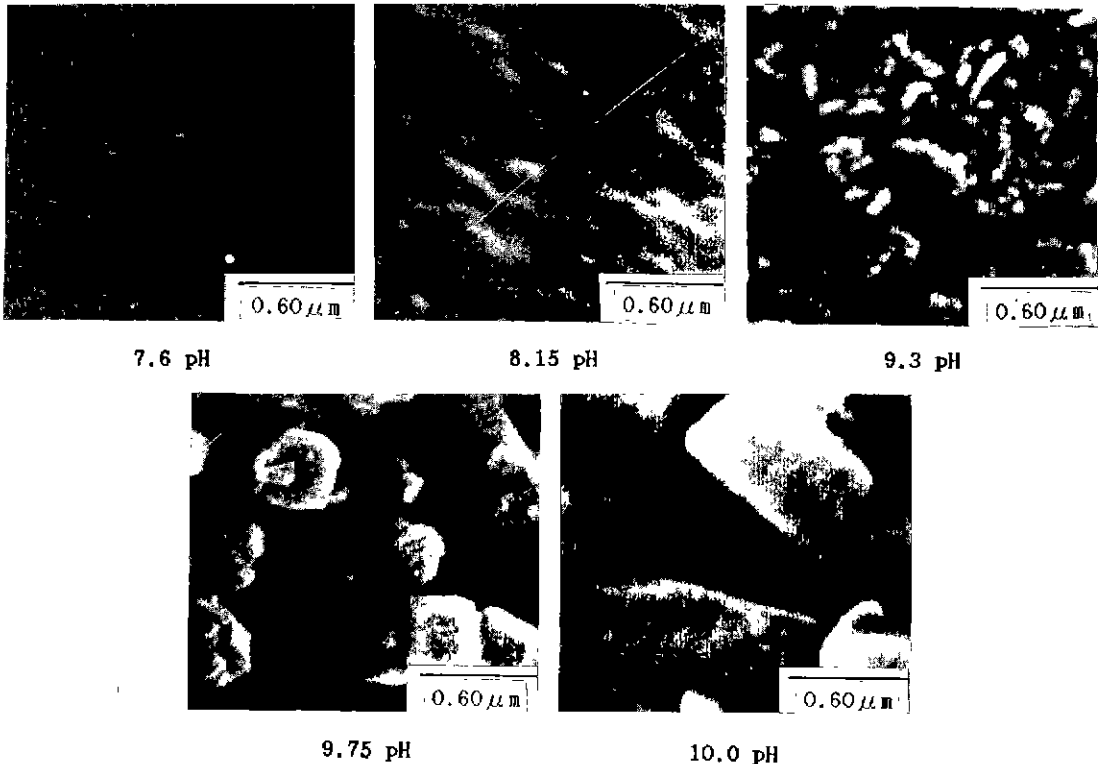


Fig. 2. Scanning electron micrographs of hydrated alumina, prepared by reaction of 0.1N AlCl₃·6H₂O solution and 0.5 vol% NH₃/N₂ gases at various pH values.

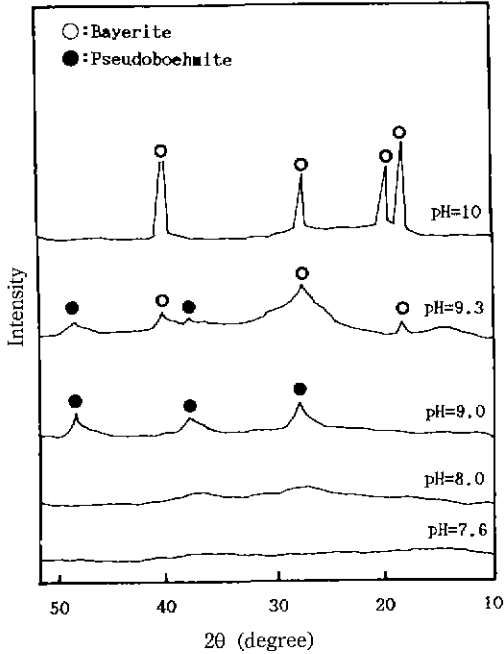


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of hydrated alumina, prepared by reaction of 0.1N $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ solution and 0.5 vol% NH_3/N_2 gases at various pH values.

