

수열성장법에 의한 코린덤(α - Al_2O_3) 제조 : II. 광화제와 성장기질이 코린덤 합성에 미치는 영향에 관한 연구

이기정, 서경원

아주대학교 화학생물공학부, 수원, 442-749

Preparation of corundum (α - Al_2O_3) by hydrothermal growing process: II. A study on the effects of a mi- neralizer and substances on preparation of corundum

Kee Jeung Lee and Kyung Won Seo

School of Chemical Engineering & Biotechnology, Ajou University, Suwon 442-749, Korea

요 약 본 연구에서는 수열성장법을 이용해서 알루미늄 수화물인 깁사이트로부터 코린덤 (α - Al_2O_3) 단결정 분말을 제조하였으며, 주요 반응인자로서 광화제와 성장기질의 특성이 생성물의 입도분포와 결정성에 미치는 영향을 조사했다. 실험결과 성장용액의 용해도를 증가시키기 위해 광화제로 사용된 KOH의 첨가량이 증가할수록 코린덤 입자의 크기가 커졌고, 수열반응 온도는 낮아졌으나, 영양제인 깁사이트의 농도가 증가할수록 합성된 코린덤 입자는 작아졌다. 성장기질의 물성특성 차이에 따라 수열합성 조건이 달라졌다. 수열합성을 통해 400~470°C인 반응온도 범위에서 1~10 μm 정도의 중량평균 입경을 갖는 육방정의 코린덤 결정을 합성하였다.

Abstract In this study single crystalline corundum (α - Al_2O_3) powders were prepared from gibbsite using hydrothermal growing processes. Addition of a mineralizer and the characteristics of solid substances were investigated to find their effects on the size distribution and crystallinity of products. Experimental results showed that as the concentration of potassium hydroxide (KOH), a mineralizer, the particle size of corundum powders became larger at lower reaction temperatures. However, the size of corundum powders became smaller as

the concentration of gibbsite increased in the feedstock. The hydrothermal synthetic conditions are also strongly dependent on the properties of hydrothermal solutions. Corundum powders which have the weight mean particle size of 1~10 μm with shapes of hexagonal were prepared in this experiment.

1. 서 론

최근 파인 세라믹스의 급속한 발전에 힘입어 분말 연마 가공법은 기계적 표면 처리 방법으로서 가장 일반적으로 사용되는 방법중에 하나가 됐다. 이같은 분말 연마 가공법은 표면의 마감손질을 위한 래핑(lapping) 공정에 주로 이용된다[1]. 래핑 공정에서는 최종 마무리된 가공면이 연마용 지립의 입도에 크게 좌우되기 때문에 극히 미세한 지립(砥粒)의 고품질 연마제가 사용된다. 이같은 고급 연마제는 결정분말의 입자크기, 입도분포, 제조분말의 순도와 결정형이 연마제로서의 기능과 품질을 좌우하게 되므로 고도의 제조기술이 요구된다[1,7]. 따라서 수열성장법을 이용할 경우 입도 조절이 비교적 쉽고, 고순도 제조가 가능하며, 수열공정이 아주 간단하기 때문에 래핑 공정용의 고품질의 코런덤 분말 제조가 가능하다.

수열성장법은 초임계 또는 아임계 상태의 고온 수용액을 통하여 무기 산화물을 석출시키는 반응법으로서 비교적 간단한 반응기와 손쉬운 1단계 제조법으로 균일한 입도분포를 갖는 고순도 단결정 산화물을 합성할 수 있는 방법이다[6,14]. 그러므로 수열성장법은 1960년대 이후 본격적으로 이용되고 있으며, 최근에는 압전, 자기, 광학, 세라믹 등의 고품질 소재를 제조하기 위해 현재 광범위한 분야에 걸쳐 수열성장법이 많이 이용되고 있는 실정이다[15,22].

본 연구에서는 이미 기계적 성질이 우수한

연마용 알루미나 세라믹스를 수열성장법을 이용해서 제조했던 선행연구[7]의 결과로부터 수열반응 온도가 너무 높았던 점을 감안하여 이 수열반응 온도를 낮추기 위한 적절한 광화제 첨가량과 성장기질로 사용된 깃사이트의 유형에 따른 결정성이 수열합성에 미치는 영향을 조사함으로써 양질의 연마용 코런덤($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) 미분말 제조에 관한 수열합성 조건을 찾고자 한다.

2. 실험방법 및 장치

2.1. 출발원료

수열합성 반응을 위해 성장기질로서 특급 시약인 Shinyo사의 일본산 깃사이트와 Sigma사의 깃사이트 및 러시아산 깃사이트[Al(OH)₃]를 영양제로 사용하였으며, 종자결정(seed crystal)은 평균입도가 0.3 μm 인 Fluka사와 2 μm 인 Shimakyu사의 특급 코런덤(corundum, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) 결정분말을 사용하였다.

2.2. 반응장치

수열반응기는 부식을 방지하기 위해 Hastelloy 재질로 만들어진 1000cc 용량의 고압 반응기(autoclave)를 사용하였으며, 반응기 내부의 수열조건을 일정하게 유지하기 위해 반응온도와 압력 조절기를 이용하여 정상 운

전하였다.

