

휘산법에 의한 알루미나 정제공정의 검토

서동수* · 김효중 · 조준형** · 서태수†

한국화학연구소 분체공학연구실

*충남대학교 공과대학 재료공학과

**강원대학교 임과대학 제지공학과

(1994년 11월 4일 접수, 1995년 2월 4일 채택)

Investigation of the Purification Process of Alumina by the Volatilization Method

Dong-Soo Suh*, Hyo-Joong Kim, Jun-Hyung Cho** and Tae-Soo Suh†

Powder Technology Research Division, Korea Research Institute of Chemical Technology

**Department of Materials Engineering, College of Engineering, Chungnam National University*

***Department of Paper Science & Engineering, College of Forestry, Kangweon National University*

(Received 4 November 1994; accepted 4 February 1995)

요 약

Electronics용 저소다알루미나 분체의 공업적인 제조방법을 확립하기 위한 연구의 일환으로서, 우선 출발원료인 수산화알루미늄에 탈소다제로서 NH_4Cl 혹은 HCl 을 첨가·소성하여 휘산하기 쉬운 Na염을 형성시켜 원료 중에 함유되어 있는 Na 성분을 계외로 제거하는, 소위 휘산법에 기인하여 알루미나 정제시험을 수행하였다. 그 결과, 본 정제공정에서는 탈소다제의 첨가량이 Na 제거율에 지대한 영향을 미쳤으며, 그 적정 첨가량은 HCl 의 경우 8.38 몰비, NH_4Cl 의 경우 2.43 몰비로 검출되었다.

Abstract—This study was undertaken to establish an industrial process for the preparation of low-soda alumina useful in the manufacture of electronic ceramics. First, starting material, $\text{Al}(\text{OH})_3$, was admixed with the chlorine-containing compounds, NH_4Cl or HCl , employed as the treating agent for reducing the soda in starting material, and then admixture was calcined at a temperature sufficient to eliminate the soda as a volatilizable compound which was produced by reaction of the soda and the above mentioned treating agents. This treatment is so-called the volatilization method. The results obtained in the study show that addition amount of treating agents has an enormous effect on the elimination of soda, and that optimum addition amount of NH_4Cl and HCl is 2.43 and 8.38(mole of treating agent/mole of Na_2O), respectively.

1. 서 론

알루미나는 가장 일반적인 금속산화물 중 하나이고, 물성적으로도 다양한 특성을 지니고 있기 때문에 여러 분야에서 광범위하게 사용되고 있다. 예를 들면 그 내열성을 이용하여 내화물에, 경도를 이용하여 연마재에,

표면활성을 이용하여 흡착제나 촉매담체 등에 사용되고 있다. 또한 최근에는 ruby나 YAG 레이저, SOS 소자용 기판, 고압 나트륨 램프용 투광관, 고속 절삭공구 등 소위 뉴세라믹스 분야에서도 널리 사용되고 있다. 그러나 이와 같은 고기능 재료에 알루미나가 적용되기 위해서는, 이들 재료의 가공기술의 진보뿐만 아니라, 원료분

Table 1. Chemical composition of aluminum hydroxide

Composition	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	H ₂ O	Moisture
wt%	65.19	0.01	0.01	0.23	34.51	0.05

체인 알루미늄의 고순도화 및 미립화가 필요하다.

알루미나 분체의 제조기술은 순도레벨 및 순화하고자 하는 불순물의 종류에 따라 다르지만, 가장 중요시되는 불순물은 전자용 각종 부품의 전기특성에 악영향을 미치는 Na 성분이다. 현재 공업적으로 Bayer법에 의하여 대량 생산되고 있는 수산화알루미늄[gibbsite, α -Al(OH)₃]은 입자의 형성이 10-20% 농도의 가성소다 용액 중에서 행해지므로, 1차입자의 결정내부 또는 2차입자(응집입자)의 간격에 Na가 포함하게 되며, 그 함유량은 통상 0.2-0.8 wt% 범위로 보고되고 있다[1]. 따라서, 순도적으로 3 Nine급 이상의 알루미늄을 얻기 위해서는, 먼저 Na 함유량의 저감을 피할 필요가 있다.

본 연구의 목적은 electronics용 저소다알루미늄을 보다 실제적으로 제조하기 위한 연구의 일환으로서, 우선 수산화알루미늄을 출발원료로 하여 3 Nine급 알루미늄에의 전환시험을 실험실적 규모로 수행하여 정제기술에 대한 기초 데이터를 축적하고, 최종적으로 알루미늄 원료분체의 국내 생산기반을 확립하는 데 있다.

본 연구에서 채택한 정제방법은, 수산화알루미늄에 염산 혹은 염화암모늄을 첨가소성하여 휘산하기 쉬운 나트륨염을 형성시켜, 수산화알루미늄 중에 함유되어 있는 Na 성분을 계외로 제거하는, 소위 휘산법에 기인하였다. 본 연구에서는, 우선 세부공정에 개재된 영향인자의 검출과 제어에 착안하여 실험을 진행하고, 시제품의 특성분석 결과를 시판품의 특성과 대비하여 기술성을 조사하였다.

2. 실험

2-1. 출발원료

알루미나 정제시험에 사용한 원료는 평균입자경 55 μ m의 공업용 수산화알루미늄(Showa Denko사제)이며, ICPE에 의한 그 화학조성 분석결과를 Table 1에 나타내었다.

수산화알루미늄의 대표적 SEM 사진을 Fig. 1에 나타낸다. 결정수의 개재 등으로 인하여 대부분 응집입자 형태를 취하고 있으나, 1차입자의 형상은 판상에 가까울 것으로 추측된다.

