

製造方法에 따른 PZT Ceramics의 생성과誘電特性에 미치는影響 (第1報)

趙相熙

慶北大學校 工科學 電子工學科

(1979. 8. 20 接受)

Effects of Mixing Method on the Preparation of PZT Ceramics and Its Electrical Characterization (I)

Sang Hee Cho

Department of Electronic Engineering, Kyungbuk National University,
Taegu 635, Korea

(Received Aug. 20 1979)

요 약. 본 실험에서는 혼합물중에서 한쪽 성분은 분체인 상태로 용액중에 분산시키고 이 용액중에서 다른 한 성분을 침전으로 석출시켜서 혼합물을 만드는 "부분침전법"이라는 새로운 혼합법으로 PZT ceramics를 만들기 위한 기초적 연구를 했다. 먼저 간단화 하기 위해서 $PbTiO_3$ 와 $PbZrO_3$ 의 생성반응을 개별적으로 검토했다. 그리고 이들 혼합상태가 ceramics 제조에 있어서 얼마나 중요한 인자인가도 다시 한번 확인시켰다.

ABSTRACT. The present work is concerned with the studies on the production of PZT ceramics by newly developed mixing process, which tentatively named "precipitation mixing method", consists of precipitating lead carbonate in the presence of TiO_2 and/or ZrO_2 .

Mixtures of $PbCO_3$ and TiO_2 or ZrO_2 were compared with those obtained by ball-milling with special emphasis on the rate and mechanism of formation of lead titanate and lead zirconate. A possibility for obtaining PZT ceramics by "precipitation mixing method" was established.

1. 緒 論

Zircon-Titan 酸鉛, 일반적으로 PZT라고 불리는 이 ceramics는 티탄산바륨($BaTiO_3$)보다 壓電性이 아주 좋은 ceramics로 널리 이용되고 있다. 지금까지 이 PZT ceramics의 製造方法으로는 $PbO(M)$, ZrO_2 , TiO_2 의 混合粉體를 불밀로 數十時間 混合한후 假燒, 粉碎, 成型等を 거쳐 燒成하는 方法이 利用되고 있다. 그런데 이 方法은 原料 混合에 長時間을 要할 뿐만아니라

混合時 불밀 材料로부터 들어가는 不純物이 하나의 커다란 문제점으로 대두되고 있다. 한편 實驗室的으로는 Mcnamara等¹이 共沈法으로 純도가 아주 높은 PZT ceramics를 만드는 方法을 提案하고 있으나 모든 組成을 充分히 沈殿시키는 것이 간단하지 않으며, 組成과 濃度の 制御에도 難點이 많아서 아직까지도 工業化에는 이르지 못하고 있는 실정이다.

이들 두 方法의 難點을 피하기 위해서 本研究에서는 한쪽 成分은 粉體인 狀態로 溶液中에 分

散시키고, 이 현탁액속에서 다른 한成分을 沈殿으로析出시켜서混合物을 만드는 "部分沈殿法"^{2~5}이라고 하는 새로운 混合法으로 PZT ceramics의 燒成原料를 만들기 위한 기초적인 연구를 했다.

다시 말해서 이 部分沈殿法(以下 沈殿混合法이라함)이란 TiO_2 또는 ZrO_2 powder를 $Pb(NO_3)_2$ 水溶液中에 分散시키고 이현탁액속에 $(NH_4)_2CO_3$ 水溶液을 교반하면서 注入하여 沈殿으로 만들어진 $PbCO_3$ 와 TiO_2 또는 ZrO_2 와의 混合物을 만드는 方法이다. 第1報에서는 簡單化하기 위해서 우선 $PbTiO_3$ 와 $PbZrO_3$ 의 生成反應을 개별적으로 檢討하여 各各의 反應速度와 機構에 미치는 原料混合方法의 影響을 조사했다. 아울러 工業적으로 널리 使用되고있는 沸堊 혼합방법도 使用해서 比較 檢討을 했다.

한편 從來의 固體反應에서는 反應物粒子的 混合狀態에 對해서는 별로 연구가 이루어 지고 있는 것 같지가 않다. 均一한 混合物을 만들기 위해서 沸堊혼합 등이 많이 使用되고 있지만, 이 方法은 대부분의 경우 凝集粒子的 破壞以外에도 一次粒子的 粉碎마저 일어나서 mechano-chemical 效果⁶까지 誘發한다.

