

## 알루미나 여과막의 상전이와 미세구조 변화

정 혼 · 최덕균 · 정덕수\*

한양대학교 무기재료공학과

\*한국과학기술연구원 복합기능세라믹연구센터

### Phase Transformation and Microstructural Change of Alumina Membrane

Hun Cheong, Duck-Kyun Choi and Deock-Soo Cheong\*

Department of Inorganic Materials Engineering, Hanyang University

\*Multifunctional Ceramics Research Center, Korea Institute of Science and Technology

(2000년 6월 2'일 받음, 2000년 7월 31일 최종수정본 받음)

초 록 알루미나 여과막은 boehmite 분말( $\gamma$ -Al(OH)<sub>3</sub>)을 이용하여 졸-겔 법으로 준비되어졌다. 제조된 여과막의 상전이 온도 및 미세구조 변화를 관찰하기 위해 지지체 위에 형성된 여과막과 지지체 없이 형성된 여과막을 제조하였다. 여과 공정의 응용에서 균일한 기공크기와 분포를 제어하는 것이 중요하다. 다공성 담체 위에 형성된 여과막과 다공성 담체 없이 형성된 여과막의  $\theta$ - to  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로의 상전이는 박막 XRD를 이용하여 분석하였고, 미세구조의 변화의 관찰은 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 관찰하였다. XRD에서 분석된 결과는 다공성 담체 위에 형성된 여과막이 다공성 담체 없이 형성된 여과막과 비교하여 100°C 더 높은 상전이 온도를 가지는 것을 보여주었다. 이런 유사한 효과는 여과막의 미세구조 변화에서도 관찰되었다.

**Abstract** Alumina membrane was prepared by sol-gel coating method using boehmite powder( $\gamma$ -Al(OH)<sub>3</sub>). The supported and the unsupported alumina membranes were fabricated to investigate the phase transformation and change of microstructure. It is important to control the homogeneous pore size and distribution in application of filtering process. The  $\theta$ - to  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase transformation in the supported and the unsupported alumina on porous body were investigated using thin film X-ray diffraction (XRD) and the change of microstructure was investigated using scanning electron microscopy(SEM). XRD patterns showed that the supported membrane had 100°C higher  $\theta$ - to  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> transformation temperature compared to the unsupported membrane. The similar effect was also observed for microstructural change of the membranes.

**Key words** : supported membrane, unsupported membrane, microstructure, phase transformation

### 1. 서 론

환경오염 문제로 인하여 자원 재활용의 문제와 환경 오염 방지와 더불어 에너지 절약에 대한 중요성이 확대되면서 분리공정을 이용한 환경 오염 방지 및 에너지 절약에 대한 관심이 확대되었다. 오염물의 분리를 위해 일반적으로 사용되는 추출, 증류, 흡착과 같은 분리 방법은 공정이 복잡하고 에너지 소모가 큰 반면에 여과막을 이용한 분리는 균일한 기공을 통한 여과와 물질의 확산에 의해 이루어지기 때문에 공정이 단순하고 에너지의 소모가 적은 장점을 지니고 있다.<sup>1)</sup> 또한 고도산업에서의 분리 공정은 열악한 환경에서의 적용도 여과막을 이용한 방법이 강점을 가지고 있다. 이 요구되고 있다. 뛰어난 특성을 가진 재료가 요구되면서 열적, 화학적, 기계적으로 안정한 특성을 가진 세라믹 재료들의 활용이 부각되고 있다.<sup>2~4)</sup> 따라서 세라믹 재료를 이용하여 다공성 담체의 표면에 균일한 미세 기공을 갖는 최종 여과막을 형성시켜 분리 특성을 가진 세라믹 재료들, 즉 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub> 그리고 TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 등에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.<sup>5~9)</sup>

일반적으로 알려진 알루미나 여과막을 제조하는 방법은 boehmite ( $\gamma$ -Al(OH)<sub>3</sub>) 분말과 금속 알콕사이드를 사용하는 방법이 있으며, boehmite 분말을 사용하여 간단하게 제조할 수 있다. Boehmite는 열처리에 의해  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 결정상 뿐만 아니라 몇 가지 준 안정한 결정구조를 가진다.<sup>10~12)</sup> Boehmite ( $\gamma$ -Al(OH)<sub>3</sub>)는 450°C 근처에서 미세한 기공을 가진  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로<sup>13)</sup> 상전이 되는 것으로 알려져 있고, 1200°C 보다 낮은 온도에서 열처리하게 되면 미세구조의 변화는 일어나지 않고 약간의 입자 성장만을 수반하는  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 또는  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>으로 상전이가 일어난다.<sup>11)</sup> 최종적으로,  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 1200°C 부근에서 핵형성과 결정성장의 과정을 거치면서  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 전이하게 된다.<sup>14)</sup>