pH 6.7 정도에 이르렀을 때 반응액은 약간 백색으로 혼탁해지고 pH 9.3 정도에 이르면 백탁으로 되었다. NH_3 가스가 반응용액에 녹으면서 OH^- 이온을 생성하게 되고 Al^{3+} 이온과 반응하게 되므로 초기에는 OH^- 의 소비가 빨라 pH의 상승이 느리게 된다. 그 후 NH_3 와의 반응이 진행됨에 따라 OH^- 이온과 결합하는 Al^{3+} 이온은 감소하고 OH^- 이온과 결합한 이온종의 농도는 점점 증가하여 그 농도가 포화과정을 지나 과포화상태에 이르러 어느 임계 과포화상태에 이르면 급격한 핵생성으로 혼탁 및 백탁이 생길 것으로 생각된다.

이로 인하여 과포화도가 급격히 저하되고 이 이후에는 OH^- 이온과 결합한 Al^{3+} 이온의 반응생성 화학종은 이미 생성된 핵들의 성장에 기여하게 되며 Al^{3+} 이온이 반응 평형상태에 이르게 되는 과정에서 반응액의 pH는 일정한 값에 이르게 되는 것이다. 이런 과정으로 침전이 생성된 적당한 pH에서 반응을 중지시킨 뒤에 얻어진 알루미늄 수화물 침전의 SEM 관찰결과와 X선 회절 분석결과를 Fig. 2와 3에 나타내었다.

Fig. 2에서 보는 바와 같이 pH 7.6에서는 입자성장물 거의 확인할 수 없고, pH가 높아질수록 알루미늄 수화물 입자의 크기는 0.7 μm 이상으로 사각판상형의 형태로

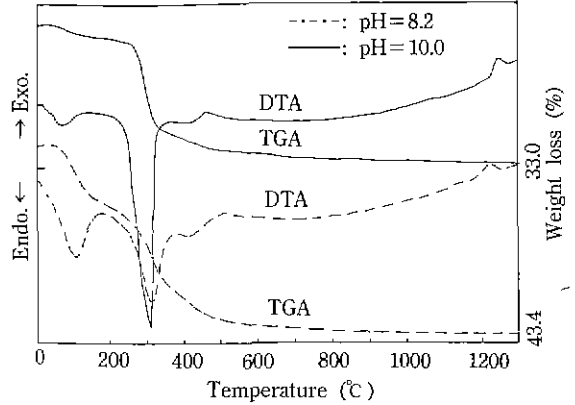


Fig. 4. Thermal analysis of hydrated alumina, prepared by reaction of 0.1N $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ solution and 0.5 vol% NH_3/N_2 gases at pH 8.2 and 10.0 respectively.

성장하여 그 입자의 윤곽이 뚜렷하여졌으며, 그들 서로 간의 응집이 감소함을 알 수 있었다. X선 회절 곡선을 나타낸 Fig. 3에서 보면 pH 8.0 이하에서 생긴 것은 비정질이었지만 반응이 지속되어 pH가 증가됨에 따라 pH가 9.3 이하까지에서는 입자의 크기가 작고 매우 빈약하게 결정화된 pseudoboehmite로 변하며, pH가 9.3에서 생성된 입자는 더욱 성장하고 결정성이 뚜렷한 bayerite로 변화하기 시작하며 pH 10에서 모두 bayerite만이 생성되었다.

3.1.2. 열분석

0.1N $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 용액에 NH_3 가스를 반응시켜 pH를 8.2와 10.0에서 각각 유지시켜 제조한 알루미늄 수화물 분체의 열분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. pH가 8.2 일 때의 DTA 곡선에서 약 105°C 부근에서의 흡열 피크는 흡착수의 탈수에 의한 것이며, 약 300°C에서의 흡열 피크는 결합수의 탈수와 입자속에 남아있는 NH_4Cl 의 승화에 의한 것으로 생각된다.

