

구형의 단분산 Alumina 및 Mg-doped Alumina의 합성과 소결에 관한 연구

이중윤 · 부재필 · 최상홍
한양대학교 무기재료공학과
(1993년 7월 5일 접수)

Preparation of Monodispersed, Spherical Al_2O_3 and Mg-doped Al_2O_3 Powder and Sintering Characterization of These Powders

J. Y. Lee, J. P. Boo and S. H. Choi
Dept. of Inorg. Mat. Eng., Hanyang Univ.
(Received July 5, 1993)

요 약

Alkoxide의 가수분해법으로 alumina 및 Mg-doped alumina 단분산 미립자를 합성하였으며, 이들 합성분체의 소결특성을 연구하였다. 소수성인 n-octanol에 $Al(O\text{-}sec\text{-}C_4H_9)_3$ 및 $Mg(OC_2H_5)_2$ 를 용해시키고 친수성 용매인 acetonitrile을 적정량 혼합하고 분산제로 hydroxypropyl cellulose(HPC)를 첨가한 후 가수분해하여 평균입경이 0.3 μm 인 단분산 미립자를 얻었다. 조제한 미립자는 1000°C 이상에서 대부분 α -alumina로 전이하고, 이들 분말을 소결할 경우 1600°C에서 이론밀도의 98% 정도로 치밀한 소결체가 얻어졌으며, alumina 단미인 경우에 비하여 Mg-doped alumina의 소결체 입자의 크기가 비교적 균일하였다.

ABSTRACT

Monodispersed alumina and Mg-doped alumina fine particles were prepared by controlled hydrolysis of alkoxides. Aluminium alkoxide and magnesium alkoxide were dissolved into complex solvent which was composed of hydrophobic n-octanol and hydrophilic acetonitrile. Hydroxypropyl cellulose(HPC) was used as a dispersant for the alumina particles. The size of these prepared powders was approximately 0.3 μm . In the case of sintering above 1000°C, most of these prepared powders were transformed to α -alumina. The relative density of the sintered body of these prepared powders at 1600°C was 98%. The sintered body of the Mg-doped alumina powder had more uniform grain size than that of the undoped alumina powder.

1. 서 론

신뢰성 높은 고기능성 세라믹스를 제조하기 위해서는 입자의 형상과 크기에 대한 제어가 가능하여야 한다. Ellis 등¹⁾은 결함없는 ceramics 제조에 필요한 완전한 분말은 크기가 sub-micrometer이며 입도분포가 평균입경에서 편차 10% 이하이어야 한다고 하였다. 최근 sub-micrometer의 단분산 미립자인 산화물 분말의 합성이 점차 확대 연구되기 시작했으며 현재까지 여러 산화물에 대해서 그 합성이 이루어져 왔다. 금속 알콕사이드의 가수분해법으로 입도 분포가 균일한 단분산 미립자를 얻을 수 있었으며, SiO_2 , TiO_2 , SnO_2 , ZrO_2 등의 전기음

성도가 큰 여러 산화물에 대해서는 오래전부터 그 합성이 이루어져 왔다²⁻⁸⁾. 그러나 전기음성도가 작은 alumina의 경우는 빠른 가수분해 속도와 응집성 등의 제어하기 어려운 물성으로 인하여 그 합성이 힘들었는데, 최근에 이르러서 알콕사이드의 가수분해법을 통한 합성이 발표되었다⁹⁻¹¹⁾.

단분산 입자를 제조할 때 Bowen과 Stöber 등^{2,12)}은 SiO_2 제조에서 methanol, ethanol, n-propanol, n-butanol의 순으로 가수분해 속도가 늦어진다고 했고, Bowen과 Mizutani 등은^{2,13,14)} SiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 의 제조에서 alcohol의 carbon chain length가 길수록 단분산 입자는 얻기 힘들고 butanol에서 carbon branch의 수가 증가할수록

alkoxide의 금속 원자와 결합하는 butanol의 입체적 장애(sterically bulky)효과가 커져서 가수분해를 장애하고 응집체도 증가하게 되므로 branch가 없는 alcohol을 사용해야 한다고 하였다. 또한 Ogihara, Kato 등^{10,11)}은 단분산 alumina의 가수분해속도를 제어하기 위하여 친수성 용매인 acetonitrile과 소수성 용매인 n-octanol을 혼합하여 사용했다고 하였다.

본 연구에서는 alumina에 고기능성을 부여하기 위하여, 소결시 입성장을 제어하기 위하여 MgO를 Al₂O₃에 대해서 0.1 wt% 복합시킨 Al₂O₃를 주성분으로 하는 복합 미립자를 단분산의 형태로 합성하였고, 이들 미립자를 사용하여 소결하였을 때의 소결 양상을 검토하였다.

2. 실험방법

2.1. 분말 합성

Alumina원으로 aluminum sec-butoxide, Al(O-sec-C₄H₉)₃를 사용하였고, magnesia원으로는 Magnesium diethoxide, Mg(O-C₂H₅)₂를, 용매로서는 n-octanol, n-butanol, acetonitrile을 사용하였다.

단분산 alumina 미립자를 합성하는 경우 60°C로 유지된 항온조 속에서 용매 n-octanol 50 vol%에 자석교반기로 교반하면서 Al(O-sec-C₄H₉)₃ 0.05 mole과 분산제로써 hydropropyl cellulose(HPC : 분자량 100,000) 0.1 g/l를 용해시킨 후 냉각하고, acetonitrile 40 vol%, n-octanol 8 vol%, n-butanol 2 vol%를 혼합한 혼합용매에 가수분해수(중류수)를 0.1 mole 첨가하여 가수분해용액을 만든 후 상온에서 교반하면서 alkoxide 용액에 가수분해용액을 몇초의 짧은 시간내에 붓는다. 혼합용액은 몇초내로 가수분해가 일어나며 이 가수분해된 용액을 자석교반기 위에서 5분간 교반시킨 후 상온에서 30분간 숙성을 거쳐 원심분리에 의하여 고상을 분리하여, 105°C 건조기에서 24시간 건조하고, 건조된 분말에 혼합된 소량의 gel상을 분리하여 단분산 alumina 분말을 얻었다.