$\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로의 상전이는 입자의 모양과 기공율의 변화를 수반하고, 입자도 vermicular structure를 가지는 비정상적인 입자성장을 하게 된다. 분리 여과막으로 응용하기 위해 균일한 기공 크기와 분포를 제어하는 것이 매우 중요하므로 상전이와 미세구조의 변화를 이해하는 것은 중요하다. 다공성 담체 위에 형성된 여과막의 경우에는 다공성 담체와 여과막 사이의 계면에서 응력이 작용하게 되고 상전이와 미

세구조의 변화를 억제하는 것으로 보고되었다.<sup>15,16)</sup>

본 실험에서는 여과막에서의 상전이 및 미세구조의 변화를 관찰하기 위해 다공성 담체 없이 형성된 여과막과 다공성 담체 위에 형성된 여과막을 제조한 후 여러 온도에서 열처리하여 상전이 온도의 영향과 미세구조 변화를 고찰하였다.

## 2. 실험 방법

코팅용 졸은 boehmite (disperal special, Condea chemie GmbH, Germany) 분말을 출발 원료로 사용하였다. Boehmite 졸의 제조는 0.35mol의 분말을 10mol의 증류수와 혼합하여 반응속도를 증가시키기 위해 40~60°C의 온도를 유지하면서 자력 교반기를 이용하여 6시간 동안 강력하게 교반하였다. Boehmite 졸의 안정한 분산을 위하여 0.07mol의 HNO<sub>3</sub>(Matsunoen chemical LTD., Japan)을 첨가하고, 건조 과정에서 생성되는 균열의 방지와 균일한 막의 형성에 필요한 점도를 부여하기 위해 5wt%의 PVA (Fluka, M.W=72,000, USA) 수용액을 제조하여 10ml을 boehmite 졸과 혼합하여 1시간 동안 강력하게 교반 한 후 안정한 코팅용 졸을 제조하였다.

안정화 졸을 이용한 여과막은 두 가지 형태로 제조되었다. 다공성 담체의 영향을 고려하지 않는 여과막의 제조는 플라스틱 시계접시 (petri-dish) 위에 형성하였고, 다공성 담체의 영향을 고려한 여과막은 압출성형법으로 단공 튜브를 제조하였다. 제조된 담체에 slip casting 방법으로 결정상이  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이고 입자 크기가 4 $\mu$ m, 0.4 $\mu$ m를 사용하여 두 개의 중간층을 형성한 알루미늄 다공성 담체에 일정시간 (5~60sec) 동안 dip coating 하여 제조하였다. 제조된 시편은 항온건조기를 이용하여 40°C의 온도에서 80%의 습도를 유지하면서 48시간 동안 건조하였다. 시편의 열처리는 boehmite 졸의 건조와 소결 과정에서 급격한 질량 감소로 인해 발생하는 균열을 제어하기 위해 지지체 위에 형성된 여과막과 지지체 없이 형성된 여과막을 열시차분석기 (TMA, Rigaku Denki, Japan)를 사용하여 질량 감소곡선 (그림 1) 으로부터 열처리 조건을 결정하였다. 열처리되는 질량 감소가 급격하게 일어나는 600°C 이하의 온도에서는

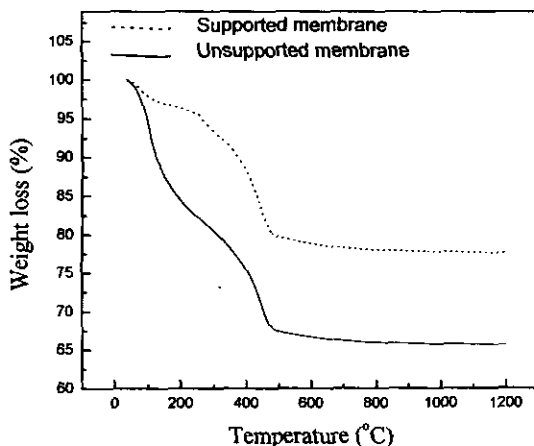


Fig. 1. Weight loss on the boehmite gel (a) supported membrane and (b) unsupported membrane

균열 형성을 억제하기 위해 1°C/min로 승온한 후 질량감소가 거의 없는 600°C 이상의 온도에서는 5°C/min로 승온하여 상전이 온도의 영향을 관찰하기 위해 두 종류의 시편을 500~1300°C의 각각의 온도에서 2시간 동안 유지한 후 로냉 하였다.

