

습식법에 의한 Al_2O_3 - TiO_2 복합체의 합성 및 특성연구

1. Al_2O_3 - TiO_2 계 복합분체의 합성(1)

류수착[†] · 엄지영

밀양대학교 재료공학과

(2000년 11월 4일 접수; 2001년 5월 15일 승인)

Synthesis and Properties of Al_2O_3 - TiO_2 Composites by Wet Method

1. Synthesis of Al_2O_3 - TiO_2 Composite Powders

Su Chak Ryu[†] and Ji Young Um

Dept. of Materials Engineering, Miryang National University, Miryang 627-702, Korea

(Received November 4, 2000; Accepted May 15, 2001)

초 록

본 연구는 습식법으로 수산화 알루미늄과 티타니아를 출발물질로 하여 Al_2O_3 - TiO_2 복합분체를 제조하였으며, 2 mole의 $Al(OH)_3$ 분말에 대하여 TiO_2 분말량을 1, 3, 5, 7, 9, 11 wt%로 첨가하여 Al_2O_3 - TiO_2 복합분체의 특성을 조사하였다. 제조된 Al_2O_3 - TiO_2 계 복합분체는 $700^\circ C \sim 1400^\circ C$ 까지 하소하여 XRD 분석을 한 결과 $1000^\circ C$ 까지는 TiO_2 (rutile)상과 η - Al_2O_3 상이 공존하다가 $1100^\circ C$ 부터 $1300^\circ C$ 까지는 η - Al_2O_3 에서 α - Al_2O_3 로의 상전이가 일어나서 α - Al_2O_3 상과 TiO_2 (rutile)상이 나타났으며 하소 온도 $1400^\circ C$, TiO_2 첨가량이 5 wt%일때부터 Al_2TiO_5 가 생성되기 시작하였다. TiO_2 첨가량에 따른 비표면적값은 첨가량이 7 wt%까지는 감소하였으나 그 이상 첨가시 증가하였다. 입도분석 결과 평균입경은 $15.74 \sim 23.21 \mu m$ 로서 TiO_2 첨가량이 3 wt%일 때 가장 작은 값을 가졌으며 TiO_2 첨가량이 5 wt% 이상부터 점차 감소하였다.

ABSTRACT

Al_2O_3 - TiO_2 composite powders were prepared by the wet method using $Al(OH)_3$ and TiO_2 as a starting material and the addition of TiO_2 was 1, 3, 5, 7, 9, 11 wt% for 2 mole of $Al(OH)_3$ powders. Properties of Al_2O_3 - TiO_2 composite powders were studied. The prepared Al_2O_3 - TiO_2 composite powders were calcined at $700^\circ C \sim 1400^\circ C$. The results of XRD showed that rutile and η - Al_2O_3 phases were present by $1000^\circ C$ and rutile and α - Al_2O_3 phases were present at $1100^\circ C \sim 1300^\circ C$. When TiO_2 was added by 5 wt%, the Al_2TiO_5 compound was formed at $1400^\circ C$. Specific surface area decreased with increasing the amount of TiO_2 up to 7 wt%. But beyond 7 wt% of TiO_2 , specific surface area increased. The result of particle size analyser showed average diameter was $15.74 \sim 23.21 \mu m$. When TiO_2 was added by 3 wt%, average diameter was the smallest. But beyond 5 wt% of TiO_2 , average diameter decreased.

Key words : Wet method, $Al(OH)_3$, TiO_2 , Al_2TiO_5 , Al_2O_3 - TiO_2 properties

1. 서 론

알루미나는 지구상에서 매우 풍부한 천연광물중의 하나로서 여러 형태의 결정상을 가지고 있으며 이러한 결정상에서 가장 안정하며 기계적 응용에도 많이 사용되고 있는 것은 α - Al_2O_3 라는 코런덤(corundum)이다. 알루미나는 고용점, 고경도, 고강도이며 내열성, 고온전기절연성이 높으며, 화학적 성질이 우수하므로 내화물, 연마제, 공구, 내마모 재료, 전자 재료 및 광학재료등 여러 분야에 사용되고 있다. 그러나, 고온에서 강도가 낮으며 열팽창 계수가 크기 때문에 내열충격성이 약하다는 단점이 있다. 그래서 이를 보완하기 위하여

