

알루미나 여과막의 상전이와 미세구조 변화:

I. 지지체의 기공율에 의한 영향

정 훈[†] · 황광택 · 최덕균* · 정덕수**

요업기술원 도자기연구센터

*한양대학교 세라믹공학과

**한국과학기술연구원 복합기능세라믹연구센터

Change of Phase Transformation and Microstructure of Alumina Membrane:

I. Effect by Porosity of Support

Hun Cheong[†], Kwang-Taek Hwang, Duck-Kyun Choi* and Deock-Soo Cheong**

Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Pottery Research Center

*Department of Inorganic Materials Engineering, Hanyang University

**Multifunctional Ceramics Research Center, Korea Institute of Science and Technology (Received)

(2001년 8월 23일 받음, 2002년 3월 13일 최종수정본 받음)

Abstract The HPS(High Porosity Support, 39.3%) and the LPS(Low Porosity Support, 18.7%) were fabricated to investigate the phase transformation and the change of microstructure with porosity of alumina support. Alumina sol was made using aluminum tri-sec butoxide(ATSB, Al(O-Bu)₃), the membrane on porous support with different porosity and the membrane without support were fabricated. The θ - to α -Al₂O₃ phase transformation in the membranes was investigated using thin film X-ray diffraction (XRD), and the change of microstructure was observed using scanning electron microscopy(SEM).

XRD patterns showed that the membrane on LPS and HPS had 100°C, 50°C higher θ - to α -Al₂O₃ transformation temperature compared to the unsupported membrane. A similar effect was also observed in microstructure of the membranes, theoretical temperature difference were 97°C and 44°C by Crapeyron equation.

Key words : phase transformation, porosity, alumina membrane, ATSB, sol-Gel

1. 서 론

급격한 산업 형태의 변화와 다양한 산업 분야의 발전으로 점점 더 환경오염이 심화되면서 전 세계적으로 환경오염 방지에 대한 관심이 고조되고 다양한 연구뿐만 아니라 환경 관련 산업의 시장이 크게 확장되고 있다. 국내 환경부의 조사 보고서에 따르면 앞으로 불과 5년 후인 2006년부터 우리나라가 리비아, 모로코 같은 사막 국가들처럼 물 부족 국가가 될 것이라는 경고를 하고 있다.

오염된 수질 개선을 위해 사용되는 기술에는 오존처리, 활성탄처리, 고급산화법, 탈기법, 이온교환수지법, 생물학적 전처리법 막분리 등이 있으며, 여러 기술들이 다양하게 사용되고 있다. 일반적으로 여과막은 주로 분리를 목적으로 사용되고 있으며 여과막에 의한 추출, 증류, 흡착과 같은 다른 공정과 비교하여 불 때 분리 공정은 기공을 통한 매체의 이동이나 평형의 이동에 의하여 이루어지기 때문에 공정이 단순하고, 에너지의 소모가 적은 장점을 지니고 있다.^{1~3)}

고도산업의 급격한 발전으로 인해 분리막을 이용한 공정

의 적용은 열악한 환경, 즉 열적, 화학적, 기계적으로 안정한 특성^{4,5)}을 가진 세라믹 재료들의 활용이 부각되고 있다. 따라서 지지체의 표면에 균일한 미세기공을 형성시킬 수 있는 재료들(Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂, SiO₂, TiO₂-ZrO₂)에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.^{6~10)}

여러종류의 재료들 중에서 기공의 제어에 비교적 용이한 알루미나 여과막은 boehmite(γ -AlOOH) 분말과 금속 알콕사이드(ATSB, aluminum tri-sec butoxide)를 사용하여 간단하게 제조할 수 있다. 알루미나는 열처리 온도에 따라 α -Al₂O₃ 결정상 뿐만 아니라 몇 가지 준안정한 결정구조를 가진다.^{11~13)} boehmite는 450°C 근처에서 미세한 기공을 가진 γ -Al₂O₃로¹⁴⁾ 상전이 되는 것으로 알려져 있고, 1200°C보다 낮은 온도에서 열처리하게 되면 미세구조의 변화는 일어나지 않고 약간의 입자 성장만을 수반하는 δ -Al₂O₃ 또는 θ -Al₂O₃으로 상전이가 일어난다.^{12~15)} α -Al₂O₃로의 상전이는 기공 크기의 변화와 vermicular 구조를 가지는 비정상적인 입자 성장을 수반하게 된다. 여과막은 기공크기와 분포를 제어하는 것이 매우 중요하므로, 상전이와

[†] E-mail: hcheong68@hanmail.net

미세구조의 변화를 이해하는 것은 중요하다.

