Journal of the Korean Ceramic Society
Vol 27, No 6, PP.808-816, 1990.

# Al-Sec-Butoxide의 가수분해시에 있어서 $\alpha$-$Al_2O_3$종의 동시첨가에 의한 열적 전이거동

김창은 · 이해욱 · 최진관 · 김배연*
연세대학교 공과대학 요업공학과
*인천대학교 공과대학 재료공학과
(1990년 3월 29일 접수)

# The Thermal Behavior of Transformation by Simultaneous $\alpha$-$Al_2O_3$ Seed Addition on the Al-Sec-Butoxide Hydrolysis

**Chang-Eun Kim, Hae-Wook Lee, Jin-Kwan Choi and Bae-Yun Kim***
Dept. of Ceramic Eng., College of Engineering, Yonsei University
*Dept. of Materials Eng , College of Engineering, Inchun University
(Received March 29, 1990)

## 요 약

Al-sec-butoxide를 가수분해함에 있어서 $\alpha$-$Al_2O_3$종을 물과 함께 동시 첨가하여 가수분해 합성하고, 그 $\alpha$-$Al_2O_3$종 첨가에 의한 열적 전이거동 및 분말특성에 관하여 연구하였다. $\alpha$-$Al_2O_3$종 입자는 $\theta \rightarrow \alpha$-$Al_2O_3$ 전이에서 핵으로 활동하여 전이속도를 증가시키고 약 143℃ 정도의 전이온도를 낮추었다. 특히 가수분해시 $\alpha$-$Al_2O_3$종을 동시 첨가함으로써 균일한 분산효과와 더불어 $\alpha$-$Al_2O_3$종 입자표면의 핵생성 자리 제공으로 0.1wt%의 파종만으로도 전이온도가 115℃나 감소하였고, 3wt% $\alpha$-$Al_2O_3$종을 첨가한 경우에는 950℃에서 100분간의 열처리로 $\alpha$-$Al_2O_3$ 단일상을 제조할 수 있었으며, 이때 vermicular 구조 성장의 억제 등으로 $\alpha$-$Al_2O_3$종을 첨가하지 않았을 때의 $\alpha$-$Al_2O_3$ 비표면적 값 15.1$m^2/g$에 비하여 11.9$m^2/g$으로 낮아졌다.

## ABSTRACT

The thermal behavior of transformation and characteristics of seeded sample powders prepared by simultaneous $\alpha$-$Al_2O_3$ seed addition with water on the Al-sec-butoxide hydrolysis were studied. $\alpha$-$Al_2O_3$ seed particles are shown to act as nuclei for transformation of $\theta$ to $\alpha$-$Al_2O_3$ and to result in an increase in the transformation kinetics and lowering of the transformation temperature by as much as 143℃. Simultaneous seed addition on the hydrolysis resulted in uniform dispersion and creation of nucleation site on seed surface and only 0.1wt% seeding lowered the transformation temperature by as much as 115℃. For 3wt% seed addition, $\alpha$-$Al_2O_3$ single phase was obtained at 950℃ for 100 minutes and the specific surface area of products were lowered to 11.9$m^2/g$ as compared with that of $\alpha$-$Al_2O_3$ powder prepared without seed at 1150℃, 15.1$m^2/g$ due to depression of vermicular structure growth.

## 1. 서 론

일반적으로 $Al_2O_3$, $TiO_2$, $ZrO_2$ 등의 세라믹스 재료는 여러 종류의 동질이형을 가지고 있으며, 이러한 동질이형 전이는 전이에 필요한 원자 재배열 정도에 따라 치환형과 재조직형으로 나눌 수 있다[1]. 특히 $Al_2O_3$나 $TiO_2$ 등의 전이는 재조직형 전이에 의해 지배되며, 이러한 재조직형 전이는 핵생성과 성장 과정으로 전이하며 높은 활성화 에너지를 갖는다. Rao[2] 등에 의하면 이러한 전이 활성화 에너지의 대부분은 핵생성 과정에 이용된다고 보고한 바 있으며, 이 핵생성을 위한 높은 활성화 에너지 장벽을 극복하기 위하여서는 고온이 요구되고 있다. 그런데 최근에 알루미나에 있어서 $\theta$-상에서 $\alpha$-$Al_2O_3$로의 동질이형 전이는 핵생성화, 즉 $\gamma$-혹은 $\alpha$-$Al_2O_3$입자를 파종함으로써 전이를 조절할 수 있다고 보고되었다[3,4]. 또한 많은 연구가들[5-7]이 첨가제를 사용하여 $\alpha$-$Al_2O_3$전이에 미치는 영향에 대하여 연구하고 있으며, Messing[4,8-10] 등은 상업용 boehmite 분말로 부터 출발한 boehmite 졸-겔에 $\alpha$-$Al_2O_3$와 기타 일련의 종(seed)을 첨가하여 전이의 핵생성 에너지를 낮추어 전이온도를 저하시키고 vermicular 구조를 제거시킴으로써 저온에서 $\alpha$-$Al_2O_3$의 제조를 가능하게 하였다.

