

Al₂O₃의 상전이 및 그에 따른 미세구조 제어에 관한 연구

신상현 · 오창섭* · 최성철

한양대학교 공과대학 무기재료공학과

*만도기계중앙연구소

(1996년 12월 28일 접수)

A Study on Phase Transformation and Microstructure Control of Al₂O₃

S.H. Shin, C.S. Oh and S.C. Choi

Dept. of Inorg. Mater. Eng. Hanyang Univ.

Mando machinery R & D Center

(Received December 28, 1997)

요 약

α -Al₂O₃ 분리막(top-layer) 제조를 목적으로 미세한 입자크기를 갖는 α -Al₂O₃를 졸-겔 방식에 의하여 제조하였으며, 열처리중에 $\theta \rightarrow \alpha$ -Al₂O₃ 전이 중에 일어나는 미세구조의 변화를 제어하기 위하여 준비된 졸에 α -Al₂O₃ 분말(평균입경 87 nm)을 seed로서 1.5 wt%를 첨가하면서 열처리 조건(승온속도와 유지시간)을 조절하였다. 첨가된 seed 입자들은 $\theta \rightarrow \alpha$ -Al₂O₃ 상전이 중에 α -Al₂O₃ 핵생성을 위한 비균일 핵생성 자리로 작용함으로써 상변화를 위한 구동력을 증진시켜 820°C에서 α -Al₂O₃를 형성시켰다. Seed 첨가 및 열처리 조건의 조절을 통하여 α -Al₂O₃로의 상전이를 저온에서 진행시켰으며 또한 결정립의 성장을 억제할 수 있었다. 그 결과 α -Al₂O₃로 이루어진 비지지체 여과막을 제조할 수 있었으며, 이 여과막의 평균 기공크기는 7 nm, 기공율은 47%였다.

ABSTRACT

A fine α -Al₂O₃ powder was prepared by sol-gel process for membrane application. And it was carried out by adding 1.5wt% α -Al₂O₃ powders(mean size : 87 nm) as seeds to the prepared sols and by controlling the heating schedule (the heating rate and the soaking time) to prevent the microstructural change, which occurred during θ - to α -Al₂O₃ phase transformation. The seeded α -Al₂O₃ particles acted as the heterogeneous nucleation sites for the α -Al₂O₃ nucleation during the transformation of θ - to α -Al₂O₃ and resulted in increasing the driving force of phase transformation to activate the formation of α -Al₂O₃ phase at 820°C. By α -Al₂O₃ seeding and controlling of heating condition the phase transformation of θ - to α -Al₂O₃ was accomplished at low temperature and the grain growth process was depressed. Therefore, the unsupported membrane could be fabricated in α -Al₂O₃. The average diameter of pores in the fabricated membrane was 7 nm and the porosity was 47%.

Key words : α -Al₂O₃, Seeds, Heating schedule, Phase transformation, Heterogeneous nucleation and grain growth.

1. 서 론

최근 γ -Al₂O₃를 이용하여 비대칭 복합형태의 기체분리용 여과막을 제조하려는 연구가 활발히 진행 중이다.¹⁾ 이는 450°C에서 Boehmite $\rightarrow \gamma$ -Al₂O₃ 전이시 topotactic하게 일어나는 탈수현상에 의해 결정학적인 공공이 생성되어 γ -Al₂O₃가 안정된 기공 구조와 높은 기공율을 가지기 때문이다.²⁾ 그러나 γ -Al₂O₃는 온도가 올라감에 따라 δ -

Al₂O₃와 θ -Al₂O₃로 topotactic 전이를 하면서 불균일한 치밀화가 발생해 기공 구조가 불안해지므로³⁾ 고온에서 응용시 많은 제약을 받게 된다.

열적으로 안정한 α -Al₂O₃는 θ -Al₂O₃가 일정 크기까지 성장하여 일어나는 핵생성 및 핵성장 기구를 통해 얻어진다.⁴⁾ 이 중 핵생성 과정이 높은 에너지를 필요로 하기 때문에⁵⁾, $\theta \rightarrow \delta$ -Al₂O₃의 전이는 보통 1200°C 이상에서 일어난다.⁶⁾ 상전이가 종결된 후에 α -Al₂O₃는 기공과 고

체상이 각각 연속적인 특이한 벌레모양의 망목구조 (vermicular network)로 이루어진 커다란 결정립들로 구성되어⁷⁾ 여과막으로서 필요한 기공 특성의 조절이 불가능해지며, 이 때 channel 모양의 기공이 차지하는 부피는 α - Al_2O_3 결정립의 부피와 거의 같게 된다.⁸⁾ 이러한 망목구조는 θ - Al_2O_3 와 α - Al_2O_3 사이에 존재하는 밀도차이를 비롯하여 상전이가 진행됨에 따라 계속적인 핵생성을 위해 필요한 중간 전이상태의 농도가 극부적으로 차이가 나기 때문에 발생한다. 따라서 α - Al_2O_3 여과막을 제조하기 위해서는 이러한 벌레모양의 망목구조의 형성을 억제해야만 한다.⁹⁾