한편, 출발원료 및 시제 알루미늄의 입도분포 측정에는 원심침강식 입도분포 측정장치(Shimadzu사제, SA-CP 3)를 이용하였다.

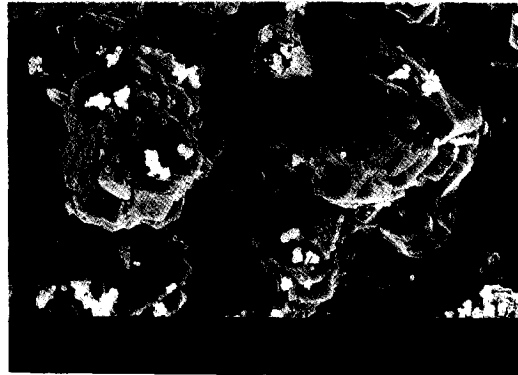


Fig. 1. Scanning electron micrograph of aluminum hydroxide.

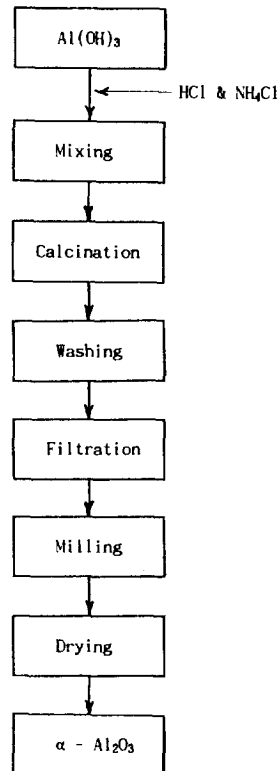


Fig. 2. Flow-diagram of the process for the purification of alumina using the volatilization method.

2-2. 시약 및 장치류

실험에 사용한 시약은 T.G.급 HCl 및 E.P.급 NH₄Cl이다. 주된 사용기기는 소형 Ball Mill, Sieve Shaker, Micro Filter, Drying Oven, Electric Furnace, Mechan-

Table 2. Addition amount of treating agents

Kinds of treating agent	Amount (treating agent/Na ₂ O mole ratio)								
HCl(T.G.)	5.14	5.94	6.94	7.03	7.84	8.38	9.14	10.37	15.68
NH ₄ Cl(E.P.)	1.35	2.43	3.78	4.86	10.00	12.30	14.87	-	-

cal Stirrer, Büchner Funnel 등이다.

2-3. 실험방법

회산법에 의한 알루미나 정제공정의 개략을 Fig. 2에 나타내었다. 각 공정에 따른 사용장치 및 실험방법의 상세는 다음과 같다.

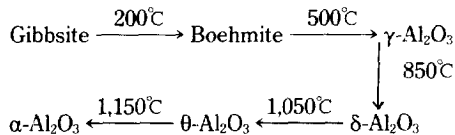
2-3-1. 탈소다제의 혼합

알루미나 정제실험에서의 탈소다제로서는 상술한 HCl 및 NH₄Cl을 사용하였으며, 그 첨가량 범위를 Table 2에 정리하였다.

Table 2의 첨가량 범위 내에서 HCl 및 NH₄Cl을 각각 수산화알루미늄 100 g에 주입하고, Ball Mill(日本化學陶業사제)을 이용, 30분간 혼합하여 소성시료로 사용했다.

2-3-2. 소성

알루미나 제조프로세스 중 소성공정은 핵심기술로 알려져 있으며 소성온도, 소성시간 및 소성분위기 등이 중요한 영향인자로 지적되고 있다. 소성공정에서의 알루미나의 상변화는 다음과 같다[2].



Gibbsite, Al₂O₃·3H₂O에서 α-Al₂O₃에 이르기까지는 여러 단계의 상변화를 거치게 되나, 상형성에 결정적인 역할을 하고 있는 것이 가열온도임을 알 수 있다. 특히, 회산법에서는 회산하기 쉬운 Na염을 만드는 약제(탈소다제), 예를 들면 HCl, H₃BO₃ 등을 미리 수산화알루미늄에 첨가, 소성하여 NaCl이나 Na₂B₄O₇과 같은 비교적 회산하기 쉬운 염을 생성시켜, 이것을 계외로 유출시킴으로서 Na를 제거하는 방법을 이용하고 있기에, Na염의 생성조건까지 고려하지 않으면 안된다. Na염의 생성온도는 탈소다제의 종류에 따라 다소 상이하나, 600℃ 이상으로 보고되고 있다[3]. 한편, 상변화 패턴을 볼 것 같으면 alpha 결정은 1150℃ 전후에서 형성되나, 그 이상의 온도에서 더욱 가열하면 alpha 결정의 입자성장을 초래하여 비람직한 세라믹 원료가 될 수 없다. 따라서 본 소성과정에서는, alpha 결정에의 상전환과 더

불어 Na 제거, 결정입자성의 제어 등 세가지 요인을 동시에 고려치 않으면 아니되므로, 소성실험은 광범위한 온도범위(1150-1350℃) 및 시간범위(0.25-4 hrs)에서 실시하여 최적조건을 검출, 설정하기로 했다.

소성실험에 사용한 장치는 Electric Furnace(Thermolyne사제)이다.

2-3-3. 세정

소성알루미나의 입자표면에 융착·잔재해 있는 Na 성분을 효과적으로 제거하기 위하여, 세정매체로서 일단 증류수와 염산수용액을 선택했다. 세정조작에 임하여 슬러리 농도(Al₂O₃건량/세정매체량×100%)는 10-70 w/v%, 세정시간은 0.25-1.5시간 범위로 책정하였다. 단, 염산수용액의 경우 0.011-0.056 규정농도 액을 사용했다.