본 실험에서는 여과막에서의 상전이 및 미세구조의 변화를 관찰하기 위해 지지체 없이 형성된 여과막과 각기 기공율이 다른 지지체 위에 여과막을 제조하고 여러 온도에서 열처리하여 지지체와 여과막 사이에 형성된 응력에 의해 변화되는 상전이 온도와 미세구조 변화를 고찰하였다.

2. 실험 방법

2-1. 다공성 알루미나 지지체의 제조

여과막 코팅을 위한 지지체의 제조는 평균 입자 크기가 $4\mu\text{m}$ 알루미나 분말(ALM-42, Showa denco Co, Japan)과 평균 입경 크기가 $0.4\mu\text{m}$ 분말(AES-11, Showa denco Co, Japan)을 사용하여 주입 성형(slip casting)법으로 HPS(High Porosity Support)와 LPS(Low Porosity Support)를 제조하였다. 슬립의 제조는 알루미나 분말과 증류수의 비가 1:10으로 혼합하여 3시간 동안 불릴 한 후 분산제와 PVA (Polyvinyl alcohol, M.W. 10,000, Fluka, USA) 용액을 첨가하였고, 석고 틀을 이용하여 지지체를 제조하였다. 제조된 지지체는 승온 속도를 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 하여 1300°C 에서 4시간 동안 열처리하였다.

2-2. 코팅용 알루미나 졸의 제조

졸의 제조는 ATSB(aluminum tri-sec-butoxide, (Al(O-sec-Bu)₃, Aldrich, USA)를 이용하여 졸-겔법에 의해 제조하였다. 1 mol의 ATSB와 가수분해에 필요한 4 mol의 증류수를 자력 교반기를 이용하여 완전히 가수분해가 끝날 때까지 격렬하게 반응시킨다. 가수분해가 완전히 끝난 혼합물은 200ml의 물을 첨가하여 희석시킨 후, 안정된 분산을 위해 0.07 mol의 HNO₃(Matsunoen chemical LTD., Japan)를 천천히 첨가하여 투명하고 안정화된 졸을 얻었다. 또한 안정한 코팅층을 형성시키기 위해 5 wt%의 PVA (M.W. 72,000, Fluka, USA) 용액을 첨가하여 점도를 증가시켰다. 여과막의 형성은 제조된 졸에 담체를 일정 시간 동안 침지 코팅(dip-coating)을 실시한 후 코팅된 시편은 항온 건조기를 이용하여 40°C 의 온도에서 80%의 습도를 유지하면서 48 시간 동안 건조하였다. 건조된 시편은 600°C 까지는 승온 과정에서 형성되는 균열을 방지하기 위해 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 열처리 한 후 $900\sim 1300^\circ\text{C}$ 의 온도에서 각각 2시간 동안 열처리를 실시하였다.

2-3. 결정상 및 미세구조 분석

열처리된 지지층의 기공율과 기공 크기는 수은 기공율 측정장치(mercury porosimeter, Autopore II V2.04, Micrometrics Co., USA)를 이용하여 측정하였고, 알루미나 여과막의 결정상 분석은 열처리된 시편을 $15\text{mm}\times 15\text{mm}$ 의 크기로 절단한 후 박막 X선 회절 분석기(XRD, RINT/DMEY-2000, Rigaku, Japan)를 이용하여 입사각도를 1° 로 고정하고, 40 kV, 200 mA의 조건으로 $10\sim 70^\circ$ 까지 측정하였다. 측정된 XRD의 결과로부터 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 에서 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로의 상전이량 분석을 위해 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 에서만 나타나는 65.2° (040) 피크와 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 에서만 보여지는 25.6° (012) 피크를 사용하고 컴퓨터 프로그램(PeakFit