2.3. 코런덤 결정분말 제조

알루미늄 수화물인 깁사이트와 종자결정을 슬러리 상태로 만들고, 광화제로서 KOH를 첨가하여 470°C 이하의 반응온도, 400atm 이하의 압력범위에서 2시간 동안 수열합성시켰다. 반응생성물은 초음파 세척기를 이용하여 증류수로 충분히 세척하고, 여과한 다음 건조분말의 응집을 피하기 위해 동결 건조기를 사용하여 건조하였다.

2.4. 제조 분말의 특성분석

2.4.1. X선 회절분석

수열합성된 분말의 결정상태를 살펴보기 위하여 X-Ray Diffractometer(XRD, Mac Science Co., MXP3)를 이용하였으며, 분석 조건은 $\text{CuK}\alpha$ radiation, 40 kV, 20 mA, Scanning speed : 10 deg/min, X선 회절각 변화 2θ : 0~80° 상태에서 합성물을 확인하였다.

2.4.2. 주사전자현미경 관찰

입자의 결정형, 입도 및 분포상태를 Scanning Electron Microscope(SEM, Leica, Stereoscan 440)을 이용하여 관찰하였다. 관찰 조건은 가속 전압 10~20 kV, 배율 5000~10000에서 확인하였다.

2.4.3. 입도분석

수열합성물의 입도분포와 중량평균 입경을 조사하기 위해 Particle Size Analyzer(PSA, Malvern, Master Sizer E)를 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 출발원료의 조성 및 물성조사

수열합성 반응을 위해 출발원료로 사용될 깁사이트와 종자결정의 결정구조를 조사하기 위한 Fig. 1의 XRD 분석 결과로부터 Shinyo사의 일본산 깁사이트는 전량 100% 깁사이트의 결정상을 갖고 있으며, Sigma사의 깁사이트는 결정상이 전혀 보이지 않는 완전 무정형의 알루미늄 수화물임을 알 수 있었다. 반면에 러시아산 깁사이트는 상당량의 코런덤이 함유되어 있는 깁사이트임을 알 수 있었고, Fluka사와 Shimakyu사의 코런덤(α - Al_2O_3)은 안정된 결정상을 갖는 단결정 분말임을 알 수 있었다. 한편 원료시료의 존재상은 TGA와 DSC 분석에 기초한 정량분석[7]을 통해 원료시료의 존재상이 결정수의 양에 의해 좌우됨을 알 수 있었으며, 이를 통해 역시 일본산은 전량 깁사이트이며, 러시아산은 20 wt%의 코런덤을 함유하고 있음을 알 수 있었다.

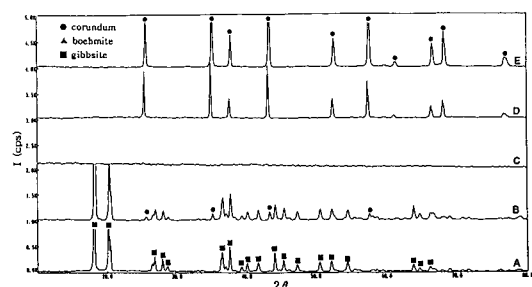


Fig. 1. XRD patterns of the various starting materials (nutrients) and seed crystals (A : Shinyo's gibbsite, B : Russian gibbsite, C : Sigma's gibbsite, D : Shimakyu's corundum, E : Fluka's corundum).

3.2. 광화제의 영향

무정형의 Sigma산 깁사이트 1 M 200 ml 에 Fluka산 종자결정(종자/영양제=0.3)을 첨가한 후 광화제(KOH)의 첨가량을 변화시키면서 470°C에서 수열 반응시킨 합성물의 XRD 분석 결과는 Fig. 2에 보인 바와 같다. 분석결과로부터 광화제를 첨가하지 않았을 경우 코런덤을 거의 합성할 수 없었으나 광화제(KOH/영양제=0.1~0.3)를 첨가함으로써 전량 코런덤을 합성할 수 있었다. Fig. 3

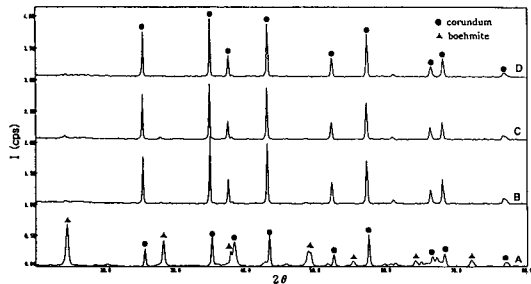


Fig. 2. XRD patterns of products formed by the hydrothermal reaction using Sigma's gibbsite (KOH/nutrient ratio=A : no used KOH, B : 0.1, C : 0.2, D : 0.3, reaction time : 2 h, at 470°C).

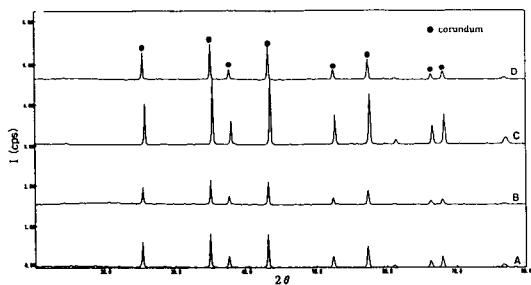


Fig. 3. XRD patterns of products by the hydrothermal reaction using Sigma's gibbsite (A : 420°C, B : 450°C, C : 470°C, D : 480°C, reaction time : 2 h, KOH/nutrient ratio=3.0).