따라서, α - Al_2O_3 로의 상전이 과정을 저온에서 제어하려는 연구가 최근 많이 시도되고 있으며, 특히 Messing 등^{10,11)}은 졸-겔 방법에 의해 α - Al_2O_3 를 제조하는 과정에서 seed를 첨가함으로써 α - Al_2O_3 로의 상전이 온도를 많이 저하시켰을 뿐만 아니라, 상전이 시 발생하는 입자의 특이한 성장 효과도 제어할 수 있었다. 이 때 첨가한 seed는 최종 생성상과 결정학적인 동일성을 가질 때에 커다란 효과를 나타내는 것으로 보고하였다. 또한 α - Al_2O_3 입자를 seed로 첨가하는 경우 2.0wt% 이상일 때부터는 더 이상의 α - Al_2O_3 로의 상전이 온도가 낮아지는 효과는 나타나지 않는 것으로 나타났다.¹²⁾ 또한 Vogler 등은 이와 같은 경우에 승온속도를 느리게 하여, 상전이에 필요한 에너지를 얻기에 충분한 시간을 줌으로써, 저온에서도 높은 속도의 핵생성 과정이 진행될 수 있다고 보고하였다.¹³⁾

본 연구에서는 졸-겔 방법에 의해 α - Al_2O_3 로 이루어진 비지지체 여과막을 제조하는데 있어서, 우선 seed의 첨가에 의해 α - Al_2O_3 로의 상전이 시 일어나는 미세구조의 변화를 제어하고자 하였다. 또한 α - Al_2O_3 로의 상전이에 의해 일어나는 입자의 성장을 최대한 억제할 수 있는 방법을 연구함으로써, 용도에 따른 여과막의 기공 특성을 조절할 수 있는 방안을 제시하고자 하였다.

2. 실험방법

Fig. 1에서 주어진 것처럼 Yoldas가 제시한 방법¹⁴⁾을 이용하여 Boehmite 졸을 제조하였다. 85°C의 물에 출발물질인 aluminum tri-sec-butoxide를 천천히 첨가하여 30분 동안 강력히 교반한 후, 질산을 첨가하여 투명한 colloid 용액을 제조하였다. 제조된 졸에 α - Al_2O_3 seed 입자(평균입경 87 nm)를 최종 합성되는 α - Al_2O_3 의 양을 기준으로 1.0, 1.5 및 2.0wt% 씩 각각 변화시켜 첨가하였다. seed 입자는 Alcoa-A16SG(99.8% α - Al_2O_3) 분말에서 미세한 입자만을 채취하여 사용하였으며, Fig. 2에 그에 대한 입도 분포를 나타내었다. 이러한

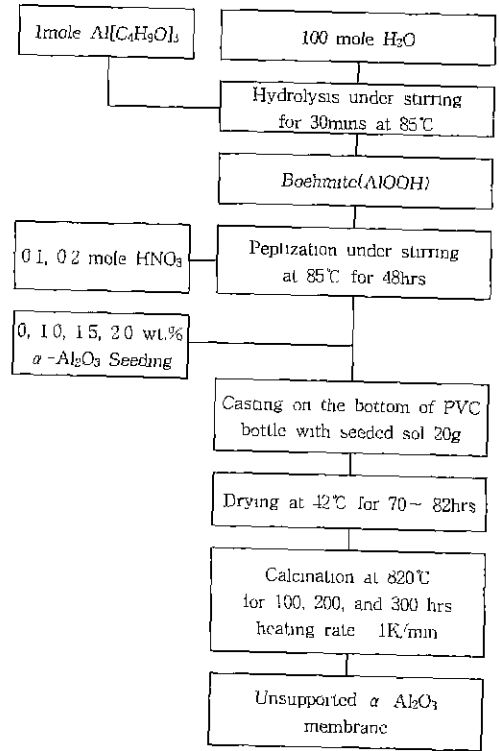


Fig. 1. Schematic diagram of preparation of unsupported α - Al_2O_3 membrane by sol-gel method.

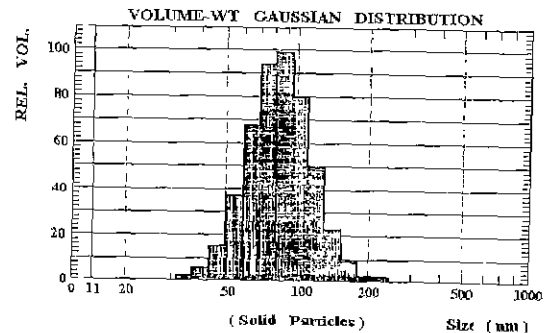


Fig. 2. Size distribution diagram of seed particles in water at pH 3.01

seed 입자가 혼합졸 내에서 균일하게 분포될 수 있도록 하기 위하여 seed 용액(seed만 물에 분산된 상태)의 pH를 3.0으로 조절하여 Boehmite 졸에 첨가하였다. 이 때 Boehmite 졸에 첨가된 질산의 양에 따라 혼합졸 내에서 구성물질의 분산상태에 차이가 나타났으며, 특히 seed 용액의 pH와 제조된 Boehmite 졸의 pH가 유사한 경우에만 혼합졸 내에서 구성입자들의 안정한 분산상태가 유지되었다. 따라서 혼합졸 내에서의 구성물질의 분산을 유지하기 위해 Boehmite 졸 제조시 질산의 첨가

량을 0.2 mole로 고정하였으며, 이 때 제조된 Boehmite 졸의 pH는 seed 용액의 pH인 3.0의 값을 나타내었다.