本研究에서는 또한 粉體間 反應을 實驗的 立場에서 檢討하기 위해서 反應物粒子的 混合狀態가 $PbCO_3$ - TiO_2 系, $PbCO_3$ - ZrO_2 系의 反應速度와 機構에 미치는 影響을 檢討한 것이다.

2. 試料 및 實驗方法

2.1 試料

$PbCO_3$. 0.3 mole/l $Pb(NO_3)_2$ 水溶液에 0.3 mole/l $(NH_4)_2CO_3$ 水溶液을 30°C에서 混合해서 생긴 沈殿을 즉시 濾過해서 充分히 洗滌하고 아세톤으로 물을 置換시킨후 이 沈殿物을 60°C로 약 3시간 동안 眞空 乾燥시킨다(Fig. 1a). 使用한 시약은 全部特級이다.

TiO_2 , ZrO_2 . Fig. 1b, c에 전자 현미경사진을 나타냈다. TiO_2 는 一次粒子的 크기가 透過型 電子현미경 觀察에 의하면 0.1~0.7 μm 으로 數十 μm 에 달하는 凝集粒子도 多數觀察 되었다. 한편 ZrO_2 는 TiO_2 보다도 더욱 微細하여 一次粒子的 크기는 0.01~0.03 μm 정도로 亦是 많은 수의 凝集粒子가 관찰되었다. 그런데 이 응집입자의 세기(強度)는 TiO_2 粒子에 비하여 훨씬 弱함(유연함)이 판명되었다.

2.2 實驗方法

다음에 설명하는 2가지 方法으로 混合物을 調製했다.

部分沈殿法(pptn). 0.3 mole/l $Pb(NO_3)_2$ 水溶液에 TiO_2 또는 ZrO_2 를 投入하고 超音波로 分散시켜서 현탁액으로 하고 30°C로 교반을 계속하면서 여기에 필요한 量의 0.3 mole/l $(NH_4)_2CO_3$ 水溶液을 加해서 $PbCO_3$ 를 沈殿시킨후 즉시 濾過하여 充分히 세척하고 아세톤으로 물을 置換시킨후 이 沈殿物을 60°C로 약 3시간동안 眞

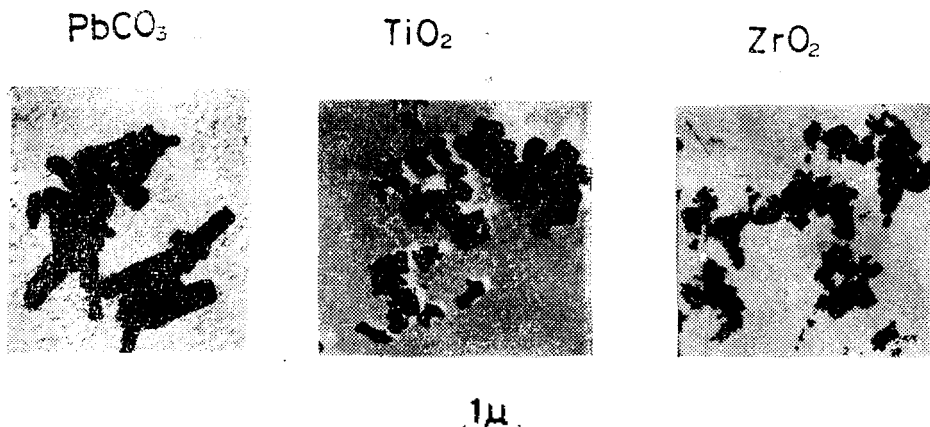


Fig. 1. Electron micrographs of starting materials.

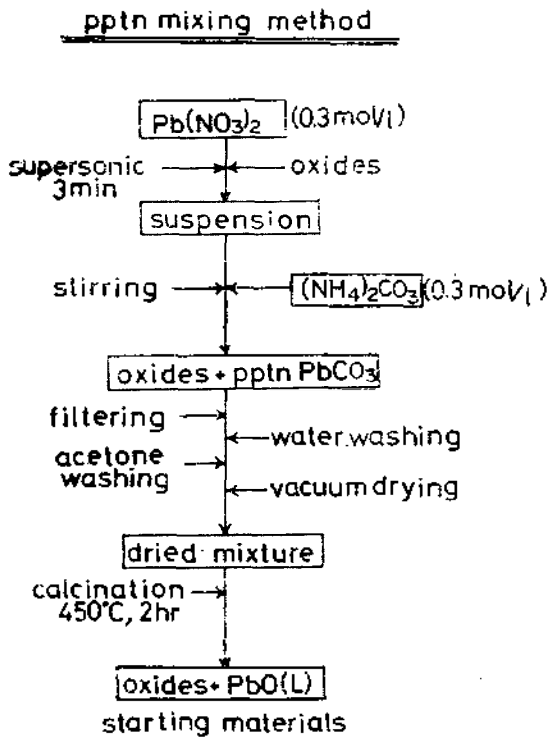


Fig. 2. Block diagram of pptn mixing method.