은 이와 동일한 조건에서 KOH/영양제=0.3의 비율로 광화제를 첨가했을 경우 반응온도 변화에 따른 합성물의 XRD 분석 결과이다. 이로부터 420°C 이상에서의 수열반응으로부터 코런덤을 전량 합성할 수 있었다. 한편 Fig. 4는 Shinyo산 깁사이트를 성장용액의 영양제로 사용하였을 때 반응온도 변화에 따른 베마이트와 코런덤의 X선 회절강도 변화를 보여주는 것으로서 베마이트에서 가장 강한 회절강도를 나타내는 (020)면과 코런덤에서 가장 강한 회절강도를 나타내는 (113)면의 상대적인 회절강도의 변화를 조사한 것이다. Region I에서 베마이트의 (020)면의 회절강도가 360°C에서부터 400°C까지 급격히 감소한 반면에 코런덤의 (113)면의 회절강도는 400°C에서 큰 폭으로 증가하여 region II에서 안정된 X선 회절강도값을 나타냄으로서 전량 코런덤임을 알 수 있었다. 이 같은 결과는 광화제(KOH/영양제=0.1)를 사용하여 수열합성 온도를 400°C까지 낮춤으로서 동일 조건하에서 광화제를 사용하지

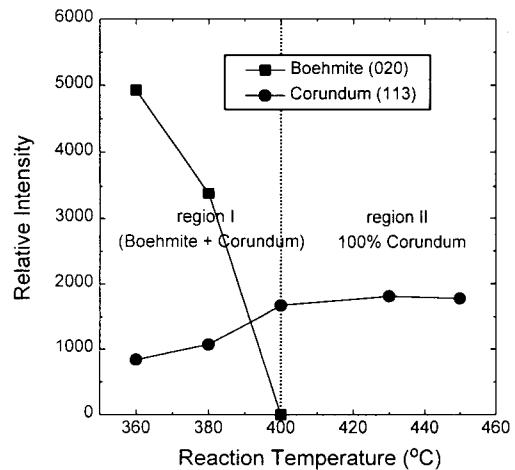


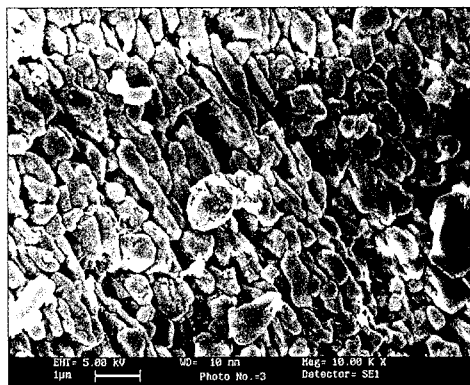
Fig. 4. Intensity changes of products formed with KOH/nutrient ratio=0.1 by the hydrothermal reaction using Shinyo's gibbsite for a 2 h reaction.

않은 선행연구[7]의 수열합성 온도 460°C 와 비교해 볼 때 수열 반응온도를 60°C 정도 감소시킬 수 있다는 사실을 보여주는 것이다.

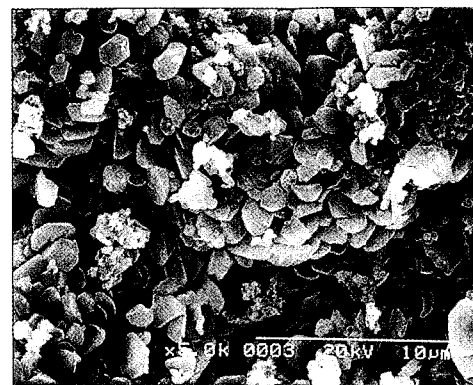
Fig. 5(A)는 Sigma산 깃사이트 200 ml에 Fluka산 종자결정(종자/영양제=0.3)과 광화제(KOH/영양제=0.3)를 첨가하여 470°C 에서 수열합성한 SEM 사진으로서 이로부터 결정입자가 $1\ \mu\text{m}$ 정도의 크기를 갖는 코런덤이 합성됨을 알 수 있다. 또한 Fig. 5(B)의 SEM 사진은 동일 조건하에서 Shinyo산

깃사이트를 영양제로 사용한 경우로서 결정입자가 $2\ \mu\text{m}$ 정도의 크기를 갖는 코런덤이 합성됨을 알 수 있다.