그러므로 본 연구에서는 최근 광범위하게 연구가 진행되어 오고있는 졸겔법을 이용하여 고순도 알루미나를 제조함에 있어서 Al-sec-butoxide의 가수분해시에 Yoldas의 방법으로 자체 생성한 미세한 $\alpha$-$Al_2O_3$종을 가수분해시에 동시 첨가하여 합성한 파종시료들과 $\alpha$-$Al_2O_3$의 종을 첨가하지 않은 경우에 있어서 $\alpha$-$Al_2O_3$종 첨가에 따른 전이거동, 상대전이도 및 합성분말의 특성에 관하여 비교, 고찰하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 알루미나 분말합성

알루미나 분말의 합성은 Yoldas[11-13]의 방법에 따랐다. 1몰의 Al-sec-butoxide(Aldrich Chemical Co.)와 2몰의 이소프로판올 (Tedia. Co.)을 혼합하여 반응용기에 넣고 90℃에서 과량의 증류수 100몰을 천천히 첨가하여 가수분해하였다. 약 30분 정도 교반해 주면서 촉매로 0.07몰의 HCl를 첨가하고 계속적으로 충분히 교반시켜 투명한 졸을 생성하였다. 이 투명한 졸을 겔화, 건조시킨 다음 각

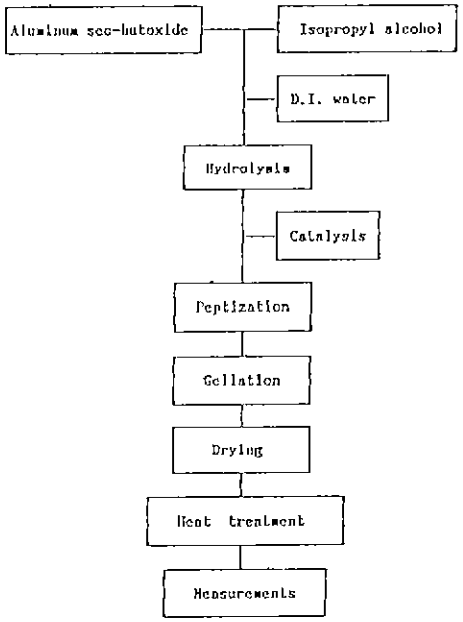


**Fig.1.** Flow chart of the forming alumina powder by Yoldas method.

온도에서 1시간 동안 열처리하여 X-선 회절분석으로 상변화를 관찰하였다. 이러한 실험과정에 대한 공정도는 Fig. 1과 같다.

### 2.2. $\alpha$-$Al_2O_3$종의 준비

2.1.의 방법에 의하여 생성한 $\alpha$-$Al_2O_3$ 단일상 분말을 이차 증류수에 첨가하여 교반해 주었다. 교반 중에 입자들의 분산효과를 극대화하기 위하여 분산제로 HCl을 첨가하여 pH를 3으로 조절하였다. 이 용액을 초음파 처리하여 입자들을 재분산시키고, 장시간 동안 방치시킨 다음 바닥에 가라앉은 커다란 입자나 응집체 등을 제거하여 미세한 $\alpha$-$Al_2O_3$ 입자만이 분산되도록 하였다. 이러한 과정을 거쳐 생성된 $\alpha$-$Al_2O_3$종의 입자크기 및 입도분포를 측정하였고, Fig.2는 이러한 미세한 $\alpha$-$Al_2O_3$종을 얻기 위한 공정도이다.

### 2.3. $\alpha$-$Al_2O_3$ 파종

이러한 공정을 거쳐 생성된 미세한 $\alpha$-$Al_2O_3$종을 가수분해수에 분산시켜 100몰이 되도록 한 혼합용액으로 Al-sec-butoxide를 가수분해 하였으며, 이후의 과정은 (1)의 알루미나 분말의 제조공정과 같은 방법으로 진행되었다. 이때 $\alpha$-$Al_2O_3$종의 첨가량은 알콕사이드에 대하여 $\alpha$-$Al_2O_3$ 입자의 중량비(wt%, 건조중량 기준)로 0.1wt%부터 5

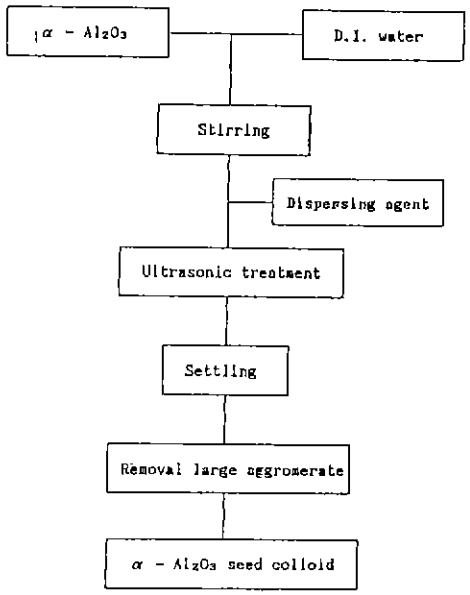


**Fig.2.** Flow chart of the forming $\alpha$-$Al_2O_3$ seed colloid.

wt%까지 파종하였다.

### 2.4. 합성분말의 특성

이러한 방법으로 합성된 파종시료들과 $\alpha$-$Al_2O_3$종을 첨가하지 않은 시료에 대하여 전이거동 상대 전이도 및 분말특성을 고찰하기 위하여 X-선 회절분석, 시차열분석, FT-IR 분석, 비표면적 측정, 전자 현미경 관찰 등으로 비교, 고찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. $\alpha$-$Al_2O_3$의 제조

Fig.3은 $\alpha$-$Al_2O_3$상을 얻기 위하여 Yoldas[11-13]의 방법에 의하여 알콕사이드로 부터 합성된 분말을 각 온도에서 1시간 동안 열처리하여 제조된 분말들의 X-선 회절분석 결과이다.