소량의 TiO_2 나 ZrO_2 등을 첨가하는 방법이 있다. 그 중에서 Al_2O_3 에 TiO_2 를 복합화한 Al_2O_3 - TiO_2 계 세라믹스는 소결과정 중에 Aluminium titanate(Al_2TiO_5)가 생성되는데 이 물질은 낮은 열팽창계수를 갖게 하여 열충격 저항성을 우수하게 하는 성질이 있다.¹⁾ 이와 같은 저열팽창성은 결정축에 따른 서로 다른 열팽창 계수에 의해 야기되는 재료의 내부응력에 의해 발생하는 미세 균열이 원인으로 알려져 있다.^{2,3)}

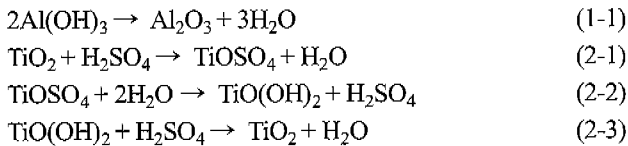
Al_2O_3 - TiO_2 계 복합분체를 제조하는 방법으로는 고상법,^{4,5)} 액상법^{6,7)}등이 있는데 고상법은 불순물이 유입되기 쉬운 반면 액상법은 반응조건을 적절히 조절할 수 있어 비교적 순수하고 특성이 좋은 분체를 얻을 수 있다는 이점 때문에 많은 연구가 진행되어 왔다.^{8,9)} 그러나, 기존의 액상법중에는 금속 알콕사이드를 이용한 경우와 같이 제조과정 및 출발원

[†]Corresponding author : scryu@arang.miryang.ac.kr

료의 종류, 용매와 촉매의 종류, 반응시간, 반응온도, 물의 양, PH등의 여러 가지 실험조건의 제어가 요구되므로 본 연구에서는 수산화 알루미늄과 티타니아를 사용하여 보다 간단한 방법에 의해서 Al₂O₃-TiO₂계 복합분체를 제조하고자 하였으며, 2 mole의 Al(OH)₃ 분말에 대하여 TiO₂양은 1, 3, 5, 7, 9, 11 wt%의 단계별로 첨가하였다. TiO₂-Al₂O₃계에서 α-Al₂O₃에 TiO₂의 고용량이 1300°C 이상에서 1 wt%로 알려져 있기 때문에 본 실험에서는 1 wt%부터 첨가하였다. 그리고 제조된 Al₂O₃-TiO₂계 복합분체는 700°C에서 1400°C까지 여러 온도단계로 하소하여 생성되는 상을 조사하기 위하여 시차열분석, X선 회절분석등을 행하였으며 TiO₂ 첨가량에 따른 비표면적 및 입도변화에 관해서도 검토하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용한 출발원료는 aluminium hydroxide 분말(Hayashi. Co., Japan)과 순도 99% titanium oxide 분말(Junsei. Co., rutile form, Japan)을 사용하였다. aluminium hydroxide는 ethly alcohol를 용매로 사용하여 분산시켰고 titanium oxide는 물이나 에탄올에 용해되지 않기 때문에 강제적으로 H₂SO₄에 용해시켰다. 이와 같은 반응을 다음식으로 나타낼 수 있다.¹⁰⁾



두 용액은 hot plate를 사용하여 약 12시간동안 혼합 반응시켰으며 이 때, TiO₂ 분말은 출발물질로 사용된 Al(OH)₃ 2 mole에 대하여 1, 3, 5, 7, 9, 11 wt%를 첨가하였다. 혼합 반응시킨 후 분산된 현탁액은 회전식 진공증발기를 사용하여 건조한 후 전기로를 사용하여 5°C/min의 속도로 승온하여 700°C~1400°C까지 1시간씩 하소하였다. 각 온도별로 열처리된 분말은 X선 회절분석기(Rigaku. Cu, Japan)를 이용하여 결정상을 확인하였고, CuKα, 30 Kv-25 mA, scanning speed 3°C/min의 조건으로 측정하였다. 제조된 건조분말의 열적 변화를 조사하기 위하여 DTA/TG 분석기(Setaram, France)를 사용하여 열시차 및 열중량분석을 하였으며 공기 중에서 13°C/min의 속도로 승온시켜 상온에서 1400°C까지의 온도범위에 걸쳐서 측정하였다. 또한, 비표면적 측정기(Gemini 2375, U.S.A)를 이용하여 Al₂O₃-TiO₂ 복합분체에 대한 하소온도변화 및 TiO₂ 첨가량에 따른 비표면적 변화를 측정하였다. 제조된 Al₂O₃-TiO₂계 건조분말의 입도분포를 조사하기 위하여 입도분석기(SediGraph, U.S.A)를 사용하여 측정하였으며 Al₂O₃-TiO₂계 건조분말의 미세구조를 조사하기 위하여 주사전자현미경(Hitachi, Japan)을 사용하여