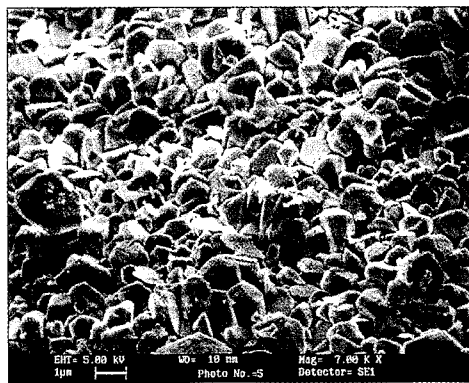
Fig. 6(A)와 (B)는 Sigma산과 Shinyo산 깃사이트 1 M 200 ml에 Fluka산 종자결정(종자/영양제=0.3)과 광화제(KOH/영양제=0.1)를 첨가하여 각각 430°C 에서 수열반응시킨 합성물의 SEM 사진이다. 사진분석 결과로부터 각각 Sigma산 깃사이트(A)와 Shinyo산(B) 깃사이트를 영양제로 사용했을 경



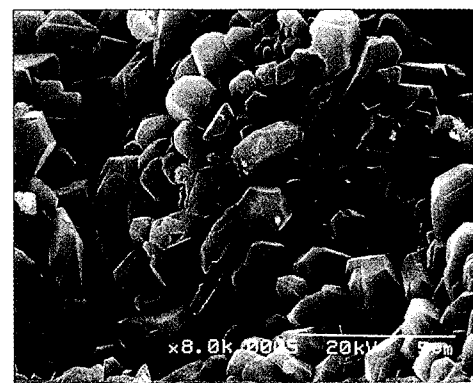
(A)



(A)



(B)



(B)

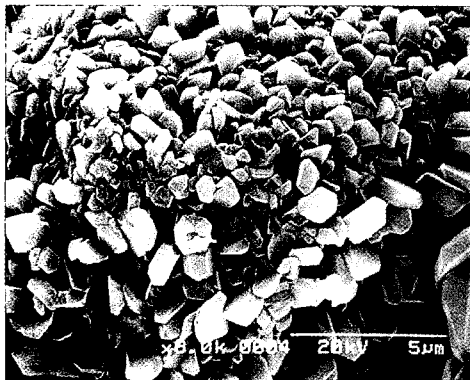
Fig. 5. SEM micrographs of corundum powders formed by the hydrothermal reaction (A : Sigma's gibbsite for a 2 h reaction with seed ($2\ \mu\text{m}$)/nutrient=0.3, B : Shinyo's gibbsite for a 2 h with seed ($0.2\ \mu\text{m}$)/nutrient=0.3, at 470°C)

Fig. 6. SEM micrographs of corundum powders formed by the hydrothermal reaction (A : Sigma's gibbsite for a 2 h reaction, B : Shinyo's gibbsite for a 2 h reaction, KOH/nutrient ratio=0.1, at 430°C).

우 모두 코런덤이 수열합성됨을 알 수 있다. 이같은 사실은 선행연구[7]를 통해 430℃에서 광화제를 첨가하지 않았을 경우 수열합성이 어려웠던 점을 감안한다면 분명 수열성장 용액의 용해도를 증가시킨 광화제 효과로 합성원인을 생각해 볼 수 있다. SEM 사진(A)와(B)를 통해서 Shinyo산 깃사이트를 성장 용액으로 하는 수열성장 반응에서 생성된 결정분말의 입자 크기도 상대적으로 더 크고, 어느 정도 판상구조를 갖는 코런덤 분말이 얻어졌음을 알 수 있다. 또한 생성된 결정분



(A)



(B)

Fig. 7. SEM micrographs of products formed by the hydrothermal reaction (A : Sigma's gibbsite for a 2 h reaction, B : Shinyo's gibbsite for a 2 h reaction, KOH/nutrient ratio=0.1, at 450℃).

말의 입자 크기도 상대적으로 크다는 사실을 SEM 사진을 통해서 알 수 있다.

3.3. 성장기질의 영향

Fig. 7(A)와 (B)는 Sigma산과 Shinyo산 깃사이트 1 M 200 ml에 Fluka산 종자결정 (종자/영양제=0.3)과 광화제(KOH/영양제=0.1)를 첨가하여 각각 450℃에서 수열 반응시킨 합성물의 SEM 사진이다. 사진분석 결과로부터 Sigma산 깃사이트(A)를 영양제로 사용했을 경우 결정면이 완전히 발달되지 못했고, 전체적인 입자 크기도 균일하지 못함을 알 수 있다. 그러나 동일한 수열 조건 하에서 Shinyo산 깃사이트(B)를 영양제로 사용한 성장용액으로부터는 비교적 입자 크기가 균일한 코런덤이 합성됐음을 알 수 있다. 이같은 차이는 바로 영양제로 사용된 깃사이트의 물성에 기인한 성장용액의 물리화학적 특성 차이에 따른 결과로 해석해 볼 수 있다. Shinyo산은 전량 100 % 결정상을 갖는 깃사이트인 반면에 Sigma산은 100 % 무정형의 깃사이트로 조사된 바 있다. 따라서 핵생성과 결정성장 과정을 포함하고 있는 수열성장 공정에서 임계핵을 형성하기 위해 요구되는 자유에너지 변화 ΔG 가 무정형의 깃사이트를 성장용액으로 하는 경우 에너지 측면에서 볼 때 훨씬 커야만 한다. 그러므로 무정형의 성장용액으로 부터 결정을 생성하기란 성장모체로서 결정상을 갖고 있는 성장용액보다 훨씬 생성에너지 측면에서 어렵다. 결국 결정상을 갖고 있는 Shinyo산 깃사이트를 성장용액으로 하는 경우 핵생성이 상대적으로 유리하기 때문에 임계핵이 비교적 쉽게 생길 뿐만 아니라 성장과정을 통해서도 결정면이 잘 발달된 완전한 코런덤 결정의 형성이 가능한 것이다.

