

## Al 분말의 수화 반응과 스파크 플라즈마 열처리법으로 제조된 알루미나 성형체 연구

엄영량 · 이민구 · 이창규\*  
한국원자력 연구소, 원자력나노소재응용 Lab.

### Study of Hydrolysis of Al Powder and Compaction of Nano Alumina by Spark Plasma Sintering (SPS)

Y. R. Uhm, M. K. Lee and C. K. Rhee\*

Nuclear Nano Materials Development Lab. Korea Atomic Energy Research Institute (KAERI),  
Daejeon, 305-600, Korea

(Received November 14, 2005; Accepted December 7, 2005)

**Abstract** The  $Al_2O_3$  with various phases were prepared by simple ex-situ hydrolysis and spark plasma sintering (SPS) process of Al powder. The nano bayerite ( $\beta-Al(OH)_3$ ) phase was derived by hydrolysis of commercial powder of Al with micrometer size, whereas the bohemite ( $AlO(OH)$ ) phase was obtained by hydrolysis of nano Al powder synthesized by pulsed wire evaporation (PWE) method. Compaction as well as dehydration of both nano bayerite and bohemite was carried out simultaneously by SPS method, which is used to fabricate dense powder compacts with a rapid heating rate of  $100^\circ C$  per min. under the pressure of 50 MPa. After compaction treatment in the temperature ranges from  $350^\circ C$  to  $1100^\circ C$ , the bayerite and bohemite phases change into various alumina phases depending on the compaction temperatures. The bayerite shows phase transition of  $Al(OH)_3 \rightarrow \eta-Al_2O_3 \rightarrow \theta-Al_2O_3 \rightarrow \alpha-Al_2O_3$  sequences. On the other hand, the bohemite experiences the phase transition from  $AlO(OH)$  to  $\gamma-Al_2O_3$  at  $350^\circ C$ . It shows  $AlO(OH) \rightarrow \gamma-Al_2O_3 \rightarrow \delta-Al_2O_3 \rightarrow \theta-Al_2O_3 \rightarrow \alpha-Al_2O_3$  sequences. The  $\gamma-Al_2O_3$  compacted at  $550^\circ C$  shows a high surface area ( $138 m^2/g$ ).

**Keywords** : Spark plasma sintering (SPS), Hydrolysis, Bayerite, Bohemite, Compaction temperature

### 1. 서 론

나노 크기의 결정립을 갖는 재료는 결정립계의 높은 부피분율로 기존의 재료와는 상이한 물성을 나타내는 것으로 알려져 있다<sup>1)</sup>. 특히, 나노섬유는 고온 절연체, 촉매, 의료용 필터와 같은 실질적 응용에 매우 유용한 특성을 보인다<sup>2)</sup>. 알루미나 섬유는 높은 비표면적과 기공을 포함하고 있어 흡착제와 탈수제로 사용되고 있다<sup>3)</sup>. 이러한 나노알루미나 섬유를 제조하기 위한 방법은 melt spinning, sol-gel, extrusion 등 여러 가지 방법이 있다<sup>3)</sup>. 이중 alkoxides를 precursor로 사용하는 졸-겔법이 나노 알루미나 섬유를 제조하는

데 있어서 대표적인 방법이다. 그러나 이 방법은 precursor, pH, 점도, 온도등의 여러 조건을 맞춰야 하는 까다롭고 복잡한 공정이다<sup>4)</sup>. 이러한 복잡한 졸-겔 법과는 대조적으로 본 연구팀에서는 알루미나 나노 섬유를 제조하는데 있어서 수용액에서 금속 분말을 수화 반응(hydrolysis) 시킨 후 얻은 분말을 바로 열처리(dehydration)하는 새로운 두단계의 공정으로 나노섬유를 간단하게 제조하는 공정을 확립하였다<sup>5)</sup>. 이 공정에서 시작 물질은 구형의 나노 알루미늄 분말과 마이크로 크기의 상용 분말의 두가지를 사용하여 생성되는 알루미나 섬유의 특성을 비교해 보았다<sup>6)</sup>.