또한 약 510°C에서의 발열 피크는 비정질 알루미늄 나에서 $\gamma-Al_2O_3$ 로의 전이에 의한 것이며 약 1200°C에서의 발열 피크는 $\alpha-Al_2O_3$ 로의 전이에 의한 것으로 판단된다. 한편 pH가 10.0일 때의 DTA곡선에서 약 67°C에서의 흡수 피크는 흡착수에 의한 것이며 300°C 부근에서의 흡열피크는 결정수의 탈수와 NH_4Cl 의 승화에 의한 것이고 약 465°C에서의 발열 피크는 비정질 알루미늄 나에서 $\gamma-Al_2O_3$ 로의 전이에 의한 것이며 약 1230°C에서의 발열 피크는 $\alpha-Al_2O_3$ 로의 전이에 의한 것으로 판단된다. 이들 열분석 결과의 고찰은 X선 회절분석 결과 (3-1-3항)로도 뒷받침된다. 전체 무게 감소는 pH 8.2 및

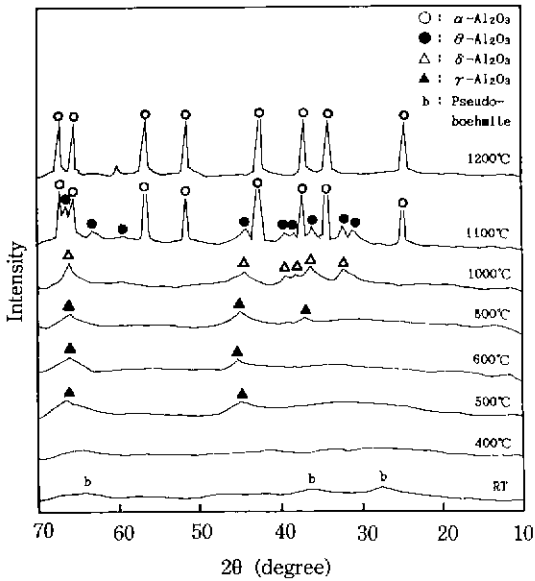


Fig. 5. Phase changes of phdrated alumina with increasing calcination temperature. The original powder was prepared by reaction of 0.1N $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ solution and 0.5 vol% NH_3/N_2 gases at pH 8.2.

10.0일 때 각각 43.4% 및 33.0%이었으며 흡착수가 차지하는 양을 빼면 각각 30.5%, 29.1%이었다. 이는 pH가 8.2일 때 형성된 것은 무정질의 $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ 인 것으로서 Bayerite보다 흡착수가 많이 존재하여 전체 감량이 더 커진 것으로 생각된다.

3.1.3. X선 회절분석

0.1N $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 용액에 NH_3 가스를 반응시켜 pH를 8.2까지 상승시켰을 때와 10.0까지 상승시켰을 때 얻은 알루미나 수화물 분체를 여러 온도에서 열처리하고 X선 회절분석을 하였으며 그 결과를 Fig. 5 와 Fig. 6에 각각 나타내었다. 먼저 pH가 8.2 일때 얻은 알루미나 수화물 분체는 하소온도를 높임에 따라 pseudoboehmite에서 amorphous, $\gamma-Al_2O_3$, $\delta-Al_2O_3$, $\theta-Al_2O_3$, $\alpha-Al_2O_3$ 순으로 상전이하였는데 안정한 $\alpha-Al_2O_3$ 단일상은 약 1200°C 에서 나타났다.

이와 달리 pH가 10.0일 때 얻은 알루미나 수화물 분체는 bayerite로서 하소온도가 높아짐에 따라 amorphous, $\gamma-Al_2O_3$, $\delta-Al_2O_3$, $\eta-Al_2O_3$, $\theta-Al_2O_3$, $\alpha-Al_2O_3$ 순으로 상전이를 하였으며 1200°C 에서 $\theta-Al_2O_3$ 와 $\alpha-Al_2O_3$ 가 공존하였으며, 이로써 pH가 10.0일 때가 $\alpha-Al_2O_3$ 의 단일 상에 이르는 온도는 더 높음을 알 수 있다. 이는 pH가