한편 Fig. 8은 Shinyo산 깃사이트 1 M 200 ml에 Fluka산 종자결정(종자/영양제=0.3)과 광화제(KOH/영양제=0.1)를 첨가하여 수열 반응시킨 경우와 종자결정과 광화제를 전혀 사용하지 않고 0.5 M 200 ml의 순수한 Russian 깃사이트만을 수열합성한 경우에 대해 각각 반응온도 변화에 따른 코런덤 결정분말의 중량평균 입경의 변화를 보여주고 있다. 조사결과 수열 반응온도가 증가함에 따라 중량평균 입경이 감소했음을 알 수 있었고, Fluka산 종자결정(종자/영양제=0.3)과 광화제(KOH/영양제=0.1)를 첨가하여 430°C에서 수열합성한 Fig. 6(B)의 코런덤 결정분말과 450°C에서 수열합성한 Fig. 7(B)의 코런덤 결정분말의 SEM 사진의 비교를 통해서도 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과는 수열 성장용액의 과포화도와 관계되는 것으로서 반응온도가 상승함에 따라 성장용액의 과포화도가 증가하기 때문이다. 즉 수열용액 내에서의 결정화 반응은 용액의 과

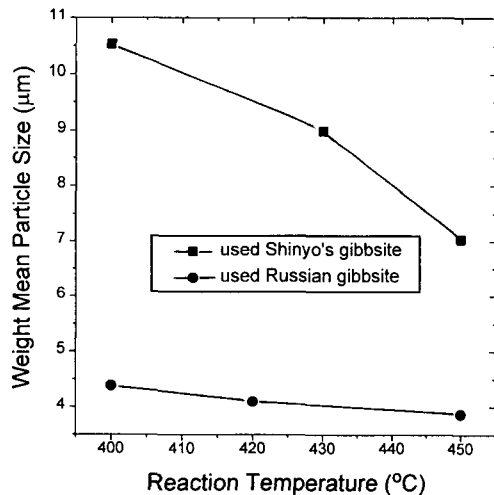


Fig. 8. Effect of reaction temperatures on the weight mean particle diameter of corundum powders formed with KOH/nutrient ratio=0.1.

포화도에 직접적으로 영향을 받게 된다. 왜냐하면 결정화 초기 단계인 핵생성 단계는 용액 속에 존재하는 작은 분자들이 무질서하게 서로 충돌해서 작은 응집체인 클러스터(cluster)를 형성하는 과정으로서 과포화 용액 내에서 용해된 용질은 대류성 물질전달에 의해 엠브리오(embryo) 또는 임계핵이라고 알려진 원자 또는 분자들의 작은 클러스터를 형성하게 된다. 이 때 안정한 핵을 형성하기 위해 엠브리오가 성장하려고 하는 가능성은 성장(growth)과 감쇄(decay)에 관계된 자유 에너지의 변화 ΔG 에 의존하게 되므로 반경이 r 인 구형 엠브리오의 형성을 가상해 보면 ΔG 는 r 값이 $r=0$ 에서 임계반경 r^* 까지 점점 증가하다가 다시 감소하게 된다. 이 때 임계반경 r^* 는 계의 과포화도와 관계되는데 상대 과포화가 증가할수록 r^* 는 감소하게 된다[12]. 결국 핵형성이 유리해지게 되고 초기 결정의 크기도 작아진다. 따라서 성장용액의 온도가 증가하면 상대 과포화도가 증가하는 원인이 되므로 동일 조건하에서 성장용액의 온도가 낮은 경우에 비해 합성된 결정이 작아지게 되는 것이다.

3.4. 기타 영향 인자

Fig. 9는 Shinyo산 깃사이트에 Fluka산 ($0.2 \mu\text{m}$ 이하) 종자결정(종자/영양제=0.3)을 첨가하여 470°C에서 수열합성한 코런덤 결정 분말의 SEM 사진이며, 입도가 약 $0.3 \mu\text{m}$ 인 코런덤 결정분말이 합성되었다. 그리고 Shimakyu산($2 \mu\text{m}$)의 종자결정(종자/영양제=0.3)을 첨가했을 경우에는 중량평균 입경이 $11.29 \mu\text{m}$ 인 코런덤을 합성할 수 있었다[7]. 이와 같은 결과로부터 종자결정의 입도가 합성온도와 생성물의 입도에 영향을 미치며, 입도가 작을수록 합성온도는 높지만

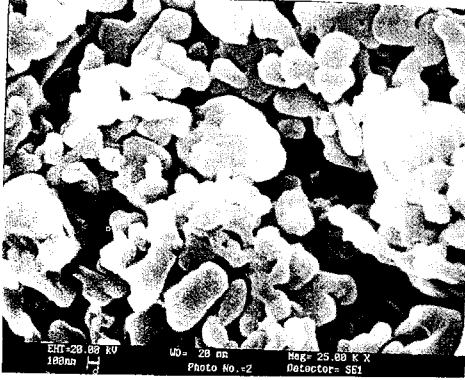


Fig. 9. SEM micrograph of corundum powders formed by the hydrothermal reaction (Shinyo's gibbsite for 2 h reaction with seed/nutrient ratio=0.3, KOH/nutrient ratio=0.3, at 470°C).