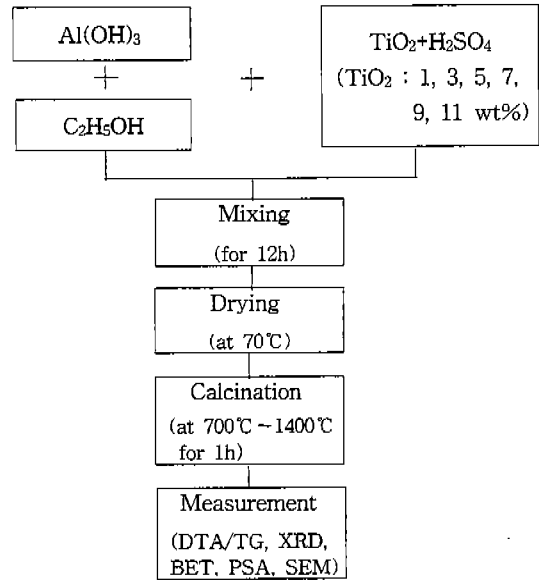


Fig. 1. Experimental flow chart.

관찰하였다. 이상과 같은 실험과정을 Fig. 1에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. DTA/TG분석

Al(OH)₃ 분말을 에탄올에 분산시키고 TiO₂ 분말은 1, 3, 5, 7, 9, 11 wt%를 단계별로 H₂SO₄에 용해시켜 이들을 hot plate를 이용해서 혼합반응시킨 후 회전식 진공증발기로 건조한 분말을 열시차 분석기(Setaram, France)를 이용하여 공기중에서 13°C/min의 속도로 승온시켜 상온에서 1400°C까지의 온도범위에 걸쳐서 열적변화를 측정하였다. DTA/TG

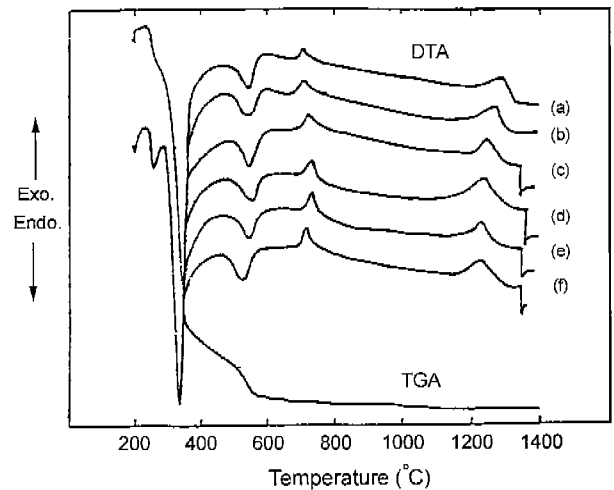


Fig. 2. DTA/TG curve of dried Al₂O₃-TiO₂ composited powders with TiO₂ content. (a) TiO₂ 1 wt%, (b) TiO₂ 3 wt%, (c) TiO₂ 5 wt%, (d) TiO₂ 7 wt%, (e) TiO₂ 9 wt% and (f) TiO₂ 11 wt%.