단분산 Mg-doped alumina 미분말을 합성하는 경우에는 n-octanol에 Al(O-sec-C₄H₉)₃ 0.05 M, MgO가 Al₂O₃에 0.1 wt%가 되도록 Mg(O-C₂H₅)₂를 첨가하며 분산제로써 HPC를 0.1 g/l를 혼합하고 70°C의 항온조에서 4시간 이상 환류시켜 alkoxide를 녹인 후 이하의 공정은 위의 단분산 alumina를 만드는 공정과 같이 하였다.

가수분해 용액 중의 n-butanol, n-octanol, acetonitrile 및 H₂O의 양을 일정하게 하고 alkoxide 용액 중의 n-butanol과 n-octanol의 양을 변화시킨 경우를 B Series로, alkoxide 용매를 n-octanol으로 고정하고 가수분해용액

중의 몰량을 0.05~0.3 mole로 변화시킨 경우를 H series로, 분산제 첨가전후를 비교한 것을 P series라 하였다.

2.2. 분말 특성 조사

얻어진 분말의 형상, 크기, 분산성, 입도분포 등을 scanning electron microscope(SEM : JEOL사제 JSM-35CF형)를 이용하여 25 kV, 20 mA의 조건으로 관찰하였다. 입도분포의 측정은 주사전자현미경사진에 나타난 미립자중에 140개를 임의로 선정하여 그들의 지름을 calipers를 사용하여 5회 이상 측정한 평균값을 구하였다. 합성분말의 결정성, 응집상태 및 하소분말의 상태를 알아보기 위해 transmitted electron microscope(TEM : Akashi사제)를 사용하여 200 kV로 투과상과 전자회절상을 관찰하였다. 또한 inductively coupled plasma(ICP : VG Elemental사제 PQ II+형)를 사용하여 Mg doping 여부를 확인하였다. 얻어진 분말과 이 분말의 열처리에 따른 상변화는 분말 X-선 회절법을 이용하여 분석하였다. 열처리하는 소결 온도까지 가열후 급냉하는 방법으로 했다. 얻어진 분말의 열적 거동은 thermogravimetry-differential thermal analyser(TG-DTA : Mac Science사제)를 사용하여 상온에서 1200°C 까지 승온 속도 10°C/min로 측정하였다.

2.3. 소결체 제조 및 특성조사

얻어진 분말은 1000°C에서 1시간 하소하여 대부분 α-Al₂O₃로 전이시켰으며 하소한 분말을 유발에서 분쇄하여 disk mold를 사용하여 76 KPa로 성형하고 153 MPa으로 cold isotatic press(CIP)하였다. 승온계획을 잡기 위하여 1000°C 하소한 분말을 성형하여 thermo-mechanical analyser(TMA : Rigaku사제)를 사용하여 1200°C까지 10°C/min로 승온, 1200°C에서 1시간 유지하여 측정하였다. TMA 측정 결과에 따라 소성시의 승온속도는 950~1120°C에서만 승온속도를 4°C/min로 하고 목적온도까지 10°C/min로 승온하여 1400~1600°C에서 2시간 유지하였다. 얻어진 소결체의 미세구조는 diamond paste로 연마한 후 1500°C에서 13분간 thermal etching시키고 SEM을 이용하여 관찰하였다. 각 소결체의 밀도는 KSL 3114에 따라 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 단분산 Alumina 및 Mg-doped Alumina 미분말 Alkoxide의 양을 0.05 mole로 고정하고 용매의 양과

Table 1. Effects of Various Alkoxide and Hydrolytic Solution

	Alkoxide Solution (vol.%)			Hydrolytic Solution (vol.%)				Induction period	Morphology
	Butanol	Octanol	HPC	Butanol	Octanol	Acetonitrile	H ₂ O		
B1	0	50	0.1 g/l	2	8	40	0.1 M	few sec.	monodisperse
B2	5	45						5 min.	polydisperse
B3	20	30						48 hr.	agglomerate
H1	0	50	0.1 g/l	2	8	40	0.05 M	few sec.	monodisperse
H2							0.1 M		monodisperse
H3							0.2 M		polydisperse
H4							0.3 M		agglomerate
P1	0	50	0.1 g/l	2	8	40	0.1 M	few sec.	monodisperse
P2			0						agglomerate

물량을 변화시켰을 때 생성한 분말입자의 양상을 Table 1에 나타내었다.

Fig. 1은 B series 즉, 가수분해 용액을 n-butanol 2 vol%, n-octanol 8 vol%, acetonitrile 40 vol% 및 H₂O 0.1 mole로 일정하게 하고 alkoxide 용액 중의 n-butanol의 양을 0 vol%, 5 vol%, 20 vol%로 변화시킨 용매에서 합성한 Al₂O₃ 분말의 SEM 사진이다. Alkoxide의 용액중 n-butanol이 0 vol%, 5 vol%, 20 vol%로 증가함에 따라 형상의 변화는 단분산→다분산→응집체로 변화하였다. 즉 alkoxide 용매로써 n-octanol만 사용하였을 경우 수초나 가수분해되어 양호한 단분산 미립자를 얻었으며, 첨가된 n-butanol의 양이 많아지면 가수분해 시간이 길어지며 응집체가 생겼다. 한편 5 vol%의 n-butanol을 가수분해용액에 첨가한 경우에는 n-butanol이 없는 경우와 같은 양상을 나타내었다. 즉 용액 속에서 금속원자와 결합한 n-butanol이 가수분해 속도를 장애하는 효과가 있는 것으로 나타난다

Fig. 2는 H series 즉, 용매는 총량에 대해 n-octanol 58 vol%, n-butanol 2 vol%, acetonitrile 40 vol%로 고정하였고, 가수분해시키기 위한 H₂O의 농도를 0.05~0.3 mole까지 변화시킨 경우이다. H₂O의 농도가 0.05~0.1 mole 사이에서 단분산 미립자가 얻어졌으며, 0.2, 0.3 mole로 증가시키에 따라 다분산을 거쳐 응집상을 나타내었다. 이는 H₂O의 양이 증가함에 따라 H₂O를 혼합한 직후 혼합용액이 균질해지기 이전에 혼합용액내 어떤 곳에서 핵생성에 충분한 물량이 존재하여 다른 부분보다 먼저 핵이 생성, 성장하여 다분산상을 나타내며, 물량이 지나치게 많게 되면 짧은 시간에 좁은 범위내에서 지나치게 많은 핵이 생성하여 이들이 응집하는 양상을 나타낸다. 0.05 mole 이하의 농도에서는 핵생성이 동시에

일어나지 않고 어떤 시간에 걸쳐 일어나며 이 시간에 핵생성과 성장이 동시에 진행되어 다분산되는 양상을 나타낸다.