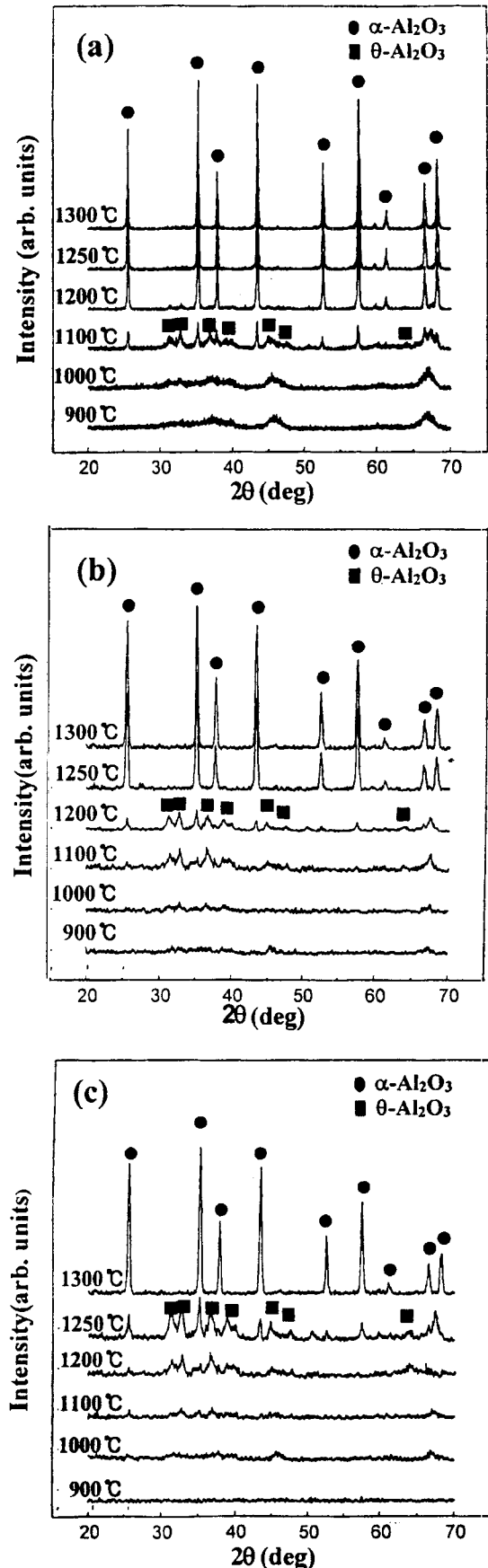


Fig. 1. XRD patterns of the membranes processed at various temperatures : (a) UM membrane, (b) HPS membrane, (c) LPS membrane.

V4.00, SCSS Inc., USA)을 사용하여 분석하였다.¹⁸⁾ 열처리 온도에 따른 미세구조의 변화는 주사전자현미경 (SEM, DS-130, Akashi, Japan)을 사용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

주입 성형 (slip casting) 방법으로 알루미늄 분말을 사용하여 제조된 지지체의 물리적 특성을 수은 기공률 측정장치를 사용하여 측정된 결과 HPS (high porosity support)는 기공률 39.3%, 평균 기공 크기 $0.64\mu\text{m}$, 밀도 2.63g/cm^3 였고, LPS (low porosity support) 지지체는 기공률 18.7%, 평균 기공 크기 $0.1\mu\text{m}$, 밀도 3.04g/cm^3 로 지지체와 최종 여과막 사이의 응력에 영향을 미치는 기공률은 약 2배의 차이를 나타내었다.

알루미늄 졸을 이용하여 HPS와 LPS 지지체 위에 여과막을 형성시킨 시편과 여과막 없이 형성시킨 UM (unsupported membrane) 시편을 열처리하여 제조한 후 XRD를 사용하여 결정상을 분석한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 이들 결과에서 1100°C 이하의 온도로 열처리된 경우에는 각각의 시편에서 큰 차이는 보이지 않고 있다. 하지만 열처리 온도가 1200°C 에서부터 명확한 차이를 보이고 있다. UM에서는 완전히 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 상으로 전이가 일어난 것을 확인할 수 있고, HPS와 LPS의 경우는 아직도 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 상이 존재하는 것을 확인할 수 있다. 그리고 1250°C 로 열처리된 경우는 HPS에서는 완전히 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 상으로 전이가 일어난 것을 관찰할 수 있지만 LPS의 경우는 아직도 완전히 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 상으로 전이가 일어나지 않았다. 또한 1300°C 에서 열처리한 경우에는 비로서 세 시편에서 모두 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 상으로 전이가 일어난 것이 확인되었다.

따라서 각각의 온도에서 열처리된 시편의 상전이 온도에 따른 상전이 양의 변화를 계산한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 지지체 없이 형성된 여과막에서 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 상전이량은 900°C 로 열처리된 시편에서 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 상이 처음으로 관찰

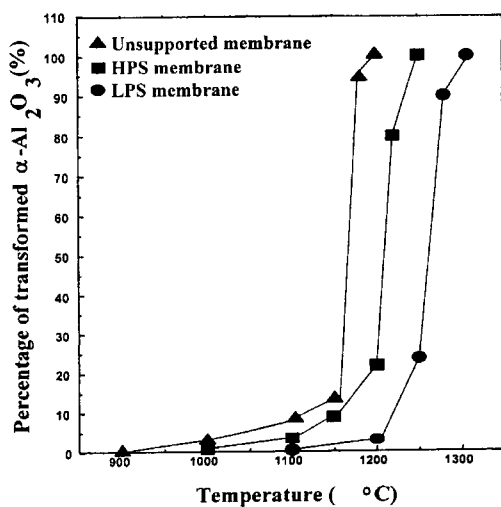


Fig. 2. Change of peak intensity of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ phase in the membrane vs calcination temperature.

