

Al₂O₃로 피복시킨 세라믹 복합분체의 제조 및 특성 :

(I) 피복용 혼합 알루미늄 염 용액의 가수분해

현상훈 · 정형구

연세대학교 요입공학과

(1990년 7월 9일 접수)

Preparation and Characteristics of Ceramic Composite Powders Coated with Al₂O₃ :

(I) Hydrolysis of Mixed Aluminum Salt Solution for Coating

Sang-Hoon Hyun and Heyng-Gu Jung

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University

(Received July 9, 1990)

요 약

미립자 피복에 요구되는 크기가 작고 응집이 없는 구형의 침전물을 얻기 위하여 알루미늄 황산염-알루미늄 질산염-요소로 이루어진 혼합 알루미늄 염 용액에 대한 가수분해 침전반응이 연구되었다.

PH 조절제로 요소를 이용함으로써 피복공정에 적합한 가수분해-침전반응을 조절할 수 있었다. 출발용액내의 총 Al³⁺ 이온농도와 SO₄²⁻/Al³⁺의 이온농도비가 작을수록 그리고 가수분해시 첨가하는 물의 양이 많을수록 침전입자의 형상이 구형일 뿐만 아니라 평균크기(0.5 → 0.05 μm)는 작아지고 응집이 없이 균일하였다. 피복용 최적가수분해 조건은 SO₄²⁻/Al³⁺의 이온농도비와 증류수/용액의 부피비가 각각 0.75와 15배일때 였으며, 알루미늄 침전물은 SO₄²⁻ 이온이 강하게 흡착된 수산화 알루미늄으로서 수율은 대략 20% 이었다.

ABSTRACT

The hydrolysis-precipitation reaction of mixed aluminum salt solutions of aluminum sulfate, aluminum nitrate, and urea has been investigated to obtain narrow-sized and unagglomerated fine spherical precipitates of aluminum hydroxide required for coating core particles.

The hydrolysis-precipitation reaction could be controlled to be appropriate to coating processes by using urea as a pH control-agent. As the concentration of total Al³⁺ ion and the molar ratio of SO₄²⁻/Al³⁺ in starting solutions became smaller and also as the vol. ratio of water/solution for hydrolyzing mixed aluminum salt solution became larger, the morphology of precipitates tended to be more unagglomerated and spherical, while their size(0.5 → 0.05 μm) to be smaller.

The optimum hydrolysis condition for coating processes was to hydrolyze the mixed aluminum salt solution, in which the molar ratio of SO₄²⁻/Al³⁺ was 0.75, with the amount of water corresponding to the vol. ratio of water/solution of 15. The precipitate was the aluminum hydroxide which sulfate ions were strongly adsorbed on

and the maximum yield in the hydrolysis-precipitation reaction was about 20 %.

1. 서 론

알루미늄이나 기계적 강도가 높고 내마모성과 내식성이 우수한 뿐만 아니라 전기 절연성이 좋아서 기계적 용도 이외에 IC 기판 등 전자공업용 재료로서도 널리 각광 받고 있으나 파괴인성과 열충격 저항성이 약아서 길삭공구, 연마재, 내열재 등 구조재료로서의 이용이 상당히 제한되고 있다. 따라서 알루미늄의 단점을 극복할 수 있는 알루미늄 복합체의 개발에 많은 관심을 기울어왔다^{1,2)}.

알루미늄 복합체의 물성은 알루미늄 기지내에 분산된 이차상의 모양, 크기, 성질 및 분산 상태 등에 의하여 좌우되기 때문에 종래의 고상합성법으로는 얻기 어려운 미립의 균일 분산을 만족시킬 수 있는 효율적인 복합화 공정개발이 필수적으로 요구된다. 최근 세라믹 분체합성에 많이 사용되고 있는 용액법중에서 복합분체 합성을 위하여 금속 알콕사이드 혼합용액을 가수분해 침전시키는 공침법³⁾을 들 수 있으나, 단일 각 성분의 가수분해 속도가 같지 않으면 균일하게 침전이 일어나지 않고 가수분해 속도가 빠른 것이 먼저 석출되어 편석현상이 일어날 수 있다. 또한 침전의 완결정도에 따라 초기 용액의 조성과 일치하지 않는 경우가 종종 일어나기 때문에 효율적인 복합화를 위해서는 가수분해-침전공정의 정확한 제어에 상당한 어려움이 있다.

복합화 과정에서 미립의 균일 분산을 만족시킬 수 있는 방법으로서 Bowen⁴⁾과 Matijevic⁵⁾이 제시한 가수분해 침전법에 의한 미립자의 피복방법을 응용할 수가 있다. 즉 크기가 균일한 분산상의 미립자를 기지물질로 피복시켜 복합분체를 제조함으로써 복합화 과정에서 일어날 수 있는 이차상간의 응집, 입자성장 및 편석현상을 방지할 수 있기 때문에 효율적으로 복합체를 제조할 수 있는 가능성을 제시할 수 있다.

본 연구는 Al₂O₃-TiO₂ 및 Al₂O₃-ZrO₂와 같은 Al₂O₃계 분산상 복합체를 효율적으로 제조할 수 있는 메트릭스 물질인 Al₂O₃로 피복시킨 복합체를 제조하기 위한 일차적인 연구로서 피복용 혼합 알루미늄 염 용액의 가수분해 조건에 따른 침전분체의 특성 및 피복공정의 적합성을 규명하여 최적의 가수분해조건을 제시하였다.