한편, 세정장치는 Mechanical Stirrer(東京理化學機械사제)를 이용하였으며, 그 교반속도는 500 rpm으로, 세정온도는 상온으로 각각 고정시켰다.

2-3-4. 분쇄

분쇄조작에 있어서 Mill은 안지름 133 mm, 내부길이 144 mm의 알루미나를 내장한 철제 pot(日本化學陶業사제)를 이용하였고, 분쇄매체는 직경 10 mmφ의 알루미나 볼을 사용하였다.

분쇄방법은 습식과 건식의 두가지 방법을 채택하였으며, 그 조작조건은 하기와 같이 설정했다.

· 건식분쇄

- 시료 장입량 : 35 vol%
- 볼 장입량 : 45 vol%
- 분쇄조제 : stearic acid(시료 대비 1 wt% 첨가)
- 밀 회전속도 : 65 rpm
- 분쇄시간 : 0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 1.50, 2.00 hrs

· 습식분쇄

- 볼 : 시료 : 증류수 = 2 : 1 : 1
- 밀 회전속도 : 65 rpm
- 분쇄시간 : 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 6.0, 10.0 hrs

이상의 제반 조건을 적용하여 소성알루미나의 입도 분포 경시변화를 관찰하고, 나아가 입도제어 조건설정에 대한 기초데이터를 확보하였다.

2-3-5. 여과 및 건조

세정 슬러리의 여과에 이용된 장치는 suction flask를 조합한 Büchner Funnel이며, 여과시로서 Whatman fil-

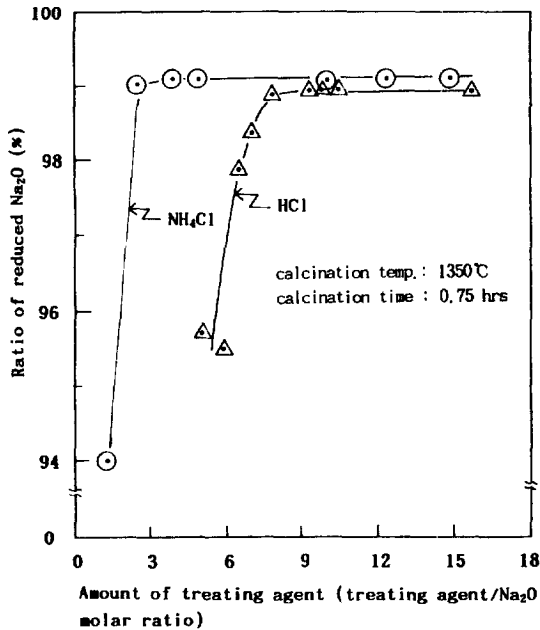


Fig. 3. The relation between amount of treating agent and the ratio of reduced Na_2O .

ter paper No. 52를 사용했다. 여과 초기단계에는 서브 마이크로미터 영역의 알루미늄 미립자가 여과지의 공극을 통과하여 여액이 다소 현탁해지는 현상이 관찰되었으나, 약 20초 경과후는 여액의 현탁도를 감안해 볼 때 비교적 안정조작을 진행할 수 있었다.

한편 건조조작에 임해서는, 먼저 여과 케이크를 트레이상에 옮겨 담아 잘 분산시킨 후, Drying Oven(제일과학사제) 속에 넣어 105°C에서 2시간 정도 건조시켰다. 건조 완료후 알루미늄 분체의 수분을 측정된 결과 0.03 wt%로서, 이 값은 시판 알루미늄의 수분 함유량 값(0.01-0.04 wt%)과 동등하다.

이상, 휘산법에 의한 알루미늄 정제공정의 주요 조작을 개관해 왔으나, 공정자체가 매우 번잡하고 또한 많은 영향인자를 내포하고 있어, 각 조작에 따른 최적 조건 설정에는 많은 시간이 할애될 것으로 사료된다. 따라서 본 연구에서는, 우선 전술한 조건범위에 한정하여 실험결과를 정리하고, 본 정제공정의 기술적 타당성을 조사해 보았다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 탈소다제의 종류 및 첨가량 검토

탈소다제의 종류와 첨가량 변화에 따른 알루미늄의

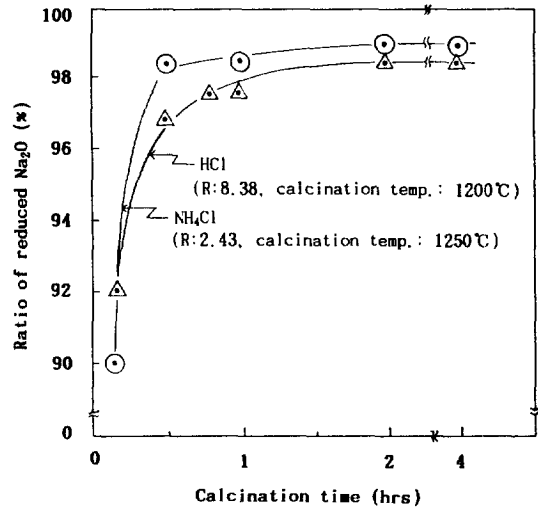


Fig. 4. The relation between calcination time and the ratio of reduced Na_2O .