한편, Spark plasma sintering (SPS)법을 이용한 나

\*Corresponding Author : [Tel : +82-42-868-8551; E-mail : ckrhee@kaeri.re.kr]

노 섬유는 450°C에서 1100°C의 온도에서 안정한 여러 알루미늄산화물( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ )의 나노 필터용 성형체를 제조할 수 있는 성형법이며 또한 matrix polymer등과 함께 알루미늄 성형체를 제조할 수 있는 방법이다<sup>7-8)</sup>. 일반적으로 나노 분말과 나노 섬유등을 성형할 경우 온도, 압력등의 요인으로 나노 분말이나 섬유가 가지는 높은 비표면적과 기공형성과 같은 특성이 사라지게 된다. 본 연구에서는 나노 알루미늄 섬유를 제조하는 것 뿐 아니라 SPS방법을 이용하여 비표면적이 높고 다공의 나노 알루미늄 성형체를 제조하는 연구를 수행하고자 한다. 아울러 열처리 온도와 압력의 함수로  $\text{AlO}(\text{OH})$ 에서  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 까지의 상변태가 발생하는 조건을 확인하고 필터용 나노 성형체로의 응용 연구를 하고자 한다.

## 2. 실험방법

알루미늄 섬유제조는 마이크로 크기의 상용 알루미늄(Al) 분말(Changsung Co.)을 이용하는 수화반응과 전기폭발법에 의하여 제조된 고순도의 80-120 nm 크기의 나노 알루미늄을 이용하여 수화반응을 수행하는 두가지 방법을 사용하였다. 수화반응은 알루미늄 분말을 증류수에 넣고 10분간 초음파 분산을 수행하여 분말 입자를 충분히 분산 시킨 후 60°C에서 6-48 시간 교반하면 수산화 알루미늄겔이 생성된다. 생성된 수산화 알루미늄겔을 0.2  $\mu\text{m}$  필터를 이

용하여 거른후 60°C에서 12시간 건조시키면 흰색 고체의 수산화 알루미늄분말이 생성된다. 이 분말을 50 MPa의 압력하에서 1시간 동안 spark plasma sintering(SPS)을 이용하여 300°C에서 700°C까지 열처리를 수행하여 다양한 상의 알루미늄 원통형 성형체를 얻었다. 성형체의 직경은 20 mm로 일정하며 열처리 온도에 따라 원통형 성형체 높이는 1.45~3.3 mm로 온도가 증가 할수록 길이가 짧아진다.  $\text{CuK}\alpha$ 선을 사용하는 X선 회절 기를 이용하여 시료의 결정구조와 상을 확인하였다. 시료의 물성과 입자 크기는 투과전자 현미경(transmission electron microscopy: TEM)을 이용하여 조사하였다.

## 3. 결과 및 토의

일반적으로 알루미늄 금속 분말을 전구체로 사용하여 증류수에서 수화반응시킬 경우 수화반응후 생성되는 수산화 알루미늄은 bohemite- $\text{AlO}(\text{OH})$ 나 bayerite- $\text{Al}(\text{OH})_3$ 가 생성 된다. 상용 알루미늄 분말을 증류수에 넣어 수화 반응 시킬 경우 생성되는 수산화 알루미늄은 bayerite- $\text{Al}(\text{OH})_3$ 이며 그 반응식은 다음과 같다<sup>9-11)</sup>.

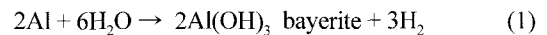


그림 1(a)는 상용 알루미늄 분말을 이용하여 반응식 (1)의 과정을 거쳐 생성된 bayerite- $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 투과전자 현미경 사진이다. 생성된 bayerite는 전형적