2. 실험

본 실험의 전체적인 공정도는 Fig.1에 주어져 있으며 각 단계에 대한 구체적인 설명은 다음과 같다. 가수분해에 의하여 수산화 알루미늄을 침적시킬 수 있는 피복용 알루미늄염 용액을 제조하기 위하여 2차 증류수와 Al 공급원으로 Al₂(SO₄)₃ · 13-14H₂O와 Al(NO₃)₃ · 9H₂O를 사용하였으며 용액내의 pH를 균일하게 증가시키기 위하여 요소(urea)를 첨기하였다. 알루미늄 염 용액 조성이 가수분해 침전반응에 미치는 영향을 규명하기 위하여 순수 Al₂(SO₄)₃ · 13-14H₂O 또는 Al(NO₃)₃ · 9H₂O 용액 이외에 Al(NO₃)₃ · 9H₂O/Al₂(SO₄)₃ · 13-14H₂O의 혼합비를 달리하여 용액내의 Al³⁺와 SO₄²⁻ 이온농도 비가 다른 혼합용액을 사용하여 가수분해 실험을 실시하였다. 가수분해 시 이질조핵성장(heterogeneous nucleation and growth)에 의한 입자 크기의 불균일성을 새어하기 위하여 출발용

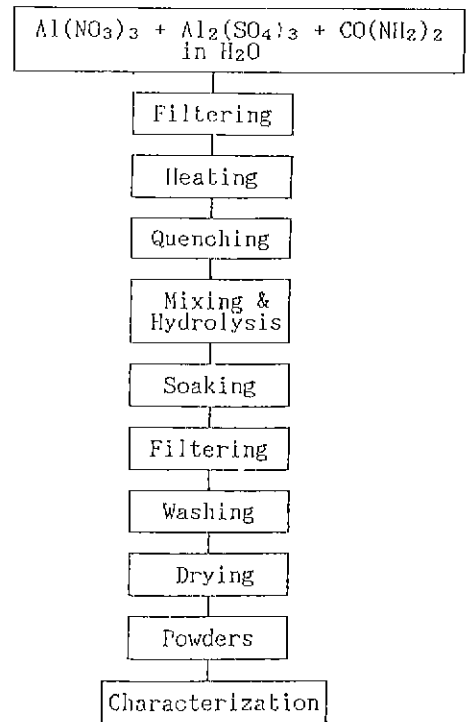


Fig.1 Overall experimental flow chart.

액을 기공 크기가 0.22 μm 인 여과지로 여과하여 가능한 모든 불순물을 제거하였다.

가수분해반응이 용이하게 일어날 수 있도록 하기 위하여 pH가 3 근처인 초기 혼합용액에 요소를 첨가하여 밀폐된 pyrex 용기에 넣은 다음 가열도중 고체 입자가 침전되지 않을 때까지 요소의 분해온도이상의 온도인 98°C에서 중탕 유지시킨 후 상온까지 급냉하였을 때 가수분해용 혼합용액의 pH가 3.6-3.7정도가 되도록 하였다. 상온에서 일정한 가수분해용 알루미늄 염 용액을 이차 증류수에 일시에 부은 다음 일정시간 동안 자력교반기로 교반시키면서 가수분해-침전반응을 진행시켰다. 반응 후에 기공 크기가 0.22 μm 인 여과지로 여과하여 침전물을 수거하였다

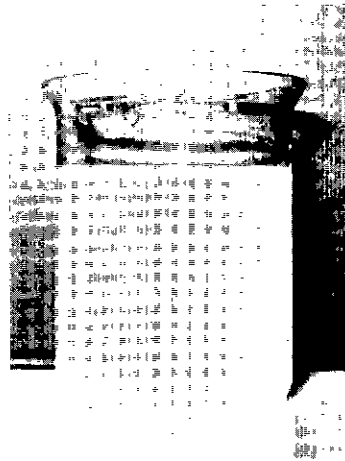
가수분해 후 침전물에 함유되어 있는 잔존 미반응 이온들을 제거하기 위하여 증류수로 되풀이하여 세척하였을 뿐만 아니라 경우에 따라서 최종분체에 흡착된 SO₄²⁻ 이온은 pH가 10인 암모니아 수로 세척 제거하였다. 가수분해 반응에 의한 침전정도를 규명하기 위하여 반응시간 및 증류수의 첨가량에 따른 수산화 알루미늄의 수율을 950°C에서 열처리한 후 알루미늄을 기준으로 하여 측정하였으며 X-선 회절 분석, 열분석 및 SEM으로 침전물의 미세구조를 분석 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 가수분해-침전 반응

미립의 피복체(core particle)를 수산화 알루미늄(결국 Al₂O₃)으로 균질하게 피복시키기 위해서는 피복용 알루미늄 염 용액을 피복체가 분산된 증류수에 부어 가수분해시켰을 때 가수분해-침전반응이 분산계 전체에서 균일한 속도로 일어날 수 있어야만 한다. 따라서 피복실험 이전에 알루미늄 염 용액내에서 가수분해-침전반응의 진행과정을 규명하기 위하여 용액중의 총 Al³⁺ 이온농도, 요소의 농도, 그리고 SO₄²⁻/Al³⁺ 몰비를 각각 0.0834 mol/l, 0.22 mol/l, 0.75인 혼합용액을 사용하여 가수분해-침전반응조건 즉, pH 조절방법에 따른 침전반응의 진행과정을 관찰한 결과가 Fig.2에 주어져 있다.