Na_2O 제거율 관계를 Fig. 3에 나타내었다. 먼저 탈소다제의 종류에 대한 Na_2O 제거율을 관찰해 보면, NH_4Cl 의 경우 그 첨가량이 1.35-2.43 몰비 사이에서 급격한 변화를 나타내고 있다. 이와 같은 양상은 출발원료 $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ 중에 함유되어 있는 Na_2O 와 NH_4Cl 이 당량적으로 반응하는 양에 가까와짐으로 인하여 야기된 것으로 여겨진다. 이에 반하여, HCl 의 경우는 원료 중 Na_2O 와의 반응량보다 과잉으로 첨가되었음에도 불구하고, NH_4Cl 에 비하여 Na_2O 제거율이 상대적으로 부진한 결과를 얻게 되었으나, 이는 NH_4Cl 과 HCl 의 증기압 차에 기인한 때문으로 추정된다.

본 실험범위 내에서 탈소다제는 HCl 에 비하여 NH_4Cl 이 보다 유효하고, 또한 적정 첨가량은 HCl 의 경우 8.38 몰비, NH_4Cl 의 경우 2.43 몰비로 사료된다.

3-2. 소성온도 및 소성시간 검토

소성실험결과의 대표적인 예를 Fig. 4, 5에 나타내었다. Fig. 4는 소성시간에 대한 알루미늄의 Na_2O 제거율 관계를 나타낸 것이다. 탈소다제로서 NH_4Cl 및 HCl 을 첨가한 어느 경우에서든 소성시간의 초기에 해당하는 0.25-0.5시간 구간에서 급격한 Na_2O 제거율을 보이다가 0.5시간 이후부터는 소성시간에 무관하게 양자 공히 일정한 제거율을 나타내고 있다. 또한, 탈소다제의 종류에 따른 Na_2O 제거율의 절대치를 비교해 보면, HCl 의 경우에 비하여 NH_4Cl 의 경우가 전 소성시간에 걸쳐 보다 큰 값을 띠고 있다. 그 이유로서는 이미 고찰된 바 있는 HCl 과 NH_4Cl 의 반응성 및 증기압 차이 등을

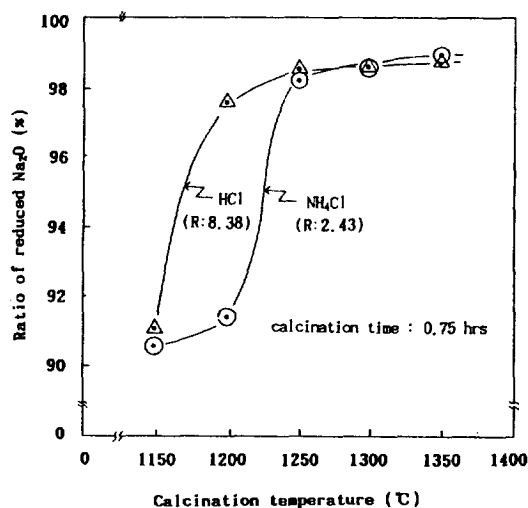


Fig. 5. The relation between calcination temperature and the ratio of reduced Na_2O .

Table 3. The variation of the ratio of reduced Na_2O corresponding to the various concentration of the slurry

Concentration of slurry(w/v%)		10	30	50	70
Sample					
Ratio of reduced Na_2O (%)	*Calcined Al_2O_3 with HCl	96.6	96.5	96.5	96.5
	**Calcined Al_2O_3 with NH_4Cl	98.3	98.3	98.2	98.1

*: calcination temp. $1,200^\circ\text{C}$, calcination time 0.5 hrs

**: calcination temp. $1,250^\circ\text{C}$, calcination time 0.5 hrs

전제할 수 있겠으나, 본 실험범위 내에서는 그 정량적인 해를 구하기 어렵고 결과만을 진술하는 데 그친다.

Fig. 5는 소성온도에 대한 알루미나의 Na_2O 제거율 관계를 나타낸 것이다. Na_2O 제거율이 안정상태에 도달하는 온도는 HCl의 경우 1200°C , NH_4Cl 의 경우에는

1250°C 임을 알 수 있다.

이상의 고찰로부터 Na 성분이 적은 알루미나를 안정하게 얻기 위해서, 소성온도는 $1200\text{--}1250^\circ\text{C}$ 범위, 소성시간은 30분으로 책정하는 것이 유효함을 알았다.

3-3. 세정방법의 검토

세정실험결과를 정리하여 Table 3-5에 나타내었다. Table 3은 슬러리 농도변화에 따른 Na_2O 제거율 관계를 나타낸 것이다. 단, 세정매체는 증류수를 사용하였고, 세정시간은 90분, 세정회수는 2회로 각각 고정시켰다. 탈소다제로서 NH_4Cl 을 사용하여 소성한 알루미나가, HCl을 사용하여 소성한 알루미나에 비해서 전체적으로 높은 Na_2O 제거율을 보이고 있다. 그러나 양자에 대한 슬러리 농도의 의존성은 거의 볼 수 없으며, 어느 경우에서든 전 농도범위에 걸쳐 일정한 Na_2O 제거율을 띠고 있다.

Table 4는 세정매체의 종류에 따른 Na_2O 제거율 관계를 나타낸 것이다. 단, 슬러리 농도는 70 w/v%, 세정시간은 90분, 세정회수는 2회이다. 세정매체로서 증류수와 규정농도가 다른 4종의 염산수용액을 사용하였지만, 그에 상응한 Na_2O 제거율을 비교해 보면, 본 결과에서도 NH_4Cl 을 첨가하여 소성한 알루미나 쪽이 상대적으로 높은 제거율을 나타내고 있다. 그러나 탈소다제로서 HCl, NH_4Cl 을 사용한 어느 경우에서든 Na_2O 제거율의 절대치는 세정매체의 종류에 관계없이 일정한 값을 띠고 있다. 한편, 알루미나 분체의 특성평가상 중요한 지표가 되는 화학적 성질인 pH에 착안하여, 세정매체의 종류에 따른 pH 값의 변화정도를 조사해 보았다. 그 결과, 세정매체로서 0.011 N의 염산수용액을 사용한 경우 알루미나의 pH=8, Cl 잔유량=0.007 wt%(Mohr법에 의한 측정치)이었다. 이에 반하여, 증류수를 사용한 경우 알루미나의 pH=9, Cl 잔유량=0.003 wt%로, 이 값은 시판 알루미나의 분석치와 동일하다. 이상의 결과로부터 Na_2O 제거율 및 pH, Cl 잔유량 등을 감안해 볼 때, 세정매체는 증류수를 사용하는 것이 유리함을 검정했다.