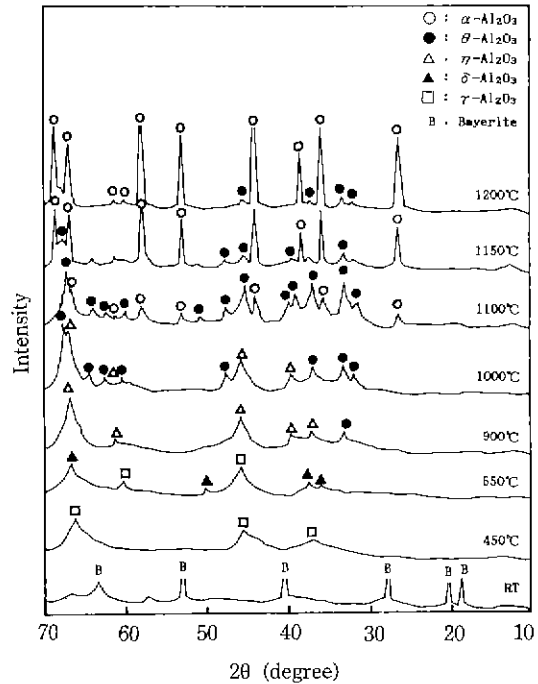


Fig. 6. Phase changes of hydrated alumina with increasing calcination temperature. The original powder was prepared by reaction of 0.1N $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ solution and 0.5 vol% NH_3/N_2 gases at pH 10.0.

낮을 때 입자의 크기는 더 작고 pH가 높을 때 입자의 크기가 보다 큰데 그 원인이 있다고 생각된다.

3.1.4. 비표면적 측정

알루미나 수화물을 증류수로 세척하여 진공건조한 후 900°C 까지 열처리하여 비표면적을 측정된 결과 116.51 m^2/g 이고, pH 11 용액으로 세척하여 진공건조한 후 900°C 까지 열처리한 분체의 비표면적은 122.74 m^2/g 이었다.

3.1.5. 소결체의 미세구조관찰

$AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 수용으로부터 얻은 알루미나 분체에 소결조제로 0.2 wt% MgO를 첨가하여 1600, 1625, 1650°C 에서 각각 1 hr동안 소결한 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 이 그림에서 보는 바와 같이 기공의 분포는 비교적 균일하며 소결온도가 올라감에 따라 입자성장이 일어났고 입자의 모양이 사각판상으로 그 크기는 4~10 μm 정도이었다.

3.1.6. 상대밀도

3.1.5.항과 동일한 조건으로 소결한 소결체의 상대밀도는 다음과 같다.

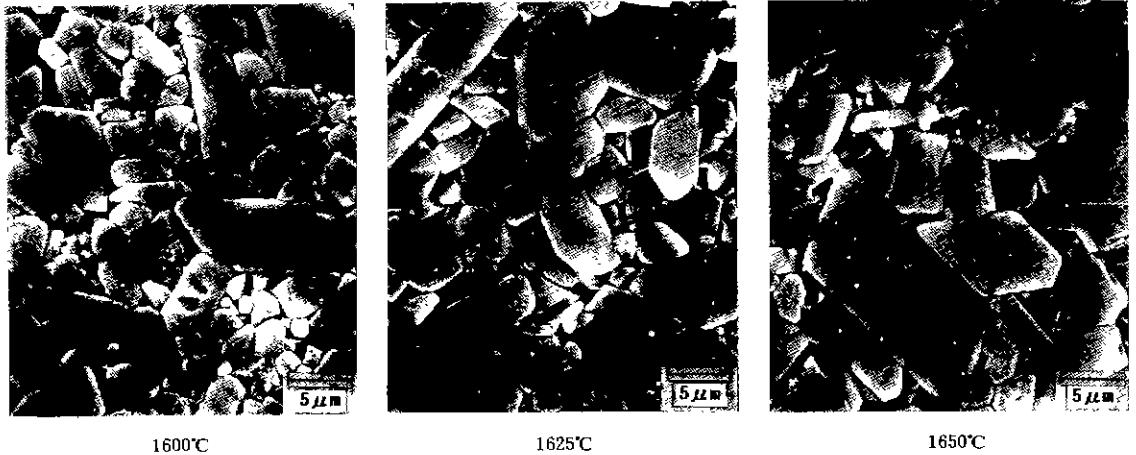


Fig. 7. Microstructures of the polished and thermally etched surfaces of alumina bodies with dopant of 0.2 wt% MgO which was sintered at various temperatures.