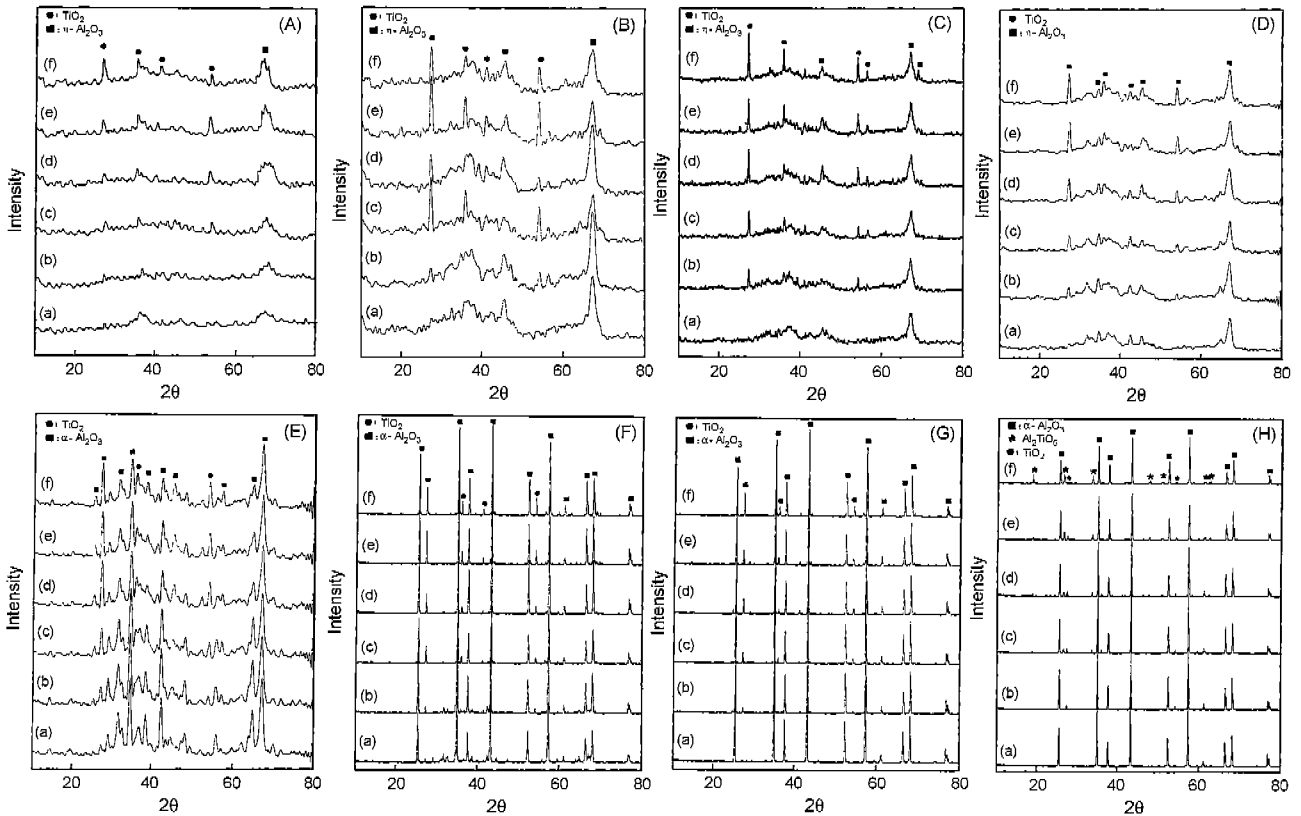


Fig. 3. XRD patterns of Al_2O_3 - TiO_2 composite powders calcined various temperature. ((a) TiO_2 1 wt%, (b) TiO_2 3 wt%, (c) TiO_2 5 wt%, (d) TiO_2 7 wt%, (e) TiO_2 9 wt% and (f) TiO_2 11 wt%). (A) 700°C , (B) 800°C , (C) 900°C , (D) 1000°C , (E) 1100°C , (F) 1200°C , (G) 1300°C and (H) 1400°C .

측정결과(Fig. 2) 254°C ~ 327°C 부근에서 존재하는 큰 폭의 흡열 피크는 중량감소가 큰 것으로 보아 분말 내부에 잔존하는 결정수의 탈수에 기인하는 것으로 고려되며 541°C 부근의 흡열 피크는 유기용매의 산화에 의해 나타난 것으로 사료된다. 또한, TiO_2 (rutile)의 결정상에 기인한 발열피크는 707°C 에서 관찰되었으며 이는 XRD 분석결과(Fig. 3)와도 일치하고 있음을 알 수 있다. α - Al_2O_3 의 결정상에 기인한 발열피크는 1225 ~ 1280°C 부근에서 관찰되었으며 일반적으로 전이 알루미늄에서 α - Al_2O_3 로의 전이온도는 약 1200°C 로 알려져 있는데 이보다는 다소 높은 온도에서 상전이가 이루어졌음을 알 수가 있다. 그리고 TiO_2 첨가량이 5 wt% 이상일때 1350°C 부근에서 관찰되는 흡열피크는 Al_2TiO_5 결정상에 기인한 흡열피크로 사료된다.^{6,11)} 일반적으로 화합물의 생성시 DTA 결과에서 발열피크로 나타나나 α - Al_2O_3 와 TiO_2 가 안정한 상이므로 열을 흡수하여 Al_2TiO_5 생성시 흡열피크로 나타난 것으로 사료된다. 또한, TG 감량은 8.5~9%정도였다. 이상과 같은 결과는 Fig. 2에 나타내었다.