미세한 코런덤 결정분말을 합성할 수 있음을 재확인 하였다[19]. 이같은 사실은 수열용액을 이용한 결정성장법이 대류성 물질전달 공정을 포함하고 있는 일련의 화학반응으로서 확산속도의 지배를 받기 때문이다. 즉 결정 성장의 모체로 작용하게 되는 종자결정의 표면이 편평하고 크면 비교적 빠른 확산에 의해 결정의 성장 경계층 속으로 수열용액 내에 존재하는 성장기질의 분자나 이온들이 쉽게 확산운동에 의해 이동하게 되고, 결국 성장면 위에 자리를 차지하고 있던 분자나 이온들의 단위체가 표면반응에 의해 결정격자 속으로 집적되기 때문에 잘 발달된 결정면을 갖춘 완전한 단결정 성장이 쉽게 유발되는 것으로 생각된다.

Fig. 10과 11은 농도와 압력의 구체적인 영향을 알아보기 위하여 온도, 농도 및 압력의 세 변수 중에서 두 변수를 일정하게 고정시킨 후 한변수의 영향을 알아본 실험결과이며, 압력변화는 N₂ 가스를 이용하였다. Ervin과 Osborn[23]은 순수한 물에서 코런덤-

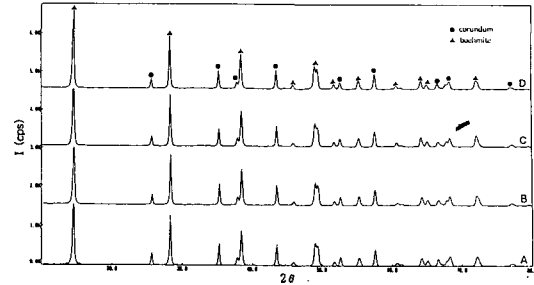


Fig. 10. XRD patterns of products formed by the hydrothermal reaction using the various concentrations of Sigma's gibbsite (A : 1M, B : 2M, C : 3M, D : 5M, reaction time : 2 h, at 400°C, 250 atm).

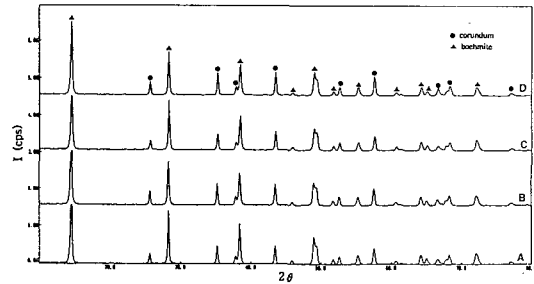


Fig. 11. XRD patterns of products formed by the hydrothermal reaction using the various concentrations of Sigma's gibbsite (A : 250 atm, B : 280 atm, C : 330 atm, D : 340 atm, reaction time : 2 h, at 400°C).

다이하스포어와 코런덤-베마이트의 상평형 선도를 온도와 압력의 함수로 나타내었으며, 200psi 이하에서 390°C 이상일 경우 코런덤은 안정한 상이고 3000psi 이상에서는 415°C 이상에서 안정한 상을 나타낸다고 보고하였다. Wefers와 Misra[24]의 Al₂O₃-H₂O 상평형 선도에서도 압력이 높아질수록 상전이 온도가 높아짐을 알 수 있다. 이것은 압력의 증가에 따른 점도의 증가와 확산의 감소가 용해도를 감소시키기 때문으로 생각된다. 그

러나 본 연구에서 실험한 압력범위 내에서는 반응압력이 코런덤 합성에 별다른 영향을 미치지 않은 것으로 조사됐다.

한편 Fig. 12(A)와 (B)는 450°C에서 영양제인 깁사이트의 농도를 변화시켰을 때 수열합성된 코런덤 결정분말의 입도분포를 나타낸 실험결과이다. (A)와 (B)는 각각 1 M과 2 M의 Shinyo산 깁사이트를 영양제로 사용한 성장용액으로부터 수열반응 시켜서 얻은 코런덤 결정분말의 입도분포를 각각 보여주고 있으며, 중량 평균 입경은 1 M을 사

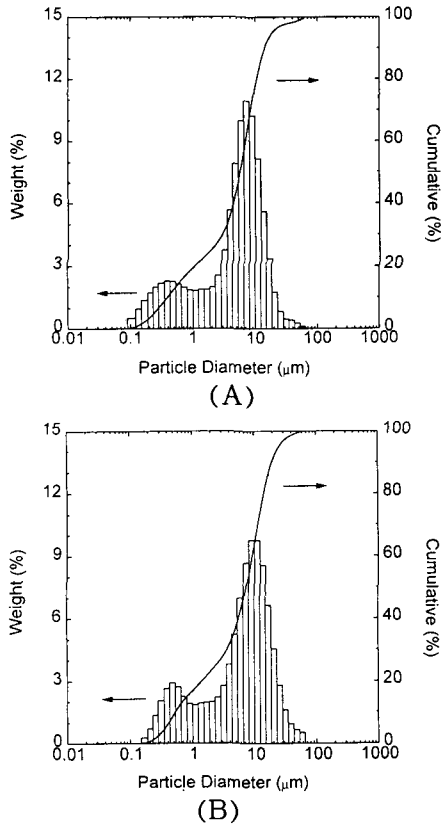


Fig. 12. Particle size distributions of corundum powders formed by hydrothermal reaction for a 2 h reaction with KOH/untrient ratio=0.1 (A : 1 M Shinyo's gibbsite, B : 2 M Shinyo's gibbsite, at 450°C).