콜로이드 입자들간에 작용하는 힘들은 (1) Brownian motion, (2) van der Waals attraction, (3) electrostatic repulsion, 그리고 (4) steric interaction 등이 있다. 이중 앞의 3항의 힘만이 작용하는 계를 "electrostatic"이라고 하며, 그들의 거동은 대전된 입자표면에 흡착된 이온의 성질과 농도에 따른다. 4항의 힘은 입자표면에 흡착된 고분자로부터 나오며 고분자와 용매의 종류에 따라 자유에너지의 증감이 결정되고 자유에너지가 감소하도록 선택된 고분자와 용매는 개의 자유에너지를 낮추어 결과적으로 입자들간의 척력 효과를 가져오며 그 힘은 흡착된 고분자의 두께에 따라 증가한다.

합성한 단분산 입자의 크기는 0.3 μm 정도로 응집하려는 경향이 있다. 따라서 steric repulsion을 증가시켜 입자간의 응집을 방지하기 위해 분산제로 HPC를 사용하였으며 그 농도는 uncelle이 형성되지 않도록 0.1 g/l로 낮게 하였다. Fig. 3은 단분산 alumina 미분말을 합성할때 alkoxide 용액 내에 분산제로 사용한 HPC의 존재 유무에 따라서 합성한 분말의 SEM 사진이다. HPC를 첨가하지 않은 경우에 비하여 0.1 g/l 첨가한 경우에 양호한 분산성을 나타내었다. 이는 Mg-doped alumina 미분말의 경우에도 같은 양상이었다.

그리고 magnesium의 고용을 위하여 환류를 행하였다. Magnesium-ethoxide(Mg(OC₂H₅)₂)는 상온에서 고상으로 octanol에 비교적 낮은 용해도를 가지므로 4시간 이하로 환류를 행할 경우 미량의 적은 입자가 용액내에 잔존해 있다. 용해 후에도 용액내에서 균질도를 향상 시키고 Al alkoxide의 alkoxy기와 치환할수 있는 기회를 충분히

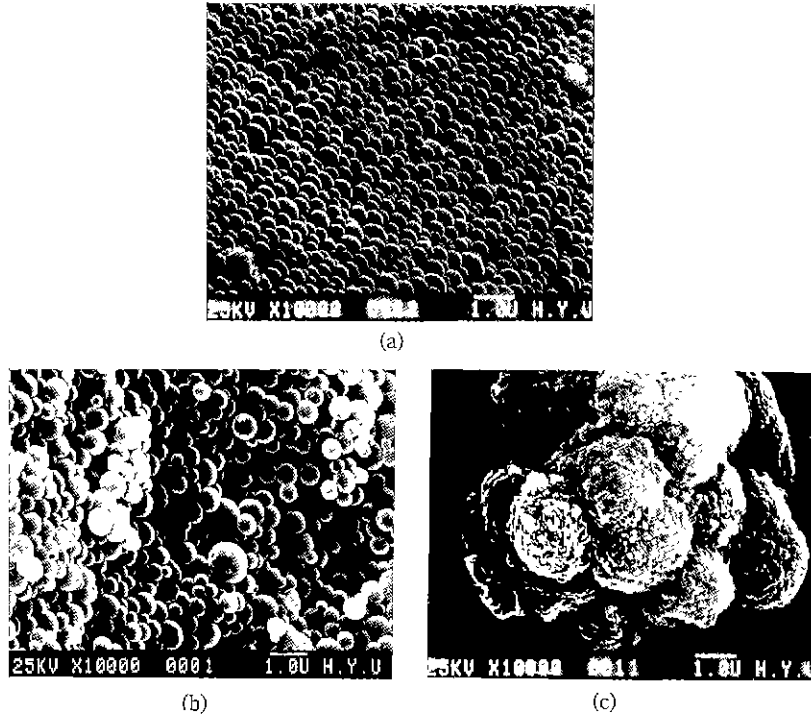


Fig. 1. SEM micrographs of synthesized Al_2O_3 powders with various amounts of butanol in solution (a) 0 vol.% butanol (b) 5 vol.% butanol (c) 20 vol.% butanol.

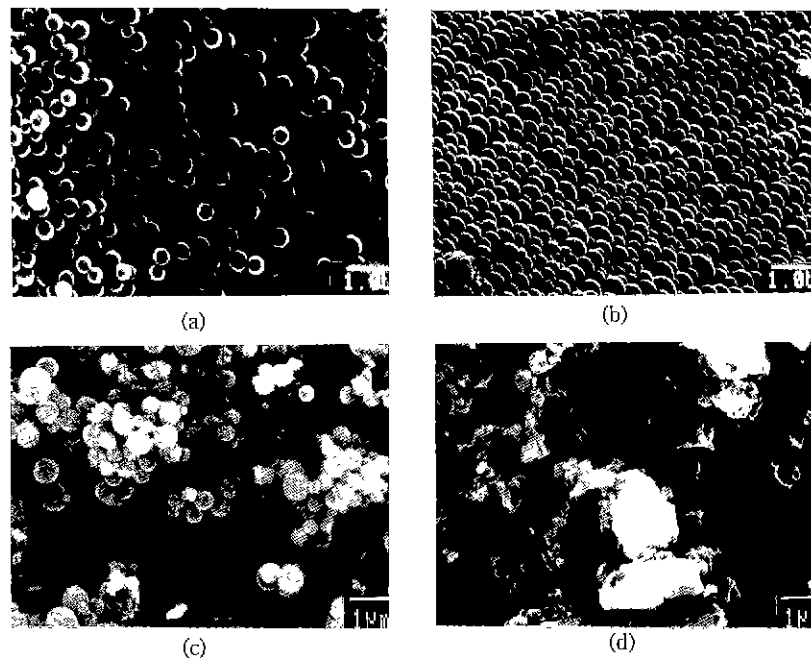
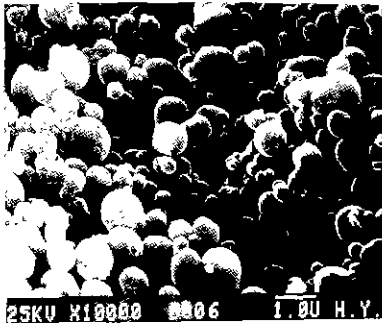
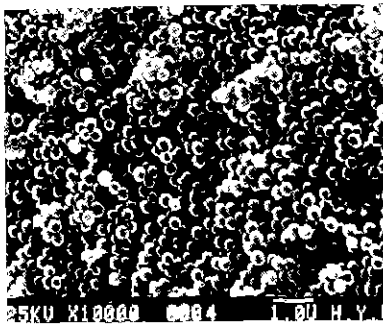