일반적으로 boehmite($\gamma$-AlOOH)는 열처리 온도가 증가함에 따라 다음과 같이 전이된다[4].

$$\underset{\text{(orthorhombic)}}{\gamma\text{-AlOOH}} \xrightarrow{450℃} \underset{\text{(defect spinel)}}{\gamma\text{-}Al_2O_3} \xrightarrow{700℃} \underset{\text{(spinel)}}{\delta\text{-}Al_2O_3} \rightarrow$$

$$\underset{\text{(monoclinic)}}{\theta\text{-}Al_2O_3} \xrightarrow{1200℃} \underset{\text{(HCl)}}{\alpha\text{-}Al_2O_3}$$

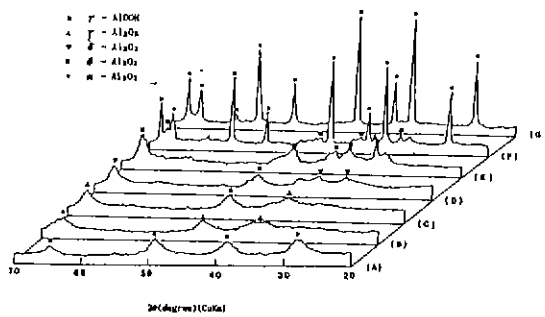


**Fig.3.** X-ray diffraction patterns of the powder, heat treated for 1hour at (A) 90, (B) 500, (C) 800, (D) 950, (e) 1050, (f) 1100, (g) 1150℃.

그러나 이러한 전이는 기공의 발전[15,16], 기계적 및 구조적인 면[17-19], 시간과 온도의 의존성[7,20-21] 등의 관점에서 광범위하게 특성지어진다.

Yoldas의 방법에 의하여 Al-sec-butoxide를 가수분해하여 합성한 본 연구에서는 열처리 온도의 상승에 따라 90℃에서 boehmite상, 500℃에서 800℃사이에서 $\gamma$-$Al_2O_3$상이 존재하고, 950℃ 부근의 온도에서 $\delta$-$Al_2O_3$상과 1050℃에서 $\theta$-$Al_2O_3$상이 나타났다. 1100℃에서 $\theta$-$Al_2O_3$상과 $\alpha$-$Al_2O_3$상이 공존하다가 1150℃에서 $\alpha$-$Al_2O_3$ 단일상으로 완전히 전이하였다. 즉 Yoldas의 방법으로 합성한 분말은 일반적인 boehmite의 결정구조 전이와 비슷한 경향으로 상전이하고 있으며 본 연구에서 종으로서 사용하려는 $\alpha$-$Al_2O_3$ 단일상은 1150℃에서 1시간의 열처리로 얻을 수 있었다. 이러한 전이는 알콕사이드의 가수분해 조건, 건조 조건 및 열처리 조건 등에 의해 민감하게 특정지어졌다[11,22-24].

### 3.2. $\alpha$-$Al_2O_3$종의 입도분포

1150℃에서 열처리하여 얻어진 미세한 $\alpha$-$Al_2O_3$ 분말은

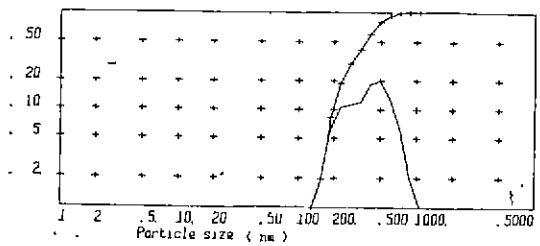


**Fig.4.** Particle size distributions of $\alpha$-alumina seed particles.

pH3으로 분산, 초음파 처리후 큰 입자들이나 응집체 등의 제거로 Fig.4에서와 같이 $\alpha$-$Al_2O_3$종 입자들의 누적분포가 매우 한정된 분포를 가지고 있음을 볼 수 있다. 이러한 $\alpha$-$Al_2O_3$종의 평균 입자크기는 0.27$\mu$m의 미세한 입자들로 이루어져 있다. 어떠한 물질이 결정상의 전이에 있어서 핵생성 자리로 작용하여 파종 효과를 나타내기 위하여서는 많은 수의 종(seed)이 기지(matrix)내에 균일하게 혼합되어야 하는데, 본 연구에서 합성되어 사용되는 $\alpha$-$Al_2O_3$종은 대단히 미세하고 그 입도분포가 매우 한정되어 있기 때문에 파종 효과를 충분히 나타낼 것이라 기대되어진다.

### 3.3. $\alpha$-$Al_2O_3$ 파종 효과

Fig.5는 $\alpha$-$Al_2O_3$종을 첨가하지 않은 경우와 각 $\alpha$-$Al_2O_3$종을 첨가한 경우의 시료를 10℃/min의 승온속도로 1200℃까지 가열하여 측정한 DTA 곡선이다. DTA는 상전이에 있어서 파종 효과를 측정하는 데 유효한 방법을 제시해주고 있으며, $\theta$-상에서 $\alpha$-상으로의 전이와 관련된 발열 피이크만이 파종에 영향을 받고 있음을 알 수 있다. 즉 $\alpha$-$Al_2O_3$종을 첨가하지 않은 경우(a)에 있어서는 $\theta$-상에서 $\alpha$-상으로의 전이가 1155℃에서 일어나는 반면에, $\alpha$-$Al_2O_3$종 첨가량이 0.1, 0.5, 1, 2, 3, 5wt%로 증가함에 따라 전이온도가 각각 1040℃, 1032℃, 1028℃, 1023℃, 1013℃, 1012℃로 크게 감소하고 있다. $\alpha$-상으로의 전이온도 뿐만 아니라 $\alpha$-$Al_2O_3$종 첨가량의 증가에 따라 피이크의 모양도 더욱 날카롭게 나타나고 있는데, 이것은 $\alpha$-$Al_2O_3$종의 첨가량이 증가함에 따라 $\theta$-상 기지내에 핵생성 빈도수가 증가하게 되어 $\alpha$-상으로 전이함에 있어서 각 $\alpha$-$Al_2O_3$종이 전이에 핵으로서 일시에 참여하게 되므로 더욱 빠른 시간에 전이하고 있음을 보여주고 있다.

