

Boehmite Sol-Gel 법에 의한 α - Al_2O_3 분말제조시 Seeding 효과

이홍림 · 오한석 · 김경룡*
연세대학교 공과대학 요업공학과
*한국과학기술원 정밀요업 연구실
(1987년 7월 11일 접수)

Effects of Seeding on Preparation of α - Al_2O_3 Powders by Boehmite Sol-Gel Process

Hong-Lim Lee, Han-Seog Oh and Kyung-Yong Kim*

Dept. of Ceramic Eng., Yonsei University

*Fine Ceramic Research Lab., KAIST

(Received July 11, 1987)

요 약

Boehmite sol-gel 법에 의해서 α - Al_2O_3 미분말을 제조할 때 α - Al_2O_3 의 seeding 효과를 관찰하였다. seed로서는 2 wt %의 α - Al_2O_3 가 최적조건이었으며 1000 °C에서 100 분간 가열함으로써 α - Al_2O_3 를 제조할 수 있었다. 이 때 제조된 α - Al_2O_3 분말의 비표면적은 16.3 m^2/g 이었다.

ABSTRACT

α - Al_2O_3 powder was produced at 1000°C by the boehmite sol-gel process with seeding 2 wt % α - Al_2O_3 . The processes and mechanisms of formation of α - Al_2O_3 was investigated using DTA/TG, XRD, TR spectroscopy and thermodynamic analysis. The specific surface area of the obtained α - Al_2O_3 was 16.3 m^2/g .

1. 서 론

세라믹스가 가지는 특정기능을 최대한으로 발휘하도록 정제 및 조정된 원료를 사용하는 파인세라믹스는 요구되는 화학조성을 위하여 재료의 미세조직, 형태등을 제어함으로써 제조가공된다. 이 때 파인세라믹스의 제조를 위해서는 먼저 양질의 소결용 분말을 얻을 필요가 있다. 이 경우 이상적인 원료분말의 조건은 미세한 입자크기, 좁은 입도분포, 고순도와 원형에 가까운 형

태등이다.¹⁾ 종래의 방법에 의하면, 세라믹스의 분말 제조에 있어서 위와 같은 이상적인 원료특성을 얻기 어려웠다. 이에 따라 공침법, 알콕사이드법, 졸겔법, 석유증발법 등의 습식화학방법에 의한 분말제조방법이 도입되고 있다.²⁾

본 실험에서는 Zeigler 공정에 의해서 만들어진 상용 비정질 boehmite를 이용하여, Colloid Sol-Gel 법으로 α - Al_2O_3 를 제조하였고, seed 첨가효과를 관찰하였다.

2. 실험방법

본 실험의 공정도는 Fig. 1에 나타낸 바와 같다. 먼저 비정질 boehmite (γ -AlOOH)*를 2차증류수에 20 wt% 첨가한 후, 1N-HNO₃를 첨가하여 pH 3으로 조절하였다. 이렇게 만든 hydrosol을 초음파처리를 20여분간 행한 후, 원심분리기에서 2800 RPM으로 5분간 원심분리시켜 0.1 μ m이상의 입자를 제거하였다. 그리고 α -Al₂O₃**를 pH 3의 hydrosol로 만들어 seed로서 첨가하였으며, 70~80 °C에서 교반하면서 젤화시키고, 120 °C에서 건조한 뒤 분쇄하여 325 mesh를 통과시켰다. 그리고 700 °C, 1000 °C에서 각각 100분간 하소하여 분말을 제조한 뒤, BET, X-선회절분석, IR 분광분석, 전자현미경관찰을 행하여 분말특성을 조사하였고, 첨가한 seed의 효과를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. Boehmite의 전이과정