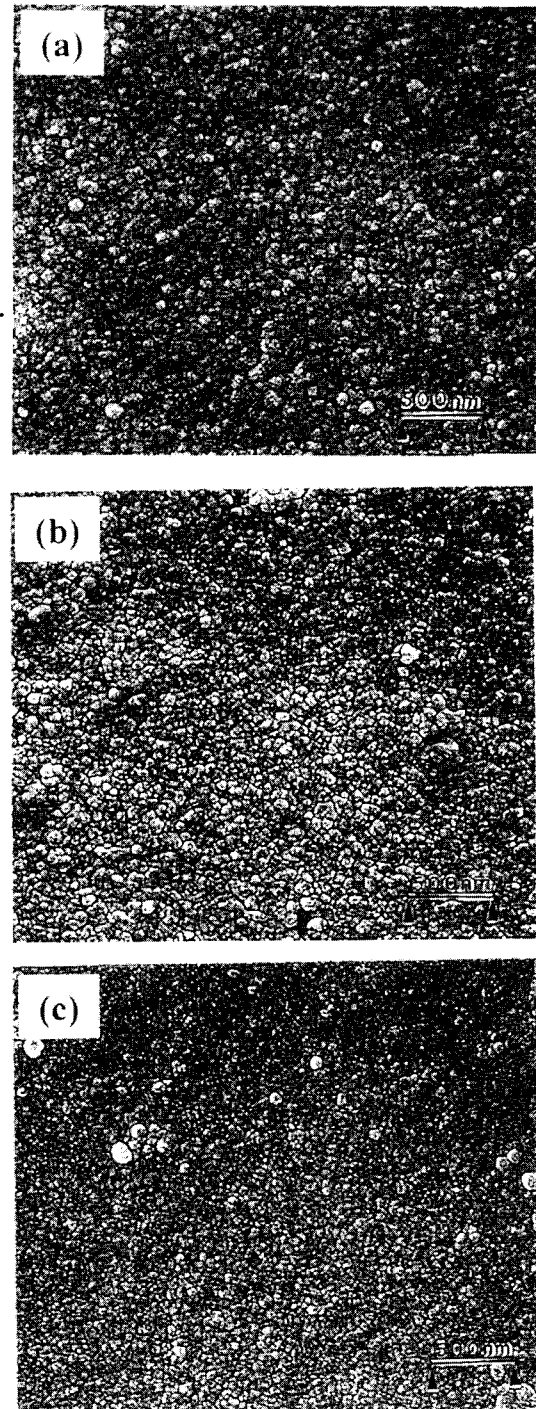


Fig. 3. Scanning electron micrographs of the membranes treated for 1 hour at 1000°C : (a) UM membrane, (b) HPS membrane, (c) LPS membrane

되었다. LPS 위에 형성된 여과막에서는 900°C 온도에서 나타나지 않고 1000°C 에서 처음으로 관찰되었으며, HPS 위에 형성된 여과막에서 보다 100°C 더 높은 1100°C 에서 처음으로 관찰되었다. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로의 상전이가 완전히 일어난 온도는 지지체 없는 경우에 1200°C , HPS 위에 형성된 여과막에서 1250°C , LPS 위에 형성된 여과막에서는 1300°C 에서 관찰되어졌다.