Fig.2(a)는 2장의 실험방법에서 언급한 바와 같이 요소를 첨가하여 혼합용액의 pH를 3.7정도로 조절한 후에 가수분해용 증류수에 의하여 pH를 0.2-0.4 정도만큼 더 증가시켰을 때 가수분해 침전반응에 의하여 생성된 균일



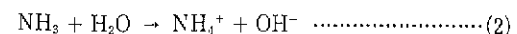
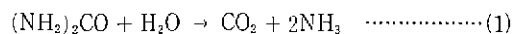
(a)



(b)

Fig.2 Photographs of precipitates hydrolyzed from mixed aluminum salt solutions using (a) urea and (b) NH₄OH solution

한 수산화 알루미늄의 분산계를 보여주고 있다. 이처럼 요소를 이용하여 혼합용액의 pH를 조절함으로써 용액진체를 균일하게 일정 pH까지 증가시킬 수 있을 뿐만 아니라 다른 pH 조절계에 비해 pH조절이 용이하다 즉 알루미늄 염 용액에 첨가한 요소는 상온에서 분해반응이 일어나지 않지만 대략 70°C 이상의 온도에서는 다음과 같은 반응에 의하여 OH⁻ 이온을 방출하기 때문에 pH가 상승하게 된다^{6,7)}.



또한 분해반응속도가 매우 느려서 pH는 서서히 용액전체에 걸쳐서 균일하게 증가하는 반면에 분해온도 이하로 냉각시키면 반응이 정지하므로 pH 조절이 용이하다. 만약 약에 가열을 더 계속하면 요소의 분해량이 많아져 pH가 3.7 이상으로 증가하게 되어 비정질의 불용성 aluminum sulfate⁶⁾가 침전됨과 동시에 초기 용액의 조성이 변화됨으로 다음 절에서 언급한 피복용 침전입자의 미세구조조절이 어렵기 때문에 열처리 시간 및 pH 조절에 상당한 주의를 요한다.

반면에 pH가 3.7인 염 용액을 증류수에 적하하였을 때에는 바로 낙하지점에서 pH는 증가하나 용액의 농도가 감소하기 때문에 침전이 순간적으로 일어나지 않고 일정한 용액이 첨가되어 침전을 일으킬 수 있는 pH와 농도에 도달되었을 때 비로소 서서히 가수분해-침전반응에 의한 수산화 알루미늄 침전물이 침전되기 시작한다. 이와 같은 가수분해-침전공정이 미분말의 피복공정에 필수적으로 요구되기 때문에 본 연구에서는 요소를 이용하여 가수분해-침전반응의 pH 범위를 조절하였다. Fig.2(b)는 요소를 이용하여 pH를 조절한 경우와 비교하기 위하여 암모니아 수를 이용하여 용액을 가수분해시킬 때 일어나는 극부적인 급격한 침전현상을 보여주고 있다. 암모니아수의 농도가 낮을 때에는 가수분해-침전반응에 요구되는 용액의 농도와 pH(3.9-4.0)에 미치지 못하여 가수분해-침전반응이 일어나지 않는다. 그러나 암모니아수의 pH가 10 이상 정도에서는 암모니아수와 용액의 접촉면에서 급격한 pH 상승에 의하여 침전반응이 Fig.2(b)에서처럼 극부적으로 일어나기 때문에 균일한 침전이 요구되는 피복공정에서는 적합치 않음을 알 수 있었다. 결국 암모니아수를 사용하여서는 용액내의 전체적인 pH를 균일하게 상승시킬 수 없기 때문에 용액전체에서 균일한 속도의 가수분해-침전 반응은 일어나지 않는다.

3.2. 침전물의 미세구조 및 특성

3.2.1. 알루미늄 염 용액의 조성에 따른 영향

혼합 알루미늄 염 용액의 농도에 따른 가수분해 침전물의 입자형상 및 크기 변화가 Fig 3에 주어져 있는데 이들은 모두 용액의 10 배에 해당하는 증류수로 가수분해시킨 결과이다. Fig.3(a)는 총 Al³⁺ 이온 농도가 0.0834 mol/l 인 경우로서 Fig.2(a)와 같은 농도의 용액에 대한 것인데 대략 0.3 μm 정도의 구형 입자들로 이루어져 있다. 반면에 Fig.3(b)는 Al³⁺ 이온농도가 Fig.3(a)에서보다 3배가 더 진한 0.2502 mol/l 용액을 가수분해시킨 결과로서

침전물 입자 역시 구형을 이루고 있으나 응집이 다소 증가하고 있으며 입자크기도 0.7-0.8 μm 정도로 2배 이상 커져 있음을 알 수 있다. 이들 그림에서 알 수 있는 바와 같이 출발용액의 농도 즉, 총 Al³⁺ 이온농도가 증가할수록 입자의 크기와 응집정도가 증가하고 있기 때문에 최적 피복공정에 적합한 가수분해 조건을 선정하기 위한 차후의 모든 실험은 Fig 3(a)에서와 같은 낮은 농도하에서 실시하였다.