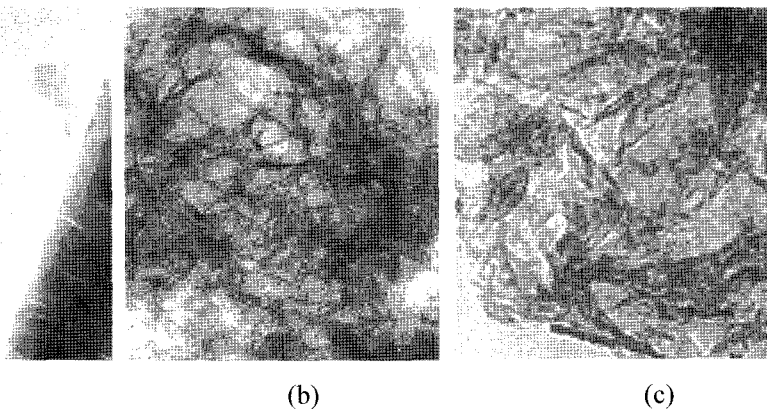
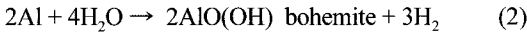


Fig. 1. TEM images showing nanofibrous structure obtained from hydrolysis of nano Al powder for (a) as-dried bayerite  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , fabricated from hydrolysis of commercial Al micro-sized powder, (b) the coexisted phases of the bohemite  $\text{AlO}(\text{OH})$  and  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  dehydrated at 350°C, and (c) the  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  dehydrated at 500°C.

인 hourglass 나 semi-hourglass 모양으로 생긴 섬유 결정들이 함께 모여 응집된 모습을 보인다. 반면, 전기 폭발법으로 제조한 나노 알루미늄 분말을 수화반응 시킬 경우 다음과 같은 화학 반응이 발생한다<sup>9,11)</sup>.



화학반응식 (2)의 과정으로 생성된 수산화 알루미늄은 bohemite-AlO(OH)상으로 결정구조는 orthorhombic이다( $a=0.369$  nm,  $b=1.221$  nm,  $c=0.287$  nm). 이러

한 화학 반응후 생성된 수산화 알루미늄 미늄을 건조후 열처리 하면 bohemite-AlO(OH)는  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상으로 변한다.

그림 1(b)는 bohemite상을 보여주는 투과전자 현미경 사진이며 그림 1(c)는 bohemite상을 압력을 가하지 않은 상태로 열처리하여  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상으로 상변태된 단계를 보여주는 투과 전자 현미경 사진이다. 수화반응 후 생성된 나노 섬유 bohemite의 형태가 열처리 공정후에 알루미늄나로의 상변태가 발생해도 변화없이