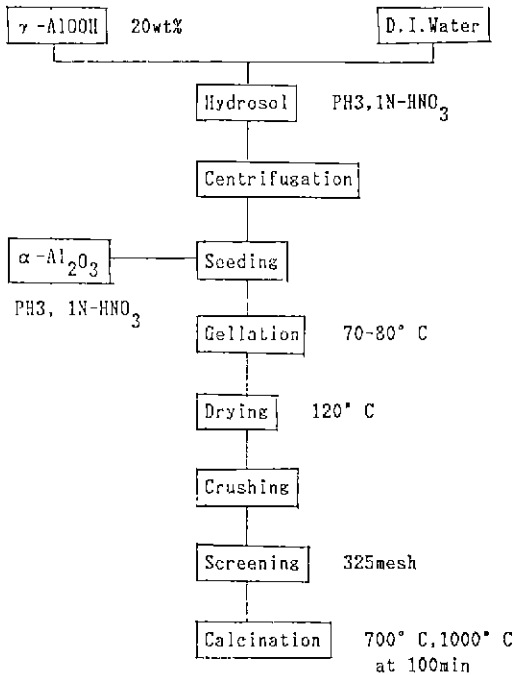


Fig. 1. Experimental procedure.

Fig. 2는 boehmite의 DTA/TG 분석결과를 보여 준다. 이 경우 boehmite는 115 °C부근에서 부착수의 증발에 의한 흡열피크와 438 °C부근에서 OH기의 탈수에

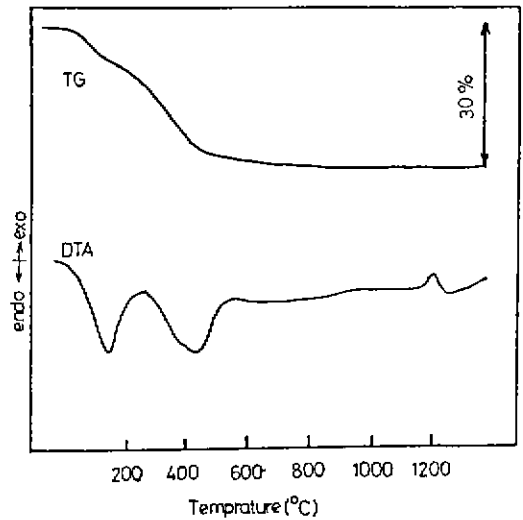


Fig. 2. DTA/TG curves of AlOOH.

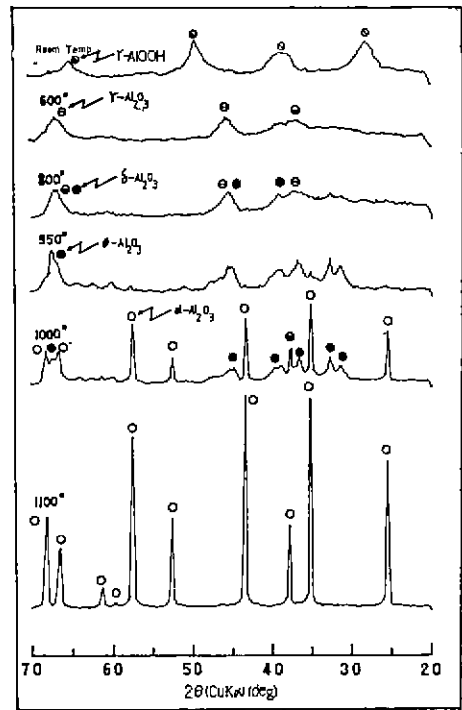


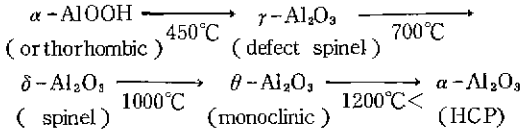
Fig. 3. XRD patterns of Al₂O₃ crystallized from AlOOH as a function of temperatures.

* KDA, Keiser Chemicals

** AKP 50, Sumimoto Chemicals

의한 흡열피크가 나타나며, 545 °C 부근에서 γ - Al_2O_3 의 상전이에 의한 발열피크가, 1200 °C 부근에서 α - Al_2O_3 로의 전이에 의한 발열피크가 나타난다. 이 때 1300 °C까지의 중량감소는 30 %를 나타내고 있다.

Fig. 3은 boehmite의 온도에 따른 상변화를 X선 회절분석한 결과이다. 일반적으로 boehmite는 온도증가에 따라 다음과 같이 전이한다.⁸⁾



이 때, 각각의 전이에 대한 표준생성자유에너지와 반응식을 열역학데이터⁹⁾로부터 구해보면 아래와 같다.