공전조시킨다. 이상과 같이해서 만든 시료를 $PbCO_3$ 분해만이 일어나는 온도에서 燒成해서 全部 $PbO(L)$ 로 한다음 이것을 出發原料로 했다. $PbCO_3$ 의 分解는 新田等⁷⁾에 의하면 거의 $380^\circ C$ 이지만 本研究에서는 $450^\circ C$ 에서 2시간 燒成하였다. Fig. 2에 部分 沈殿混合法의 製法공정의 概要를 나타냈다.

불밀혼합법. 침전법과 비교檢討하기 위해서 工業적으로 널리 利用 되고있는 불밀 混合法으로 시료를 만들었다. $PbCO_3$ 와 混合한 시료는 沈殿法 시료와 마찬가지로 $450^\circ C$ 에서 2시간 燒成해서 $PbCO_3$ 를 $PbO(L)$ 로 한다음 出發原料로 했다. 混合은 濕式法으로 불밀의 모양은 안저름이 9cm, 길이 11cm의 特殊 poly carbonate 材 Jar로, 지름이 約 2cm의 resin coated ball(體積약 180cc)를 채워서 시료약 100g 當 蒸溜水 200cc를 넣어서 使用했다. 불밀 혼합법으로 만든 시료는 다음과 같다.

混合時間	混 合 系
3 시간	$PbCO_3-TiO_2$, $PbCO_3-ZrO_2$
3	$PbO(L)-TiO_2$, $PbO(L)-ZrO_2$
46	$PbCO_3-TiO_2$, $PbCO_3-ZrO_2$
46	$PbO^*(L)-TiO_2$, $PbO^*(L)-ZrO_2$
46	$PbO^*(M)-TiO_2$, $PbO^*(M)-ZrO_2$

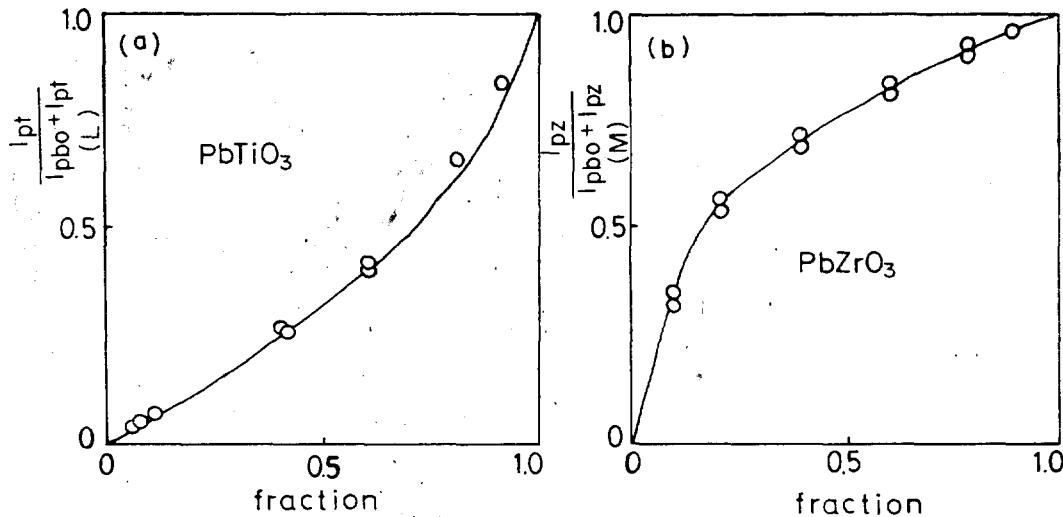
* $PbO(L)$, $PbO(M)$ 는 침전법과 같은 농도의 용액을 가지고 $PbCO_3$ 만을 만들어서 각각 $450^\circ C$ 와 $800^\circ C$ 에서 2시간 소성해서 만들었다