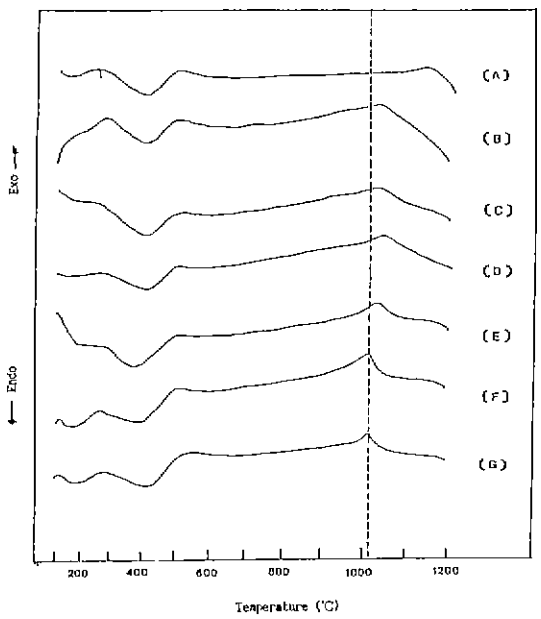


**Fig.5.** DTA curves of powder as a function of seed content ; (A) 0, (B) 0.1, (C) 0.5, (D) 1, (e) 2, (f) 3, (g) 5wt% seeded.

Fig.6은 DTA 결과에서 나타난 $\alpha$-상으로의 전이온도를 $\alpha$-$Al_2O_3$종 첨가량의 함수로 나타낸 것이다. 0.1wt%의 파종으로 전이온도가 급격히 저하하고 있으며, $\alpha$-$Al_2O_3$종 첨가량이 더욱 증가함에 따라 계속적으로 저하하다가 3wt% 이상에서는 거의 저하하지 않고 있다. 이것은 반응결정인 $\theta$-$Al_2O_3$ 기지내에서 온도의 상승에 따라서 생성결정, 즉 $\alpha$-$Al_2O_3$의 핵이 형성되고 이 핵의 결정학적 방향에 따라서 산화물의 양이온 확산이 화학적으로 상호교환함으로써 결정이 성장하는 topotactic 전이로서[23], 이러한 전이의 활성화에너지는 핵생성 에너지와 성장 에너지로 분리되어질 수 있다. $\alpha$-$Al_2O_3$가 종으로 첨가되면 각 $\alpha$-$Al_2O_3$종 입자들이 핵으로 작용하게 되어 핵생성을 위한 에너지가 감소하게 되므로 전체의 활성화 에너지가 감소하여 $\alpha$-상으로의 전이온도가 낮아진 것이라 할 수 있다.

Messing 등의 보고[8]에 있어서 상업용 boehmite 분말에서 출발한 boehmite 졸-겔에 상업용 $\alpha$-$Al_2O_3$ 입자를 파

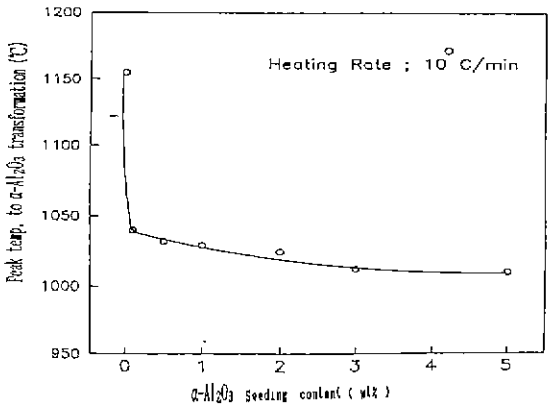


**Fig.6.** Peak temperature of DTA for $\theta$-to $\alpha$-alumina tranfsormation as a function of $\alpha$-alumina seeding contents.

증하였을 경우와 비교해 보면 $\alpha$-$Al_2O_3$종을 첨가하지 않았을 경우에 $\theta$-상에서 $\alpha$-상으로의 전이온도가 1215℃로 부터 1.5wt%와 10wt% $\alpha$-$Al_2O$를 파종한 경우에 각각 1075℃, 1050℃로 낮아진 데 비하여, 본 연구에 있어서는 0.1wt% $\alpha$-$Al_2O_3$종 첨가만으로도 전이온도가 1040℃로 급격히 저하하였으며, 또한 3wt%를 첨가한 경우에는 1013℃까지 저하하는 등의 파종 효과가 두드러지게 나타나고 있다. 이상의 결과는 합성방법 및 파종방법의 차이뿐만 아니라 가수분해시에 $\alpha$-$Al_2O_3$종의 표면효과 즉, $\alpha$-$Al_2O_3$종 입자 표면과 알콕사이드 가수분해물 사이에서의 어떤 약한 결합이 존재하여 $\alpha$-상으로의 전이시에 $\alpha$-$Al_2O_3$종의 입자 표면이 핵생성 자리를 제공하였다고 생각된다. 특히 0.1wt%의 파종량으로도 $\alpha$-상으로의 전이온도가 115℃로 급격히 낮아지고 있으나 그 이상의 $\alpha$-$Al_2O_3$종 첨가량에서는 큰 변화가 보이지 않는데, 이것은 0.1wt%의 파종이 겔 기지내에 가장 균일한 분산과 균질한 충진의 장점을 제공했다고 생각되며, 5wt% 파종의 경우에 전이온도가 저하하지 않고 있는 것은 $\alpha$-$Al_2O_3$종의 농도가 증가하여 그 분산이 덜 이루어져 겔 내에서 응집체가 형성되었기 때문이라 생각된다.