3.2. X선 회절분석

2 mole의 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 에 대하여 첨가된 1~11 wt%의 TiO_2 를

강제적으로 H_2SO_4 에 용해시킨 후 에탄올에 분산시킨 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 분말과 함께 hot plate를 이용하여 12시간 혼합반응시켜서 회전식 진공증발기로 건조한 후 전기로를 이용하여 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 700 ~ 1400°C 까지의 온도범위에서 1시간씩 하소한 분말을 XRD 측정을 행하였다. XRD 분석결과(Fig. 3) 700°C 에서는 TiO_2 (rutile)결정상과 η - Al_2O_3 상에 기인된 피크를 확인할 수 있었으며, 800°C 에서는 TiO_2 상과 η - Al_2O_3 상이 존재하였다. 그리고 900°C 와 1000°C 까지는 TiO_2 결정상과 η - Al_2O_3 상이 공존하였으며, 하소온도가 높아질수록 TiO_2 결정상의 피크와 η - Al_2O_3 피크의 수가 더 많이 존재하는 것을 알 수가 있었다. 1100°C 에서는 TiO_2 결정상과 η - Al_2O_3 가 α - Al_2O_3 로 전이하여 α - Al_2O_3 상이 존재하고 있음을 확인할 수 있었다. 1200°C 와 1300°C 까지도 α - Al_2O_3 결정상과 TiO_2 상이 공존하다가 1400°C 에서는 TiO_2 1 wt% 첨가시 XRD 측정결과 α - Al_2O_3 결정상만이 존재하였으며 TiO_2 상이 나타나지 않았다. 이는 TiO_2 1 wt% 첨가시에는 α - Al_2O_3 에 TiO_2 가 고용되어 나타나지 않은 것으로 사료되며 α - Al_2O_3 기지내에 TiO_2 의 최대 고용량이 1 wt%인 보고에 의한 결과와도 일치한다. 그러나 TiO_2 첨가량이 3 wt%인 경우에는 미량의 TiO_2 피크가 존재하였으며 TiO_2 첨가량이 5 wt%일 때부터 α - Al_2O_3 상과 TiO_2 와의 화합물인

aluminium titanate(Al₂TiO₅)상이 나타났다. 그리고, 미량의 반응하지 않은 TiO₂상이 함께 존재하고 있음을 확인할 수 있었다. 또한 TiO₂ 첨가량이 증가할수록 Al₂TiO₅ 피크 수와 최적화도가 증가하는 것을 알 수가 있다. 이상과 같은 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

3.3. 비표면적 분석

에탄올에 분산시킨 Al(OH)₃와 H₂SO₄에 용해시킨 1~11 wt%의 TiO₂를 hot plate를 이용하여 혼합반응시킨 후 회전식 진공증발기를 이용하여 건조한 분말과 이 건조분말을 전기로를 이용하여 5°C/min의 승온속도로 700°C, 1100°C, 1300°C에서 1시간씩 하소한 분말을 Surface area analyzer (model 2375, Micromeritics, U.S.A)를 사용하여 질소의 흡탈착에 의한 BET법에 의해 비표면적을 측정하였다. 측정결과(Fig. 4) 건조분말의 비표면적은 217.86~287.75 m²/g으로서 대체적으로 매우 높았으며 입도분석 결과에서 입도가 수십 μm로 매우 큼에도 불구하고 비표면적이 큰 것으로 보아 기공율이 매우 높은 것으로 짐작할 수 있다. 700°C에서 하소한 분말은 48.53~68.67 m²/g로서 건조분말의 비표면적에 비하여 급격히 감소하였는데 이는 DTA 분석 결과로 미루어 보아 700°C 이전에 결정수의 탈수 및 유기용매의 산화에 의한 것으로 보여진다. 1100°C에서 하소한 분말의 비표면적은 23.7~28.09 m²/g로 감소하였으며 이는 출발물질로 사용된 Al(OH)₃가 η-Al₂O₃, α-Al₂O₃로 전이됨에 따라 기공이 커져서 다소 결정성이 좋아졌기 때문으로 사료된다.⁶⁾ 1300°C에서 1시간 하소한 분말은 1.75~2.05 m²/g의 비표면적을 나타내었으며 Al(OH)₃가 η-Al₂O₃를 거쳐 α-Al₂O₃로