Table 4. The variation of the ratio of reduced Na_2O corresponding to the concentration of washing solution

Concentration of washing solution		Distilled water	0.011 N HCl sol'n	0.023 N HCl sol'n	0.034 N HCl sol'n	0.056 N HCl sol'n
Sample						
Ratio of reduced Na_2O (%)	*Calcined Al_2O_3 with HCl	96.0	96.5	96.5	96.6	96.5
	**Calcined Al_2O_3 with NH_4Cl	96.9	98.1	98.1	98.2	98.2

*: calcination temp. $1,200^\circ\text{C}$, calcination time 0.5 hrs

**: calcination temp. $1,250^\circ\text{C}$, calcination time 0.5 hrs

Table 5. The variation of the ratio of reduced Na_2O corresponding to washing time

Washing time(hr)	0.25	0.50	0.75	1.00	1.50
Sample					
Ratio of *Calcined Al_2O_3 reduced with HCl	95.8	95.9	96.3	96.2	96.0
Na_2O **Calcined Al_2O_3 with NH_4Cl	97.1	96.8	96.9	97.2	96.9
(%)					

*: calcination temp. $1,200^\circ\text{C}$, calcination time 0.5 hrs

**: calcination temp. $1,250^\circ\text{C}$, calcination time 0.5 hrs

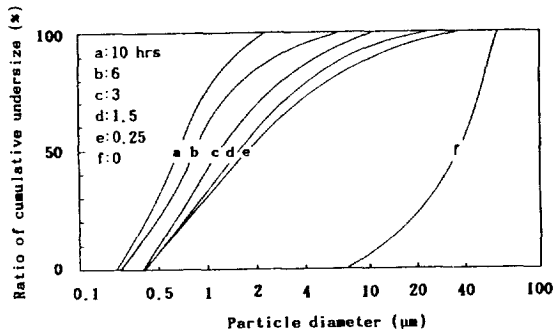


Fig. 6. The particle size distribution of wet ground alumina after calcining at 1200°C for 0.5 hrs with HCl.

Table 5는 세정시간과 Na_2O 제거율 관계를 나타낸 것이다. 단, 세정매체는 증류수를 사용하였으며, 슬러리 농도는 70 w/v%, 세정시간은 15분, 세정회수는 2회이다. 각 시료별 세정시간에 따른 Na_2O 제거율 변화를 관찰해 보면, HCl을 첨가하여 소성한 알루미늄이나 NH_4Cl 을 첨가하여 소성한 알루미늄의 어느 경우에서든, 세정시간에 대한 Na_2O 제거율 의존성은 거의 볼 수 없다.

이상 소성알루미늄의 세정방법 및 세정조건을 검토해 본 결과, 세정매체는 증류수를 사용함이 유리하고, 슬러리 농도는 70 w/v% (1배치당 처리능력 기준), 세정시간은 15분으로 채택하는 것이 적정조건임을 알았다.

3-4. 분쇄방법의 검토

3-4-1. 습식분쇄

습식 ball mill 분쇄에 의한 소성알루미늄 분쇄생성물의 입도분포를 Fig. 6, 7에 나타내었다. Fig. 6은 탈소다제로서 HCl을 사용하여 소성한 알루미늄의 분쇄결과이다. 각 분쇄시간에 따른 입도분포 패턴을 관찰해 보면, 특히 분쇄초기 단계인 0.25시간 분쇄까지는 입도분포의 변화도가 급격하나, 0.25시간 분쇄 이후부터는 장시간 분쇄에 걸쳐 그 변화도가 미약함을 볼 수 있다. 일반적으로 알루미늄의 1차입자 크기는 0.3-10 μm 으로

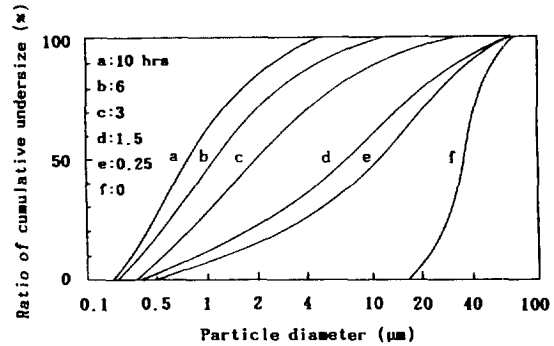


Fig. 7. The particle size distribution of wet ground alumina after calcining at 1250°C for 0.5 hrs with NH_4Cl .

알려져 있으나[4], 대부분이 1차입자가 무수히 응집한 2차입자(평균입자경 30-70 μm)를 형성해 있다. 이러한 사실을 고려해 보면, 알루미늄의 분쇄는 결국 30-70 μm 의 2차입자를 1차입자 크기로 단분산시키는 해쇄작이라고 표현할 수 있겠다. 따라서 본 결과로부터는, 분쇄시간 0.25시간까지는 비교적 분쇄성이 양호한 응집체를 1차입자 크기로 해쇄하는 과정에 속하므로, 분쇄진행이 빨라져서 입도분포의 변화도가 급격한 반면, 분쇄시간 0.25시간 이후부터는 응집체에 비해서 경도가 큰 결정입자(1차입자)의 파괴작용이 진척됨으로 인하여, 분쇄진행이 늦어져서 입도분포의 변화도가 미약한 것으로 생각된다.