알루미나 여과막의 결정상 분석은 열처리된 시편을 15mm×15mm의 크기로 절단한 후 다공성 담체만의 결정상을 분석하기 위해 박막 XRD (Rigaku, RINT/DMEY-2000, Japan)를 이용하여 입사각도를 1°로 고정하고, 40kV, 200mA의 조건으로 10~70°까지 측정하였다. 열처리 온도에 따른 미세구조의 변화는 SEM (Akashi, DS-130, Japan)을 이용하여 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

다공성 담체 위에 boehmite 졸을 이용하여 형성된 알루미늄 여과막 (그림 2)은 두께가 3 $\mu$ m로 균일하게 형성되었으며, 중간층과 여과막 사이의 계면에서 입자의 치밀화 및 유리화된 부분은 관찰되지 않았다.

다공성 담체 위에 형성된 여과막과 다공성 담체 없이 형성된 여과막의 열처리 온도에 따른 XRD 분석 결과 (그림 3(a), (b))는 900°C 이하의 온도에서 열처리된 경우에는 두 종류의 시편이 큰 차이를 보이지 않는 것으로 나타났다. 이것은 알루미늄의 동질다상 즉 고온상인  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 제외한  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 그리고  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서는 각 상에서 나타나는 peak 위치가 유사하고 결정도가 낮기 때문에 명확한 차이를 구분하기 어렵기 때문인 것으로 판단된다.<sup>17)</sup> 따라서 본 실험에서는 동질다상 중에서 peak의 위치가 현저하게 차이를 보이는  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로의 상전이를 대상으로 관찰하였다.  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로의 상전이에 대한 정량 분석 결과는  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서만 보여지는 2 $\theta$ 가 65° (040) 근처의 피크와  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서만 보여지는 2 $\theta$ 가 25° (112) 인 피크를 사용하였다.<sup>18)</sup> 다공성 담체 없이 형성된 여과막은 1000°C에서 열처리된 시편에서 65° 근처의  $\theta$ -phase peak이 관찰되었다. 반면에 다공성 담체위에 형성된 여과막은 1000°C에서는 보이지 않고 1100°C에서 관찰되었다.  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로의 완전한 상전이 역시 다공성 담체 없는

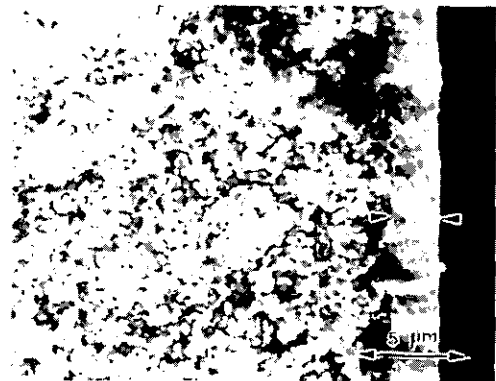


Fig. 2. Scanning electron micrographs of cross-section of the supported alumina membrane