Fig 7은 $\alpha$-$Al_2O_3$종을 첨가하지 않은 경우와 $\alpha$-$Al_2O_3$종 첨가량에 따른 파종시료에 대하여 각각 900℃에서 100분간 열처리하여 얻은 시료들의 X-선 회절 분석 결과이다. $\alpha$-$Al_2O_3$종을 첨가하지 않은 경우(a)에 $\alpha$-$Al_2O_3$로의 전이가 전혀 일어나지 않았으나, 0.5wt% 파종한 경우(b)에서는 약 12%, 1wt% 파종한 경우에 약 17%, 3wt% 파종했을 때는 약 30%의 전이가 일어났다. Fig.8에서는 900℃에서 2.5시간 동안 열처리한 경우로서 $\alpha$-$Al_2O_3$종을 첨가하지 않았을 때는 마찬가지로 $\alpha$-상으로의 전이가 일어나지 않았으나, 1wt% 파종한 경우에 약 25%, 3wt% 파종한 경우에 약 60%의 전이가 일어났다. Fig.9는 950℃에서 1시간 동안 열처리한 경우로서 $\alpha$-$Al_2O_3$종을 첨가하지 않았을 경우에 약 20%의 전이가 보이고 있으나, 1wt% 파종한 경우에는 약 85%, 3wt% 파종했을 때는 완전히 $\alpha$-$Al_2O_3$ 단일상으로 전이가 일어났다. 이상의 X-선 회절분석 결과로 부터 가수분해시에 첨가된 $\alpha$-$Al_2O_3$종이 핵생성 자리를 제공하면서 $\theta$-상 기지내에서 핵으로 작용하여 $\alpha$-상으로의 전이속도가 증가하게 되었으며, 본 연구에서 3wt%의 파종한 경우에 950℃에서 100분간의 열처리로 $\alpha$-$Al_2O_3$ 단일상을 제조할 수 있었다. 그리고 열처리온도, 시간 및 $\alpha$-$Al_2O_3$종 첨가량이 증가함에 따라 $\alpha$-상으로의 전이속도가 빨라져 $\alpha$-상으로의 전이가 증진되었다.

Fig.10은 $\alpha$-$Al_2O_3$종을 첨가하지 않은 경우와 $\alpha$-$Al_2O_3$종을 첨가한 경우에 있어서의 FT-IR 측정 결과이다. 950℃에서 1시간 열처리 하였을 때 $\alpha$-$Al_2O_3$종을 첨가하지 않은 경우(a)에는 측정 중에 공기 중의 수분이 약간 흡수

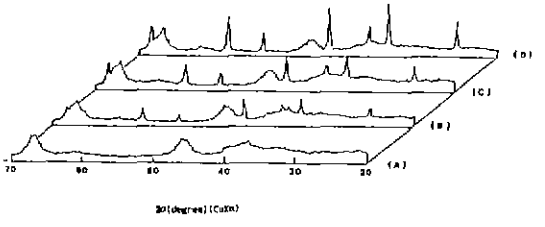


**Fig.7.** X-ray diffraction patterns of unseeded and seeded powder, heat treated for 100min at 900℃ (A) unseeded, (B) 0.5, (C) 1, (D) 3 wt% seeded

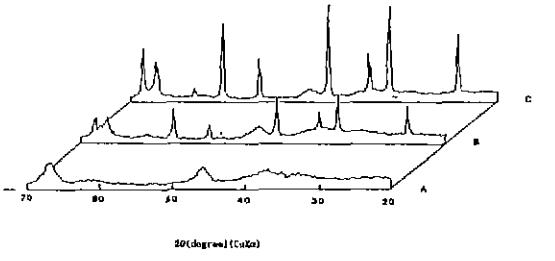


**Fig.8.** X-ray diffraction patterns of unseeded and seeded powder, heat treated for 2.5hr at 900℃ , (A) 0, (B) 1, (C) 3wt% seeded.

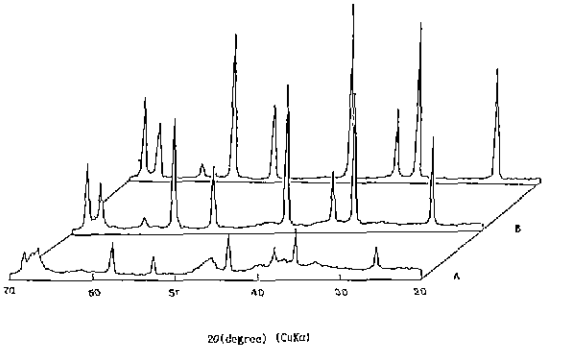


**Fig.9.** X-ray diffraction patterns of unseeded and seeded powder, heat treated for 100min at 950℃. ; (A) 0, (B) 1, (C) 3wt seeded.