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 (\gamma) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}); \Delta G^\circ = 77.97 - 0.128 T \quad (298 \leq T \leq 800^\circ\text{K}) \quad (1)$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 (\gamma) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 (\delta); \Delta G^\circ = -11.29 + 0.005 T \quad (298 \leq T \leq 1600^\circ\text{K}) \quad (2)$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 (\delta) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 (\theta); \Delta G^\circ = -5.64 + 0.002 T \quad (298 \leq T \leq 1900^\circ\text{K}) \quad (3)$$

$$\text{Al}_2\text{O}_3 (\theta) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 (\alpha); \Delta G^\circ = -21.12 + 0.01 T \quad (298 \leq T \leq 1900^\circ\text{K}) \quad (4)$$

Fig. 4는 식(1), (2), (3), (4)에 의한 자유에너지변화를 나타낸 것이다. 이 변화곡선에 의하면, α - Al_2O_3 의 형성은 600 °K(327 °C)에서 이루어지며, δ , θ , α 로의 전이는 1600 °K(1327 °C) 이하에서 발생하지 않는다. 이러한 결과는 boehmite에서 α - Al_2O_3 로의 전이과

정은 열화학(Thermochemistry)의 지배를 받는 것이 아니라 결정학적 배열에 의한 영향이라는 것을 짐작할 수 있다. 일반적으로 이 때의 전이과정은 결정구조간의 차이가 산소의 최밀충전에서 단지 양이온배열만이 바뀌는 topotactic 전이로 알려져 있다.⁹⁾

3-2. seed첨가에 따른 결정화온도의 변화

topotactic 전이는 반응결정(reagent crystal)에서 온도증가에 따른 생성결정(product crystal)의 핵이 생성되고, 형성된 핵의 결정학적 방향을 따라서 산화물의 양이온 확산이 화학적 상호교환을 함으로써, 결정성장을 하는 과정을 말한다.⁶⁾ 이 때 전이 활성화에너지는 핵형성에너지와 결정성장에너지로 분리될 수 있으며, α - Al_2O_3 를 seed로서 첨가하면 각 seed가 핵(nuclei)으로 작용하여 핵형성에너지가 감소하게 되어, 전체 활성화에너지가 감소하여 전이온도가 낮아지게 된다.⁷⁾

또한 α - Al_2O_3 이외에 일련의 seed를 첨가함으로써 전이온도를 낮추려는 연구들이 진행되었는데, seed로 γ - Al_2O_3 를 첨가한 경우⁸⁾에는 active γ - Al_2O_3 가 α - Al_2O_3 로 전이하는 온도가 boehmite에서 $\theta \rightarrow \alpha$ 로의 전이온도보다 낮아 seeding 효과로 전이온도가 감소하였으며, spinel을 첨가한 경우⁹⁾에는 $\delta \rightarrow \theta$ 로의 전이온도에는 영향을 미쳤으나 α 로의 전이에는 효과가 적었다. 그 밖에 Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , MgO , quartz의 경우⁹⁻¹⁰⁾에는 격자부조응(lattice mismatch)으로 효과가 없었다.

Messing 등은⁷⁾ α - Al_2O_3 를 seed로 첨가함으로써 활성화 에너지가 431 KJ/mol에서 360 KJ/mol로 낮아졌다는 것을 보여주고 있다. 이는 전체활성화에너지

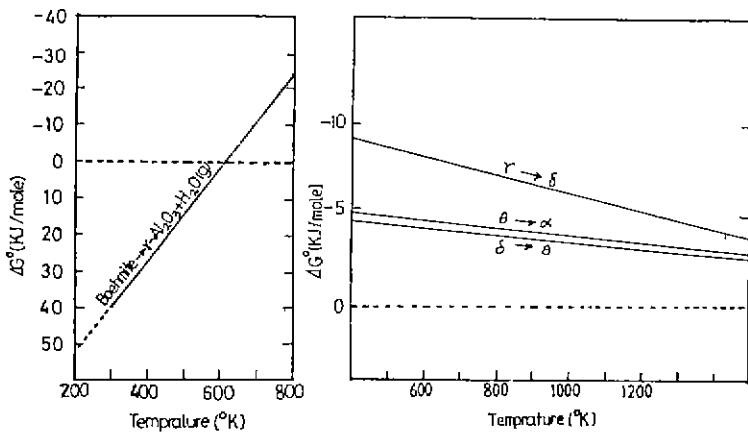


Fig. 4. Standard free energy of formation for transitioned Al_2O_3 .