출발용액의 조성에 따른 가수분해 침전물의 형상 및 미

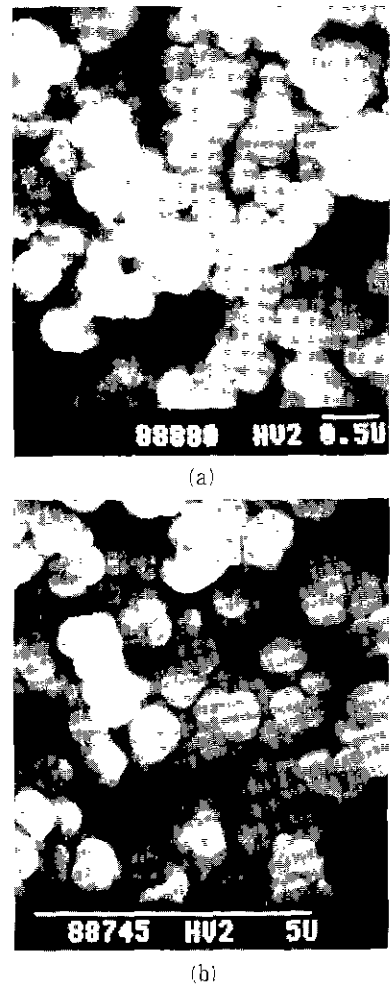


Fig.3 SEM of powders precipitated from mixed aluminum salt solutions : (a) concentration of Al³⁺=0.0834 mol/l and (b) concentration of Al³⁺=0.2512 mol/l (molar ratio of SO₄²⁻/Al³⁺=0.75 & conc of urea=0.22 mol/l).

세구조변화를 규명하기 위하여 용액내의 Al³⁺ 이온의 농도를 0.0834 mol/l로 일정하게 유지한 반면에 알루미늄 질산염(Fig.4는 순수한 질산염인 경우)과 알루미늄 황산염의 혼합비율을 조절하여 SO₄²⁻/Al³⁺ 몰비를 1.5-0.333 정도 범위내에서 변화시켰을 때 용액의 15 배에 해당하는 증류수에 의하여 가수분해된 침전물에 대한 사진이 Fig.5에 주어지 있다. 알루미늄질산염만을 사용한 때에는 SO₄²⁻이온이 존재했을 때와 동일한 실험조건에서 침전이 일어나지 않았으며 대신에 암모니아 수를 사용하여 가수분해한 경우에는 Fig.4에서 알 수 있는 바와 같이 극부적인 침전이 순간적으로 발생할 뿐만 아니라 생성된 침전물이 균일한 크기의 분체가 아니라 심한 응집현상을 나타내고 있기 때문에 피복공정에 적합한 침적입자를 얻을 수 없었다.

Fig.5(a)는 SO₄²⁻/Al³⁺ 몰비가 1.5에 해당되는 단일 알루미늄 황산염만을 사용한 경우의 침전물에 대한 SEM 사진으로서 침전물의 입자크기가 대략 0.4 μm 정도이며 불균일할 뿐만 아니라 입자간의 응집이 심하며 구형도도 좋지 않음을 알 수 있었다. 그러나 사진에서 알 수 있는 바와 같이 SO₄²⁻/Al³⁺ 몰비가 작아질수록 즉, 알루미늄 질산염 양이 증가할수록 침전물은 균일한 크기의 응집이 적은 미립구형의 입자로 변화하고 있다. 특히 SO₄²⁻/Al³⁺ 몰비가 1이하일 때부터 침전물의 형태가 피복공정에 적합한 것으로 볼 수 있으나 SO₄²⁻/Al³⁺의 몰비가 아주 작은 경우에는 다음의 3.2.3항에서 언급한 바와 같이 수율이 작

기 때문에 실질적인 피복공정에 적합하지 않음을 알 수 있었다.

Fig.5의 SEM 사진으로 부터 구한 SO₄²⁻/Al³⁺ 몰비에 따른 평균입자 크기가 Fig.6에 주어지 있는데 몰비가 증

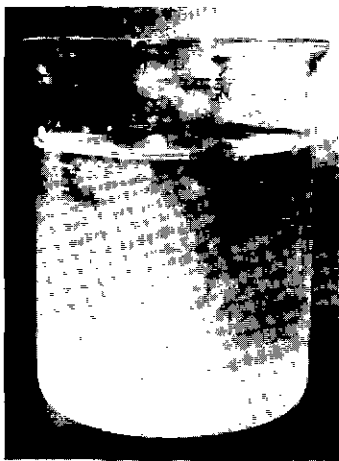


Fig.4. Photograph of precipitates hydrolyzed from the aluminum nitrate solution using NH₄OH solution.