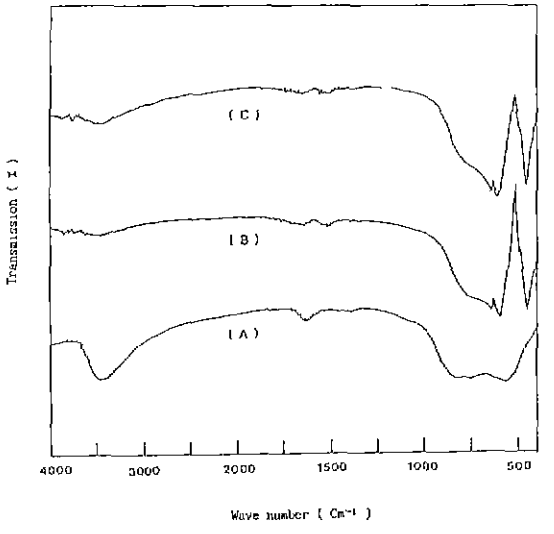


Fig 10. FT-IR spectra of unseeded and seeded sample heat treated for 1hr. (A) unseeded, 950℃, (B) 3wt% seeded, 950℃, (C) unseeded, 1150℃.

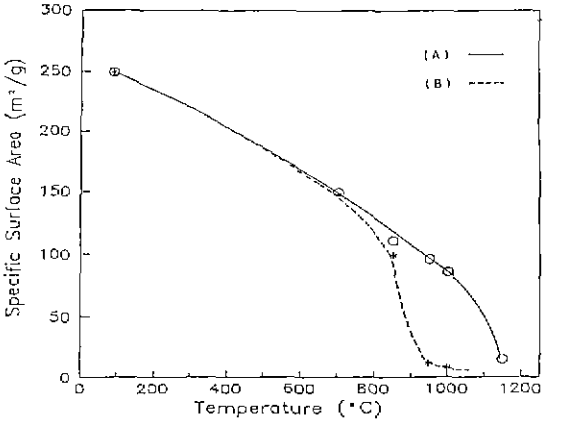


Fig.11 Change of the specific surface area of unseeded and seeded powder with calcination temperature ; (A) unseeded, (B) 5wt% seeded.

되어 나타나는 3450$cm^{-1}$의 OH기의 신축진동과 H-O-H의 굽힘진동에 의한 수분의 특성을 나타내는 피이크가 보이고 있으나, 3wt% $\alpha$-$Al_2O_3$종을 첨가한 시료의 경우(b)에는 이러한 수분 흡수에 의한 피이크가 완전히 소멸되었으며, 400$cm^{-1}$에서 1000$cm^{-1}$의 파장범위에서 $\alpha$-$Al_2O_3$의 Al-O 결합의 특성 피이크가 강하게 나타나고 있다. 이러한 스펙트럼은 $\alpha$-$Al_2O_3$종을 첨가하지 않고 1150℃에서 열처리하여 얻은 $\alpha$-$Al_2O_3$의 피이크(c)와 잘 일치하고 있다. 이상의 결과로 부터 3wt% $\alpha$-$Al_2O_3$종을 첨가한 경우에 950℃에서 100분 동안 열처리하여 $\alpha$-$Al_2O_3$ 단일상으로 완전히 전이하였다는 X-선 회절분석 결과를 확인해 주고 있다.

### 3.4. $\alpha$-$Al_2O_3$ 파종 합성 분말의 특성

Fig 11은 $\alpha$-$Al_2O_3$종을 첨가하지 않은 경우와 $\alpha$-$Al_2O_3$종을 첨가하였을 때의 열처리 온도에 따른 비표면적의 변화를 나타낸 것이다 $\alpha$-$Al_2O_3$종을 첨가하지 않은 경우(a)에 있어서 700℃, 850℃, 950℃, 1000℃로 열처리 온도가 상승함에 따라 비표면적이 149.1, 110.7, 96.2, 85.8$m^2/g$으로 각각 감소하고 있으며, 1000℃에서도 아직 다공질의 전이 알루미나로 높은 비표면적을 가지고 있다 그러나 5wt%의 $\alpha$-$Al_2O_3$종을 첨가한 경우(b)에 있어서 700℃, 850℃로 온도 상승에서는 $\alpha$-$Al_2O_3$종을 첨가하지 않은 경우와 비슷한 경향으로 비표면적이 감소하고 있으나, 950℃, 1000℃로 열처리 온도가 상승함에 따라 비표면적이 각각 11 9, 8.3$m^2/g$으로 급격히 감소하고 있다. 이러한 현상은 $\alpha$-$Al_2O_3$종이 첨가됨에 따라 전이 동력학이 증진되어 vermicular 구조 발달을 방해함으로써 비표면적이 감소된다고 보고된 바 있다[1,9] 이때 $\alpha$-$Al_2O_3$로의 전이 과정은 $\alpha$-$Al_2O_3$종이 첨가됨으로써 전이 활성화 에너지 중에 핵생성 에너지가 감소하여 전체 활성화 에너지는 성장조절이 지배하는 전이과정이 되므로, 입차성장을 동반하게 되어 비표면적을 감소시키고 있다. 특히 $\alpha$-$Al_2O_3$종을 첨가하지 않은 경우에 1150℃에서 형성된 $\alpha$-$Al_2O_3$의 비표면적 값 15 1$m^2/g$ 보다도 seed를 첨가한 경우에 1000℃에서 형성된 $\alpha$-$Al_2O_3$의 비표면적 값이 8.3$m^2/g$으로 훨씬 적게 나타나고 있다. 이것은 파종에 의해 vermicular 구조 발달이 방해되고, 전이시 입자성장이 동반되어 비표면적이 감소하였다는 문헌[1,9]과도 잘 일치하고 있다

