

CF-CVC법에 의한 나노사이즈 Al_2O_3 의 제조

오승철, 김래현*, 오세웅¹, 南巨¹, 김희준¹,
 서울산업대학교, ¹토요하시대학교
 (lhkim@snut.ac.kr*)

The synthesis of nanosized Al_2O_3 by CF-CVC method

S.C.Oh, L.H.Kim*, S.W.Oh¹, W.Minami¹, H.J.Kim¹
 Seoul Univ. of Tech, ¹Toyohashi Univ. of Tech
 (lhkim@snut.ac.kr*)

1. 서론

알루미나는 경도가 높고 내마모성과 생체의 대한 친화성 등이 우수하지만 낮은 파괴인성의 결점이 있다. 그 낮은 파괴인성을 극복하는 하나의 유효한 방법은 세라믹스를 구성하는 결정입경을 나노입자까지 제조하는 것이다. 현재까지의 초미립자 분말의 합성공정은 기계적 분쇄 방법에 의해 분말을 미세화 하는 방법으로 마이크론 이하 크기의 입자를 얻기 어렵고, 불순물의 혼입 및 산화, 입자내부의 과도한 변형과 응력이 축적되는 경우가 많아 실용상의 한계가 있다. 또 다른 방법은 각각의 구성 원자로부터 입자의 핵을 생성시켜 적당한 크기에 그 성장을 억제시킴으로서 목적으로 하는 크기의 초미립자 분말을 제조하는 방법이 있다. 이 경우에는 마이크론 크기 이하의 입자를 용이하게 제조 할 수 있을 뿐만 아니라, 고순도의 초미립자 분말을 제조가 가능한 특징이 있다. 분말 제조 방법에는 액상합성법에 의한 제조법과 기상합성법에 의한 제조법으로 구분 할 수 있는데 기상합성법이 액상합성법보다 제조분말의 균일성이 좋고 고순도의 입자를 제조 할 수 있을 뿐만 아니라 개개 입자의 응집을 방지 할 수 있어 장래 산업화를 위한 유망한 초미립자 분말 제조법으로 각광을 받고 있다. 본 연구에서는 IGC법과 CVD법의 장점을 합친 CVC법에 화염을 동반하는 합성법인 연소합성법(combustion synthesis) 또는 화염합성법(flame synthesis)의 장점을 응용해 반응에 필요한 에너지로 자체의 발열반응을 이용하거나 연료(fuel) 성분의 연소열을 이용한 CF-CVC(combustion flame chemical vapor condensaiton)장치를 설계하여 저렴한 원료를 사용해 나노사이즈 Al_2O_3 분말을 제조하였으며, 본 연구에서 수행될 주요 영향인자로는 원료 농도, 산소가스 유량, 수소가스 유량을 변화시켜 입도분포를 제어하고 그 결과를 고찰하였다.

2. 실험방법 및 조건

초미립자 Al_2O_3 분말 제조는 CF-CVC장치를 이용해서 합성했다. 그 개략도를 그림 1.에 나타내었다. 출발원료인 Aluminum Chloride[$AlCl_3$, 융점; $190^\circ C$ 비중; 2.41]를 사용하였으며, 반응용기는 내경 40mm, 두께 0.2mm, 길이 500mm의 석영관을 사용했다. Mass Flow Controller에 의해 H_2 와 O_2 의 유량을 제어하고 석영관 내부의 버너에 의해 착화한다. 버너는 木下理化工業(株)製 KBSS-500를 사용했다. 출발물질인 염화알루미늄($AlCl_3$)을 evaporator 내에 넣고, 리분히터로 가열해 발생된 분해열은 carrier가스인 He에 의해 반응부에 도입된다. 도입된 $AlCl_3$ 의 반응열은 화염내로 투입되어 열분해/산화를 통하여 초미립자 알루미나(Al_2O_3)분말이 형성되도록 하였다. 본 연구에서 행한 실험조건은 대기압

상에서 반응기체 유량을 AlCl_3/He (30 ~ 100ml/min), O_2 (1500 ~ 2500ml/min), H_2 (1000 ~ 3000 ml/min)까지 변화 시켰다. 생성된 Al_2O_3 는 필터(TOYOROSHI 社製 THIMBLE FILTER)를 이용해 포집하고 발생된 HCl 가스는 물에 용해시켜 분해하였다.