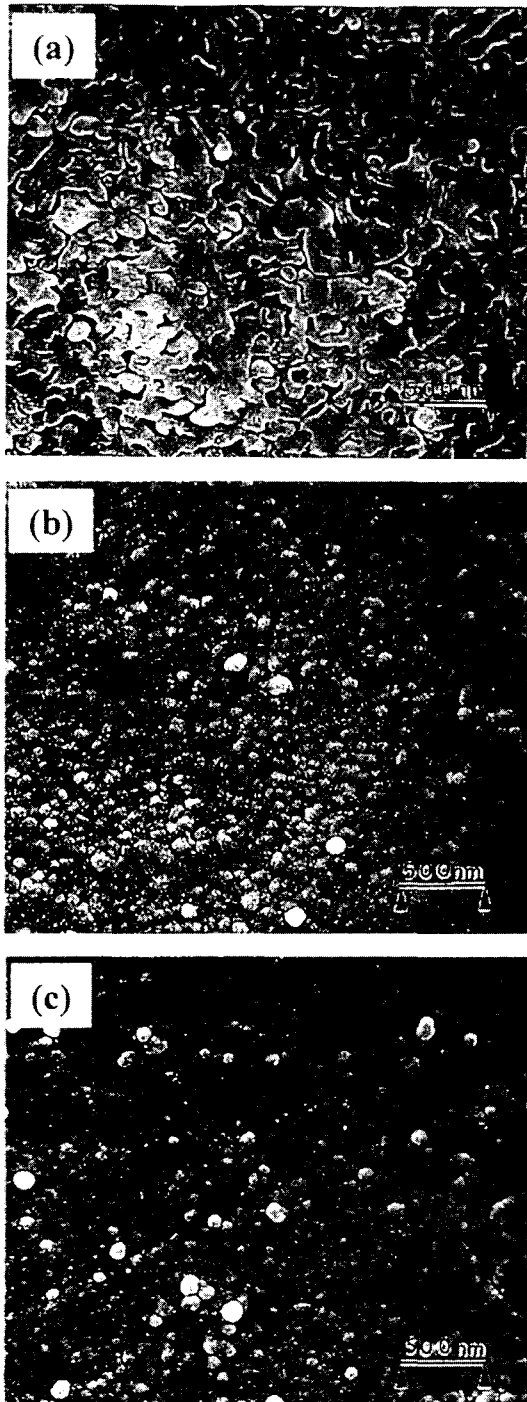


Fig. 4. Scanning electron micrographs of the membranes treated for 1 hour at 1200°C : (a) UM membrane, (b) HPS membrane, (c) LPS membrane

SEM을 이용한 미세구조 관찰에서도 앞의 XRD로부터 확인된 상전이 지연 현상과 유사한 경향을 보이고 있다. 1000°C에서 2시간 동안 열처리한 시편의 SEM 사진(Fig. 3)에서는 XRD 결과처럼 미세구조의 변화는 큰 차이를 보이지 않고 있다. 지지체 없이 형성된 여과막, HPS 위에 형성된 여과막 그리고 LPS 위에 형성된 여과막에서 미세구조 변화는 관찰되지 않고 약간의 입자 성장이 일어난 것을

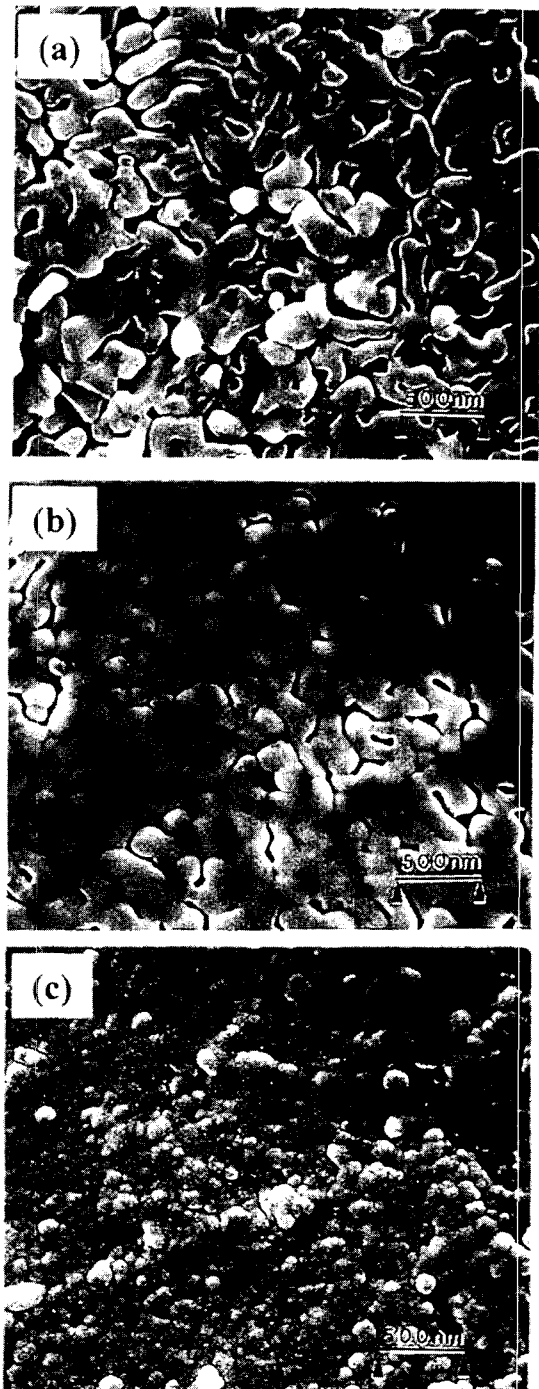


Fig. 5. Scanning electron micrographs of the membranes treated for 1 hour at 1250°C : (a) UM membrane, (b) HPS membrane, (c) LPS membrane