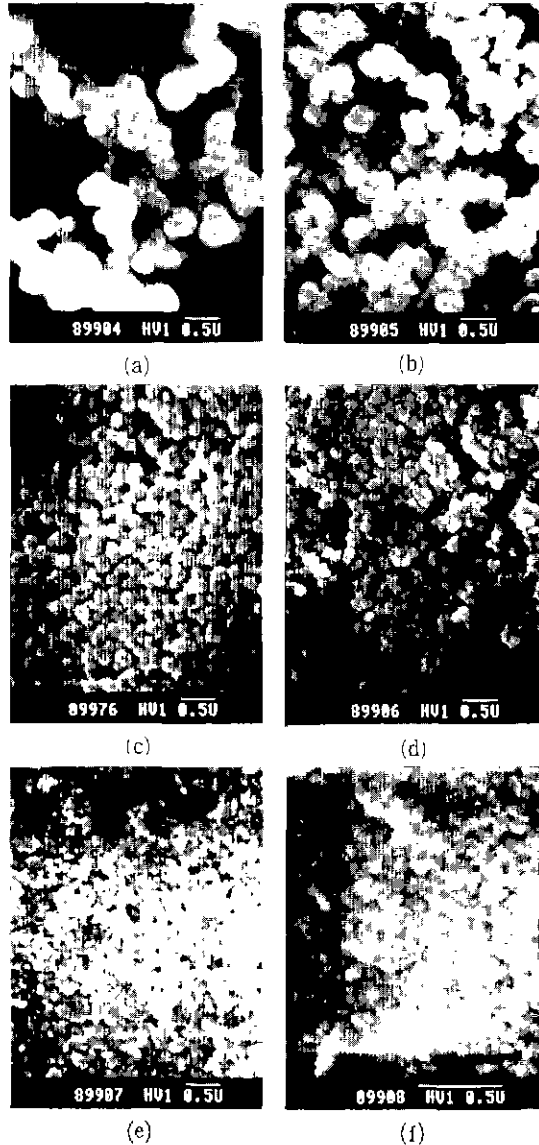


Fig.5. SEM of powders precipitated (hydrolyzed with the vol ratio of water/solution=15) from mixed aluminum salt solutions (total conc. of Al³⁺=0.0834 mol/l) with the SO₄²⁻/Al³⁺ molar ratio of (a) 1.5, (b) 1.0, (c) 0.75, (d) 0.667, (e) 0.5, and (f) 0.333.

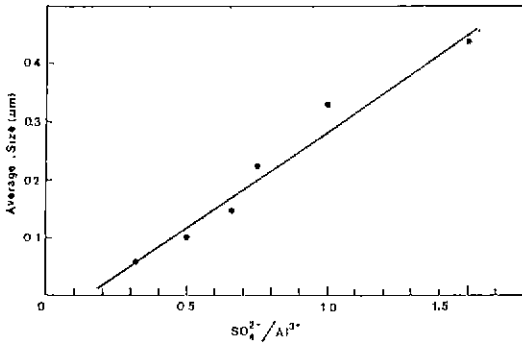


Fig. 6. Average particle size vs. molar ratio of $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}^{3+}$ measured from Fig.5.

가함에 따라 평균입자 크기가 대략 $0.05\mu\text{m}$ 에서 $0.5\mu\text{m}$ 까지 증가하고 있다. SO_4^{2-} 의 농도증가에 따라 가수분해 침전물의 형상 및 크기가 Fig.5와 Fig.6에 나타난 것과 같이 변하는 이유는 SO_4^{2-} 이온이 수화된 Al^{3+} 이온과 결합하여 침전핵형성 및 핵간 결합을 촉진하기 때문이다^{9,10)} 따라서 SO_4^{2-} 이온의 농도가 진할수록 침전물의 평균입자 크기는 커지고 응집정도도 증가하게 된다.

3.2.2. 물의 첨가량에 따른 영향

가수분해시 첨가하는 물의 양에 따른 침전물의 형상 및 크기변화를 알아보기 위하여 3.2.1항에서 언급한 Fig.5(c)의 농도와 조성을 갖는 용액에 대해 증류수/용액의 부

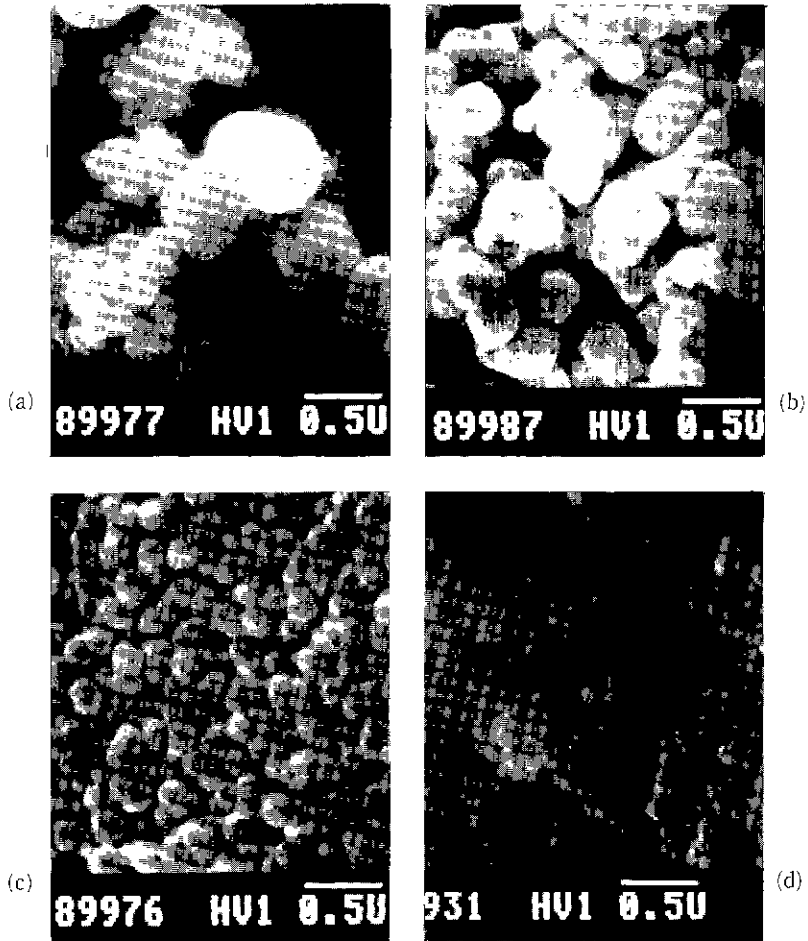


Fig.7 SEM of powders precipitated from mixed aluminum salt solutions (total conc of $\text{Al}^{3+}=0.0834 \text{ mol/l}$ and mole ratio of $\text{SO}_4^{2-}/\text{Al}^{3+}=0.75$) through hydrolyzing with the water/solution vol. ratio of : (a) 3, (b) 9, (c) 15, and (d) 20