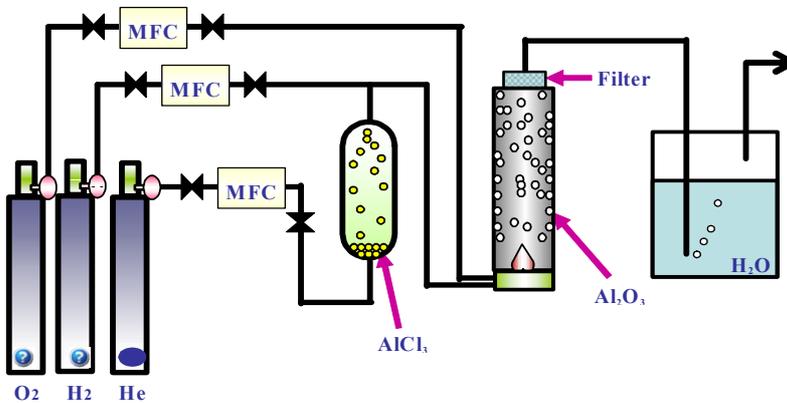


Figure 1. Schematic Equipment of CF-CVC

3. 결과 및 토론

수소와 산소의 유량을 2.0 l : 2.0 l로 일정하게 하고 AlCl_3 의 농도의 대한 변화를 보았다. 우선, 그림 2에는 알루미나 초미립자의 결정구조인 X-선 회절패턴을 표시했다. 농도 변화에 따른 X-선회절 패턴을 보았을 때 전체적으로 큰 차이를 볼 수는 없었고, 모두에서 감마와 소량의 델타상이 검출되었다. 전형적인 델타-감마상 그래프이다. 그림 3의 TEM사진을 보면 입자의 모양은 전체적으로 구형을 나타내고 그림(a) 58.6nm (b)30.9nm (c) 24.7nm (d) 16.1nm로 농도가 감소 할 수록 입자 크기도 작아지는 것을 볼 수 있다. 이는 AlCl_3 의 농도가 많을수록 AlCl_3 의 분해열이 화염으로 유입되어 알루미늄원자와 산소 원자 사이에 충돌 확률이 높아져 일정유량에 AlCl_3 의 농도가 커짐에 따라 생성되는 알루미나 초미립자 분말의 크기는 커지게 된다.

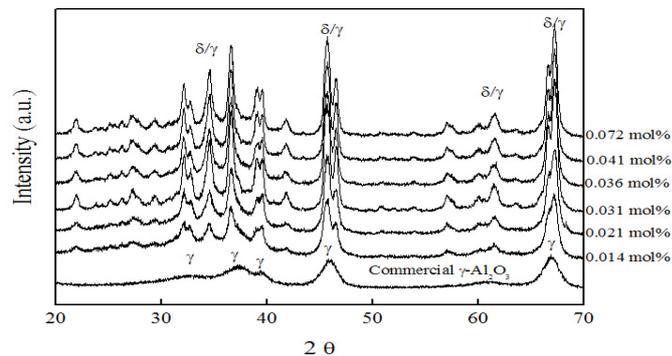


Figure 2. X-ray diffraction pattern of synthesized Al_2O_3 particles depends on AlCl_3 concentrations at $\text{O}_2/\text{H}_2 = 1$

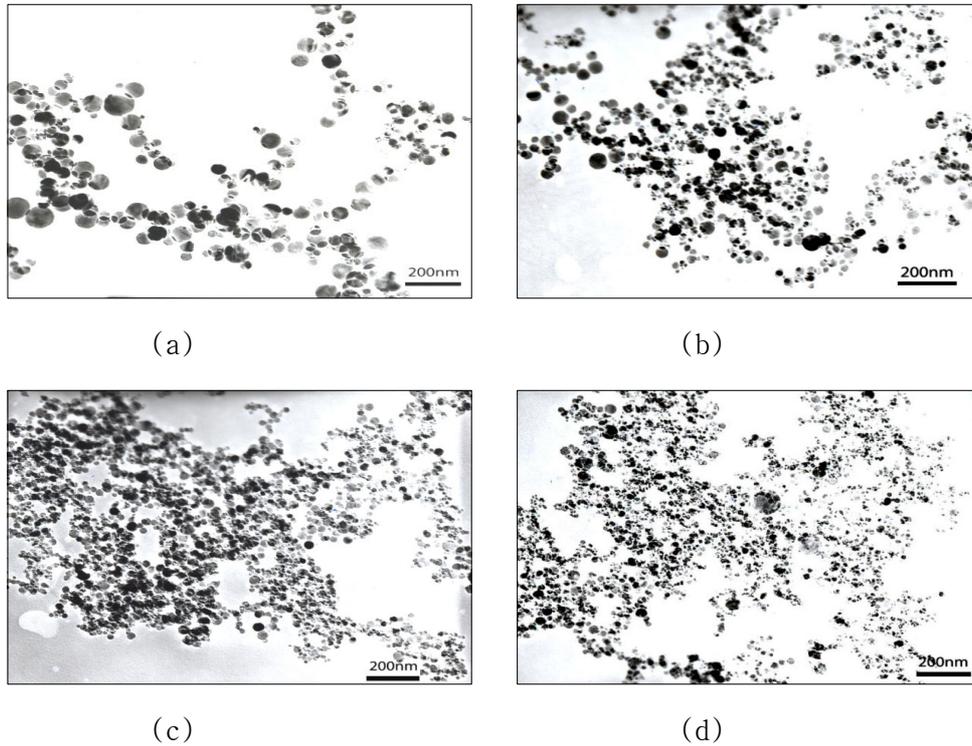


Figure 3. TEM micrographs of Al_2O_3 particles as a function of AlCl_3 concentrations at $\text{O}_2/\text{H}_2 = 1$
 (a) 0.072mol% (b) 0.032mol% (c) 0.021mol% (d) 0.014mol%