알 수 있다. 이미지 분석기(Image analyser)를 이용하여 입자 크기를 측정된 결과 평균 입자 크기는 지지체 없이 형성된 여과막에서는 143nm, HPS 위에 형성된 여과막은 107nm, 그리고 LPS 위에 형성된 여과막은 67nm였다. 또한 1200°C에서 2시간 동안 열처리한 시편의 SEM 관찰 결과를 Fig. 4에 나타내었으며, 여기서는 1000°C에서 관찰된 결과와는 약간의 차이를 보이고 있다. 지지체 없이 형성

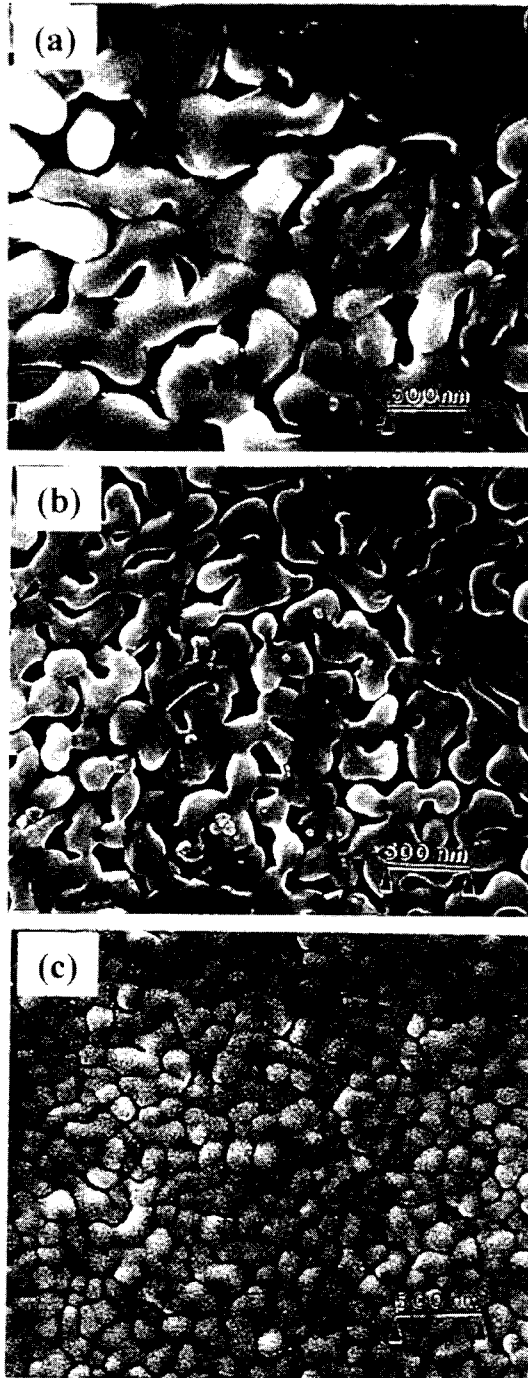


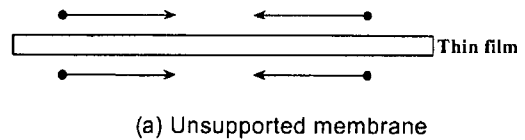
Fig. 6. Scanning electron micrographs of the membranes treated for 1 hour at 1300°C : (a) UM membrane, (b) HPS membrane, (c) LPS membrane

된 여과막 (Fig. 4 (a)) 은 구형의 입자에서 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 전형적인 모양인 vermicular 구조를 보이고 있다. 반면에 HPS 위에 형성된 여과막과 LPS 위에 형성된 여과막 (Fig. 4 (b), (c)) 은 아직까지 입자 크기의 증가만을 보이고 있다. 따라서 지지체 없이 형성된 여과막은 일반적인 boehmite의 열처리 때 따른 상전이와 유사한 경향을 보이고 있지만 HPS와 LPS 위에 형성된 여과막들에서는 지지체와 여과막

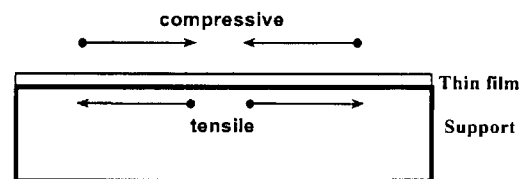
사이의 상전이가 지연되는 것을 관찰할 수 있다.