용한 (A)의 경우 7.03 μm , 2 M을 사용한 (B)의 경우 8.99 μm 로 조사되었다. 이같은 입자크기의 차이는 영양제의 농도가 증가함으로써 수열 조건하에 있는 성장용액의 점도가 상대적으로 증가한데 기인한 결과로 해석해 볼 수 있다. 수열용액 내의 분자나 이온들의 이동도(mobility)는 성장용액의 농도가 증가함으로써 작아지고, 확산속도가 느려지는 반면에, 성장용액의 농도가 감소하면 상대 과포화도가 증가하는 원인이 되므로 동일 조건하에서 성장용액의 농도가 높은 경우에 비해 합성된 결정의 크기가 작아지게 되는 것이다. 또한 Fig. 13은 동일한 조건에서 1 M의 Sigma산 깁사이트를 사용했을 때 수열합성된 코런덤 분말의 입도분포를 보여주는 것으로 Fig. 10(A)와 비교해 볼 때 중량평균 입경이 3.66 μm 로 훨씬 작다는 사실을 알 수 있다. 앞에서 고려한 바와 같이 Sigma산이 100 % 무정형의 깁사이트이기 때문에 핵생성 과정에서 입계핵을 형성하기 위해 요구되는 자유에너지 변화 ΔG 가 결정상을 갖는 Shinyo산 깁사이트를 성장용액으로 사용할 때 보다 결정화를 위한 자유에너

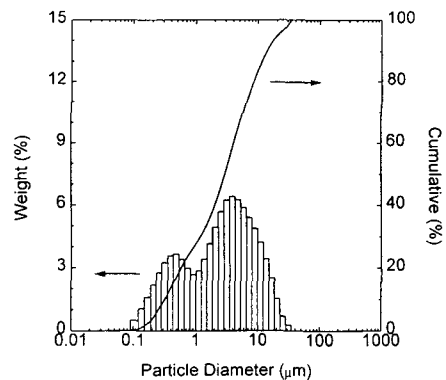


Fig. 13. Particle size distribution of corundum powders formed by hydrothermal reaction for a 2 h reaction using 1 M Sigma's gibbsite at 450°C.

지 변화가 훨씬 커야만 된다는 것을 말해주는 결과이다. 따라서 무정형의 깃사이트를 사용한 성장용액으로부터 결정을 생성하는 것이 결정상을 갖고 있는 깃사이트를 사용한 성장용액보다 핵생성에 필요한 에너지 측면에서 상대적으로 불리하기 때문에 무정형의 깃사이트를 사용한 성장용액으로부터 임계핵을 형성하기가 상대적으로 어렵고, 성장과정을 통해서도 결정의 성장속도가 느리게 진행된다. Fig. 14는 러시아산 깃사이트를 성장용액으로 사용할 때, 물의 충전율(부피변화) 변화에 따른 수열합성물의 XRD 분석 결과로서 동일한 조건에서 물의 충전율이 증가함에 따라 점차적으로 코런덤 고유의 결정상으로 상전이가 완전히 이루어 지고 있음을 확인할 수가 있다. 이것은 수열합성 반응이 물의 충전율에 영향을 받는다는 사실을 보여주는 것으로서 수열합성시 요구되는 물의 충전율이 너무 작을 경우에는 수열증기의 양이 절대적으로 작기 때문에 임계상태의 수열조건에 이르지 못함으로써 수열용액 속에 존재하는 성장기질의 분자나 이온들 상호간의 충돌에 기인한 핵형성 반응이 활발히 진행되지 못하고, 그 결과 코런덤 결정상으로의 상전

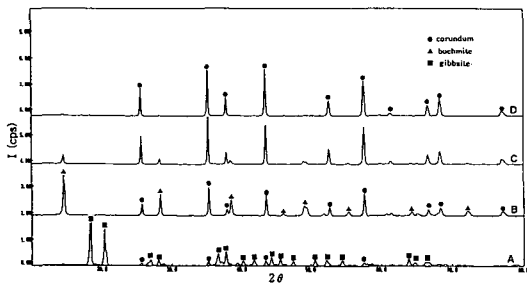


Fig. 14. XRD patterns of products formed by the hydrothermal reaction using Russian gibbsite with various volumes. (A : Russian gibbsite, B : 50 ml, C : 200 ml, D : 500 ml, reaction time : 2 h, at 400°C).

이가 완전하게 일어나지 못하는 것으로 판단된다. 또한 선행연구[7]에서 광화제로 인한 OH^- 이온의 첨가 없이 단순히 반응온도만을 높여 수열용액의 용해도를 증가시킨 경우에도 코런덤 분말의 합성이 가능했던 점을 고려한다면, 순수한 물도 용매로서 반응에 기여하며 이같은 물의 부피 증가는 광화제로서 작용하는 OH^- 이온의 증가를 의미하고 결국 수열성장 반응에 유리하게 작용하는 것으로 보여진다.