Fig. 2. SEM micrographs of synthesized Al_2O_3 powders with various amounts of H_2O in hydrolytic solution (a) 0.05 M (b) 0.1 M (c) 0.2 M (d) 0.3 M.



(a)



(b)

Fig. 3. SEM micrographs of synthesized Al_2O_3 powders affected by dispersant (a) No dispersant (b) HPC of 1g/l.

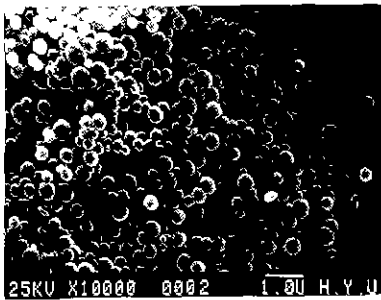


Fig. 4. SEM micrographs of synthesized Mg-doped Al_2O_3 powders.

가이드로록 하기 위하여 4시간 이상의 충분한 환류를 행해야 한다. Fig. 4는 합성한 단분산 Mg-doped Al_2O_3 미분말의 SEM 사진이다.

3.2. 합성분말의 특성분석

합성한 단분산 alumina 미분말을 SEM을 사용하여

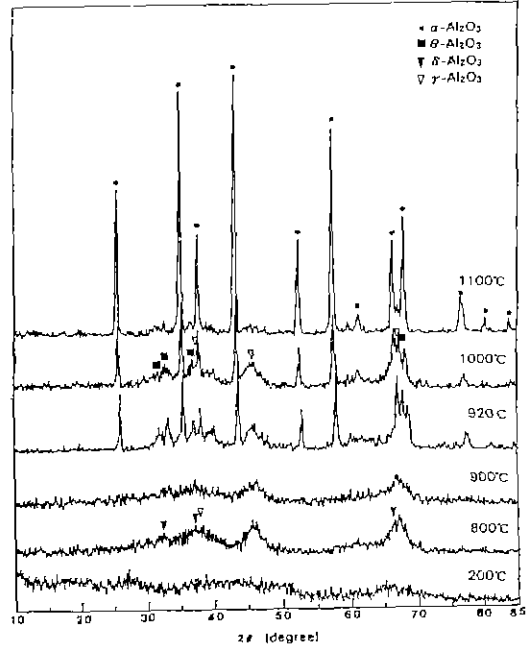


Fig. 5. XRD patterns of synthesized Al_2O_3 powders at various temperatures.

입도분포분석을 행하였다. 합성한 alumina 및 Mg-doped alumina 단분산 미립자는 0.2~0.4 μm 의 좁은 입도분포를 나타내었으며 평균 입자크기는 0.27 μm 이었다.

이들 분말의 온도에 따른 상변화를 X-ray diffraction (XRD)으로 분석하였다 Fig. 5는 alumina 미분말을 200 $^{\circ}C$ 부터 1100 $^{\circ}C$ 까지 열처리하여 냉각했을 때의 XRD pattern이다. 비정질이었던 분말은 800 $^{\circ}C$ 에서부터 γ , δ - Al_2O_3 의 중간상으로 서서히 결정화되기 시작하고 920 $^{\circ}C$ 부터 θ , α - Al_2O_3 로 전이하여 1000 $^{\circ}C$ 이상에서는 대부분 α - Al_2O_3 로 존재했다 Mg-doped alumina 미분말을 1100 $^{\circ}C$ 로 하소하여 측정하였을 경우에도 Mg가 복합됨으로 인한 변화는 보이지 않았다(Fig. 6).

Fig. 7은 합성한 alumina 미분말의 열분석 결과이다. 100 $^{\circ}C$ 정도에서의 흡열은 부착 수분의 탈수에 의한 것이고 250 $^{\circ}C$ 부근의 약한 발열은 미증발 용매의 연소에 의한 것이다. 300 $^{\circ}C$ 부근의 강한 발열 peak는 미반응 alkoxide의 연소에 의한 것이라 생각되며 400~800 $^{\circ}C$ 부근의 완만한 발열은 이때에 중량감소가 있는 것으로 보아서 연소가 계속되고 있는 것으로 보이며, 800 $^{\circ}C$ 이상에서는 XRD 분석결과에서 나타난 바와 같이 결정화와 연속적인 전이에 의한 것으로 보인다. 중량감소는 초기의 탈수와 연소에 의해서 연속적으로 일어나며, 550 $^{\circ}C$ 전후로 대체로 중량감소는 끝나며, 총중량감소는 53.6%

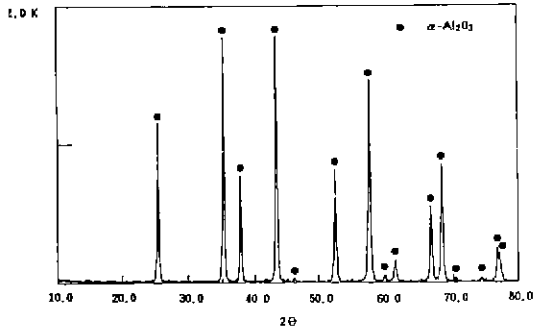


Fig. 6. Low speed scanned XRD patterns of synthesized Mg-doped Al_2O_3 powders calcined at $1100^\circ C$ 1 hr.