따라서 HPS 위에 형성된 여과막과 LPS 위에 형성된 여과막에서 vermicular 형태의 미세구조를 관찰하기 위해 1250°C에서 2시간 동안 열처리 한 시편의 미세구조를 Fig. 5에 나타내었다. 지지체 없이 형성된 여과막 (Fig. 5 (a)) 에서는 1200°C에서 vermicular 형태의 미세구조가 나타난 후 입자가 성장하는 것을 알 수 있고, HPS 위에 형성된 여과막 (Fig. 5 (b)) 에서는 비로써 vermicular 형태의 미세구조가 관찰되기 시작하지만, LPS 위에 형성된 여과막 (Fig. 5 (c)) 은 아직도 관찰되지 않고 있다. LPS 위에 형성된 여과막에서의 vermicular 형태의 미세구조를 확인하기 위해 1300°C에서 2시간 열처리하였으며, 관찰한 미세구조를 Fig. 6에 나타내었다. 이 온도에서 지지체 없이 형성된 여과막과 HPS 위에 형성된 여과막에서는 지속적으로 이상입자성장이 관찰되었으며, 비로써 LPS 위에 형성된 여과막에서도 vermicular 형태의 미세구조를 관찰할 수 있었다.

XRD와 SEM의 결과로부터 각기 기공율이 다른 지지체 위에 형성된 여과막에서 열처리 온도에 따른 변화를 관찰할 수 있었다. 따라서 각 시편에서 관찰된 현상은 다공성 담체와 최종막 사이에 작용하는 응력의 영향으로 가정하고 작용하는 응력을 고찰한 모식도를 Fig. 7에 나타내었다. 다공성 담체 없이 여과막이 형성되었을 경우에는 θ -에서 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로 전이될 때 약 10.08%의 수축이 일어난다. 따라서 다공성 담체 없이 형성된 여과막에서는 자연스럽게 수축이 일어날 수 있지만, 다공성 담체 위에 형성된 경우는 다공성 담체는 수축하지 않고 최종 여과막만이 수축이 발생되기 때문에 다공성 담체와 최종 여과막 사이에는 응력이 발생되고 여과막이 열처리될 때 형성되는 응력은 상전이를 지연시키는 결과를 나타내게 된다. 따라서 지지체와 알루미늄 여과막 사이에서 작용하는 잔류 응력 (residual stress) 을 계산하고 이 값을 이용하여 온도차를 계산할 수 있다. 지지체와 여과막 사이의 응력 계산은 형성된 여과막이 단일층을 형성하고 있는 것으로 가정하고 식 (1) 을 사용하여 응력을 계



(a) Unsupported membrane



(b) Supported membrane

Fig. 7. Residual stress conditions of ceramic membrane.

산하였다.¹⁶⁾

$$\sigma_{x,y} = \frac{E}{(1-\nu)} \left(\frac{\Delta V}{3V} \right) \quad (1)$$

여기서 E는 영율(Young's modulus), ν 는 포아슨비(poisson's ratio), $\Delta V/V$ 는 수축율이다. 응력의 계산을 위해 사용된 탄성계수 값은 알루미늄에서 지지체의 기공율을 고려하여 계산할 수 있는 Knudsen¹⁷⁾식을 사용하여 계산하였으며 계산된 식은 아래의 식과 같다.

$$E = 410.2 e^{(-3.95P)} \text{ [GPa]} \quad (2)$$

여기서 P는 기공의 부피분율을 나타낸다. 수축을 이용한 기공 측정기를 사용하여 기공율을 측정된 결과 HPS는 기공율이 39.3%이고 LPS는 기공율이 18.7%였다. 측정된 값을 이용하여 식 (2)로부터 얻어진 영율(E)은 HPS가 86.86 GPa이고 LPS는 195.98 GPa이었다. 구해진 영율(E)과 포아슨비(poisson's ratio)는 HPS에서 0.19이고 LPS에서 0.21였다.¹⁷⁾ 포아슨비, 영율 그리고 수축율을 이용하여 식 (1)로부터 잔류응력, σ 를 계산하면 HPS는 118.2 MPa이고, LPS는 260.1 MPa이었다.