제조된 혼합졸 20 g을 일반 PVC 용기에서 casting하여 42°C의 건조기에서 속도를 조절하면서 70~82시간 동안 건조한 후, 이를 1K/min 승온속도로 820°C까지 가열하여 최고 온도에서 100, 200, 300시간 동안 각각 유지시켜 분리막(top-layer)을 제조하였다.

제조된 여과막의 상전이 관계는 X선 회절분석 장치(D/max, Rigaku)를 이용하여 행하였으며 분석조건은 다음과 같다.

Target: Cu(K α =1.5405Å) Scanning speed: 1°/min
Load: 40 kW, 30 mA

Filter: Ni; Scanning range: 2 θ =10~80°

또한 Hg-porosimeter(Poresizer9320, Micro Meritics)를 이용해 제조된 여과막의 기공 크기 분포와 기공율을 측정하여 기공특성을 살펴보았으며, SEM(JSM-35CF, JEOL)을 이용하여 제조된 여과막의 미세구조를 살펴보았다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 비지지체 여과막의 상전이 특성

Fig. 3은 900°C와 1000°C에서 전이된 α -Al₂O₃ 분율을 소결시간의 함수로 나타낸 것이다. seed가 첨가된 경우에는 첨가되지 않은 경우보다 완전한 α -Al₂O₃로의 전이를 위해 필요한 시간이 크게 짧아짐을 알 수 있다. 이러한 결과는 첨가된 seed가 비균일 핵생성 자리로 작용하여 α -Al₂O₃ 상의 핵생성을 막는 에너지 장벽을 낮출 뿐만 아니라 핵생성이 일어나는 자리의 수를 늘려 핵생성

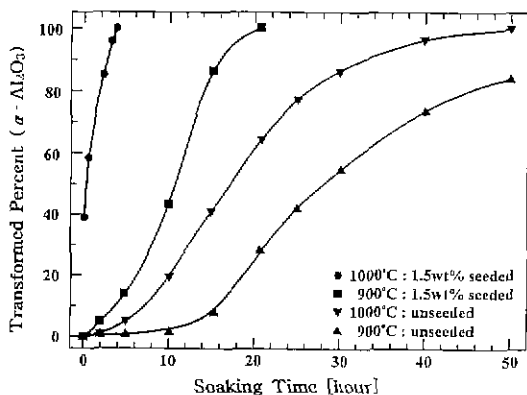


Fig. 3. Isothermal transformation kinetics at 900°C and 1000°C for α -Al₂O₃ seeded and unseeded gels.

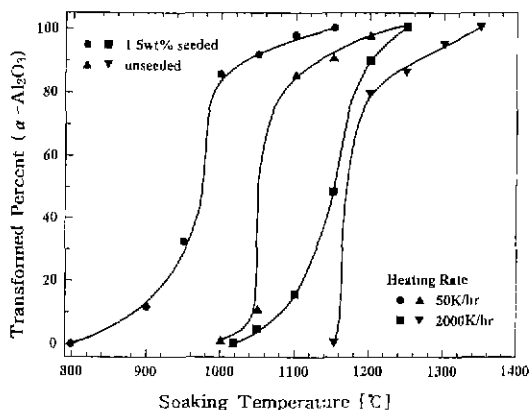


Fig. 4. Transformation kinetics at 50 K/hr and 2000 K/hr heating rate for α -Al₂O₃ seeded and unseeded gels.

을 크게함과 동시에 핵생성의 성장을 빠르게 진행시켜 $\theta \rightarrow \alpha$ -Al₂O₃ 상전이가 급속하게 진행됨^{12,13)}을 보여주고 있다. 따라서 seed를 가해준 경우에 $\theta \rightarrow \alpha$ -Al₂O₃ 상전이가 비균일 핵생성 및 성장기구에 의해 일어나기 때문에 핵생성을 막는 에너지 장벽이 낮아지므로 그에 따라 상전이가 저온에서 일어날 수 있으며, 이 때 최종 온도에서의 유지시간을 조절하여 핵성장을 제어할 수 있다.