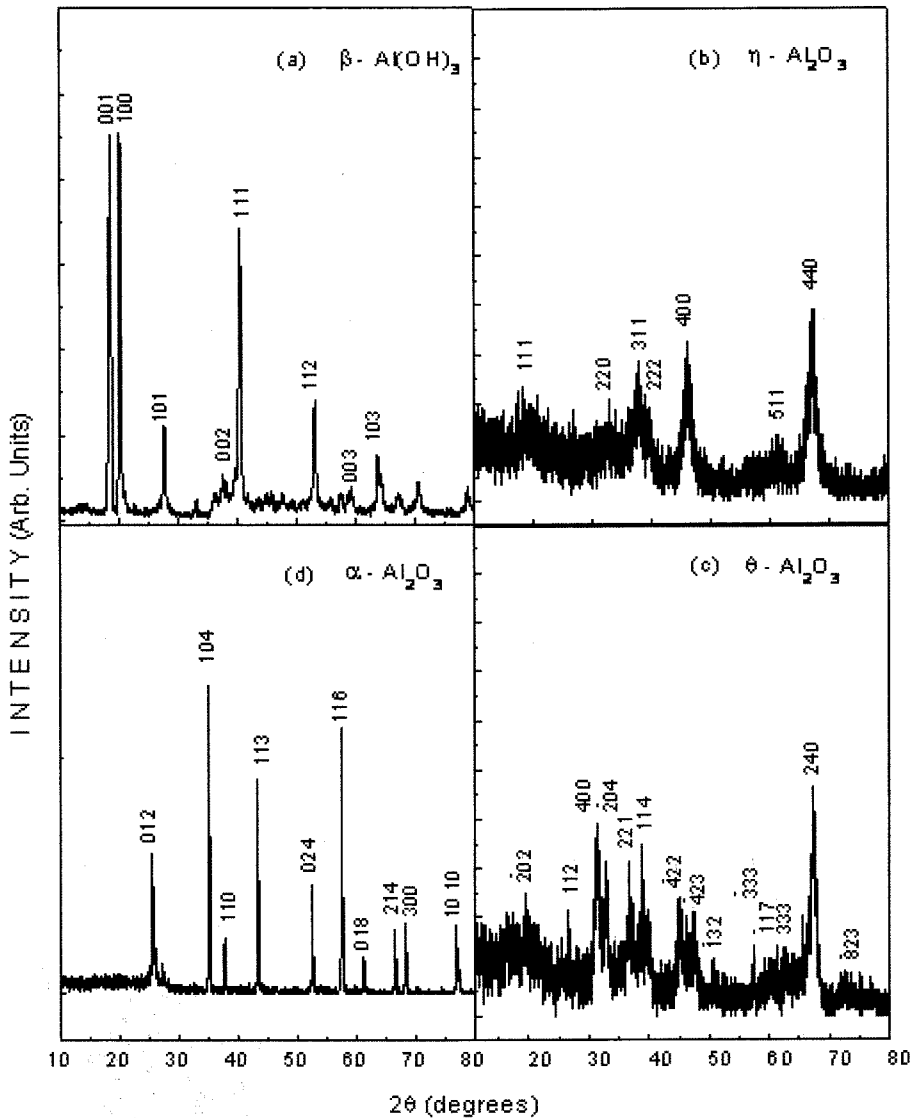


Fig. 2. XRD patterns showing the transformation evolution from the bayerite  $\text{Al}(\text{OH})_3$  to  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  as a function of sintering temperature at (a) as-dried sample, (b) 500°C, (c) 800°C, and (d) 1050°C.

똑같이 유지됨을 확인하였다. 나노 알루미늄 분말을 이용하여 제조한 알루미나 나노 섬유의 직경은 약 2~5 nm이며 aspect 비는 10~100이다.

수산화 알루미늄 bayerite- $\text{Al}(\text{OH})_3$ 와 bohemite- $\text{AlO}(\text{OH})$ 를 300~700°C에서 50 MPa의 높은 압력하에서 1시간 동안 SPS법을 이용하여 성형한 후 공기

중에서 냉각시켰다. SPS를 이용하여 성형한 bayerite- $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 경우는 열처리 온도에 따라  $\eta$ -,  $\theta$ -,  $\alpha$ -상으로 상변태가 일어났다<sup>9,11)</sup>. 그러나  $\eta$ -와  $\theta$ -상은 모두 입방체 스피넬 구조로 격자상수가  $a=0.794$  nm와  $a=0.790$  nm로 크기도 매우 유사하여 X선 회절 분석으로는 구분이 모호하다. 성형시 열처리 온도를