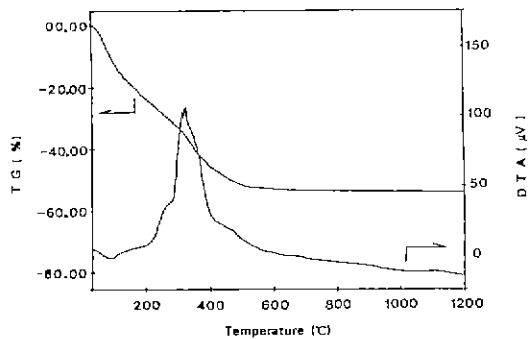


Fig. 7. TG-DTA curves of synthesized Al_2O_3 powder.

정도이다.

Fig. 8은 magnesium의 고용을 정량하기 위한 ICP 측정 결과이다. Alumina에 대한 MgO 0.1 wt%는 $WMg/WAl = 2281 \times 10^{-6}$ 에 해당되는데, 합성한 Mg-doped alumina 분말의 측정결과는 $WMg/WAl = 332 \times 10^{-6}$ 이었다 이는 magnesium ethoxide의 수분과의 급격한 반응성으로 인해 공기중의 수분과 수화한 것들은 alcohol 용매에 용해되지 않고, 가수분해에 참여하지 못하여 복합되지 못한 것으로 생각된다.

Fig. 9는 합성한 Mg-doped alumina 미분말의 성형체의 TMA 분석 결과이다. 수축이 일어나기 시작한 온도는 $970^\circ C$ 이며, $1050^\circ C$ 에서는 신속한 수축이 일어나 수축율이 최대가 되었으며, $1100^\circ C$ 정도에서 수축율이 줄어들어 기울기가 완만하게 되기는 하나 측정된 $1200^\circ C$ 까지 수축은 계속된다. $970^\circ C$ 에서 $1100^\circ C$ 까지의 수축은 $1200^\circ C$ 에서 1시간 유지할 때까지의 총수축의 50% 정도이다. 이로써 소결시 온도구간 $950 \sim 1120^\circ C$ 에서 승온속도를 $4^\circ C/min$ 로 하였다.

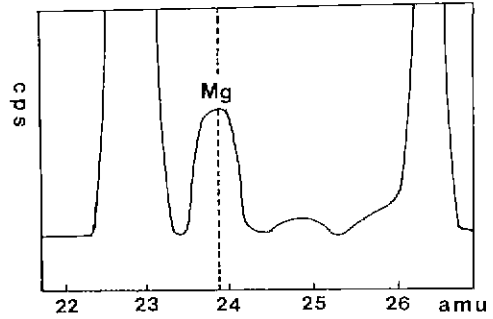


Fig. 8. ICP mass spectrums of synthesized Mg-doped powder.

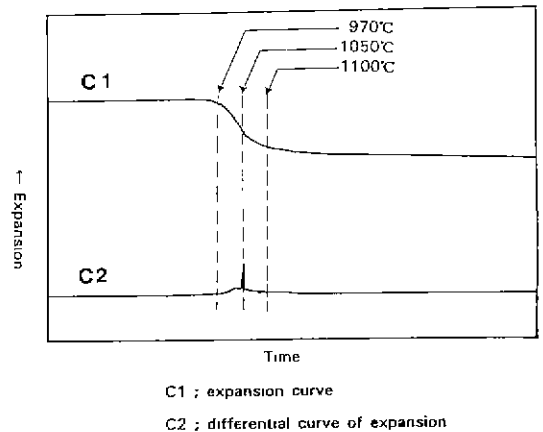


Fig. 9. TMA curves of green body of synthesized Mg-doped Al_2O_3 powder.

TMA 분석에서 나타난 큰 수축이 일어나는 온도의 전후에서 입자의 형상의 변화를 SEM 및 TEM으로 관찰하였다. Fig. 10은 하소한 alumina 분말의 SEM 사진이다. (a)는 하소전, (b)는 $1000^\circ C$, (c)는 $1100^\circ C$, (d)는 $1200^\circ C$ 에서 각각 1시간 열처리한 경우이다. $1000^\circ C$ 에서 하소한 분말의 형상은 구형을 유지하고 있지만 $1100^\circ C$ 에서는 작은 neck이 형성되어 있음을 볼 수 있다. $1200^\circ C$ 에서는 몇개의 입자들이 뭉쳐진듯한 형상을 보이고 있다. Fig. 11은 하소한 Mg-doped alumina 미분말의 TEM 사진이다. (a)는 하소전, (b)는 $1000^\circ C$, (c)는 $1100^\circ C$, (d)는 $1200^\circ C$ 에서 1시간 하소한 분말이다. 많은 기공을 가진듯한 형상은 미반응 alkoxy ligand의 연소, 결합수의 탈수와 일차입자들의 결정화에 의한 것으로 보인다. 온도가 상승함에 따라 일차입자들의 결정화는 심화된듯 보이며 일차입자들이 뭉쳐진듯한 양상을 보이면서 접촉점에서 neck의 생성을 보인다.