Fig. 7은 탈소다제로서 NH_4Cl 을 사용하여 소성한 알루미늄의 분쇄결과이다. 입도분포의 경시변화를 관찰해 보면, 10시간 분쇄에 이르기까지 입도분포가 거의 등구간을 형성하여 서서히 변화해 감(분쇄진행이 느림)을 인정할 수 있다. 즉, 탈소다제로서 HCl을 사용한 경우 0.25시간 분쇄에서 평균입자경(적산통과율 50%에 상당하는 입자경)이 1.9 μm 에 달한 데 비하여, NH_4Cl 을 사용한 본 결과의 경우에는 0.25시간 분쇄에서 평균입자경이 12 μm , 3시간 분쇄에 이르러 비로소 평균입자경 1.9 μm 에 달함을 알 수 있다. 이와 같이, 탈소다제의 종류에 따라 분쇄진행이 상이한 경향을 나타내는 한가지 원인으로서, 소성로 내에서의 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 와 NH_4Cl 및 HCl간의 반응성 차이를 전제할 수 있겠으나, 이에 대한 고찰은 후술의 3-4-2절에서 다시 한번 거론해 보기로 한다.

3-4-2. 건식분쇄

건식 ball mill에 의한 소성알루미늄 분쇄생성물의 입도분포를 Fig. 8, 9에 나타내었다. 각 분쇄시간에 따른 입도분포를 관찰해 보면, Fig. 8 및 Fig. 9의 어느 경우에서든 습식분쇄의 경우와는 달리, 분쇄초기(0.25 hrs)

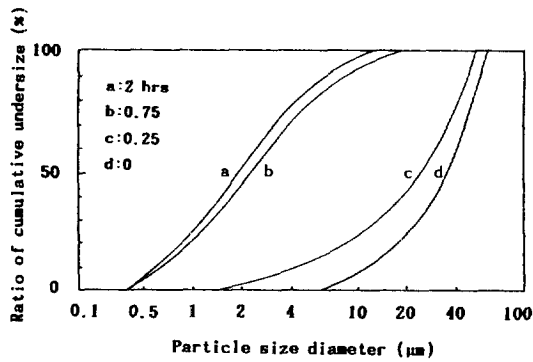


Fig. 8. The particle size distribution of dry ground alumina after calcining at 1200°C for 0.5 hrs with HCl.

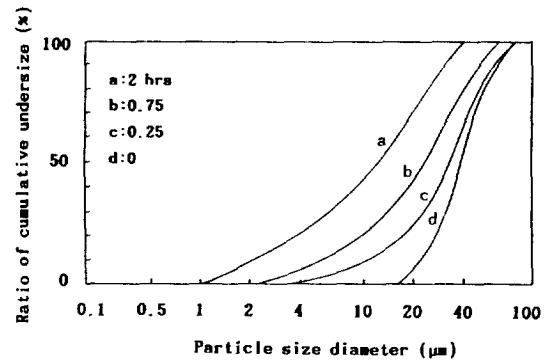
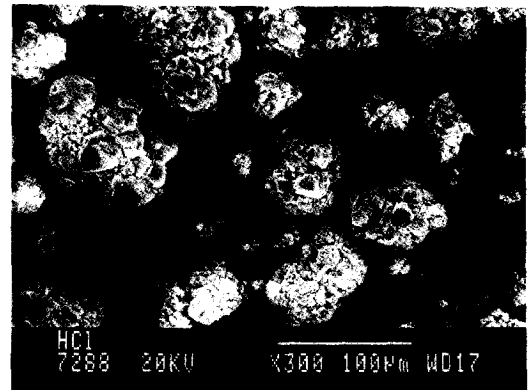


Fig. 9. The particle size distribution of dry ground alumina after calcining at 1250°C for 0.5 hrs with NH_4Cl .

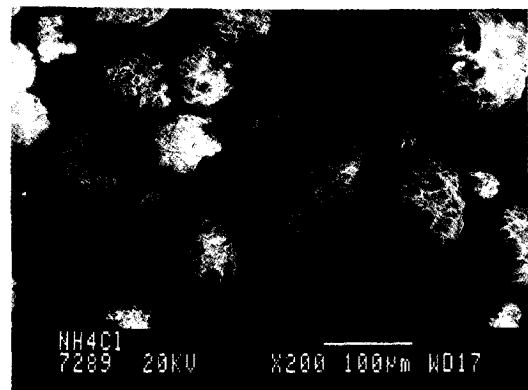
에서 입도분포의 급격한 변화는 볼 수 없고, 그 변화 과정도 Fig. 6, 7과는 다른 양상을 띠고 있다. 그 주된 원인은 분쇄방법의 차이에 따른 분체의 물리적 성질, 즉 부착·응집성의 강약에 기인한 것으로 생각된다. 일반적으로 습식분쇄는 물이나 알코올류의 분위기하에서 행해지기 때문에, 이들 용매가 곧 분산제 역할을 하게 되어 재료의 미분화과정에서 발생하는 부착·응집현상을 제어할 수 있는 효력을 지니고 있다. 이에 반하여, 건식분쇄의 경우에는 주로 air 분위기를 이용하고 있기에 분산효과는 기대하기 어렵고, 통상은 mill 내에 분쇄조제(분산제 등)를 투입하여 분체의 응집현상을 감소시키고 있다. 본 건식분쇄에 임해서는 재료의 분산성을 향상하기 위한 방안으로, 분산제로서 알루미나의 건식분쇄시 사용되고 있는 stearic acid를 1 wt% 첨가하여 실험을 진행해 보았지만, 분쇄시간이 경과할수록 분체의 응집성이 증대하여 ball 외면 또는 mill 내벽에의 코팅현상이 현저해짐을 관찰할 수 있었다. 따라서 건식분쇄의 경우, 이러한 분체의 부착·응집성으로 인한 코팅현상이나 쿨순현상이 분쇄진행 과정에서 주된 장애인자로 작용하여 분쇄효율을 저하시키고, 결국 입도분포의 경시변화가 명확치 못한 결과를 초래한 것으로 상정된다.