Fig. 4는 승온속도에 따라 생성되는 α -Al₂O₃ 분율은 온도의 함수로 나타낸 것이다. 1.5 wt%의 seed를 첨가한 경우 승온속도가 느릴 때 약 800°C의 저온에서부터 α -Al₂O₃ 상이 나타나고 있다. 또한 seed를 첨가하지 않은 경우에는 승온속도에 관계없이 일정한 온도를 넘어서면 α -Al₂O₃가 급격하게 생성되고 있으며, 이는 핵생성과 동시에 핵이 급격히 성장되면서 상전이가 진행되기 때문에 일어난 것으로 판단된다. 일반적으로 핵생성은 핵성장보다 저온에서 일어나며 비균일 핵생성이 빠르게 진행되는 저온의 온도 범위에서는 원자의 확산이 느려서 이에 따라 핵성장의 진행속도가 느리기 때문에¹³⁾ seed가 첨가된 경우에 α -Al₂O₃ 상의 생성분율은 서서히 증가하고 있다. 따라서 비균일 핵생성율이 높으면서 핵성장율이 낮은 저온의 온도에서 α -Al₂O₃로의 상전이가 이루어질 때 유지시간을 조절하여 미세구조를 제어할 수 있음을 알 수 있다.

seed 첨가량을 달리해 제조된 비지지체 여과막으로 XRD 분석을 한 결과(Fig. 5), seed를 첨가하지 않은 경우에는 Al₂O₃ 중간 전이상의 XRD pattern을 보이고 있다. seed가 첨가된 경우에는 모두 α -Al₂O₃의 XRD pattern을 보이고 있으며, 또한 seed 첨가량이 증가함에 따라 peak의 세기가 커짐을 알 수 있다. 이러한 결과로부터

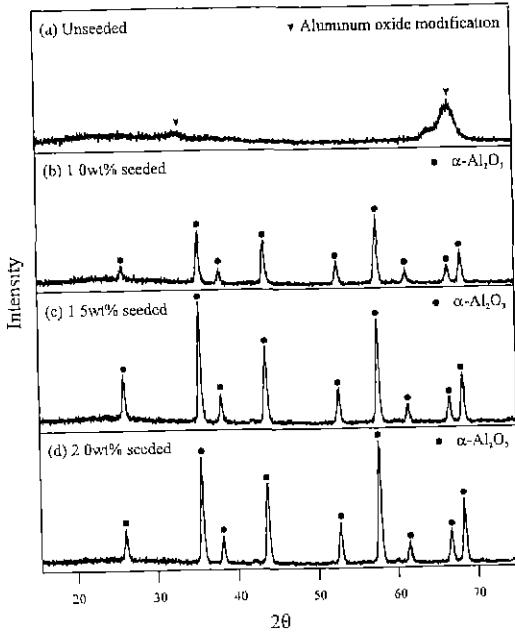


Fig. 5. XRD patterns of unsupported membranes with seed contents (a) unseeded (b) 1.0wt% (c) 1.5 wt% and (d) 2.0wt% seeded, respectively (heated for 200 hrs at 900°C, heating rate: 1K/min).

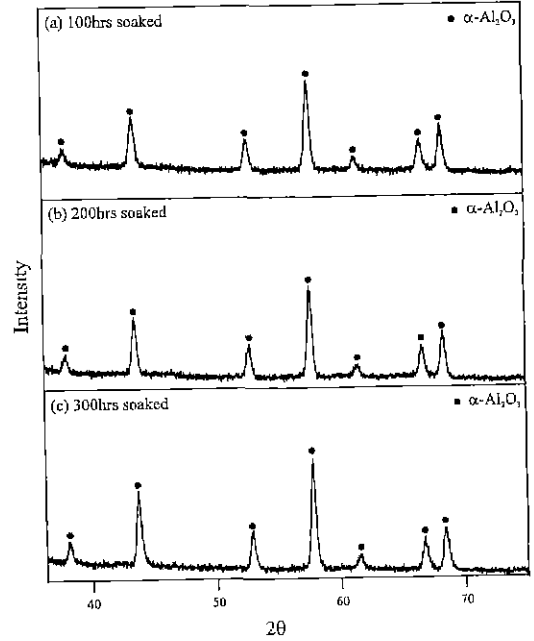


Fig. 7. XRD patterns of 1.5wt% seeded sample with soaking time: soaked at 820°C for (a) 100 hrs (b) 200 hrs and (c) 300 hrs respectively (heating rate: 1K/min).

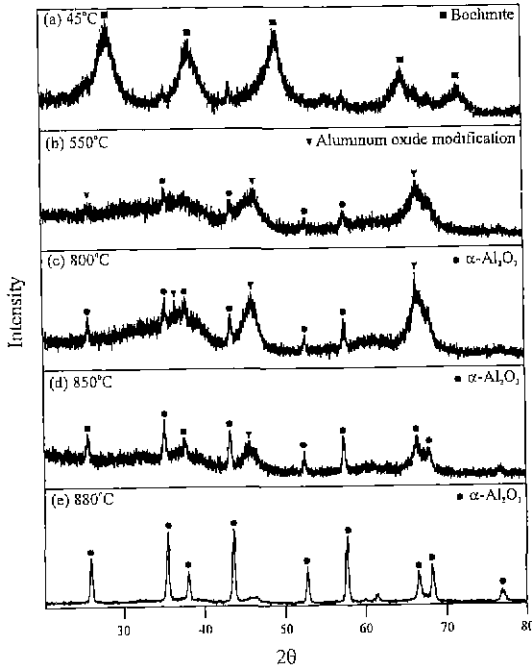


Fig. 6. XRD patterns of 1.5wt% seeded sample with heating temperature, soaked for 100 hrs at (a) 45°C (b) 550°C (c) 800°C (d) 850°C and (e) 880°C respectively (heating rate: 1K/min).