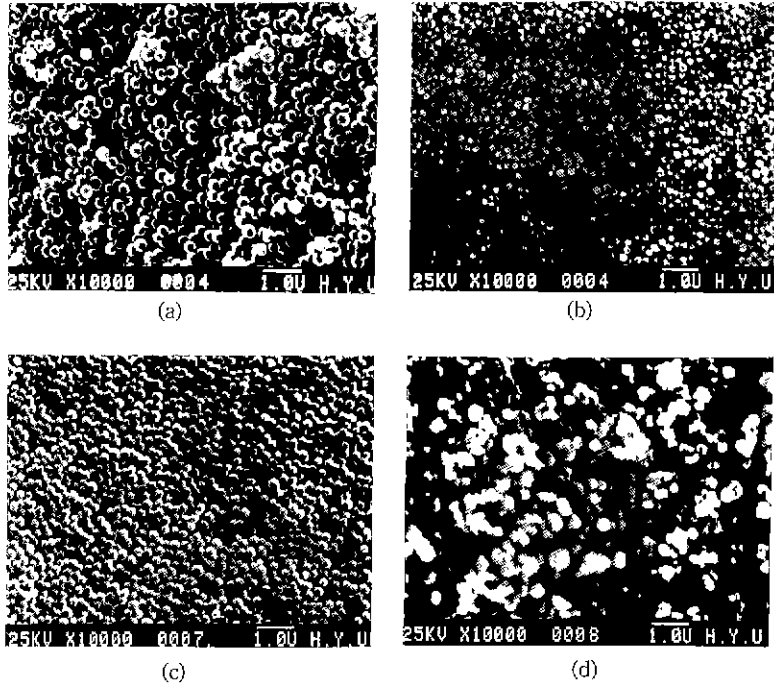


Fig. 10. SEM micrographs of calcined Al_2O_3 powders at various temperature (a) as prepared (b) 1000°C (c) 1100°C (d) 1200°C .

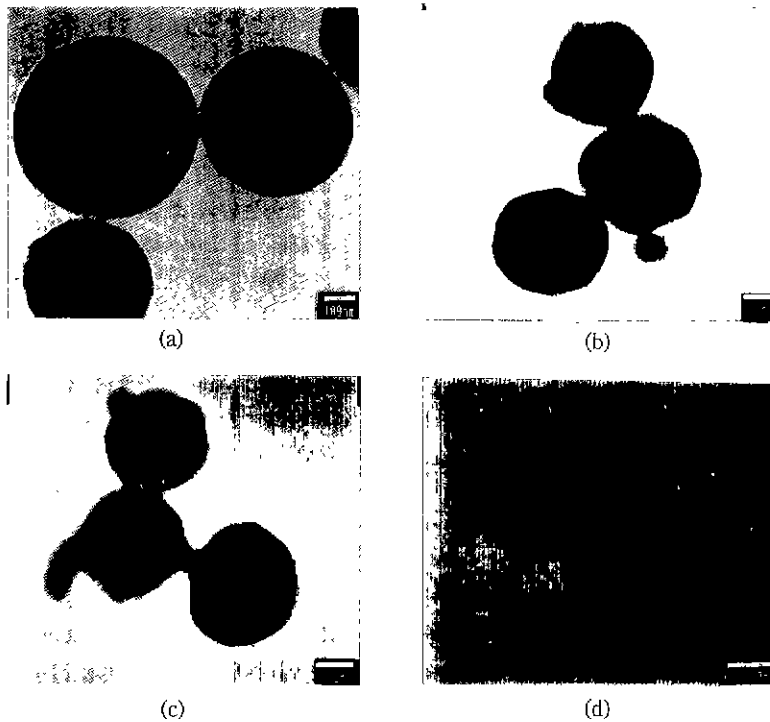


Fig. 11. TEM micrographs of Mg-doped Al_2O_3 powders at various calcined temperatures (a) as prepared (b) 1000°C (c) 1100°C (d) 1200°C .

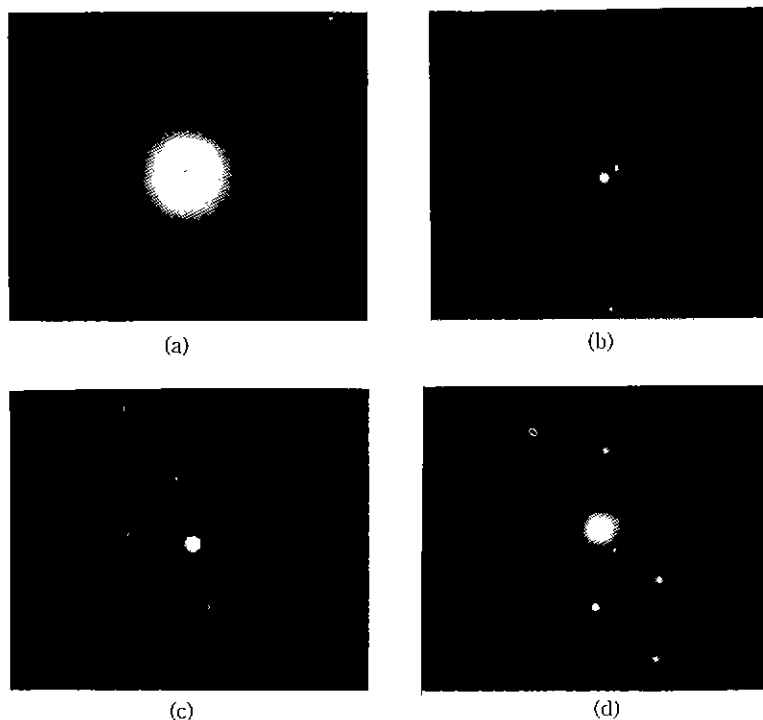


Fig. 12. TEM electro-diffraction patterns of Mg-doped Al_2O_3 powders at various calcined temperatures (a) as prepared (b) 1000°C (c) 1100°C (d) 1200°C.

하소전의 분말의 매끈한 표면은 특정수의 핵에 분자 종이 표면흡착하여 입자가 성장한 것으로 보이며¹⁶⁾ 1000°C 하소한 분말입자에서 보이는 거친 표면과 많은 내부기공은 핵생성 다음에 응집성장 기구를 주장한 Bogush 등의 성장이론에 들어 맞는다¹⁶⁾. 이러한 양상으로 부터 용액내에서 분말 합성이 일어나는 기구를 다음과 같이 추측할 수 있다. 즉 일차입자는 핵생성 이후 분자종의 Brownian diffusion에 의해 성장하고 이들 일차입자의 응집에 의해 2차입자가 만들어지며 일차입자의 표면에서 반응이 완결되지 않았던 것이 하소한 2차입자에서 많은 기공으로 나타난 것으로 보인다. 이들 2차입자의 표면이 매끈한 것으로 보아 일차입자가 응집할 때도 Brownian diffusion이 계속 일어나고 있는 것으로 생각된다.