4. 결 론

본 연구에서는 알루미늄 수화물로부터 수열합성법을 이용해서 코런덤 결정분말을 제조한 선행연구[7]에 기초하여 광화제와 성장용액 및 성장기질, 종자결정의 입도 특성이 수열합성물에 미치는 영향을 조사함으로써 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 광화제를 $\text{KOH}/\text{영양제}=0.1$ 의 비율로 첨가하여 코런덤 합성을 위한 수열 반응 온도를 60°C 정도 낮출 수 있었고, 첨가량을 한정적으로 증가시킴에 따라 수열합성에 요구되는 반응온도가 상대적으로 낮아졌으며, 합성된 코런덤의 입자 크기도 감소하였다.

2) 성장기질인 영양제의 결정상 포함 유무에 따른 특성 차이에 의해 수열합성 조건이 달라졌다. 완전 무정형인 깃사이트(Sigma 산)를 영양제로 사용했을 때 광화제를 사용하지 않고서는 470°C 이하의 반응온도에서 코런덤을 수열합성 할 수 없었으며, 수열합성을 위한 반응온도가 동일한 수열조건에서 결정상을 갖는 깃사이트(Shinyo 산)를 영양제로 사용할 때보다 30°C 정도 더 높게 요구되었다.

3) 깃사이트를 영양제로 사용한 성장용액

의 농도가 증가함에 따라 수열합성된 코런덤의 중량평균 입경이 증가했으며, 특히 무정형의 깃사이트(Sigma산)를 사용해서 수열합성한 코런덤의 크기는 결정상을 갖는 깃사이트(Shinyo산) 보다 입자 크기가 3~5 μ m 정도가 작았다.

4) 러시아산 깃사이트(20 wt%의 코런덤 함유)를 성장용액으로 사용해서 물의 충진율을 변화시킨 수열반응을 통해 충진율이 증가함에 따라 코런덤 합성이 유리해지는 것으로 조사되었고, 수열합성 과정에서 물이 갖고 있는 OH⁻ 이온도 광화제로서 반응에 기여하는 것으로 조사되었다. 따라서 수열합성시 물의 충진율도 합성시 고려해야 될 영향인자임을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- [1] 요업학회, 고도기술세라믹스 (반도출판사, 서울, 1994) p. 313
- [2] E. Dörre and H. Hübner, Alumina, (Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, New York, 1984) p. 9.
- [3] 송형수, 고순도 알루미늄 이용현황, 월간세라믹스 (1991) p. 59.
- [4] 이종근, 무기재료원료공학 (반도출판사, 서울, 1990) p. 90.
- [5] 손기락, 한국 연마지석 공업의 발전, 요업재료의 과학과 기술, 7(4) (1994) p. 419.
- [6] 유효신, 이철경, 이강인, 양동효, 분말소재의 제조 및 응용에 관한 핵심기술 개발 연구, 한국자원연구소 (1995) p. 45.
- [7] 반종성, 이기정, 서경원, 목영일, 이철경, 한국결정성장학회지 6 (1996) 129.
- [8] R.A. Laudise and A.A. Ballman, Hydrothermal Synthesis of Sapphire, J. Am. Chem. Soc. 80 (1958) 2655.
- [9] D.A. Barclay, D.J. Lewis, L.B. Decker and W.R. Carradine, Process for Growing Crystals, International Patent : WO 92/18671, 1992.
- [10] A. Wold and K. Dwight, Solid State Chemistry, (Chapman & Hall, New York, 1993) p. 83.
- [11] D. Elwell and H.J. Scheel, Crystal Growth from High Temperature Solution, (Academic Press, New York, 1975) p. 138.
- [12] J.C. Brice, Crystal Growth Processes, (John Wiley and Sons, New York, 1986) p. 179.
- [13] B.R. Pamplin, Crystal Growth, (Pergamon Press, Oxford, 1975) p. 557
- [14] A.A. Chernov, Modern Crystallography III : Crystal Growth, (Springer-Verlag, Berlin, 1984) p. 380.
- [15] R.A. Laudise and R.A. Sullivan, Chem. Eng. Prog. 55(5) (1959) 55.
- [16] W.J. Dawson, Ceram. Bull. 67(10) (1988) 1673.
- [17] G. Geiger, Am. Ceram. Soc. Bull. 74 (8) (1995) 62.
- [18] 이기정, 서경원, 목영일, 아주대학교 공학연구소 논문집 18 (1995) 225.
- [19] 반종성, 서경원, 이철경, 목영일, 화학공학의 이론과 응용 1(2) (1995) 1397.
- [20] 정성택, 이기정, 서경원, 한국결정성장학회지 6 (1996) 254.
- [21] K.J. Lee, K.W. Seo, H.S. Yu and Y. I. Mok, KJChE (1996) 22.

- [22] 서경원, 이기정, 반종성, 정성택, 수열 합성법에 의한 단결정 산화물 제조의 기초연구, 한국자원연구소 연구보고서, 아주대학교 (1996).
- [23] K.J. Lee, K.W. Seo, H.S. Yu and Y. I. Mok, submitted in KJChE (1996).
- [24] G. Ervin and E.F. Osborn, J. Geol. 59(4) (1951) 387.
- [25] K. Wafers and C. Misra, Alcoa Tech. Paper 19 (1987).