완전히 전이됨에 따라서 기공이 커지고 기공수가 감소하여 결정성이 좋아진 것으로 보여진다.⁶⁾ 또한 TiO₂ 첨가량이 7 wt%까지는 비표면적값이 감소하다가 TiO₂ 첨가량이 9 wt%부터는 다시 증가하는 경향을 보이는데 이것은 TiO₂ 첨가량이 7 wt%까지는 TiO₂가 Al₂O₃-TiO₂계 분말의 입자성장을 촉진시켜 기공이 커지고 결정성이 좋아져서 비표면적이 감소한 것으로 보여지며 그 이상 첨가시 이 입자성장으로 인한 계면부근에 균열이 발생하여 Al₂O₃-TiO₂계 입자들이 미세하게 부서지기 때문에 비표면적이 증가한 것으로 사료된다.¹²⁾ 이상과 같은 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

3.4. 입도분석

Al(OH)₃ 분말은 에탄올에 분산시키고 TiO₂ 분말은 1, 3, 5, 7, 9, 11 wt%로 변화시켜 충분히 H₂SO₄에 용해시킨 후 이들을 자력 교반기를 이용해서 12시간동안 혼합반응시켰다. 이 혼합반응된 용액을 회전식 진공 증발기로 건조한 분말을 초음파 세척기를 이용하여 증류수에 고르게 분산시킨 후 입도분석기(Model 5100 Micromeritics, U.S.A)를 이용하여 입도분석을 하였다. 입도분석결과 TiO₂ 첨가량이 1 wt%인 경우 평균입경은 23.21 μm로 나타났으며 TiO₂ 첨가량이 3 wt%인 경우 평균입경은 15.74 μm로 나타났다. 그리고 5 wt%의 TiO₂를 첨가하였을 경우에 평균입경은 21.37 μm였으며 7 wt%의 TiO₂를 첨가하였을 때는 21.16 μm였다. TiO₂ 분말을 9 wt% 첨가시 평균입경은 20.57 μm였고 11 wt% TiO₂ 첨가시에는 20.21 μm였다. 이와 같이 평균입경은 TiO₂ 첨가량이 3 wt%일 때 가장 작았으며 그 이상 TiO₂ 첨가시 평균입경은 증가하다가 다시 감소하는 경향을 나타내었다. 이상과 같은 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

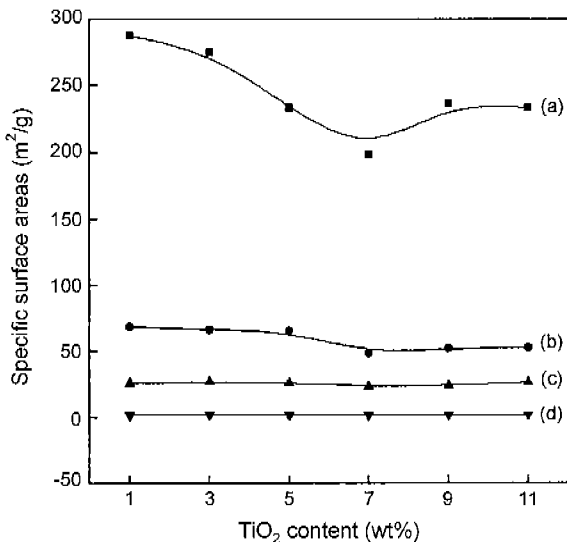


Fig. 4. Specific surface areas of composite powders with heating temperatures. (a) Dried powders (b) Powders calcined at 700°C for 1 h, (c) Powders calcined at 1100°C for 1 h and (d) Powders calcined at 1300°C for 1 h.