Fig. 12는 열처리 온도에 따른 Mg-doped alumina 미분말의 전자회절상이다. 열처리 전에는 비정질 이며, 1000°C 하소분말에서 보이는 ring pattern은 XRD 분석 결과와 함께 보면 다결정 α -alumina 임을 나타낸다. 1100°C 하소분말은 다결정의 각 결정립이 성장하여 조대해졌음을 나타내고, 1200°C 하소분말에서 나타나는 spot pattern은 TEM의 전자 주사선 범위 이상으로 결정이

성장 되었음을 나타내며 Fig. 11의 (c), (d) 와 함께 비교해보면 1100~1200°C 사이에서 결정성장이 현저함을 알 수 있다¹⁷⁾.

3.3. 합성분말의 소결특성

Fig. 13은 합성한 단분산 Al_2O_3 및 Mg-doped Al_2O_3 미립자로부터 얻어진 소결체의 미세구조를 SEM으로 관찰한 것이다. 1400°C 에서 소결한것은 Al_2O_3 , Mg-doped Al_2O_3 모두 연결된 기공을 형성하고 있음을 알 수 있으며 magnesium이 복합된 경우가 소결이 덜 진행된 양상을 나타내었다. 그러나 1600°C 에서 소결한 시편에서는 순수한 Al_2O_3 의 경우 입자의 크기가 고르지 못하고 입내 기공이 존재하고 있음을 알 수 있으며, Mg-doped Al_2O_3 의 경우 비교적 입자의 크기가 고르며, 이상성장한 입자가 거의 없다. 1400°C 소결에서 기공이 연결된 구조를 보이는 것은 Fig. 11의 TEM 사진에서 보여주듯이 하소한 원료분말이 많은 기공을 가지고 있는 상태로 되어 있어 소결을 저해한 것으로 보인다. Magnesium이 복합된 것이 소결이 덜된듯한 양상을 보이는 것은 Mg가 기공과 입자간 계면의 이동성을 저해한 것으로 생각된다. 1600

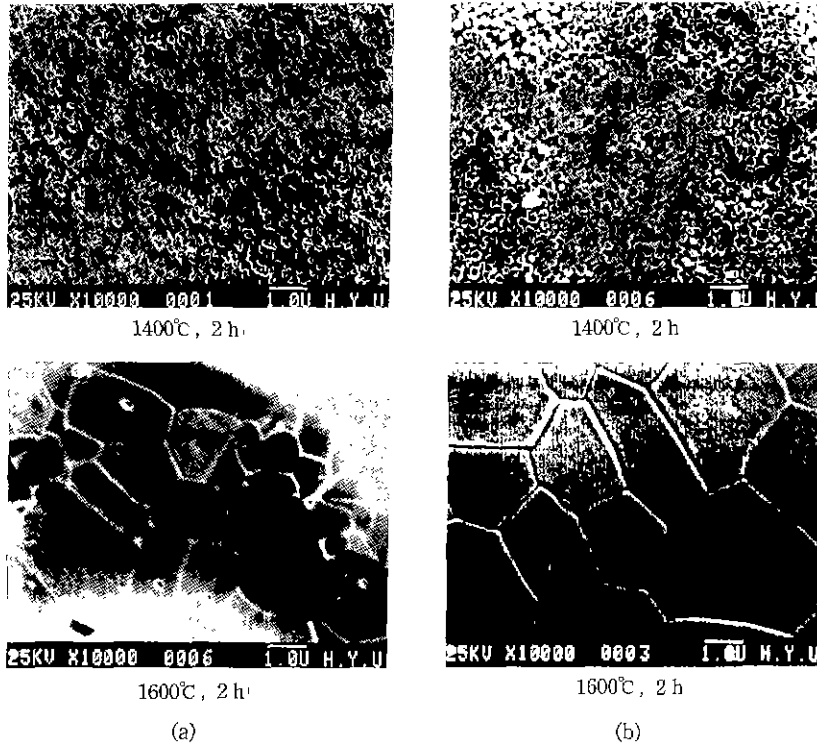


Fig. 13. SEM micrographs of sintered body of synthesized alumina and Mg-doped alumina powders (a) Al_2O_3 , (b) Mg-doped Al_2O_3 .

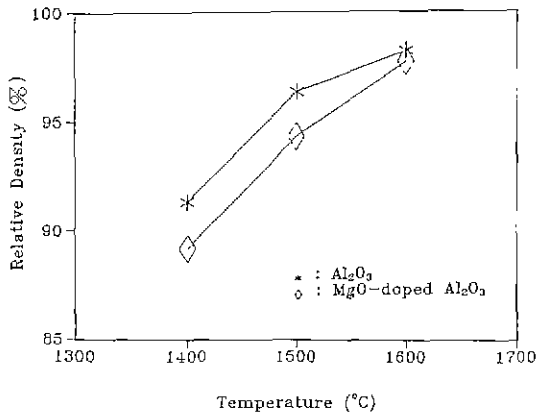


Fig. 14. Relative densities of sintered Al_2O_3 and Mg-doped Al_2O_3 bodies.

°C의 고온에서는 기공은 모두 고립되거나 제거되며 입성장의 속도에 따라 밀도가 결정된다. Alumina 단미의 경우 빠른 입성장으로 인하여 입내기공이 다수 잔존되어 있는 형태이고, magnesium이 복합된 경우는 입내기공이

거의 없는 상태로 입성장이 이루어졌으며, 입자의 크기가 비교적 고르게 되었다. 이는 magnesium이 계면의 이동을 늦게하여 기공이 계면을 따라 제거될 수 있도록 하였기 때문으로 생각된다¹⁰⁾.

Fig. 14는 합성한 단분산 Al_2O_3 및 Mg-doped Al_2O_3 미분말의 소결체의 상대밀도 변화를 나타낸 것이다. Fig. 13의 주사전자현미경 사진으로도 알 수 있듯이 1400°C, 1500°C 에서는 낮은 상대밀도를 나타내었으나, 1600°C 에서는 소결에서는 이론밀도의 98%의 치밀한 소결체를 얻었다.