한편, 탈소다제의 영향을 검토해 보면, 건식분쇄의 결과에서도 Fig. 6, 7의 습식분쇄 결과와 마찬가지로, HCl을 첨가하여 소성한 알루미나와 NH_4Cl 을 첨가하여 소성한 알루미나의 분쇄진행이 상이한 경향을 보이고 있으며, HCl을 첨가하여 소성한 알루미나의 경우가 비교적 분쇄성이 양호함을 인정할 수 있다. 이것은 3-4-1절에서 이미 지적된 바 있는 가열처리 과정에서의 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 와 HCl 및 NH_4Cl 간의 반응성 차이에 기인한 것으로 추정되나, 본 실험범위 내에서 그 정량적인 해석은 구하기 어렵고 Fig. 10을 이용하여 약간의 지견을 피력해 본다.

Fig. 10은 소성알루미나의 주사형 전자현미경 사진을



A) calcined alumina with HCl



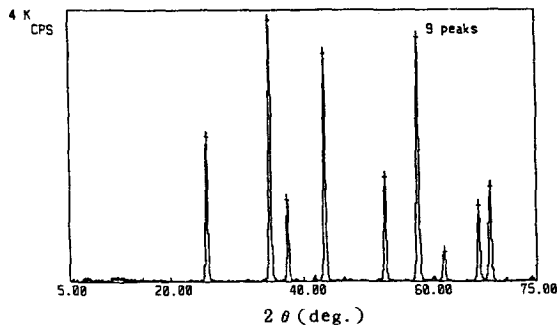
B) calcined alumina with NH_4Cl

Fig. 10. Scanning electron micrographs of calcined alumina.

나타낸 것이다. 그림에서 (A)는 HCl을 첨가하여 소성한 알루미나의 사진이고, (B)는 NH_4Cl 을 첨가하여 소성한

Table 6. Comparison of laboratory products and commercial products

Specification		Commercial products			Laboratory products
		Low soda alumina	Fine particle alumina	Easy siterable alumina	
Properties	Chemical				
	composition				
	(wt%)				
Median diameter(μm)		40	2.5-5.0	0.4-2.5	0.6-43

Fig. 11. X-ray diffraction pattern of $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ prepared in this study.

알루미나의 사진이다. 소성알루미나는 마치 1차입자가 무수히 응집된 2차입자 단위의 형태를 취하고 있으나, 그 형성패턴을 분석해 보면 (A)의 경우 단위입자간의 경계가 비교적 명확한 반면, (B)의 경우에는 입체가 분명하지 않고 일종의 국부적 소결이 진행된 것 같다. 이러한 사실을 감안해 볼 때, NH_4Cl 을 첨가하여 소성한 알루미나가 HCl 을 첨가하여 소성한 알루미나에 비하여 경도가 커서, 결과적으로 분쇄성이 좋지 않아 분쇄진행이 늦어진 것으로 상정된다.

이상, 소성알루미나의 입도제어에 대한 기초데이터를 확보하기 위한 방편으로, 소형 ball mill을 이용, 건식 분쇄 및 습식분쇄를 시행하여, 알루미나의 입도분포 경시변화를 비교·고찰해 왔다. 그 결과 분쇄방법은 습식법을 채택하는 것이 유효하고, 또한 탈소다제로서 NH_4Cl 에 비하여 HCl 을 사용하여 소성한 알루미나가 분쇄성이 양호함을 검증했다. 본 실험조건하에서, 특히 습식분쇄의 경우 3시간 분쇄에서 $1\mu\text{m}$ 전후의 초미분체를 정도종게 얻을 수 있었다.

3-5. 알루미나의 특성평가

알루미나 분체의 평가방법에 임해서는, 분체의 기본적인 성질인 화학적인 성질과 물리적인 성질이 이용되고 있다. 화학적인 성질로서는 순도와 불순물 조성, 물

리적인 성질로서는 입도 및 입도분포, 형상 등이 주목되고 있다. 따라서, 본 휘산법에 의해 제조된 알루미나의 특성평가는 이상의 특성을 기초로 하여 시도해 보았다.

Table 6은 시제 알루미나의 특성과 시판 알루미나의 특성[5]을 상호 비교하여 나타낸 것이다. 현재 시판되고 있는 2 Nine급 이상 3 Nine급 알루미나 제품은 용도에 따라 저소다알루미나, 미립알루미나, 이소결성알루미나로 3대별되고 있으며, 또한 제품별로 화학조성 및 입자경에 다소 차이가 나고 있다. 시제 알루미나의 경우 광범위한 입도범위 및 화학조성 범위를 나타내었으나, 이것은 실험조건에 따른 그 절대치의 변화구간을 의미한다. 양 특성치를 비교해 보면, 시제 알루미나는 매우 안정한 값을 띠고 있음을 알 수 있다.