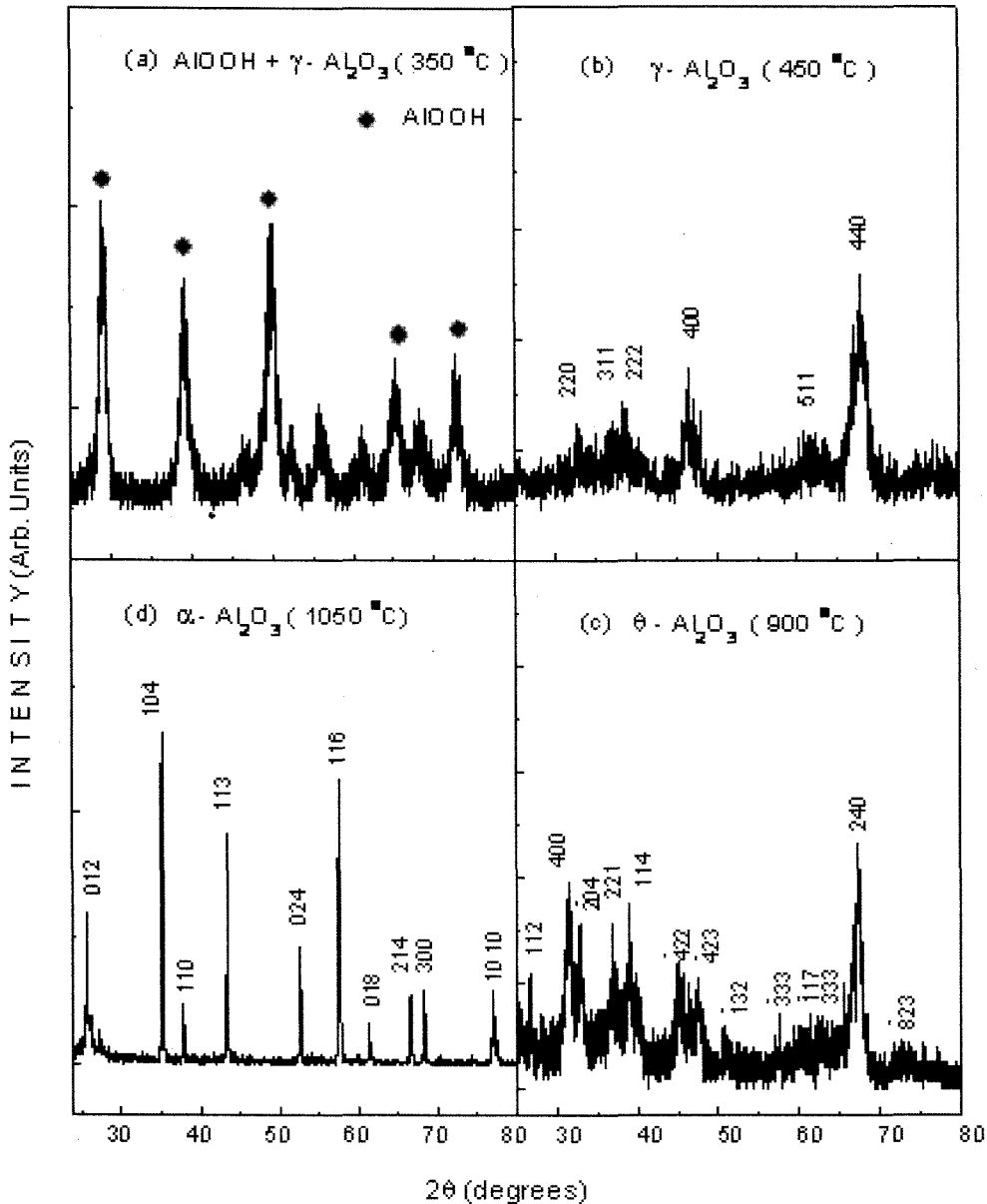


Fig. 3. XRD patterns showing the transformation evolution from the bohemite  $\text{AlO}(\text{OH})$  to  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  as a function of sintering temperature for compaction at (a) 350°C, (b) 550°C, (c) 900°C, and (d) 1050°C.

1050°C 이상으로 인가할 경우 나노 섬유상은 안정한  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 로 상변태 된다. X선 회절선의 주 선폭이 매우 커서 모두 나노 결정임을 알 수 있으나 성형 온도가 증가 할수록 선폭이 날카로워져 입자크기가 크게 성장하였음을 알 수 있다. 그림 2는 수산화 알루미늄 bayerite- $\text{Al}(\text{OH})_3$ 와 500°C, 800°C 그리고 1050°C에서 열처리한  $\eta$ -,  $\theta$ -,  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 X선 회절도이다.

상용 알루미늄 분말을 이용하여 수화반응후 500°C에서 SPS성형 처리를 한 알루미늄의 BET 측정에 의한 비표면적은 20  $\text{m}^2/\text{g}$ 이다. 상용분말을 이용한 성형으로는 높은 비표면적을 얻기에 적합하지 못함을 알 수 있었다. 또한 나노 알루미늄 분말을 이용한 성형체의 경우도 고온에서 성형한  $\alpha$ -alumina의 경우는 X선 회절도의 주 선폭이 매우 날카로와 결정 성장과 응집이 이루어 졌음을 알 수 있다.