The hydrated alumina powder was prepared by reaction of 0.1N $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ solution and 0.5 vol% NH_3/N_2 gases and then calcined at $900^\circ C$.

소결온도(°C)	1600	1625	1650
출발물질			
$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	96.0%	96.0%	94.5%

각 소결온도에서의 소결밀도는 큰 차이가 없고 온도가 올라감에 따라 입자의 성장만이 나타났다.

3.2. $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$ 를 출발물질로 하였을 경우

3.2.1. 알루미늄 수화물 분체의 제조

0.125N $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$ 용액에 NH_3 가스(0.5 vol%)를 유입 반응시켰을 때 pH에 따른 반응시간의 변화는 Fig. 1에 나타냈으며, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 용액의 결과와는 달랐다. 가스를 유입하기 전 용액의 최초 pH는 3.5이었으며, 반응용액을 교반하면서 플라스크 속에 NH_3 가스를 유입시킴에 따라 pH 4.5까지 되는 데에는 많은 시간(약 2.5시간)이 소요되었으며 그 이후 pH는 빠른 속도로 상승하나 pH 8.0에 이르렀을 때 상승속도가 둔화되어 pH 9부터는 상승속도가 현저히 줄어들었다. 그런데 pH 3.8 정도에 이르렀을 때 반응액은 우유빛으로 혼탁해지고 pH 3.9 정도에 이르렀을 때 우유빛의 백탁으로 되었으며 다음과정은 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 에서와 같은 현상이 일어났으며 이과정에서 얻어진 수화물 침전의 SEM 관찰결과를 Fig. 8에 나타내었다. $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$ 는 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 를 출발물질로 하였을 경우와는 달리 0.65~1.0 μm 크기의 비교적 양호한 구형을 가지며 단분산성이 좋은 알루미늄 분체를 얻을 수 있었다. 그리고 알루미늄 수화물의 모양이 구형이고 비교적 단분산성이 양호했던 최적의 pH영역은

약 3.9~5.4이었다.

이와 같이 구형의 분체를 얻을 수 있었던 것은 염화알루미늄에서 얻은 수화알루미늄 내에 분체에서는 Cl^- 이온을 검출할 수 없었으나 황산알루미늄으로부터 얻은 분체에서는 약간의 SO_4^{2-} 가 검출되었다. M. D. Sacks¹⁰⁾는 구형이 생성되는 기구에 대하여는 설명하지 않았으나 침전입자내에 상당량의 SO_4^{2-} 가 존재한다고 보고하였다. 그러나 가수분해에 의한 입자의 생성과정에 크기가 큰 이온이나, 알킬기¹¹⁾들이 있으면 크기 때문에 입체 방해효과로 반응이 지연되어서 입자 성장속도가 조절됨으로 SO_4^{2-} 이온의 존재가 구형입자의 생성을 가능하게 할 것으로 예상된다.

3.2.2. 열분석

0.125N $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$ 용액으로부터 양호한 구형의 분체를 제조할 수 있었던 pH 범위 3.9~6.0 사이의 하나인 pH 5.4까지 반응시켜 얻은 알루미늄 수화물 분체를 열분석하여 얻은 결과를 Fig. 9에 나타내었다. $200^\circ C$ 부근에서의 흡열 피크는 흡착수 및 결합수의 탈수에 기인한 것이며, $950^\circ C$ 에서의 흡열 피크는 황산염의 분해^{10,11)}에 의한 것으로 판단된다.

이는 열중량 분석에서 $950^\circ C$ 부근에서의 급격한 무게감량과 잘 일치함을 보여준다 또한 약 $1200^\circ C$ 부근에서의 미미한 발열 피크는 $\alpha-Al_2O_3$ 으로 전이에 의한 것으로 판단된다.