터 seed 첨가량이 증가할수록 α - Al_2O_3 로의 상전이 정도가 증가되었음을 확인하였다.

Fig. 6은 여러 열처리 온도에서 제조된 비지지체 여과막을 가지고 XRD 분석을 한 결과이다. 45°C(건조 겔)의 경우에는 졸-겔법에 의해 제조된 Boehmite의 pattern을 나타내고 있다. 이것은 첨가된 seed가 열처리 전에는 어떤 영향도 나타내지 않음을 의미한다. 열처리 온도가 800°C일 때 α - Al_2O_3 결정상의 peak들이 상당히 눈에 띄며 850°C 이상에서는 α - Al_2O_3 의 XRD pattern을 보여주고 있다. 따라서 이와 같은 결과로부터 대략 800°C~850°C 사이의 열처리 온도에서 가열 유지 시간을 조절하였을 때 α - Al_2O_3 로 이루어진 비지지체 여과막을 제조할 수 있는 것으로 판단된다. 이러한 결과를 토대로 열처리 온도를 820°C로 결정하고 820°C에서의 열처리 유지시간에 따라 제조된 여과막의 XRD pattern을 조사한 결과가 Fig. 7이다. 100시간과 200시간 동안 유지한 결과를 비교하면 peak의 세기나 base 선의 안정도 등의 관점에서 200시간 유지한 경우가 α - Al_2O_3 가 보다 많이 생성되었음을 알 수 있다. 그러나 가열 유지시간이 300시간일 때는 200시간 유지한 경우와 매우 일치하는 XRD pattern을 나타내고 있으며, 따라서 열처리 시 적당한 가열 유지시간을 200시간으로 결정하였다.

3.2. 비지지체 여과막의 기공 크기 분포

Fig. 8은 0.2 mole의 질산이 첨가된 Boehmite 졸에 1.5wt%의 seed를 혼합하여 제조한 겔과 seed를 첨가하지 않고 Boehmite 졸만으로 이어진 겔로부터 제조된 비지지체 여과막으로 측정 압력이 28,000 psi에 이를 때까지 기공의 크기분포를 측정한 결과이다. seed를 첨가하지 않은 경우, 기공 크기 분포가 6~40 nm의 범위를 넘어서 매우 넓게 나타나고 있다. seed를 첨가한 경우에는 6~10 nm의 좁은 범위에서만 기공크기 분포가 나타나고 있으며, 특히 약 6.5 nm에서 큰 수은의 유입이 발생하므로 대부분의 기공은 6~7 nm 크기범위에 분포하는 것으로 판단된다.

Fig. 5(a)의 XRD 분석 결과(열처리 온도: 900°C)에서 확인했듯이, seed를 첨가하지 않고 820°C에서 200시간 동안 유지해 제조된 경우, 여과막이 α -Al₂O₃가 아닌 θ -Al₂O₃ 등의 중간 전이상태로 구성되어진다. γ -Al₂O₃ 이외의 다른 중간 전이상태는 구조적으로 불안정한 기공특성을 가지고 있기 때문에³⁾ 측정 결과에서와 같은 광범위한 기공크기 분포를 나타낸 것으로 판단된다. seed가 첨가된 경우에는 820°C에서 200시간의 열처리에 의해 완전한 α -Al₂O₃ 상으로의 전이가 이루어지며 (Fig. 7(b)), 열처리가 저온에서 유지되므로 입성장이 억제되어 6~7 nm의 좁은 기공크기 분포를 나타낸 것으로 판단되며 따라서 여러문헌¹⁶⁾에서 보고되는 α -Al₂O₃의 입성장에 의한 기공의 조대화는 820°C에서 200시간

의 유지시간과 같은 열처리 조건에서는 나타나지 않는 것을 확인하였다.

기공율은 seed를 1.5wt% 첨가한 경우 평균 47%를, 그리고 seed를 첨가하지 않았을 때는 평균 62%를 나타냈다. seed를 첨가하지 않은 경우에서의 기공율 62%는 여과막으로써 적합한 45~55%의 기공율¹⁷⁾보다 큰 결과이다. 비대칭 복합 여과막의 최종층에 있어서 기공율은 최종층과 지지체(담체)와의 접착강도 및 여과막의 사용 강도와 관련이 있으므로 여과막의 기공율을 조절하는 것은 필수적이다. 따라서 seed를 첨가하고 820°C에서 200시간 동안 유지하여 기체분리용 여과막으로 적합한 기공율을 가지는 여과막을 제조할 수 있음을 확인하였다.

Fig. 9는 1.5wt%의 seed를 첨가하고 820°C에서 200시간과 300시간 동안 유지하여 제조한 비지지체 여과막의 기공크기 분포를 측정한 결과이다. 200시간 유지한 경우 여과막이 6~10 nm 기공 크기분포와 평균 47%의 기공율을, 300시간 동안 유지시켜 준 경우에는 7~11 nm로 다소 증가된 기공 크기분포와 평균 29%로 현저히 감소된 기공율을 나타내었다.