Fig 12는 $\alpha$-$Al_2O_3$ 파종에 따른 시료분말들의 TEM 사진이다 3wt% $\alpha$-$Al_2O_3$종을 첨가한 경우의 상온에서 TEM 사진(a)은 전체적으로 흐릿하게 보이고 있는 boehmite 겔 기지내에 $\alpha$-$Al_2O_3$종 입자들이 무질서하게 분포되어 있다 950℃에서 1시간 동안 열처리 함에 따라 $\alpha$-$Al_2O_3$종을 첨가하지 않은 경우 (b)의 분말은 아주 미세한 입자들과 약간의 작은 응집체들로 이루어지 있으나. 3

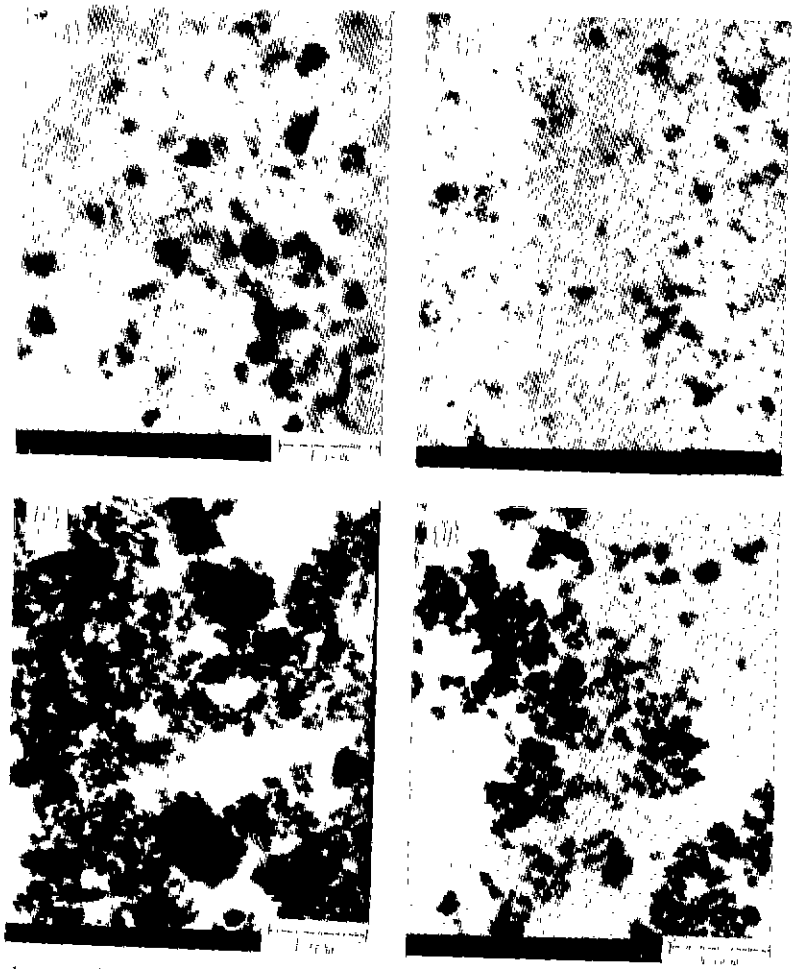

**Fig 12.** TEM photographs of unseeded and seeded powders, (A) 3wt% seeded at room temperature and heat treated for 1hr, (B) unseeded at 950℃, (C) unseeded at 1150℃.

wt% $\alpha$-$Al_2O_3$종을 첨가한 경우(c)에 있어서의 분말들은 상대적으로 큰 응집체들로 이루어지 있다. 이러한 현상은 $\alpha$-$Al_2O_3$종이 첨가됨으로써 $\alpha$-$Al_2O_3$로의 전이 에너지의 핵생성 에너지가 감소하여 성장 과정이 지배하는 전이가 되며, 이때 입자성장이 동반되고 또한 입자들의 자체소결 효과로 인하여 상대적으로 커다란 응집체들로 이루어져 있다. 그리고 $\alpha$-$Al_2O_3$종을 첨가하지 않고 1150℃에서 1시간 동안 열처리하여 생성된 $\alpha$-$Al_2O_3$ (d)와 비교해 보면 3wt% 파종에 의해 950℃에서 생성된 $\alpha$-$Al_2O_3$가 더욱 크고 많은 응집체들로 이루어지 있는 것을 볼 수 있는데, 이것은 전이 구동력의 증가로 인한 비표면적의 감소현상과 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

## 4. 결 론

Al-sec-butoxide의 가수분해시에 Yoldas의 방법으로 자체 생성한 미세한 $\alpha$-$Al_2O_3$종을 가수분해수에 분산시켜 물과 함께 동시첨가하여 가수분해 하였다. 이렇게 파종하여 합성한 시료들의 전이거동 및 분말특성을 규명하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 가수분해시에 $\alpha$-$Al_2O_3$종이 증류수와 동시첨가로 겔 기지내에 균일한 분산과 층진이 이루어졌으며 또한 가수분해시 $\alpha$-$Al_2O_3$종의 표면이 진이시에 핵생성 자리를 제공함으로써 0.1wt%의 파종만으로도 전이온도가 115℃나 하강하여 1040℃에서 전이가 일어났다.

2) $\alpha$-$Al_2O_3$ 파종으로 인한 전이의 핵생성 에너지의 감소로 3wt%의 $\alpha$-$Al_2O_3$종을 첨가한 경우에 950℃에서 100분간의 열처리로 $\alpha$-$Al_2O_3$를 제조할 수 있었으며, $\alpha$-$Al_2O_3$종 첨가량이 증가함에 따라 핵생성 빈도수가 증가하여 $\alpha$-상으로의 전이가 일시에 일어났다.