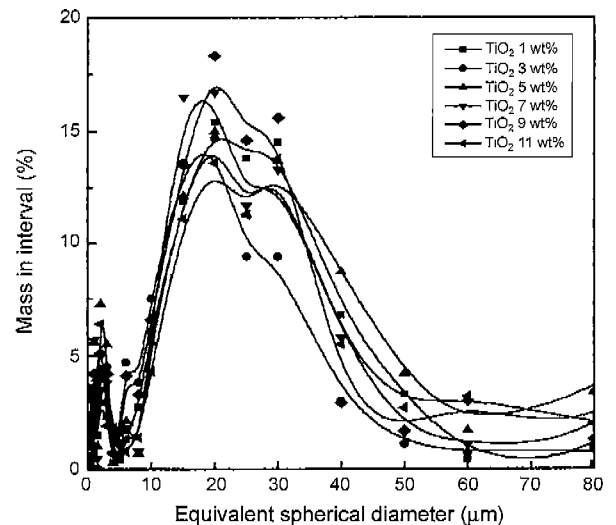


Fig. 5. Particle size distribution as function of TiO₂ content. (■) TiO₂ 1 wt% (●) TiO₂ 3 wt% (▲) TiO₂ 5 wt% (▼) TiO₂ 7 wt% (◆) TiO₂ 9 wt% (◄) TiO₂ 11 wt%.

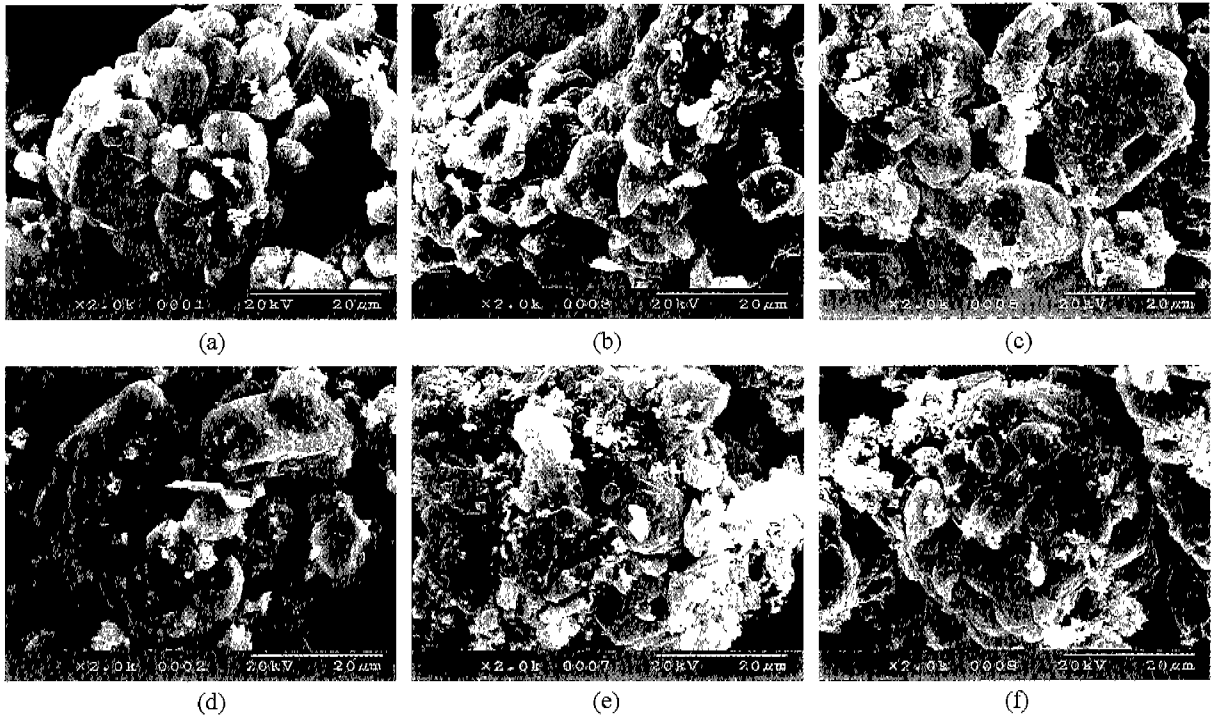


Fig. 6. SEM photographs of Al_2O_3 - TiO_2 composites powder.

(a) TiO_2 1 wt%, (b) TiO_2 3 wt%, (c) TiO_2 5 wt%, (d) TiO_2 7 wt%, (e) TiO_2 9 wt% and (f) TiO_2 11 wt%.