일반적으로 고상소결의 초기 단계에서 결정립 표면을 통한 물질의 확산으로 neck이 형성된 후, 중기단계에서 격자 확산 등의 기구를 통해 결정립들 간의 중심거리가 짧아지면서 상당한 치밀화가 이루어진다. 또한 물질의

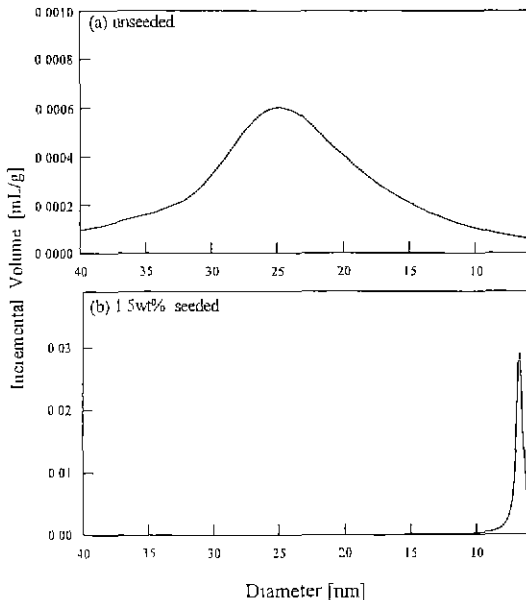


Fig. 8. Pore size distributions of (a) unseeded and (b) 1.5wt% seeded unsupported membranes (soaked at 820°C for 200 hrs, heating rate: 1K/min).

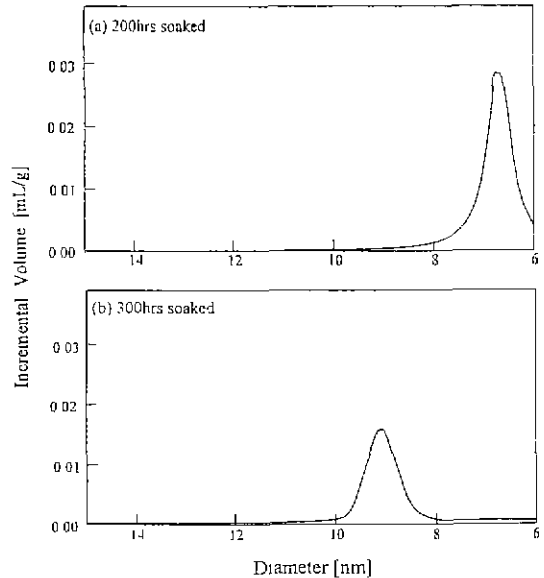


Fig. 9. Pore size distributions of 1.5wt% seeded unsupported membranes with soaking time: soaked at 820°C for (a) 200 hrs and (b) 300 hrs, respectively (heating rate: 1K/min).

표면 확산에 의해 결정립의 성장이 크게 일어나며, 이러한 물질의 표면확산은 주로 큰 기공표면에서 작은 기공 표면으로 이동하여 일어나기 때문에 작은 기공은 소멸되고 큰 기공은 더 커지게 된다. 이 때 기공들은 결정립들이 서로 만나는 모서리를 따라 channel 모양의 열린 기공으로 형성된다. 따라서 820°C에서 300시간 동안 열처리를 하였을 때 기공율이 감소된 것은 유지시간 동안 입성장이 일어났기 때문이며, 또한 결정립이 성장함에 따라 작은 기공의 소멸과 큰 기공의 성장에 의해 기공의 조대화 현상이 발생하였기 때문에 기공 크기의 증가가 일어난 것으로 판단된다. 그러나 이러한 기공의 조대화가 일어났다 하더라도 200시간일 때의 기공크기와 비교하여 그리 큰 차이를 보이지 않은 것은 열처리 온도가 저온인 820°C에서 진행되어 결정립의 성장이 서서히 일어났기 때문이다.

3.3. 비지지체 여과막의 미세 구조

Fig. 10은 0.2 mole의 질산이 첨가된 Boehmite 졸에 0, 1.5, 2.0wt%의 seed를 첨가해 건조 및 열처리하여 제조된 비지지체 여과막의 표면상태를 살펴본 SEM 관찰 결과이다. Fig. 5(a)의 XRD 분석 결과로부터 seed가 첨가되지 않은 경우에는 Al_2O_3 중간 전이상의 표면을 나타낸다고 판단된다.⁹⁾ 1.5wt%와 2.0wt%의 seed를 각각 첨

가한 경우에는 최대 100 nm이하의 미세한 $\alpha-Al_2O_3$ 입자로 이루어진 표면구조를 보이고 있다. 또한 2.0wt%의 seed를 첨가했을 때는 표면에 많은 미세한 갈라짐이 보이고 있다.