그림4의 (a)는 산소가 증가 할 수록 입자 크기가 작아지는 것을 알 수 있고 수소유량이 일정할 때 산소의 유량이 많으면 화염의 온도가 낮아지고, 수소의 연소반응 이후에도 과잉산소로 존재하여 분해열인 AlCl_3 가 화염내에서 O_2 와 반응하여 Al_2O_3 의 합성 시 분말의 응집을 방지하는 것으로 보인다. 그림 (b)는 산소와 수소의 총량이 증가함에 따라 불꽃 내의 입자의 체류시간을 줄여주고 수소의 유량과 함께 잉여산소의 양도 증가하기 때문에 입자의 응집을 막아주어 입자가 작아지는 것을 알 수 있다.

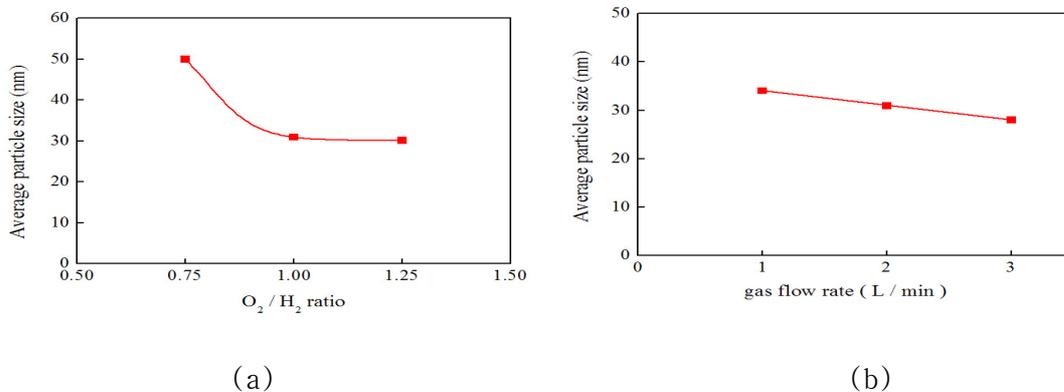


Figure 4. Al_2O_3 average particle size depends on ratio of O_2 / H_2 and gas flow rate ($\text{H}_2:\text{O}_2=1:1$) at 0.032mol%

4. 결 론

초미립자 알루미나를 합성하기 위해 CF-CVC장치를 설계하고 이를 이용하여 화염합성공정의 공정변수와 분말특성의 대해 고찰함으로써 다음의 결론을 얻을 수 있었다.

1. Al_2O_3 의 대한 초미립자 제조 가능성에 대한 실험결과 16.1nm의 우수한 특성의 분말을 제조 할 수 있었다.
2. 원료농도가 낮고, 산소가스의 비와 유속이 높아질수록 알루미나 초미립자의 입경은 작아 졌다.
3. 합성된 알루미나 초미립자의 모양은 전체적으로 구형을 가지고 있고 델타와 감마 상을 나타내고 있다. 이 같은 결과는 소결 처리 시 기존의 소결 온도 보다 낮은 온도에서 상전이가 이루어 질 것으로 기대 되어 진다.

5. 참고문헌

1. A. Singhal, G. Skandan, N. Glumac, B. H. Kear; "Minimizing aggregation effects in flame synthesized nanoparticles", Scripta mater. 44, 2203-2207(2001).
2. W. J. stark, S. E. Pratsinis; "Aersol flame reactors for manufacture of nanoparticles", Powder Tech. 126, 103-108(2002).
3. A. Singhal, G. Skandan, A. Wang, N. Glumac, B. H. Kear, R. D. Hunt; "On nanoparticle aggregation during vapor phase synthesis", Nanostructured Materials. 11, 545-552(1999).
4. Y. A. Kotov, O. M. Samatov; "Production of nanometer-sized AlN powders by the exploding wire method", Nanostructured materials. 12, 119-122(1999)
5. G. Skandan, Y-J. Chen, N. Glumac, B. H. Kear; "Synthesis of oxide nanoparticles in low pressure flames", Nanostructured materials. 2, 149-158(1999).
6. H. K. Kammler, S. E. Pratsinis, P. W. Morrison, JR., B. Hemmerling; "Flame temperature measurements during electrically assisted aerosol synthesis of nanoparticles", Combustion and flame, 128, 369-381(2002).
7. Y. Champion and J. Bigot; "Synthesis and structural analysis of aluminum nanocrystalline powders", Nanostructured materials. 7, 1097-1110(1998).
8. N. G. Glumac, G. Skandan, Y. J. Chen, and B. H. Kear "Particle size control during flat flame synthesis of nanophase oxide powders", Nanostructured materials. 12, 253-258(1999).