3.5. 미세구조 관찰

$\text{Al}(\text{OH})_3$ 분말은 에탄올에 분산시키고 TiO_2 분말량은 1, 3, 5, 7, 9, 11 wt%로 달리하여 H_2SO_4 에 용해시킨 후 이 두 용액을 12시간동안 혼합 반응시켜 회전식 진공증발기로 건조하였다. 건조된 분말은 에탄올에 고르게 분산시켜서 스폰이드를 이용하여 각각을 slide glass에 한방울씩 떨어뜨려 건조한 후 SEM(Model 2450, Hitach, Japan)을 이용하여 Al_2O_3 - TiO_2 (1, 3, 5, 7, 9, 11 wt%)계 건조분말의 입자형태를 관찰하였다. SEM 측정결과 전체적으로 각진 형태의 입자들이 서로 응집되어 커다란 응집체를 이루고 있음을 확인할 수가 있었다. 이상과 같은 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

4. 결 론

습식법에 의하여 Al_2O_3 - TiO_2 계 복합분체를 제조하였으며, 2 mole의 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 에 대하여 1~11 wt%의 TiO_2 를 첨가시켜 제조된 분말의 특성을 측정된 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 제조된 Al_2O_3 - TiO_2 계 복합분체를 700°C ~ 1400°C 에서 1시간 하소하였을 때 1400°C 에서 TiO_2 첨가량이 3 wt%인 경우에는 α - Al_2O_3 결정상과 TiO_2 (rutile)결정상이 나타났으며 5 wt% TiO_2 첨가시부터는 합성물질인 Al_2TiO_5 상이 생성되기 시작하였다.
2. 비표면적은 TiO_2 첨가량 7 wt%를 기준으로 감소하다가

다시 증가하는 경향을 보임을 알 수 있었다.

3. Al_2O_3 - TiO_2 계 복합분체는 $15.74\ \mu\text{m}$ ~ $23.21\ \mu\text{m}$ 의 평균 입경을 가졌으며 TiO_2 첨가량이 3 wt%일 때 평균입경이 가장 작은 분말을 얻을 수 있었다.

REFERENCES

1. R. W. Cahn, P. Haasen and E. J. Kramer, "Structure and Properties of Ceramics," Materials Science and Technology, II, 528-530 (1994).
2. 김익진, 이형복, 고희식, "Aluminium Titanate-Part 2," 요업재료의 과학과 기술, **10**(1), 68-75 (1995).
3. Y. Ohya, K. Hamano and Z. Nakagawa, "Effects of Some Additives on Microstructure and Bending Strength of Aluminium Titanate Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(8), 184-186 (1987).
4. B. Freudenberg and A. Mocellin, "Aluminium Titanate Formation by Solid-state Reaction of Fine Al_2O_3 and TiO_2 Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(1), 33-38 (1987).
5. B. Freudenberg and A. Mocellin, "Aluminium Titanate Formation by Solid-state Reaction of Coarse Al_2O_3 and TiO_2 Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(1), 22-28 (1988).
6. 이홍림, 이호순, " Al_2O_3 - TiO_2 계 Nanocomposite 분체의 합성에 관한 연구," 요업학회지, **30**(2), 115-122 (1993).
7. W. F. Kladnig and H. Mayer, "Aluminium Titanate Formation by the Gas-phase Hydropyrolysis Method," *J. Mater. Sci.*, **25**, 1973-1977 (1990).

8. M. Ishitka and T. Sato, "Sythesis and Thermal Stability of Aluminium Titanate Solid Solution," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(2), 69-71 (1987).
9. H. Okamura and E. A. Barringer, "Preparation and Sintering of Narrow-sized Al_2O_3 - TiO_2 Composite Powders," *J. Mater. Sci.*, **24**, 1867-1880 (1989).
10. 이역, "무기재료원료공학," 반도출판사, 245-247 (1995)
11. 정종렬, 이형민, 이홍림, "알루미늄산화물로부터 Al_2O_3 - TiO_2 계 복합본체의 합성(1)," *요업학회지*, **33**(10), 1138-1146 (1996).
12. 홍기근, "침전법에 의한 Al_2O_3 - ZrO_2 계 미분체 제조 및 그 소결체의 특성," 연세대학교 박사학위논문, 67-68 (1990).