피비가 3-20인 범위내에서 2 시간동안 가수분해시켜 얻은 침전물에 대한 SEM 사진이 Fig.7에 주어졌다. 사진에서 알 수 있는 바와 같이 증류수/용액의 부피비가 3 일 때는 평균입자크기는 0.7 μm 정도이며 불균일할뿐만 아니라 입자간의 응집이 심함을 보여 주고 있으나 증류수/용액의 부피비가 증가할수록 입자의 크기는 작아지고 균일하며 응집정도가 상당히 감소하고 있다. 특히 부피비가 15이상일 때는 침전물의 형상이 구형일뿐만 아니라 입자크기도 0.2 μm 이하로서 피복공정에 적합한 가수분해조건임을 알 수 있으나 실제 피복공정에서 너무 많은 양의 물을 첨가하게 되면 피복체(core particle)의 농도가 저하되기때문에 모든 침전물이 피복체의 표면에 침적될 수 있는 확률이 적어지게 된다. 따라서 물/용액의 부피가 15 정도이면 적합하다.

3.2.3. 침전물의 수율

혼합 알루미늄 염 용액의 가수분해 반응조건에 따른 용액내의 알루미늄 성분에 대한 침전수율을 측정된 결과가 Fig.8과 9에 주어졌다. Fig.8은 출발용액의 농도, 조성 및 증류수/용액의 부피비를 Fig.7(c)의 실험조건과 동일하게 하였을 때 시간에 따른 가수분해반응의 완결정도를 규명하기 위하여 수율변화를 측정된 결과이다. Fig.8에서 알 수 있는 바와 같이 반응시간이 길수록 수율은 증가하나 약 120 min 이후부터는 21%로 더 이상 증가하지 않아 가수분해 완결시간이 2시간 정도임을 알 수 있었다. 따라서 2 시간 이내에서 반응시간을 조절한다면 실제 피복실험에서 피복두께도 조절 할 수 있을 것이다 Fig.9는 출발용액의 농도와 조성을 Fig.7(c)의 실험조건과 동일하게 하였을때 가수분해시 첨가한 증류수/용액의 부피비에 따

른 수율을 측정된 결과이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 증류수/용액의 부피비가 커질수록 수율은 증가하나 가수분해반응 완결시간(2시간)이 아닌 1시간 동안만 반응시켰을 경우에는 부피비가 증가해도 수율은 대략 18% 이상 증가하지 않았으며 가수분해 반응시간이 증가할수록 수율은 증가하는데, 이는 Fig.8의 결과와 잘 일치하고 있음을 보여주고 있다.

가수분해 침전물의 수율은 가수분해 시간 및 가수분해시 첨가하는 증류수의 양 뿐만 아니라 출발 알루미늄 염 용액의 조성에도 의존한다. 즉 출발용액의 SO₄²⁻ 이온 농도가 높을수록 침전물의 입자크기는 작아지지만 실험적으로 가수분해수율은 감소함을 알 수 있었으며 또한 SO₄²⁻ 이온이 전혀 존재하지 않을 경우에는 가수분해 반응에 의한 침전이 생성되지 않았다

이상의 결과로 부터 본 연구의 실험범위에서 얻을 수 있는 최대 알루미늄 성분에 대한 수율은 21%정도 이었다. 혼합 알루미늄 염의 가수분해법에 의하여 알루미늄 분해를 합성할 경우 Fig.5-7에서와 같이 미립구형의 응집이 없는 입자를 얻을 수 있기 때문에 얼핏 보기에 좋은 분체형성법으로 평가될 수도 있으나 수율이 낮기 때문에 매우 부적합하다. 반면에 피복공정에서는 수율보다 구형 미립자의 균일 침전이 더욱 중요시 되기 때문에 매우 적합한 공정으로 평가될 수 있다

3.2.4. 침전물의 분석

혼합 알루미늄 염 용액을 가수분해 하였을 때 얻어진 침전물의 형태와 구조를 규명하기 위한 대표적인 일분서 및

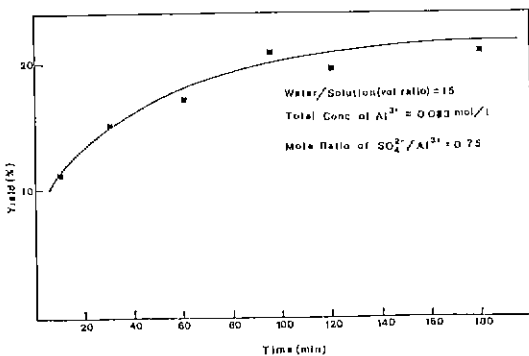


Fig.8. Variation of the precipitation yield with the reaction time.