3) $\theta$-상에서 $\alpha$-상으로 전이시 $\alpha$-$Al_2O_3$종이 첨가됨으로써 vermicular 구조 성장이 억제되었고, 이때 입자들의 성장과 자체소결로 인하여 $\alpha$-$Al_2O_3$종을 첨가하여 1000℃에서 제조한 $\alpha$-$Al_2O_3$의 비표면적을 파종하지 않은 85.8 $m^2/g$에서 8.3$m^2/g$으로 감소하였다.

**「감사의 말씀」**

본 연구는 1989년도 문교부 신소재분야 학술연구 조성비에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## REFERENCES

1. M.J. Buerger, "Polymorphism and Phase Trasformations," *Fortscher Mineral.*, **39** (1) 9-24 (1961).
2. C.N. Rao and K.J. Rao, "Phase Transformation in Solids," in Proggess in Solid State Chem., 4, 67 (1967).
3. P.A. Badkar and J.E. Bailey, "The Mechanism of Simultaneous Sintering and Phase Transformation in Alumina," *J. Mat. Sci.*, **11**, 1794-1806 (1976).
4. M. Kumagai and G.L. Messing, "Enhanced Densification of Boehmite Sol-Gels by $\alpha$-$Al_2O_3$ Seeding," *J. Am. Ceram. Soc*, **67** (11) C-230-C-231 (1984).
5 Y. Wakao and T Hibino, "Effects of Metallic Oxides on Alpha Transformation of Alumina," Nagoya Kogyo Gijutsu Shikensko Hokoku, 11, 588-595 (1962)
6. G.C. Bye and G.T. Simpkin, "Influence of Cr and Fe on Formation of $\alpha$-$Al_2O_3$ from $\gamma$-$Al_2O_3$," *J. Am. Ceram. Soc.*, 57 (8) 367-371 (1974).
7. S.J. Wilson and G.D. McConnell, "A Kinetic Study of the System Gamma AlOOH/$Al_2O_3$," *J. Solid State Chem.*, 34, 315-322 (1980).
8 M. Kumagai and G.L Messing, "Controlled Transformation and Sintering of Boehmits Sol-Gel by $\alpha$-$Al_2O_3$ Seeding," *J. Am. Ceram. Soc.*, 68 (9) 500-505 (1985).
9. R.A Shellelman, G.L. Messing and M. Kumagai, "$\alpha$-$Al_2O_3$ Transformation in Seeded Boehmite Gels," *J. Non. Cryst. Solids*, **82**, 277-285 (1986).
10. R.A. Shellelman, G.L. Messing, "Liquid-Phase-Assisted Transformation of Seeded $\gamma$-Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** (5) 317-322 (1988).
11. B.E Yoldas, "Alumina Sol Preparation from Alkoxides," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **54** (3) 289-290 (1975).
12. B.E. Yoldas, "Alumina Gels that from Porous Transparent Alumina," *J. Mat. Sci.*, **10**, 1856-1860 (1975).
13. B E. Yoldas, "A Transparent Porous Alumina," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **54** (3) 286-288 (1975).
14. K. Wefers and G.M. Bell, "Oxides and Hydroxides of Aluminum," Tech. Paper No.19, Alcoa (1972).
15. R.K. Iler, "Fibrillar Colloidal Boehmite ; Progressive Conversion to Gamma, Theta and Alpha Aluminas," *J. Am. Ceram. Soc.*, **44** (12) 618-624 (1961).
16 S.J. Wilson, "The Deveopment Porous Microstructures during the Dehydration of Boehmite," *Mineral Mag*, **43**, 301-306 (1979).
17. J Rougueral, "Critical Examination of Several Problems Typically Found in the Kinetic Study of Thermal Decomposition Under Vacuum," *J. Thermal Anal.*, **5**, 203-215 (1973).
18 S.J. Wilson, "Phase Transformations and Deveopment of Microstructure in Boehmite-Derived Transition Aluminas," *Proc. Br. Ceram Soc.*, **28**, 281-294 (1979).
19. S.J. Wilson and M H. Stacey, "The Porosity of Alumium Oxide Phase Derived from Well-Crystallized Boehmite," *J. Colloid Interface Sci.*, **82** (2) 507-517 (1981).

20. H.C. Stumpf, A.S. Russell, J.W. Newsome, and C.M. Tucker, "Thermal Transformations of Aluminas and Alumina Hydrates," *Ind. Eng. Chem*, **42**, 1398-1403 (1950).
21. F.W. Dynys and J.W. Halloran, "Alpha Alumina Formation in $Al_2O_3$ Gels," in Ultrastructure Proc. of Ceram., Glass, and Composites, 145-151 (1984).
22. B E. Yoldas, "Hydrolysis of Aluminum Alkoxides and Bayerite Conversion," *J Appl. Chem. Biotechnol.*, **23**, 803-809 (1973).
23. J.Y. Chane Ching and L.C Klein, "Hydrolysis in the Al-Sec-Butoxide-Water-Isopropyl Alcohol System66 . I. Rheology and Gle Structures," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71** (1) 83-85 (1988).
24. J.Y. Chane Ching and L.C. Klein, "Hydrolysis in the Al-sec-butoxide-Water-Isopropyl Alcohol System ; II, Aging and Microstructure," *Ibid.*, **71** (1) 86-90 (1988).
25. F.D Bloss, Crystallization and Crystal Chemistry, Holt, Rionehart and Winston Inc., 335-338 (1971).