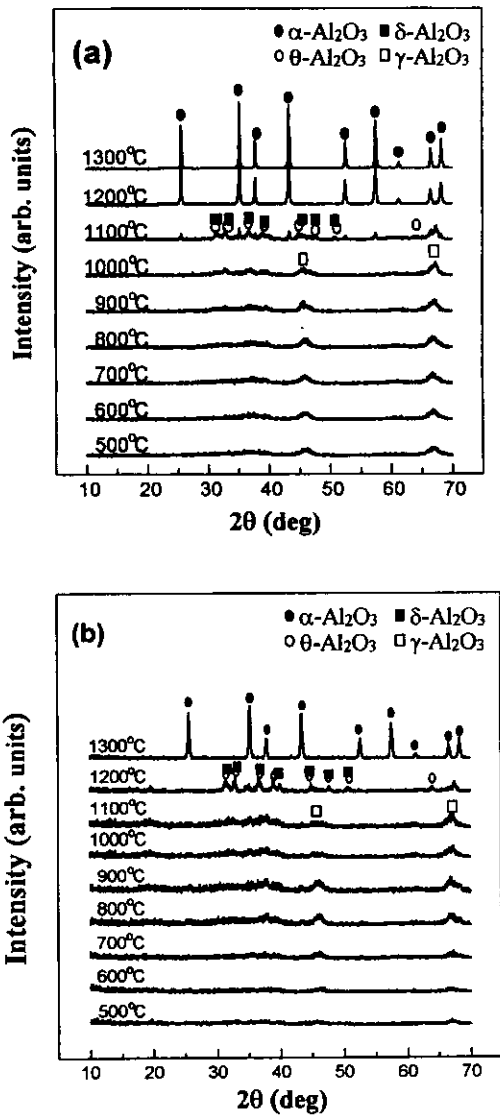


Fig. 3. XRD patterns of the membranes processed at various temperatures: (a) supported membrane and (b) unsupported top membrane.

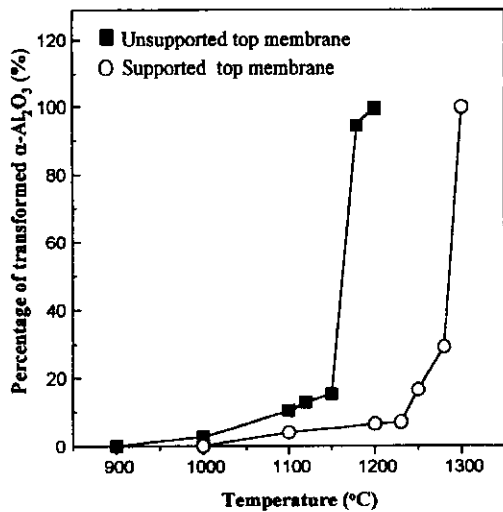


Fig. 4. Change of peak intensity of α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase in the membrane vs calcination temperature.

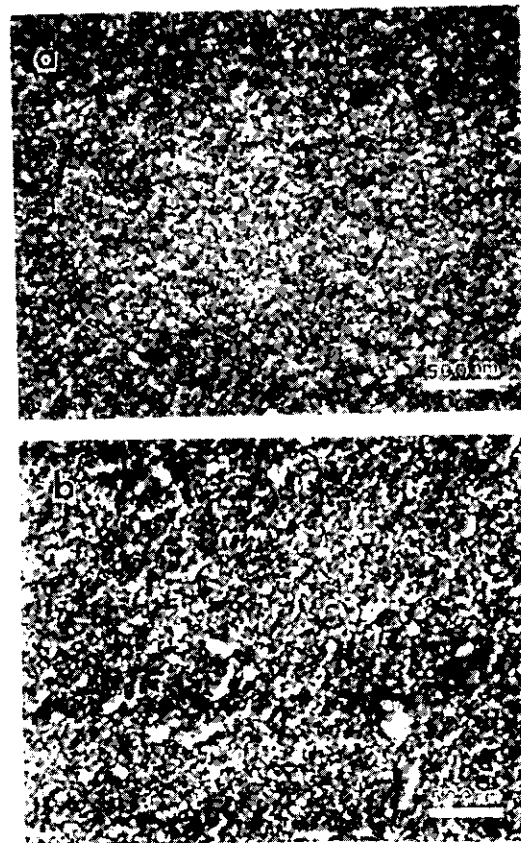


Fig. 5. Scanning electron micrographs of the membranes treated for 1 hour at 900°C: (a) supported top membrane and (b) unsupported membrane.

경우에는 1200°C에서 일어났으며 다공성 담체 위에 형성된 경우에는 이보다 100°C 높은 1300°C에서 일어났음을 XRD 피크 분석을 통해 알 수 있었다(그림 3(b)).

열처리 온도에 따른 상전이 양의 변화(그림 4)는 각각의 온도에서 열처리된 시편의 XRD 분석결과로부터 θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 2θ가 65° 부근의 peak과 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 2θ가 25° 부근의 피크를 선택하여 강도비를 측정하여 θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 피크가 나타나지 않을 때 완전하게 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 전이된 값을 이용하여 정량 분석하였다. α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 전이량 변화는 다공성 담체 없이 형성된 여과막에서는 900°C에서부터 생성되기 시작하여 1150°C까지는 서서히 증가하다가 1200°C가 되면서 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 완전하게 전이되었다. 다공성 담체 위에 형성된 경우에는 1000°C에서 처음으로 생성되기 시작하여 1250°C까지는 서서히 증가하다가 그 이상의 온도에서 급격하게 증가하여 1300°C에서 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 완전히 전이가 일어났다.