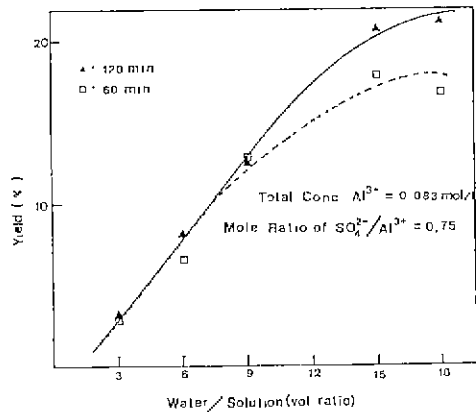
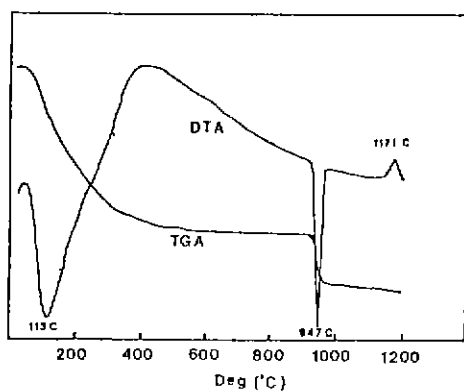
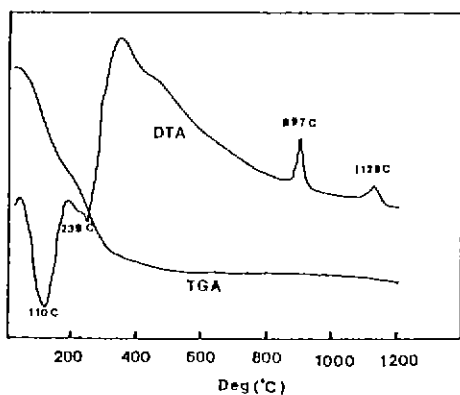


Fig 9. Variation of the precipitation yield with the water/solution vol ratio.



(a)



(b)

Fig.10. DTA and TGA curves of precipitates washed (a) with distilled water and (b) with NH_4OH solution.

X-선 회절분석 결과가 Fig.10과 11에 주어지 있다. Fig. 10(a)는 가수분해 침전물에 흡착되어 있는 SO_4^{2-} 이온 및 미반응 이온들을 제거하기 위하여 침전물의 세척여액에서 BaCl_2 용액으로 BaSO_4 침전반응이 일어나지 않을 때까지 이차증류수로 세척한 침전물에 대한 열분석 결과이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 110°C 부근에서의 흡열 peak는 주로 무게감량을 수반한 부착수의 탈수에 의한 것인 반면에 947°C의 흡열 peak는 흡착능이 매우 큰 sulfate 이온이 가수분해 침전물에 흡착되어 세척시 제거되지 않고 남아 있다가 열분해되어 없어지는데 기인된 것이다. 또한 110°C-600°C에 걸쳐서 나타나는 넓은 범위의 발열 peak와 무게감량은 수산화 알루미늄 침전물에 함유되어 있는 구조수의 탈수 및 잔존 유기물(미반응 요소)의 산화에 의

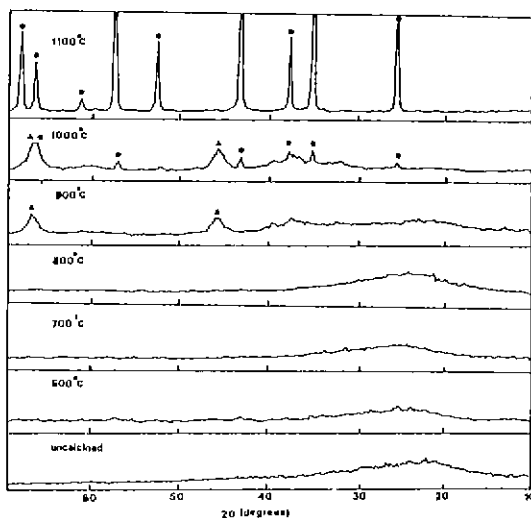


Fig.11. XRD curves of precipitates heated-treated at various temperature.

한 것으로 볼 수 있다. 일반적으로 구조수의 탈수는 흡열 peak를 형성하지만 본 DTA 분석에서 이 흡열 peak는 유기물의 산화에 의한 발열 peak와 상쇄되어 나타나지 않고 있다. 1177°C에서의 발열 peak는 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로 무게 변화없이 일어나는 상전이에 의한 것으로 볼 수 있다. 총 무게감량은 52% 정도였으며, 이중 부착수로 인한 것이 15%, 구조수 및 잔존 유기물에 의한 것이 23% 그리고 sulfate 이온에 의한 것이 14%였다. 이상의 열분석 결과로부터 가수분해 침전물은 상당량의 sulfate 이온을 함유하고 있으며 증류수로만 세척할 경우 표면 흡착능이 큰 이 이온을 제거할 수 없음을 알 수 있었다.

따라서 침전물에 잔존하는 sulfate 이온을 제거하기 위하여 pH가 10인 암모니아 수로 침전물을 세척한 후 암모니아 수에 의하여 유입된 잔존 NH_4^+ 이온을 제거하기 위하여 또다시 증류수로 세척한 침전물에 대한 열분석 결과가 Fig.10(b)에 주어지 있다. 그림에서 알 수 있듯이 110°C 부근에서는 증류수로 세척했을 때와 동일한 peak가 존재하고 있으나 239°C에서는 증류수 세척시에는 관찰할 수 없었던 흡열 peak가 나타나고 있는데 이는 미량의 SO_4^{2-} 이온과 암모니아 수의 NH_4^+ 이온이 결합한 ammonium sulfate의 분해에 의한 것으로 볼 수 있다. 또한 250°C-600°C 범위에서는 증류수 세척시 때와 마찬가지로 구조수의 탈수 및 잔존 유기물의 산화에 의한 무게

감량을 수반한 발열 peak가 존재하고 있다. 897 °C의 1128 °C에서의 발열 peak는 각각 γ -Al₂O₃상의 생성(Fig. 11) 및 γ -Al₂O₃ → α -Al₂O₃로의 상전이에 의한 것이며 무게감량을 수반하지 않는다. 897 °C에서 γ -Al₂O₃ 결정상의 생성에 의한 발열 peak가 증류수로만 세척한 시료(Fig. 10)에서는 관찰할 수 없는데, 이는 SO₄²⁻이온이 핵형성을 억제할 뿐만 아니라 Fig. 11에서처럼 미량 생성되나 947°C의 흡열 peak에 가려져 나타나지 않는 것으로 설명될 수 있다. 또한 증류수로만 세척한 경우와 비교해 불해 947°C에서 SO₄²⁻의 분해에 의한 무게 감량과 흡열 peak는 나타나지 않는데 그 이유는 암모니아 수로 세척하게 되면 가수분해침전물에 흡착된 SO₄²⁻ 이온이 NH₄⁺ 이온과 결합하여 (NH₄)₂SO₄ 화합물을 형성하나, 이 화합물은 물에 대한 용해도가 커서 세척시 대부분 이온상태로 제거되기 때문이다.