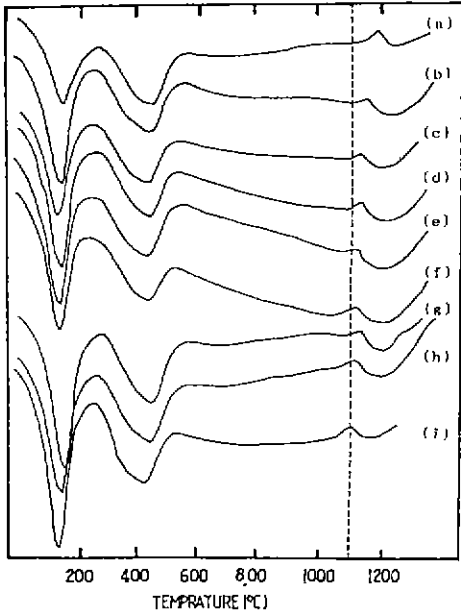


Fig. 5. DTA curves of AlOOH as a function of α -Al₂O₃ seed content.
 (a) 0, (b) 0.25, (c) 0.5566, (d) 0.8224
 (e) 1.0, (f) 1.25, (g) 1.5, (h) 2.0,
 (i) 5.0 wt %.

에서 핵형성에너지는 17%를 차지한다는 것을 의미하며, 이 때 전이 과정은 성장조건 (growth onfrol) 된다는 것을 의미한다. Fig. 5는 boehmite에 대한 α -Al₂O₃의 seeding 효과를 나타내는 DTA 결과이다. seed를 첨가하지 않은 경우(a)에는 1200°C에서 $\theta \rightarrow \alpha$ 전이피크가 있음을 알 수 있고, 0.25 wt% 첨가한 경우(b)에는 1143°C로 감소하였다. seed 양의 증가에 따라 전이온도는 계속 감소하며((c)~(i)), 2 wt%(h)와 5 wt%(i) 첨가의 경우를 비교하면, 각각 1110°C, 1100°C에서 전이피크가 나타나고, 첨가량의 차이에 비해 전이온도의 차이가 거의 없음을 알 수 있으며 2 wt% 부근에서 전이온도 감소의 임계점이 존재한다는 것을 알 수 있다. 따라서 본 실험에서는 2 wt%를 seed 첨가의 최적조건으로 하였다.

3-3. α -Al₂O₃의 결정화와 seeding 효과

Fig. 6는 boehmite를 seeding한 경우(a)와 첨가하지 않을 경우(b)에 대하여 각각 1000°C에서 100분간 열처리한 X선회절분석결과를 나타내었다. (a)의 경우에는 1000°C에서 완전히 α -Al₂O₃로 전이하였으며, (b)의 경우는 θ -Al₂O₃가 아직 완전히 α -Al₂O₃로 전이되지 않았음을 알 수 있다.

Fig. 7은 boehmite의 IR분광분석결과이다. 겔 조각 (Gel-fragment)의 경우(a), 1400, 3500 cm⁻¹ 부근에서

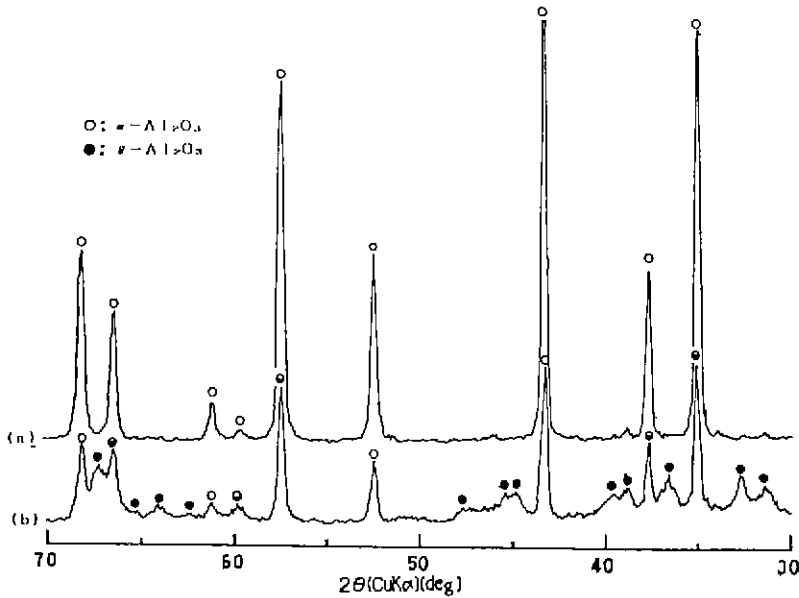


Fig. 6. XRD patterns of AlOOH heated at 1000°C
 (a) 2 wt% seeded, (b) non-seeded AlOOH.