3.2.3. X선 회절분석

0.125N $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$ 용액으로부터 양호한 구형의 분체를 제조할 수 있었던 pH를 5.4까지 상승시켰을 때

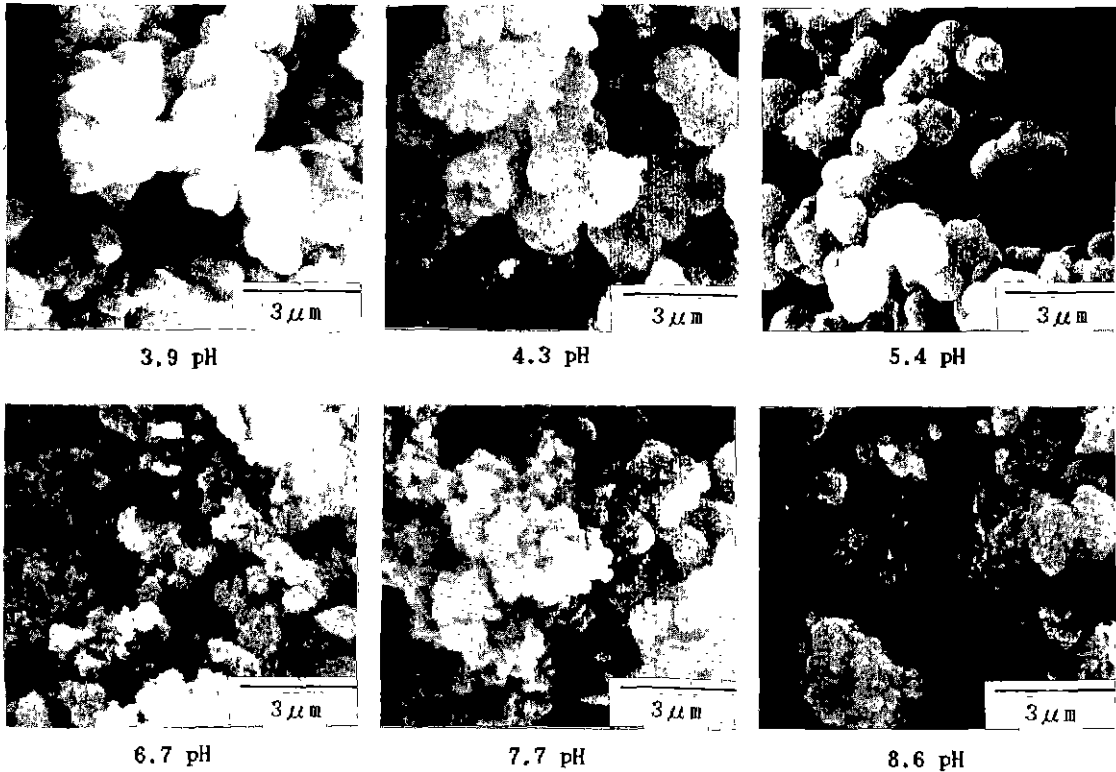


Fig. 8. Scanning electron micrographs of hydrated alumina, prepared by reaction of 0.125N $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$ solution and 0.5 vol% NH_3/N_2 gases at various resulting pH of solutions.

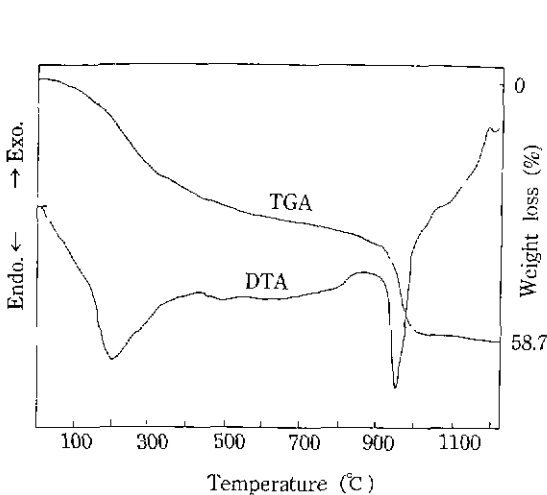


Fig. 9. Thermal analysis of hydrated alumina, prepared by reaction of 0.125N $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$ solution and 0.5 vol% NH_3/N_2 gases at pH 5.4.