Fig. 11과 Fig. 12는 820°C에서 유지시간을 달리하여 제조된 비지지체 여과막의 표면과 단면의 미세구조 관찰 결과이다. 100시간 동안 유지한 경우, 표면에서 국부적으로 휘어있는 부분이 관찰되었으며, 여과막의 단면을 관찰한 결과 거대한 기공 channel이 형성되었음을 알 수 있다. 이와 같은 기공 channel은 100시간의 열처리에 의해 여과막의 구성 입자간 neck만이 형성되어 나타난 것¹⁰⁾으로 판단된다. 표면에서 발생된 국부적인 휘어짐은 사용환경에서 여과막의 일부분에 압력의 집중을 발생시켜 여과막의 파괴를 일으킬 수 있다. 마찬가지로 여과막의 내부에 표면의 기공 크기보다 큰 기공 channel이 형성될 경우, 표면과 내부의 압력경사가 커지게 되어 여과막의 표면에 내부 보다 큰 압력이 집중되며 이 때문에 여과막이 파괴될 수 있다. 따라서 여과막에서는 표면에 휘어짐이 없어야 하며 또한 표면의 기공크기와 내부 기공 channel의 크기(폭)에서 차이가 없는 것이 바람직하다.

300시간 동안 가열하여 제조된 여과막의 표면에는 물결모양의 굴곡이 심하게 나타남을 볼 수 있었으며 단면



Fig. 10. SEM micrographs of unsupported membranes with seed contents (a) unseeded (b) 1.5wt% seeded and (c) 2.0wt% seeded (soaked at 820°C for 200 hrs).

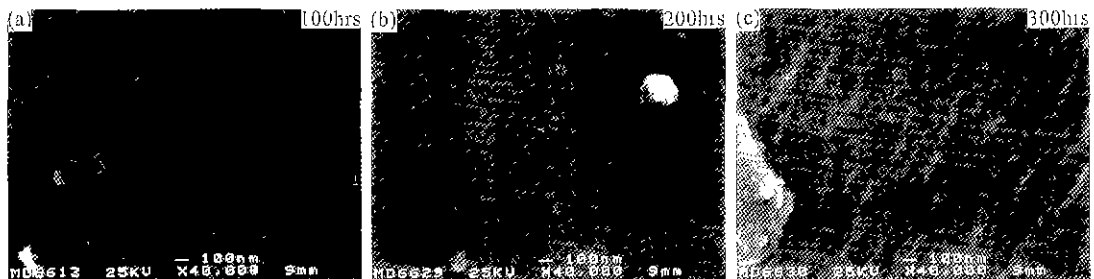


Fig. 11. Surface SEM micrographs of 1.5wt% seeded unsupported membranes with soaking time at 820°C; soaked for (a) 100 hrs (b) 200 hrs and (c) 300hrs

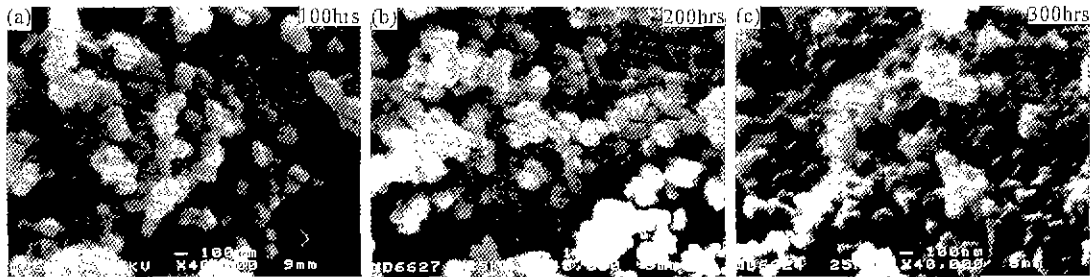


Fig. 12. Cross sectional SEM micrographs of 1.5 wt% seeded unsupported membranes with soaking time at 820°C; soaked for (a) 100 hrs (b) 200 hrs and (c) 300 hrs.

을 관찰한 결과, 200시간 동안 유지한 경우와 비교하여 약간의 결정립 성장과 미세구조적 치밀화가 진행되었음을 알 수 있었다. 이것은 긴 가열 유지시간에 의해 발생한 현상이며, Fig. 9에서 살펴본 바와 같이 가열을 300시간 동안 유지한 여파막에서 기공 크기가 증가하고 기공율이 감소했다는 사실로부터 결정립 성장과 치밀화가 일어났음을 확인할 수 있다. 표면에 생성된 물결모양의 굴곡은 300시간의 가열 동안 지속적인 결정립의 성장이 일어나면서 형성되는 결정립간 압축응력¹⁵⁾을 완화시키기 위하여 발생한 현상이라고 판단된다. 가열 유지시간이 200시간일 때 표면에 굴곡이나 돌출부위가 없고 단면에서의 기공 channel이 300시간일 때보다 작은 미세구조를 관찰할 수 있었다.