Fig. 11은 시제 알루미나($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)의 X선회절 분석결과를 보인 것이다. 본 결과에서의 X선회절 특성피크는, $2\theta=25.6, 35.1, 37.8, 43.4, 52.5, 57.5, 61.3$ 및 68.2 deg. 에서 각각 나타나 있으며, 이 값은 ASTM card(No. 10-173)에서 제시된 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 피크 값과 양호한 일치를 보이고 있다.

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 SEM 사진을 Fig. 12에 나타내었다. 그림에서 (c)는 시제 알루미나이고, (a)와 (b)는 시판 알루미나(Showa Denko사제)이다. 입자형성 패턴을 관찰·비교해 보면, 어느 경우에서나 1차입자는 구형에 가까운 모양을 취하고 있지만 완전히 분해되어 있지 않고, 1차입자가 다수 모여서 큰 입자단위(응집체)를 만들어 존재하고 있음을 알 수 있다.

이상 알루미나 분체의 기본적인 특성, 즉 화학적인 성질로서 화학조성을, 물리적인 성질로서 입자경, 입자형상 및 결정상을 전제하여, 시제 알루미나의 특성을 시판 알루미나의 특성과 대비하여 평가해 왔다. 그 결과, 시제 알루미나의 제반 특성치는 시판 알루미나와 양호한 일치를 보여 주었고, 따라서 본 정제방법(휘산법)의 기술적 타당성을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

휘산법에 착안, 공업용 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 를 출발원료로 하여

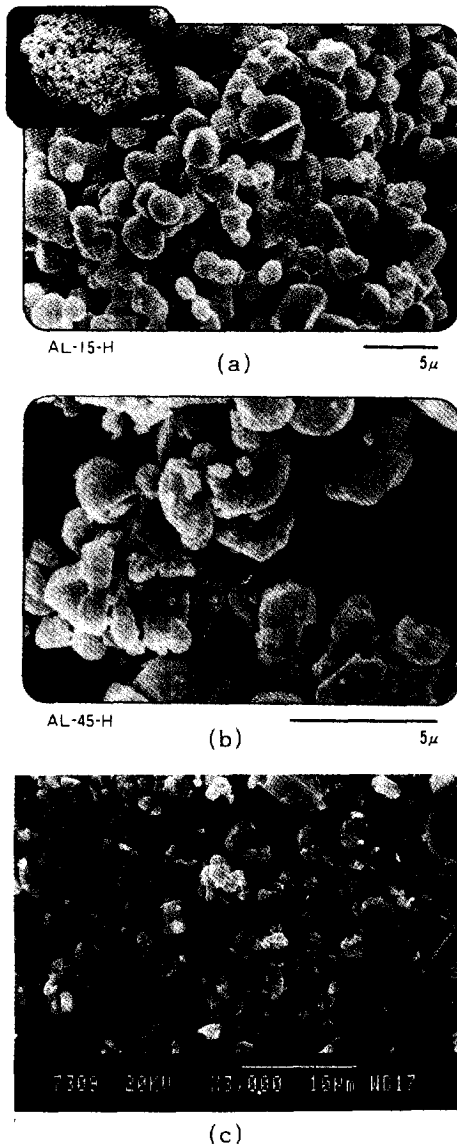


Fig. 12. Scanning electron micrographs of α - Al_2O_3 .

electronics용 3 Nine급 Al_2O_3 에의 전환시험을 행한 결과, 다음과 같은 지견을 얻었다.

(1) 출발원료의 Na_2O 에 대한 탈소다제의 적정 물비는, 탈소다제로서 HCl 을 사용한 경우 8.38, NH_4Cl 을 사용한 경우 2.43이었다.

(2) 소성공정에서의 적정 온도 및 시간은, 탈소다제로서 HCl 을 사용한 경우 $1,200^\circ\text{C}$, 30분, NH_4Cl 을 사용한 경우 $1,250^\circ\text{C}$, 30분이었다.

(3) 저소다알루미나를 제조하는 데 있어서, 세정제 작은 소성알루미나를 증류수에 침적시켜 70 w/v% 슬러리 상태로 하여, 상온에서 교반하면서 15분씩 2회 실시하면 충분하였다.

(4) 분쇄방법은 습식법을 채택하는 것이 유효하고, 또한 탈소다제로서 NH_4Cl 에 비하여 HCl 을 첨가하여 소성한 알루미나가 분쇄성이 양호함을 확인했다. 본 실험조건하에서, 특히 습식분쇄의 경우 3시간 분쇄에서 $1\mu\text{m}$ 전후의 초미분체를 정도 좋게 얻을 수 있었다.

(5) 본 방법에 의하여 제조된 알루미나의 화학조성, 입자경, 입자형상 및 결정상 등 제반 특성치는 시판 알루미나의 특성치와 양호한 일치를 보였고, 따라서 본 정제방법의 기술적 타당성을 확인할 수 있었다.

참고문헌

1. 橋本忠紀, 中野和彦, 浜正明: “高純度アルミナの製法と應用について”, 化學經濟, **6**, 63(1984).
2. 山田興一: “セラミックス原料としてのアルミナ”, セラミックス, **17**(10), 810(1982).
3. Levin, E. M., Robbins, C. R. and McMurdie, H. F.: “Phase Diagrams for Ceramists”, The American Ceramic Society, Ohio, **1**, 181(1964).
4. Hart, L. D. and Hudson, L. K.: “Grinding Low-Soda Alumina”, *Ceramic Bulletin*, **43**(1), 13(1964).
5. 住友化學 카탈로그.