열처리 온도에 따른 미세구조 변화 또한 XRD에서 나타났던 결과와 유사한 경향을 보이고 있다. 그림 5는 900°C에서 2시간 동안 열처리한 시편의 SEM 관찰 사진이다. 900°C에서 열처리된 시편에서는 XRD결과에서 나타났던 결과에서처럼 미세구조는 큰 차이를 보이지 않고 있지만 다공성 담체 위에 형성된 여과막(그림 5(a))과 비교해서 다공성 담체 없이 형성된 여과막(그림 5(b))의 경우가 미세구조의 변화가 거의 없고 image analyser를 이용하여 입

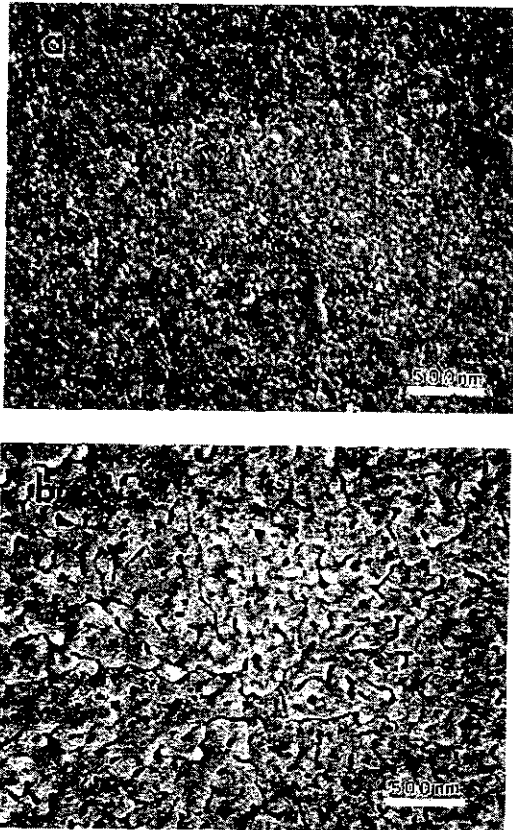


Fig. 6. Scanning electron micrographs of the membranes treated for 1 hour at 1200°C: (a) supported top membrane and (b) unsupported membrane.

자 크기를 측정한 결과 지지체 없이 형성된 경우는 평균입경이 53nm, 지지체 위에 형성된 경우는 평균입경이 76nm로 약간의 입자성장이 일어난 것을 알 수 있다. 1200°C에서 2시간 동안 열처리한 시편의 SEM 결과는 그림 6과 같다. 1200°C에서 2시간 동안 열처리한 시편에서는 900°C의 결과와는 다른 경향을 보였다. 즉 다공성 담체 위에 형성된 여과막(그림 6(a))에서는 입자 크기의 증가만을 보이고 있으나 다공성 담체 없이 형성된 여과막(그림 6(b))에서는 입자 성장과 동시에  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 전형적인 모양인 vermicular 구조를 보이고 있다. 따라서 다공성 담체 없이 형성된 경우에는 일반적인 boehmite 분말의 상전이 특성과 유사한 경향을 보이고 있지만 다공성 담체 위에 형성된 경우에는 상전이가 지연되는 것을 알 수 있으며, 다공성 담체 위에 형성된 여과막은 더 높은 온도에서의 상전이가 예상되어진다. 다공성 담체 위에 형성된 여과막의 상전이를 확인하기 위해 1300°C에서 2시간동안 열처리 한 후 시편의 미세구조(그림 7)의 경우에는 다공성 담체 위에 형성된 여과막(그림 7(a))에서  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 전형적인 형태인 vermicular 구조를 보이고 있으며, 다공성 담체 없이 형성된 여과막(그림 7(b))에서는 매우 빠른 입자성장이 일어나는 것이 관찰되었다.