X-線回折에 의한 反應率 測定. 앞에서 만든 出發原料를 生成反應 實驗用으로 원통형 dice(지름 2cm)로 一軸壓縮方式으로 油壓式 壓縮機를 써서 시료 약 2g을 成形壓 $500kg/cm^2$ 로 成形했다. 加壓力이 生成反應에 미치는 影響에 對해서는 山口等⁸⁾의 報告가 있으나 여기서는 一律적으로 위의 條件으로 했다. 이와 같이 해서 만든 成形體를 白金製도가니에 넣고 각 온도에서 燒成해서 所定時間마다 꺼내서 空氣中에서 冷却한후 硯鉢로 粉碎해서 X-線回折 檢査를 했다. 回折은 所定の 角度 範圍內에서 1回 往復해서 2개의 peak의 平均値를 취했다. X-線回折로 反應率을 측정했는데 이 反應率의 결정은 미리 만든 檢量線을 使用했다. $PbTiO_3(PT)$ 의 生成反應은 $2\theta = 47\sim 52^\circ$, $PbZrO_3(PZ)$ 의 生成反應은 $2\theta = 52\sim 56^\circ$ 의 回折線을 使用 했다. 各各의 反應率은 다음 (1), (2)式을 이용해서 구했다. 그리고 이들 檢量線은 付錄 Fig. 1에 나타냈다.

$$PbTiO_3 \text{ 生成 反應} = \frac{I_{PbTiO_3}}{I_{PbTiO_3} + I_{PbO(M)}} \quad (1)$$

$$PbZrO_3 \text{ 生成 反應} = \frac{I_{PbZrO_3}}{I_{PbZrO_3} + I_{PbO(M)}} \quad (2)$$

詳細한 것은 實驗 結果에서 論하겠으나 PT 生成反應時 불밀混合試料는 $PbO(M)$ 와 混合한 시료를 除外하고는 free의 $PbO(M)$ 가 나타나므로 (1)式에 의해서 만든 付錄 Fig. 1a의 檢量線을 직접 쓸 수가 없어서 free의 $PbO(M)$ 가 나타나는 系에 對해서는 다음과 같은 수정方法을 썼다. 즉 $PbO(M):PbO(L)=1:1$ 의 混合物의 X-線을 만들고 이것의 $2\theta=48.5\{PbO(L)\}$, $2\theta=49.2\{PbO(M)\}$ 의 peak의 比를 구해서 $PbO(M)$



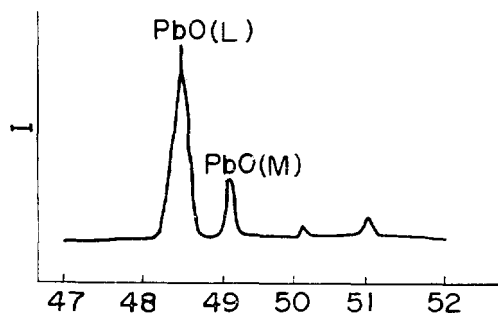
Appendix Fig. 1. Calibration curves for the reaction of PbTiO_3 and PbZrO_3 .

Microvolt : $500 \mu\text{V}$

溫度 범위 : room temp. $\sim 1000^\circ\text{C}$.

분위기 : 공기중

또한 시료의 혼합상태와 粒子的 形態를 觀察하기 위해서 전자현미경 관찰을 했다. 시료를 benzene중에 分散시키고 이것을 콜로이드막을 입힌 銅mesh (150 mesh) 위에 適下시켜, benzene을 完全히 蒸發시킨후 Cr를 蒸着시키고 이것을 sample로 해서 전자현미경 사진을 찍었다.



Appendix Fig. 2. X-ray diffraction Patterns of PbO (L): PbO (M)=1:1.

를 PbO (L)로 換算해서 付錄 Fig. 1a의 檢量線을 使用 反應率을 결정했다. 付錄 Fig. 2에서 구한 peak의 比는 (3)式과 같다.

$$\text{PbO(M)} \times 3.17 = \text{PbO(L)} \quad (3)$$

其他, 各 生成物의 反應溫度를 알기 위해서 島津製 示差 熱分析 裝置를 써서 측정했다. 즉 시료 약 0.5g을 백금cell에 넣고 比較 中性體로 Al_2O_3 를 써서 다음과 같은 조건으로 측정했다.

昇溫速度 : $20^\circ\text{C}/\text{min}$

Chart速度 : 300 mm/hr

3. 結果 및 考察

3.1 示差 熱分析(DTA)

PbTiO_3 와 PbZrO_3 의 生成反應 溫度를 알기 위해서 DTA를 써서 反應溫度를 測定했다. Fig. 3과 Fig. 4는 各各의 結果이다. 먼저 Fig. 3을 보면 알 수 있듯이 PT의 生成反應은 $620\sim 630^\circ\text{C}$ 附近에서 觀察되는 發熱 peak이며, $560\sim 580^\circ\text{C}$ 附近의 吸熱 peak는 $\text{PbO(L)} \rightarrow \text{PbO(M)}$ 의 變態 peak에 對應함이 X-線回折로 확인되었다.