얻어진 응력값을 사용하여 지지체와 여과막 사이에 형성되어질 온도차의 계산은 Clapeyron 식을 사용하여 계산하였다.¹⁸⁾

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

여기서 ΔT 는 온도차, T는 상전이 평형온도(1200°C), ΔV 는 θ -에서 α -Al₂O₃로 전이 될 때의 부피변화(-2.8676cm³/mol), ΔH 는 θ -에서 α -Al₂O₃로의 상전이 엔트로피(-11.3KJ/mol)¹⁹⁾, ΔP 는 앞의 식 (1)로부터 얻어진 잔류응력(σ (HPS)=118.2 MPa, σ (LPS)=260.1 MPa)을 압력차로 이용하여 계산하였다. 식 (1)로부터 얻어진 값을 이용하여 온도차를 계산하면, 지지체와 여과막 사이에 존재하는 잔류응력에 의해 발생하는 온도차는 HPS는 44°C였고 LPS는 97°C였다. 이 온도차는 XRD에 의해 확인된 결과와 거의 일치함을 알 수 있었다.

4. 결 론

Boehmite 분말을 사용하여 졸-겔 방법으로 두께가 3 μ m인 여과막을 제조하였으며, 여과막을 온도별로 열처리하여 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) XRD 분석 결과로부터 θ -에서 α -Al₂O₃로의 상전이 온도는 지지체 없이 형성된 여과막의 경우 1200°C, HPS 위에 형성된 여과막의 경우 1250°C, 그리고 LPS 위에 형성된 여과막은 1300°C에서 완전하게 상전이 되었다.

2) SEM을 통한 미세구조의 관찰에서도 XRD의 결과와 마찬가지로 기공율이 각기 다른 지지체(HPS, LPS) 위에

형성된 두 종류의 여과막에서 α -Al₂O₃의 전형적인 미세구조 형태인 vermicular 구조가 50, 100°C 더 높은 온도에서 관찰되었다.

3) SEM과 XRD에서 보여진 상전이 온도차는 Clapeyron 식을 이용하여 계산된 결과 HPS는 44°C이고 LPS는 97°C로 XRD와 SEM에서 관찰된 값과 거의 일치하였으며, 이들 결과로부터 지지체와 여과막 사이에 작용하는 응력이 여과막의 상전이를 지연시키는 것을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. H.K. Lonsdale, J. Member. Sci., **10**(81), 543 (1985).
2. N. McMillen and M. Hojsak, Chem. Eng. Prog., Sep., **58** (1993).
3. K. Scott and R. Hughes, in Chap. I, Blackie Academic & Professional, UK (1996).
4. Y.S. Lin and A.J. Burggraaf, J. Am. Ceram. Soc., **74**, 219 (1991).
5. 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).
6. K.K. Chan and A.M. Brownstein, Ceram. Bull., **70**(4), 703 (1991).
7. A.F.M. Leenaars and A.J. Burggraaf, J. Colloid and interface Sci., **105**(1), 27 (1985).
8. A.L. Larbot, J.P. Fabre, C. Guizard and L. Cot, J. Am. Ceram. Soc., **72**(2), 257 (1989).
9. J.S. Gill, U.R. Marwah and B.M. Misra, J. Membr. Sci., **76**, 154 (1993).
10. R.S.A. de Lange, J.H.A. Hekkink, K. Keizer and A.J. Burggraaf, J. Membr. Sci., **99**, 57 (1995).
11. M. Kumagai and G.L. Messing, J. Am. Ceram. Soc., **68**, 500 (1985).
12. I. Levin and D. Brandon, J. Am. Ceram. Soc., **81**(8), 1995 (1998).
13. X. Yang, A.C. Pierre and D.R. Uhlmann, J. Non-Crystalline Solids, **100**, 371 (1988).
14. S.J. Wilson, J. Solid State Chem., **30**, 247 (1979).
15. F.W. Dynys and J. W. Halloran, J. Am. Ceram. Soc., **65**(9), 442 (1982).
16. R.J.R. Uhlhorn, M.H.B.J. Huis int Veld, K. Keizer and A. J. Burggraaf, J. Mater. Sci., **27**, 527 (1992).
17. F.P. Knudsen, J. Am. Ceram. Soc., **45**, 94 (1962).
18. H. Cheong, W.S. Cho, J.S. Ha, C.S. Kim, D.S. Cheong, J. alloy and compounds, **290**, 304 (1999).
19. D.R. Gaskell (Ed.), Introduction to Metallurgical Thermodynamics, 2nd ed, Hemisphere, New York, 166 (1981).