OH기와 1650 cm^{-1} 부근에서 H-O-H기를 나타낸다. $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 seed를 첨가하지 않은 경우 (b)에는 $1400, 1650\text{ cm}^{-1}$ 부근의 피크는 소멸되었고, 3500 cm^{-1}

부근의 OH피크도 많이 감소되었음을 알 수 있다. 또한 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 seed를 첨가한 경우에는 (c) OH, H-O-H기가 거의 소멸됐고, $400\sim 1000\text{ cm}^{-1}$ 사이에서 α - Al_2O_3 , Al-O bond의 특성피크가 광범위하게 나타나며, 이는 (d)의 비교참고물질 α - Al_2O_3 (AKP 50, Sumimoto Chemicals)와 일치함을 보여준다. 이 들로부터, 2 wt % seed를 첨가한 경우, $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 완전한 α - Al_2O_3 가 형성되었음을 알 수 있다.

3-4. 제조된 분말의 비표면적 관찰과 입자성장

Wilson은 ^{11,12)} boehmite의 전이에 따른 기공변화의 연구에서 boehmite가 α - Al_2O_3 로 전이하면, 탈수에 의해 미세하고 얇은 층의 기공이 광범위하게 형성되고, δ, θ 로 전이하면서 기공이 커지고 그 수가 감소하며,

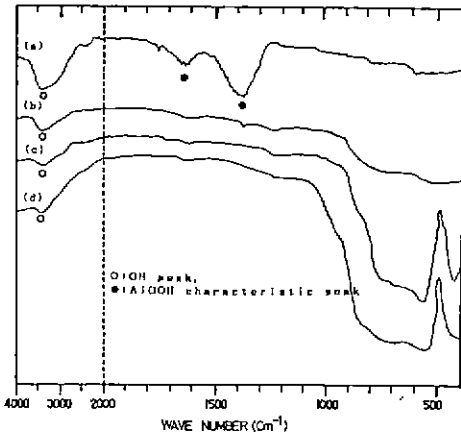


Fig. 7. IR-spectra of AlOOH as a function of temperature and seed.

- (a) Gel - fragment
- (b) non-seeded heated at $1000\text{ }^\circ\text{C}$
- (c) 2 wt % seeded heated at $1000\text{ }^\circ\text{C}$
- (d) Reference α - Al_2O_3

Table 1. The Specific Area of Powders.

Component	Seed (wt %)	Temperature ($^\circ\text{C}$)	Surface area (m^2/g)
AlOOH		Room Temp.	300.0
AlOOH		700	163.1
AlOOH		1000	54.7
AlOOH	2	700	156.5
AlOOH	2	1000	16.3



(a)

(b)

Fig. 8. TEM photographs of AlOOH

- (a) AlOOH heated at $1000\text{ }^\circ\text{C}$
- (b) 2 wt % seeded AlOOH heated at $1000\text{ }^\circ\text{C}$

α - Al_2O_3 로 전이시 이러한 기공에 의해 기공그물구조 (pore-network) 즉, vermicular 구조를 형성한다고 보고하였다.

Badkar¹³⁾ θ 기지(matrix)의 기공사이에서 α 구조가 형성되는 열역학모형을 제시하였고, 이러한 기공의 재배열이 전이의 마지막 과정인 성장과정 (growth process)에서의 소결저하를 나타낸다고 보고하였다. Table 1에서 보면, 상용 boehmite는 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 높은 비표면적을 나타내어 다공질구조임을 알 수 있다. 또한, seed를 첨가하지 않을 경우, 700°C 와 1000°C 에서 열처리했을 때에는 각각 $163.1 \text{ m}^2/\text{g}$, $54.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 비표면적을 나타내어, 1000°C 에서도 아직 다공질의 θ - Al_2O_3 로 존재함을 알 수 있다. Messing 등은²⁾ seed를 첨가하면 전이동역학을 증가시키고, vermicular 구조발달을 방해하여 비표면적을 감소시킨다고 보고한 바 있다. 이 때 α - Al_2O_3 로의 전이과정은 핵성장조절이 지배하는 전이과정이므로 입자성장을 동반하게 되며, 비표면적을 감소시킨다.