XRD와 SEM의 결과로부터 얻은 두 종류의 여과막에서 상전이 온도 차는  $\theta$ -에서  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  상으로 상전이가 다공

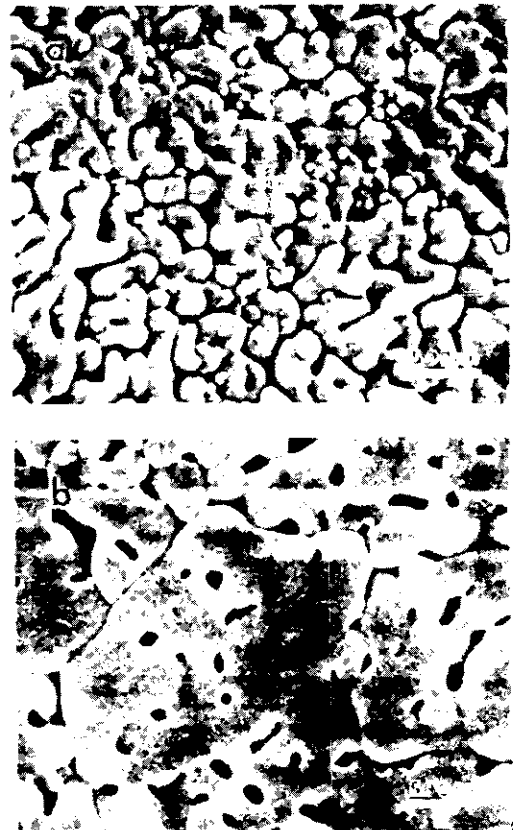


Fig. 7. Scanning electron micrographs of the membranes treated for 1 hour at 1300°C: (a) supported top membrane and (b) unsupported membrane.

성 담체와 알루미늄 여과막 사이에서 작용하는 잔류응력에 의해 지연되는 것으로 가정하고, 여과막에 존재하는 이론적인 응력(residual stress)을 계산한 후 온도차를 계산하였다. 다공성 담체와 여과막 사이의 응력 계산은 Vencken 등이<sup>18)</sup> 이용했던 아래의 식을 사용하였다.

$$\sigma = \frac{E_s d_s \delta}{3L^2(1-\nu_s) d_f} \quad (1)$$

$d_s$ 는 지지체의 두께(2mm),  $\delta$ 는 지지체의 응력에 의한 변형길이(deflection, 0.3 $\mu$ m),  $L$ 은 지지체의 길이(20mm),  $\nu_s$ 는 지지체의 포아즌 비(poisson's ratio, 0.24)<sup>20)</sup>,  $d_f$ 는 여과막의 두께(3 $\mu$ m)이다.  $E_s$ 는 탄성계수이며 본 실험에서 사용된 지지체의 탄성계수 값은 지지체의 기공율을 고려하여, 알루미늄의 기공율에 따른 변화를 계산하는 Knudsen<sup>20)</sup> 식을 사용하여 계산하였으며 계산된 식은 아래의 식과 같다.

$$E = 59.49 \times 10^6 e^{-3.95P} \quad (2)$$

여기서  $P$ 는 기공의 부피분율을 나타내고 기공 부피분율의 측정값은 기공율 측정기를 이용하여 측정된 결과 기공율이 45%였다. 측정된 기공율을 이용하여 식 (2)로부터 얻어진 탄성계수는 10.06MPa이었다. 구해진 값들을 사용하여 식 (1)에 대입하여 계산된 잔류응력,  $\sigma$ 는 87.77GPa

였다. 계산된 잔류응력을 이용하여 지지체 위에 형성되어질 온도차의 계산은 Clapeyron 식을 사용하여 계산하였다.<sup>21)</sup>

$$\Delta T = \frac{T\Delta V\Delta P}{\Delta H} \quad (3)$$

여기서  $\Delta T$ 는 온도차,  $T$ 는 상전이 평형온도 (1200°C),  $\Delta V$ 는  $\theta$ -에서  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 로 전이 될 때의 부피변화 (-2.8676cm<sup>3</sup>/mol),  $\Delta H$ 는  $\theta$ -에서  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 로 상전이 엔트로피 (-2.7kcal/mol)<sup>20)</sup>,  $\Delta P$ 는 Kumar 등<sup>22)</sup>의 연구에서와 같이 잔류응력 ( $\sigma=87.77\text{MPa}$ )을 압력차로 이용하여 계산에 적용시켰다. 식 (1)과 식 (3)으로부터 얻어진 값을 이용하여 온도차를 계산하면 다공성 담체와 여과막 사이에 존재하는 잔류응력에 의해 발생하는 온도차는 112°C였다. 이 온도차는 XRD나 SEM에 의해 측정되었던 결과와 잘 일치함을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