4. 결 론

1. 단분산 Al_2O_3 및 Mg-doped Al_2O_3 미분말의 제조 조건은 Al-alkoxide 0.05 M, Mg-alkoxide 6.3×10^{-5} M, n-octanol 58 vol%, n-butanol 2 vol%, acetonitrile 40 vol%, H_2O 농도 0.05~0.1 M, HPC 0.1 g/l이었다.

2. 단분산 Al_2O_3 및 0.1 wt% Mg-doped Al_2O_3 미분말을 제조할 때 alkoxide 용액내에 n-butanol이 존재하게 되면

그 양이 증가함에 따라 금속과 결합한 n-butanol이 가수분해를 어렵게하여 합성된 분말은 다분산을 거쳐 응집체가 되며, 분산제로서 HPC를 0.1 g/l 사용하였을 경우에 양호한 분산성을 나타내었다. 그리고 가수분해수 중의 물의 양이 적정량 보다 작을 때에는 핵이 일정시간에 걸쳐 생성되어 다분산을 나타내며, 적정량 이상으로 증가하게 되면 지나치게 많은 핵생성이 일어나 응집하는 양상을 나타내었다.

3. 합성한 alumina 미분말은 800°C 에서부터 γ , δ - Al_2O_3 등의 중간상으로 서서히 결정화하기 시작하고 920°C 부터 θ - Al_2O_3 와 α - Al_2O_3 로 전이하여 1000°C 이상에서 대부분 α - Al_2O_3 로 전이하였다.

4. 합성한 분말은 1400°C 의 소결에서 alumina 단미의 경우에 비해 Mg가 복합된 alumina의 경우는 Mg가 입체의 이동성을 저해하여 낮은 소결성을 나타내었으나, 1600°C 의 고온에서 소결하였을 경우, alumina 단미의 경우는 빠른 입성장에 의한 많은 입내기공이 잔존함에 반하여 Mg-doped alumina에서는 입내기공이 잔존하지 않으며 grain size도 비교적 균일하게 되었다. Alumina와 MgO-doped alumina를 1600°C 에서 소결한 경우 각각 이론밀도의 98%로 치밀한 소결체를 얻었다.

감사의 글

본 연구는 1992년도 교육부 신소재분야 연구 지원에 의하여 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. S.K. Ellis and E.P. McNamara, Jr., "Powder Synthesis Research at CAMP," *Am. Ceram. Soc. Bul.*, **68**(5), 988-994 (1989).
2. N.J. Jubb and H.K. Bowen. "The Processing of Monodispersed Boron-doped SiO_2 Particles," *J. Mat. Sci.*, **22**, 1963-1970 (1987).
3. E.A. Gulliver, J.W. Garvey, T.A. Wark et al., "Hydrolytic Condensation of Tin Alkoxide Compounds to Form Particles with Well-Defined Morphology," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(5), 1091-94 (1991).
4. E.A. Barringer and H.K. Bowen, "Formation, Packing and Sintering of Monodispersed TiO_2 Powders," *Commun. Am. Ceram. Soc.*, **12**, C-199-201 (1982).
5. B. Fegley Jr., E.A. Barringer and H.K. Bowen, "Synthesis and Characterization of Monodispersed Doped TiO_2 Powders," *Commun. Am. Ceram. Soc.*, **6**, C-113-116 (1984).
6. E. Matjevic, "Preparation of Well Defined Ceramic Powders," *Science of Sintering*, 101-116 (1989).
7. 김병익, 민경소, 최상훈, "금속 알콕사이드법에 의한 구형의 단분산 ZrO_2 미립자의 제조," *한국요업학회지*, **27**(8), 1064-1070 (1990).
8. 김병익, 이중윤, 최상훈, "금속 Alkoxide로부터 구형의 단분산 Y-doped ZrO_2 미립자 제조," *한국요업학회지*, **29**(2), 119-126 (1992).
9. 하창수, 최상훈, "단분산 Al_2O_3 분말합성 및 ZTA 제조." *산업과학논문집 No. 34*, 177-188 (1992).
10. T. Ogihara et al., "Preparation of Monodispersed, Spherical Alumina Powders from Alkoxides," *J. Am. Ceram. Soc.* **74**(9), 2263-2269 (1991)
11. N. Mizutani, M. Ikeda, S.K. Lee, K. Shinozaki and M. Kato, "Preparation of Monodispersed Hydrated Aluminum Oxide Powders," *J. Ceram. Soc. Japan*, **99**(2), 183-186 (1991).
12. W. Stober, A. Fink and E. Bohn. "Controlled Growth of Monodispersed Silica Spheres in Micron Size," *J. Col. Interface Sci.*, **26**, 62 (1968)
13. S.K. Lee, K. Shinozaki and N. Mizutani. "Effect of Stabilizing Agents on Synthesis of Monodispersed Al_2O_3 Powders by Hydrolysis of Aluminum Sec-Butoxide," *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**(9), 1140-44 (1992).
14. S.K. Lee, M. Ikeda and N. Mizutani, "Influence of Alcoholic Solvents on the Formation of Monodispersed Particles by Hydrolysis of Zirconium Tetra-n-Butoxide," *J. Ceram. Soc. Japan*, **99**(4), 300-304 (1991).
15. V.K. LaMer and R.H. Dinegar, "Mechanism of Growth," 277-279, in *Sol-Gel Science*, Ed. by C.J. Brinker and G.W. Scherer, Academic Press, San Diego, 1990.
16. G.L. Messing and W.T. Mineham, "Synthesis of Powders from metal Alkoxides," *J. Ceram. Soc. Japan*, **99**(10), 1036-1046 (1991).
17. K.S. Mazdiyasi, "Powder Synthesis from Metal-Organic Precursors," *J. Ceram. Int.*, **8**(2), 42-56 (1982).
18. C.P. Cameron and R. Raj, "Grain-Growth Transition of during Sintering of Colloidally Prepared Alumina Power Compacts," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(12), 1031-35 (1988).