Fig. 11은 가수분해 침전물을 증류수로만 세척하여 상온에서 건조한 후 하소 온도를 달리하여 XRD 분석한 결과이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 열처리 온도가 증가함에 따라 800 °C까지 비정질 상태를 유지하고 있으며 900 °C에서부터 γ -Al₂O₃ 결정상이, 그리고 1000 °C에서 α -Al₂O₃ 상이 생성되기 시작하여 1100°C에서는 α -Al₂O₃ 단일 상만이 존재하고 있다. 이상과 같은 침전물에 대한 열분석과 X-선 회절분석 결과로부터 만일 이 침전물이 황산염 형태로 석출된다면 600°C-800°C의 온도범위에서 aluminum sulfate 결정 peak³⁾가 나타나야 하는데 Fig. 11의 XRD 분석결과 이와 같은 결정 peak가 존재하지 않은 것으로 미루어 보아 가수분해 침전물은 aluminum sulfate가 아니라 SO₄²⁻이온이 강하게 흡착된 수산화 알루미늄임을 알 수 있었다

4. 결 론

pH 조절제로 암모니아 수 대신에 요소를 사용함으로써 용액의 pH를 전체적으로 균일하게 증가시킬 수 있을 뿐만 아니라 가수분해-침전반응을 용액전체에서 서서히 일정한 속도로 일어날 수 있도록 조절할 수 있기 때문에 요소에 의한 pH 조절이 피복공정에 매우 적합함을 알 수 있었다.

가수분해 용액으로 알루미늄 질산염 또는 알루미늄 황산염 용액을 단독으로 사용했을 때에는 가수분해반응이 일어나지 않거나 침전물의 크기가 불균일하고 응집정도가

심하여 피복공정에 적합치 않았다. 이들 혼합용액을 가수분해시켰을 때에는 용액중의 총 Al³⁺ 이온농도와 SO₄²⁻/Al³⁺의 몰농도비가 감소할수록 그리고 증류수/용액의 부피비가 증가할수록 침전입자의 형상이 구형일 뿐만 아니라 평균크기는 작아지고(0.5 → 0.05 μ m) 응집이 없이 균일하였다. 그러나 가수분해시 반응조건에 따른 알루미늄 침전물의 수율변화를 고려한다면 피복용 가수분해-침전반응의 최적조건은 SO₄²⁻/Al³⁺의 이온농도비와 증류수/용액의 부피비가 각각 0.75와 15배 일 때였으며 침전물은 SO₄²⁻ 이온이 강하게 흡착된 수산화 알루미늄으로서 수율은 대략 20%이었다.

「감사의 글」

본 연구는 1988~1989년도 문교부 첨단공학(신소재 분야) 연구지원의 일환으로 수행되었으며 이에 감사의 뜻을 표합니다.

REFERENCES

1. M. Lee and M. P. Borom, "Rapid Rate Sintering of Al₂O₃-TiC Composites for Cutting-Tool Applications," *Advanced Ceramic Materials*, 3 (1) 38-44 (1988).
2. N. Claussen, "Stress-Induced Transformation of Tetragonal ZrO₂ Particle in Ceramic Materials," *J. Am. Ceram. Soc.*, 61 (12) 85-86 (1978).
3. B. Fegley, Jr, E.A. Barringer, and H.K. Bowen, "Synthesis and Characterization of Monosized Doped TiO₂ Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, 67 (6) C113-116 (1984)
4. H. Okamura, E. A. Barringer, and H. K. Bowen, "Preparation and Sintering of Monosized Al₂O₃-TiO₂ Composite Powder," *J. Am. Ceram. Soc.*, 69 (2) C22-24 (1986).
5. S. Kratochvil and E. Matjevic, "Preparation and Properties of Coated, Uniform, Inorganic Colloidal Particle: I, Aluminium(Hydrous) Oxide on Hematite, Chromia, and Titania," *Advanced Ceramic Materials*, 2 (4) 798-803 (1987).
6. J.E. Blendell and H.K. Bowen, "High Purity Alumina by Controlled Precipitation from

- Aluminum Sulfate Solutions," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **63** (6) 797-801 (1984).
7. B.C. Cornilsen and J.S. Reed, "Homogenous Precipitation of Basic Aluminum Salt as Precursors for Alumina," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **58** (12) 1199 (1979).
8. M.D. Sacks, T.Y. Tseng, and S.Y. Lee, "Thermal Decomposition of Spherical Hydrated Basic Aluminum Sulfate," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **63** (2) 301-310 (1984).
9. R. Brace and E. Matijevic, "Aluminum Hydrous Oxide Sol-I," *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 691-3705 (1983).
10. A. Bell and E. Matijevic, "Complex Chemistry of Hydrous Chromium (III) Oxide Sol Formation," *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 907-912 (1975).