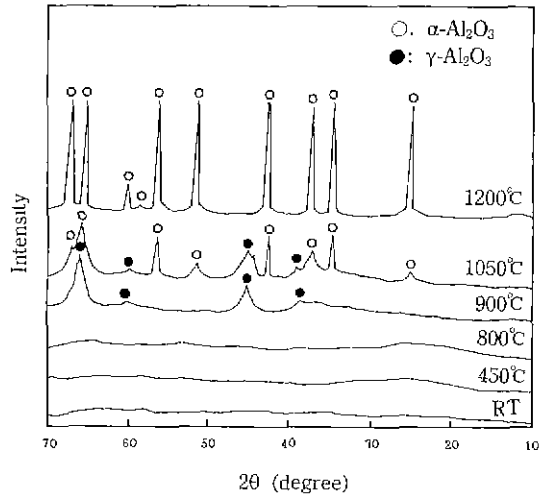


Fig. 10. Phase changes of hydrated alumina with increasing calcination temperature. It was prepared by reaction of 0.125N $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$ solution and 0.5 vol% NH_3/N_2 gases at pH 5.4.



Fig. 11. Microstructures of the polished and thermally etched surfaces of alumina bodies with dopant of 0.2 wt% MgO which was sintered at various temperatures. The hydrated alumina powder was prepared by reaction of 0.125N $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$ solution and 0.5 vol% NH_3/N_2 gases and then calcined at 900°C.

얻은 알루미늄 수화물 분체를 여러 온도로 하소하여 X선 회절분석을 하였으며 그 결과를 Fig. 10 에 나타내었다. 상온에서 800°C 까지 비정질을 유지하다가 900°C 전부터 $\gamma-Al_2O_3$ 상을 거쳐 1050°C 전후부터 $\alpha-Al_2O_3$ 상으로 전이 하였으며 안정한 $\alpha-Al_2O_3$ 의 단일상이 생성되는 온도는 약 1,200°C 이었다. 이것은 Fig. 9의 시차열분석에서의 $\alpha-Al_2O_3$ 로의 전이에 의한 발열 피크가 나타난 결과와 잘 일치함을 알 수 있었다.

3.2.4. 비표면적 측정

알루미늄 수화물을 증류수로 세척하여 진공건조한 후 900°C 까지 열처리한 다음 비표면적을 측정한 결과 103.46 m²/g이었다.

3.2.5. 소결체의 미세구조 관찰

$Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$ 수용액으로부터 얻은 알루미늄 분체에 소결조제로서 0.2 wt%의 MgO를 첨가하여 1600, 1625, 1650°C 에서 각각 1hr동안 소결한 결과를 Fig. 11에 나타내었다. 이 그림에서 보는 바와 같이 기공의 분포는 비교적 균일하며 온도가 올라감에 따라 입성장이 일어나고 기공의 크기가 증가한다.

3.2.6. 상대밀도

3.2.5.항과 동일한 조건으로 소결한 소결체의 상대밀도는 다음과 같다.

소결온도(°C)	1600	1625	1650
출발물질			
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$	96.7%	96.0%	95.8%

각 소결온도에서의 소결밀도는 큰 차이가 없고 온도가 올라감에 따라 입자의 성장만이 나타났다.

4. 결 론

본 연구에서는 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 와 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$ 를 각각 출발물질로 하고 이들의 수용액에 N_2 가스로 희석한 0.5% NH_3 가스를 유입 표면흡수 반응시켜, pH를 3.4~10.0 범위에서 알루미늄 수화물을 침전시킴으로써 분체를 제조하였으며, 그 분체를 하소하여 소결한 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 를 출발물질로 하였을 때 생성된 알루미늄 수화물은 pH 9.3 이하에서는 분체로 얻을 수 없었고, pH 9.3 이상부터 비교적 응집이 적은 분체가 얻어지나 입자의 모양이나 크기에 있어서는 좋은 결과가 얻어지지 않았다. 한편 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$ 를 출발물질로 하였을 때에는 약 3.9~6.0의 낮은 pH 영역에서 어느정도 응집되어 있지만, 구형이고 단분산이며, 1 μm 이하 크기의 분체를 제조할 수 있었다.

2. $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 를 출발물질로 하였을 때 생성된 알루미늄 수화물의 분체는 PH=8.2~9.3에서 pseudoboehmite, pH>9.7에서 bayerite가 되었다. 생성된 알루미늄 수화물 분체를 열처리했을 때 상전이 과정은 다음과 같았다. pH가 8.2일 때 pseudoboehmite→amorphous→ $\gamma-Al_2O_3$ → $\delta-Al_2O_3$ → $\theta-Al_2O_3$ · $\alpha-Al_2O_3$ 순이었고 pH가 10.0 일 때 bayerite→amorphous→ $\gamma-Al_2O_3$ → $\delta-Al_2O_3$ → $\eta-Al_2O_3$

→ θ - Al_2O_3 → α - Al_2O_3 순이었으며, 1200°C 에서 α - Al_2O_3 단 일상으로서의 전이가 일어났다.

3. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 를 출발물질로 하였을 때 생성된 알루미나 수화물의 분체는 pH에 관계없이 모두 비정질이었으며 이를 열처리했을 때 상전이 과정은 amorphous → γ - Al_2O_3 → α - Al_2O_3 순이었다.

4. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ 를 출발물질로 하여 얻은 알루미나 분체는 어느 정도 응집되었으나 구형이고 단분산이며 1 μm 이하의 크기로 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 출발물질로 하여 얻은 알루미나 분체의 특성보다 좋았으나 소결결과는 두 경우 모두 각각의 소결온도에서 기공의 크기와 분포가 비슷하였고 입자의 형태는 소결 후에도 초기입자의 형태를 거의 그대로 유지하였으며 상대 밀도가 약 96% 정도의 비교적 좋은 소결체를 얻을 수 있었다.

REFERENCES

1. D.E. Clark and J.J. Lannutti, "Phase Transformation in Sol-Gel Derived Aluminas," *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*, edited by L.L. Hench and D.R. Ulrich, John & Wiley, New York, pp. 126-141 (1984).
2. W.H. Gitzen, "Alumina as a Ceramic Material," Alcoa Research Laboratories, East St. Louis, pp. 7-28 (1970).
3. E. Dorre and H. Hubner, "Alumina," Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, pp. 1-8 (1984).
4. Shin-ichi Hirano, "Synthesis of Ceramic Particles with Uniform Morphology from Solutions," *Bull. Cer. Soc. Jap.*, **22**(12), 1052-1057 (1987).
5. J.E. Blendell, H.K. Bowen and R.L. Coble, "High Purity Alumina by Controlled Precipitation from Aluminum Sulfates Solution," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **63**(6), 797-802 (1984).
6. Soichi Kazama, "Ceramic Processing before Firing-Preparation of Electronic Grade Al_2O_3 Powder," *Bull. Cer. Soc. Jap.*, **17**(9), 764-770 (1982).
7. D.W. Johnson, Jr., "Nonconventional Powder Preparation Techniques," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **60**(2), 221-224 (1981).
8. E. Matijevic, "Monodispersed Metal(Hydrous) Oxides-A Fascinating Field of Colloid Science," *Acc. Chem. Res.*, **14**, 22-29 (1981).
9. S. Kratochvil and E. Matijevic, "Preparation and Properties of Coated, Uniform, Inorganic Colloidal Particles: I, Aluminum(Hydrous) Oxide on Hematite, Chromia and Titania," *Adv. Ceram. Mat.*, **2**(4), 798-803 (1987).
10. B.K. Kim and I. Yasui, "Synthesis of Fine Particles of Hydrated Al_2O_3 , Al_2O_3 -Coated Cr_2O_3 Composites Powders by Homogeneous Precipitation Method," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **95**(4), 442-449 (1987).
11. M.D. Sacks, T.Y. Tseng and S.Y. Lee, "Thermal Decomposition of Spherical Hydrated Basic Aluminum Sulfate," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **63**(2), 301-310 (1984).
12. M. Takase and T. Sata, "Preparation of Ultrafine Particles of Alumina Gel from Colloidal Solution of Aluminum Hydroxide," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **86**(10), 506-508 (1978).
13. M. Takase and T. Sata, "Analysis on Formation Process of Ultrafine Alumina Particle from NH_3 Gas- AlCl_3 Solution," *Yogyo-Kyokai-Shi*, **88**(2), 49-55 (1980).
14. R.C. Mackenzie, "Differential Thermal Analysis," Academic Press, London and New York, pp. 284-285 (1978).
15. K. D. Keefer, "A Model for the Growth of Fractal Silica Polymers," *Science of Ceramic Chemical Processing*, edited by Larry L. Hency Donald R. Ulrich John Wiley & Sons, pp. 131-139 (1986).