Boehmite 분말을 사용하여 졸-겔 방법으로 두께가 3 $\mu\text{m}$ 인 여과막을 제조하였으며, 여과막을 온도별로 열처리하여 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

XRD 분석 결과로부터 다공성 담체 없이 형성된 여과막에서는  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 상은 900°C에서부터 생성되기 시작하여 1200°C가 되면서  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 상으로 완전하게 전이되었다. 다공성 담체 위에 형성된 경우에는 1000°C에서 처음으로 형성되기 시작하여 1300°C에서  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  상으로 완전하게 전이되었다. 따라서, 다공성 담체 위에 형성된 경우에는 다공성 담체 없이 형성된 경우보다 100°C 높은 상전이 온도를 가짐을 알 수 있었다.

SEM을 통한 미세구조의 관찰에서도 XRD의 결과와 마찬가지로 두 종류의 여과막에서  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 에서 전형적으로 관찰되는 vermicular 구조가 100°C 온도차를 보이며 관찰되었다.

SEM과 XRD에서 보여진 온도차는 Vencken<sup>18)</sup> 등의 식과 Clapeyron<sup>21)</sup> 식을 이용하여 계산된 결과와 거의 일치하였으며, 이들 결과로부터 다공성 담체와 여과막 사이에 작용하는 응력이 여과막의 상전이를 지연시키는 것을 알 수 있었다.

#### 참 고 문 헌

1. K. Scott and R. Hughes, Blackie Academic & Professional, UK (1996).
2. Y.S. Lin and A.J. Burggraaf, J. Am. Ceram. Soc., **74**, 219 (1991).

3. K.P. Kumar, V.T. Zaspalis, F.F.M. De Mul, K. Keizer and A.J. Burggraaf, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **271**, 499 (1992).
4. Q. Xu and, Marc A. Anderson, J. Am. Ceram. Soc., **76**[8], 2093 (1993).
5. K.K. Chan and A.M. Brownstein, Ceram. Bull., **70** [4], 703 (1991).
6. A.F.M. Leenaars and A.J. Burggraaf, J. Colloid and interface Sci., **105**[1], 27 (1985).
7. A.L. Larbot, J.P. Fabre, C. Guizard and L. Cot, J. Am. Ceram. Soc., **72** [2], 257 (1989).
8. J.S. Gill, U.R. Marwah and B.M. Misra, J. Membr. Sci., **76**, 154 (1993).
9. R.S.A. de Lange, J.H.A. Hekkink, K. Keizer and A. J. Burggraaf, J. Membr. Sci., **99**, 57 (1995).
10. M. Kumagai and G.L. Messing, J. Am. Ceram. Soc. **68**, 500 (1985).
11. I. Levin and D. Brandon, J. Am. Ceram. Soc. **81** [8], 1995 (1998).
12. X. Yang, A. C. Pierre and D.R. Uhlmann, J. Non-Crystalline Solids, **100**, 371 (1988).
13. S.J. Wilson, J. Solid State Chem. **30**, 247 (1979).
14. F.W. Dynys and J.W. Halloran, J. Am. Ceram. Soc. **65**[9], 442 (1982).
15. R.J.R. Uhlhorn, M.H.B.J. Huis int Veld, K. Keizer and A.J. Burggraaf, J. Mater. Sci., **27**, 527 (1992).
16. H. Cheong, W.S. Cho, J.S. Ha, C.S. Kim, D.S. Cheong, J. alloy and compounds **290**, 304 (1999).
17. Powder Diffraction File, International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, PA. 1967 : Card No. 11-0517 for  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 10-0173 for  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
18. J.H.L. Voncken, L. Lijzenga, K.P. Kumar, A.J. Burggraaf and B.C. Bonkamp, J. Mater. Sci., **27**, 492 (1992).
19. A.J. Burggraaf and L. Cot, Membrane Science and Technology Series, **4**, 283 (1996).
20. D.R. Gaskell, 2nd. ed., Hemisphere Publishing Corporation, NY, 43 (1981).
21. K.-N.P. Kumar, V.T. Zaspalis, F.F.M. Du Mul, K. Keizer and A.J. Burggraaf, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **271**, 499 (1992).