4. 결 론

Aluminum tri-sec-butoxide 1 mole과 증류수 100 mole을 85°C에서 반응시킨 후, 질산을 0.2 mole 첨가하여 합성한 Boehmite 졸에 1.5wt%와 2.0 wt%의 seed 입자를 첨가한 혼합졸로부터 열처리 조건의 조절을 통하여 제조된 비지지체 여파막의 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 1.5wt%의 seed를 첨가하여 1 K/min의 승온속도로 가열한 후 200시간 동안 유지하였을 때 820°C의 낮은 온도에서 α -Al₂O₃로 완전한 전이가 이루어졌다. 이는 첨가된 seed가 비균일 핵생성자리로 작용하여 α -Al₂O₃ 핵의 생성율을 높이고 저온에서 200시간 유지하는 동안 핵성장 에 의해 완전한 상전이가 이루어졌음을 알 수 있었다.
2. 제조된 비지지체 여파막은 굴곡이나 돌출부분이 없는 평탄한 표면을 가지고 있었으며, 평균 기공 크기 7 nm, 기공율은 47%를 나타내었다.
3. seed를 첨가하여 기체분리용 비지지체 α -Al₂O₃ 여파막을 제조할 경우, 열처리 유지시간을 조절함으로써 α -Al₂O₃로의 상전이 온도를 상당히 저하시킬 수 있었

며, 또한 여파막으로서 요구되는 균일하고 미세한 크기의 기공 구조를 얻을 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 1994년도 한국학술진흥재단 자유공모과제 학술연구 조성비 지원에 의해 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. R.J.R. Uhlhorn, M.H.B.J. Huis IN'T Veld, K. Keizer and A.J. Burggraaf, "Synthesis of Ceramic Membranes; Part I. Synthesis of non-supported and supported γ -alumina Membranes without Defect," *J. Mat. Sci.*, **27**, 527-537 (1992).
2. B.C. Lippins and J.H. Deboer, "Study of Phase Transformations during Calcination of Aluminum Hydroxides by Selected Area Electron Diffraction," *Acta Crystallogr.*, **17**, 1312-1321 (1964).
3. H.P. Klug and L.E. Alexander, "X-Ray Diffraction Procedure," NY, John Wiley and Sons, INC, London, 1962.
4. F.W. Dynns and J.W. Halloran, "Alpha Alumina Formation in Al₂O₃ Gels," pp. 142-151 in *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses, and Composites*, Ed. by L.L. Hench and D.R. Ulrich, Wiley, New York, 1984.
5. D.A. Porter and K.E. Eastering, "Phase Transformation in Metals and Alloys," pp. 265-287, Chapman & Hall, 2-6 Boundary Row, London SE1 8HN, 1981.
6. C.N. Rao and K.J. Rao, "Phase Transformations in Solids," pp. 67 in *Progress in Solid State Chemistry*, Vol. 4, Ed. by H. Reiss, Pergamon Press, Glasgow, 1967.
7. C.S. Oh and G. Tomandl, "Keramik in Wissenschaft und Praxis. Verstaerkung Keramischer Werkstoffe," Ed by N. Claussen, DGM Informationsgesellschaft, Verlag, 173-182, 1992.

8. B.E. Yoldas, "Effect of Variations in Polymerized Oxides on Sintering and Crystal-line Transformations," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(8), 387-393 (1982).
9. C.S. Oh, "Herstellung zher Keramik ber den Sol-Gel Proze-Einfluss von Keimen auf Sinterverhalten, Gef ge und daraus resultierende mechanische Eigenschaft," pp. 17-22. Dissertation an der Uni. Erlangen-N mberg, 1993.
10. M. Kumagai and G.L. Messing, "Controlled Transformation and Sintering of a Boehmite Sol-Gel by α -alumina seeding," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(9), 500-505 (1985).
11. J.L. McArdle and G.L. Messing, "Transformation and Microstructure Control in Boehmite-Derived Alumina by Ferric Oxide seeding," *Adv. Ceram. Mat.*, **3**(4), 387-392 (1988).
12. M. Kumagai and G.L. Messing, "Controlled Transformation and Sintering of a Boehmite Sol-Gel by α -Alumina Seeding," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(9), 500-504 (1985).
13. F. Wollertsen and S. Voger, "Werkstoffeigenschaften und Mikrostruktur," pp. 131- 135, Carl Hanser Verlag M nchen Wien(1989).
14. B. E. Yoldas. "Alumina Sol Preparation from Al-koxides," *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, **54**(3), 289-290 (1975).
15. C.J. Brinker and G.W. Scherer, "Sol-Gel Science: the physics and chemistry of sol-gel processing," pp 453-492, Academic Press, Inc., San Diego, U.S.A, 1990
16. P.A. Badkar and J.E. Bailey, "The Mechanism of Simultaneous Sintering and Phase Transformation in Alumina," *J. Mat. Sci.*, **11**, 1794-1806 (1976).
17. K. Itaya, S. Sugaware, K. Arai and S. Saito, "Properties of Porous Anodic Alumina Oxide Films as Membrane," *J. Chem Eng. Japan*, **17**, 514 (1984).
18. 이 준근, "세라믹스의 소결," pp. 51-61, 반도출판사, 1991.