한편 불밀로 PbO(M) 와 TiO_2 를 混合한 시료가 PT의 生成溫度가 가장 낮으며, 沈殿混合法으로 만든 시료는 이의 生成溫度가 불밀보다 높으며, 불밀 혼합시료와는 달리 生成反應 peak

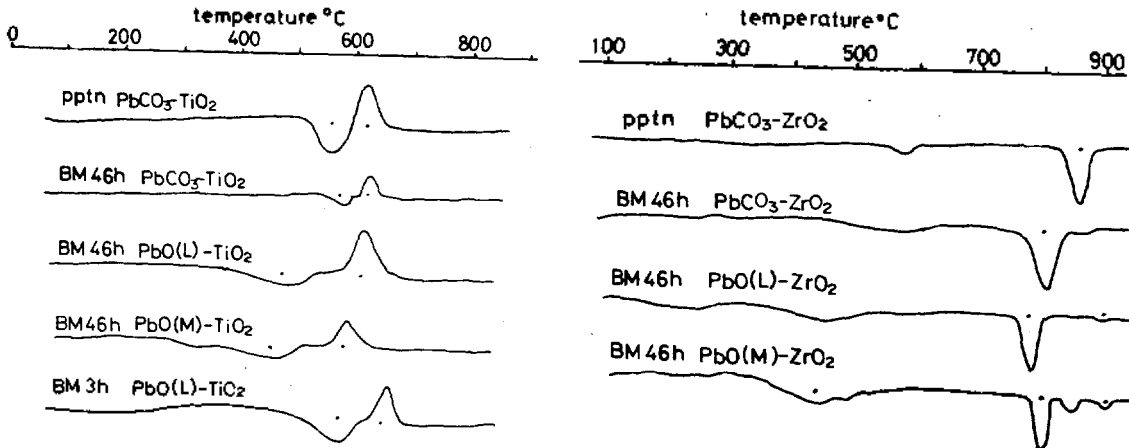
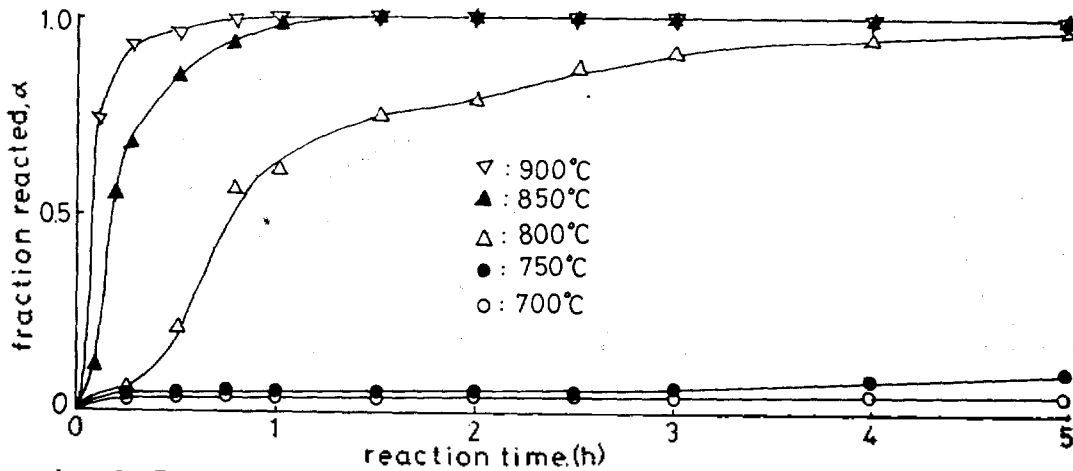
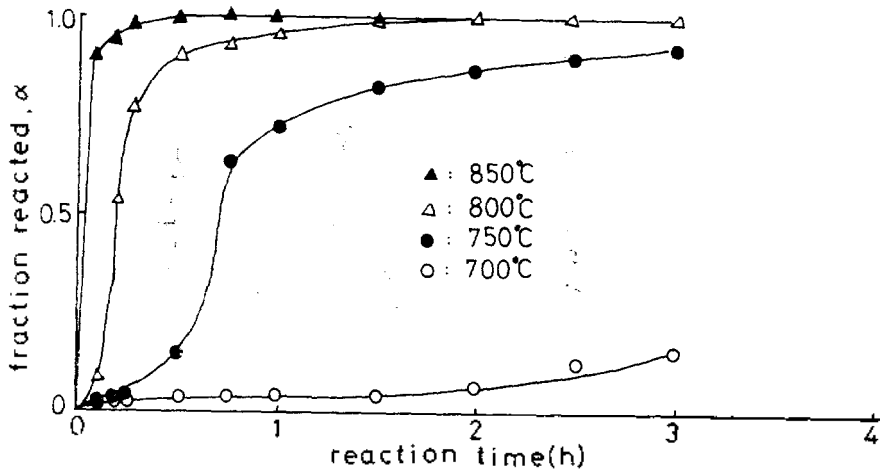