나노 분말을 이용한 성형에서도 성형처리 후에는 수산화 알루미늄 상태에서 보였던 나노섬유의 상태는 유지되지 않았다. 그러나 bohemite와 같은 수산화 알루미늄을 SPS 성형한 경우 350°C의 낮은 온도에서도 성형체의 형성이 가능 하였다. 그림 3(a)에서 3(d)는 나노분말을 수화반응 후 건조한 bohemite- $\text{AlO}(\text{OH})$ 와 bohemite를 SPS 법으로 저온에서 성형한 성형체의 X선 회절도이다. 350°C에서 X선 회절도(그림 3(a))는  $\text{AlO}(\text{OH})$ 상이  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 상으로 상변태가 시작됨을 보여준다. 450°C에서는  $\text{AlO}(\text{OH})$ 상이 모두  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 상으로 상변태 되었음을 확인할 수 있으며 700°C까지 성형시 열처리 온도를 높여도 상의 변화는 없었다. 그림 3(b)에서 3(d)는  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 에서  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 까지의 상변태를 보여주는 X선 회절도이다. 성형시 열처리 온도에 따른 상변태는  $\text{AlO}(\text{OH}) \rightarrow \gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  순으로 생긴다<sup>10)</sup>. 온도 함수로서 X선 회절선의 날카로운 선폭은 결정 성장에 의한 것으로 특히 나노결정과 나노크기의 분말에서는 매우 중요한 인자이다. 결정 크기는 X선 회절선의 주 peak(020)과 (040)의 선폭 두께를 계산하여 Scherrer 방정식을 이용하여 확인하였다<sup>12)</sup>.

성형체의 평균입자 크기와 밀도를 그림 4에 나타내었다. 평균입자 크기는 성형 온도가 증가하여 상변태가  $\text{AlO}(\text{OH}) \rightarrow \gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  순으로 생기면서 점차 증가함을 알 수 있다. 성형체 밀도와 평균입도 크기는 분말의 성형온도가 증가할

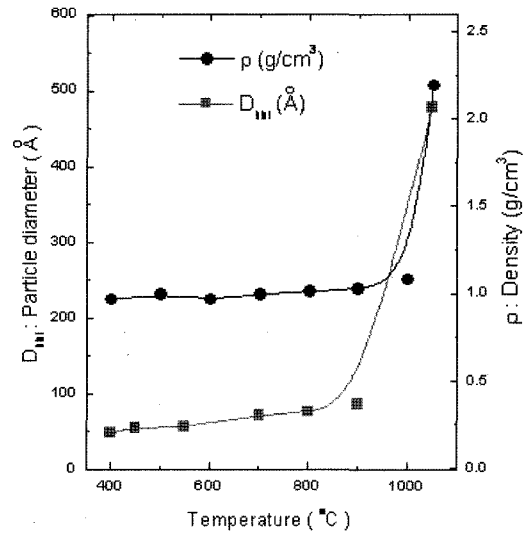


Fig. 4. Density and average grain size of bohemite-based compacts of powers as a function of sintering temperature in the range from 450°C to 1050°C.

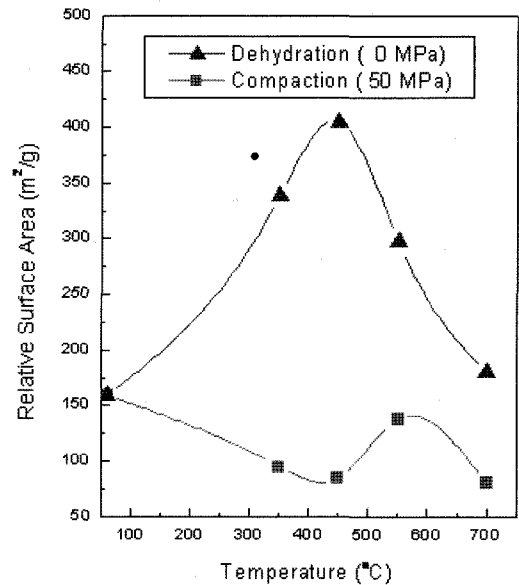


Fig. 5. The relative surface area of dehydrated and compacted samples measured by the BET measurement.