Table 2에서 seed를 첨가한 경우 700°C 에서는 seed를 첨가하지 않은 경우와 비슷한 경향을 나타내나, 1000°C 에서는 $16.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 비표면적이 감소하고, Fig. 8의 TEM사진을 보면 (a)와 (b)에서 입자가 성장해 있음을 알 수 있다. 또한 여기에서 습식화학방법의 단점인 일차입자의 응집현상을 나타내며, 이러한 응집입자들은 $100 \sim 500 \text{ nm}$ 의 응집범위를 나타낸다.

4. 결 론

boehmite Sol-Gel 법에 의해서 α - Al_2O_3 분말을 제조할 때 seeding 효과를 관찰한 결과는 다음과 같다.

1. DTA/TG, X선회절분석, IR 분광분석 결과 seed첨가량은 2 wt %가 최적이었다.

2. boehmite Sol-Gel 법에 의하여 seed를 첨가할 때 $\theta \rightarrow \alpha$ 전이의 활성화에너지 감소에 의해 1000°C 에서 100분간 열처리하여 α - Al_2O_3 를 제조할 수 있었다.

3. 제조된 α - Al_2O_3 분말의 비표면적은 $16.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다.

4. $\theta \rightarrow \alpha$ 로 전이하면서 seed첨가에 따른 기공그물구조성장의 억제로 입자가 성장하였다.

REFERENCES

1. 이홍림, 엔지니어링세라믹스, 반도체판사, 1986
2. M. A. C. G. van de Graaf. et. al, in Advances in ceramics vol. 12. The Am. ceram. Soc.

- Inc., 744, 1984.
3. S. J. Wilson, "The dehydration of Boehmite," *J. Sol. Stat. Chem.*, **30** 247-55 (1976)
4. JANAF Thermochemical Tables, 2d. ed., Edited by D.R. Stull and H. Prophet, No. NSRDS-NBS-37, U.S. Government Printing Office, Washington, DC, 1971.
5. S. J. Wilson, et. al., "A Kinetic study of the system α - $\text{AlOOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$," *J. Sol. Stat. Chem.*, **34**, 315-322 (1980)
6. F. D. Bloss, Crystallography and Crystal Chemistry, Holt, Rinehart and Winston Inc., New York, 1971.
7. R. A. Shellman, G. L. Messing and M. Kumagai, " α - Al_2O_3 Transformation in seeded Boehmite Gels," *J. Non-crys. Sol.*, **82**, 277-285 (1986).
8. J. L. McArBle and G. L. Messing, "Seeding with α - Al_2O_3 for Transformation and Microstructure Control in Boehmite Derived α - Al_2O_3 ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**(5) C-98-C-101 (1986).
9. Y. Suwa et. al., "Solid state epitaxy demonstrated by thermal reactions of structurally diphasic Xerogels: the system Al_2O_3 ," *J. Mat. Sci. lett.*, **5** 21-24 (1986).
10. F. W. Dynys and J. W. Hallorax, " α - Al_2O_3 Formation in Al_2O_3 gels": pp.142-51 in Ultra Processing of Ceramics, Glasses, and Composites, Edited by L. L. Hench and D. R. Ulrich, Wiley, New York, 1984.
11. S. J. Wilson, "The development of porous microstructures during the dehydration of boehmite," *Mineral. Mag.*, **43**, 301-6 (1979)
12. S. J. Wilson, "The Porosity of Aluminum Oxide Phases Derived from Well-Crystallized Boehmite," *J. Coll. and Inter. Sci.*, **82**(2) 507-17 (1981).
13. P. A. Badkar, J. E. Bailey, "The mechanism of simultaneous sintering and phase transformation in alumina," *J. Mat. Sci.* **11**, 1794-1806 (1976).