수록 증가한다. 특히 1050°C에서  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 상이  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 로 상변태가 생길 경우 밀도와 입자 크기는 현저히 증가 된다. 성형체  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 최대 밀도값은 2.19  $\text{g}/\text{cm}^3$ 이다. 이 값은 순수한 알루미늄 밀도 3.97  $\text{g}/\text{cm}^3$ 에 못미치는 작은 값이다. 성형시  $\text{AlO}(\text{OH})$ 상이  $\gamma$ 나  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 로 상이 바뀌는 상변태 자체가 물질의

성형성을 증가시키는 중요한 인자임을 알 수 있다. BET로 측정된 최대 비표면적은 550°C에서 성형한  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 로 138  $\text{m}^2/\text{g}$  이다. 그림 5는  $\text{AlO}(\text{OH})$ 를 성형하지 않고 열처리한 알루미늄과 SPS법으로 성형한 알루미늄의 열처리 온도에 따른 비표면적을 나타낸 것이다. 성형을 위해 압력이 가해진 경우 비표면적은 현저하게 줄어들었으나 나노 분말을 수화 반응시켜 얻은  $\text{AlO}(\text{OH})$ 는 SPS법에 의하여 성형할 경우 많은 기공을 포함하여 촉매 필터로 응용성이 높음을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

마이크로 크기의 상용 알루미늄(Al) 분말과 전기폭 발법에 의하여 제조된 80-120 nm 크기의 나노 알루미늄 분말을 수화반응후 SPS법 성형으로 나노 알루미늄 성형체를 제조하였다. 상용분말의 경우 성형 온도에 따라  $\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \eta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  로 상변태가 일어났고 나노 분말의 경우 성형온도에 따라  $\text{AlO}(\text{OH}) \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  로 상변태가 진행되었다. 나노 분말을 이용한 나노 알루미늄 섬유와 성형체는 550°C에서 최대 비표면적 (138  $\text{m}^2/\text{g}$ )을 나타내었다. 성형온도가 증가할수록 입자크기와 밀도가 증가하며 저온에서의 성형으로 기

공을 많이 포함하는 성형체를 제조할 수 있었다.

#### 참고문헌

1. L. O. Öhman and J. Paul: Mater. Chem. Phys., **73** (2002) 242.
2. H. X. Peng, Z. Fan, D.S. Mudher and J. R. G. Evans: Mat. Sci. Eng., **A335** (2002) 207.
3. V. N. Kurlov, V. M. Kiiko, A. A. Kolchin and S. T. Mileiko: J. Cryst. Growth., **204** (1999) 499.
4. R. Greenwood, K. Kendall and O. Bellon: J. Eur. Ceram. Soc., **21** (2001) 507.
5. J. H. Park, M. K. Lee, C. K. Rhee and W. W. Kim: Mater. Sci. Eng. A., **325-377** (2004) 1263.
6. S. Mustofa, T. Araki, T. Furusawa, M. Nishida and T. Hino: Mater. Sci. Eng., **B103** (2003) 128
7. Y. R. Uhm, W. W. Kim, S. J. Kim, C. S. Kim, and C. K. Rhee: J Appl. Phys., **93**, (2003) 7196.
8. A. R. Bunsell and M. H. Berger: J. Eur. Ceram. Soc., **20** (2000), 2249.
9. S. Ram and S. Rana: Mater. Lett., **42** (2000) 52.
10. M. L. P. Antunes, H. S. Santos and P. S. Santos: Mater. Chem. Phys., **76** (2002), 243.
11. N. Dilsiz and G. Akovali: Mater. Sci. Eng., **A332** (2002) 91.
12. Y. R. Uhm, J. G. Lee, K. H. Jeong and C. S. Kim: Mater. Sci. Forum, **373-376** (2001) 165.