Fig. 3. DTA curves for PbTiO_3 formation by different mixing methods.

Fig. 4. DTA curves for PbZrO_3 formation by different mixing methods.



Appendix Fig. 3. Typical reaction isotherms for equimolar mixtures of pptn $\text{PbCO}_3\text{-ZrO}_2$.



Appendix Fig. 4. Typical reaction isotherms for equimolar mixtures of BM 46 $\text{PbCO}_3\text{-ZrO}_2$.

와 變態peak가 연속적으로 되어있다. 그리고 불밀 혼합시료 중에서 PbO(M)와 혼합한 시료는 低溫部에서 broad한 peak가 觀察되었다. 이 broad한 peak는 X-線回折分析에 의하면 Pb₂O 生成에 對應하는 peak인데 이것은 불밀 혼합時에, 시료에 불밀의 内部壁이나 불등에서 混入된 有機物이 低溫部에서 分解하여 還元 분위기를 만들기 때문인 것으로 생각된다. 이 Pb₂O는 PbCO₃와 PbO(L)의 混合시료에서는 나타나지 않았다. 이것은 PbO(M) 粉體는 매우 견고하기 때문에 불과 불밀내벽의 재료를 마모시키기 쉬운데 반해서 PbCO₃와 PbO(L)는 비교적 유연하기 때문에 마모가 적게 일어나서 생기는 현상으로 생각된다. 이점은 電子顯微鏡 觀察에서도 確認되었는데, 불밀후의 PbCO₃와 PbO(L)의 粒子는 1.5~2.0 μ 으로 작아져 있는데 반해서 PbO(M)의 粒子의 變化는 거의 찾을 수가 없었다.

다음에는 불밀 혼합 3時間의 PbO(L)-TiO₂의 시료가 400°C 附近에서 broad한 peak를 나타내는데 X-線回折分析結果에 의하면 Pb₃O₄ 生成에 對應하는 peak임이 判明되었다. 어찌서 이 Pb₃O₄ peak가 나타나는지에 대해서는 현재로는 분명치 않으나 實驗적으로 만든 불밀 혼합 30min의 PbO(L)-TiO₂, PbCO₃-TiO₂系 시료에서도 Pb₃O₄가 觀察되는 點으로 보아 混合狀態가 깊어 관여하고 있는 것으로 생각된다.

다음 PbZrO₃의 生成反應을 나타낸 Fig. 4에 대해서 考察하면, 800~850°C 附近의 커다란 吸熱peak가 PbZrO₃의 生成反應에 對應하는 peak이다. PbZrO₃(PZ) 生成反應에서는 PT 生成反應과 함께 PbO(M)와 ZrO₂를 불밀로 混合한 시료가 PZ의 生成溫度가 가장 낮으며, PT의 경우와 비슷하게 低溫部에 broad한 peak를 나타내고있다. 그리고 Fig. 3과 Fig. 4를 比較하면 Fig. 4의 경우는 PbO(L)→PbO(M)의 變態 peak가 sharp하지 못하고 broad하게 되어 있는데 현재로는 그 이유는 不明이다.

3.2 PT와 PZ의 生成 (X線 回折分析)

3.1절에서 PT 生成反應은 620~630°C, 그리고 PZ 生成反應은 800~850°C에서 일어남을 알 수 있었으므로, 침전법과 불밀混合法으로 만든

각각의 시료를 X-線回折法으로, PT 生成反應에 대해서는 550~700°C 범위에서 그리고 PZ 生成反應에 대해서는 700~860°C의 溫度範圍에서 等溫反應曲線을 얻었다.

Table 1에는 여러가지 混合 方法에 따른 PT 生成 反應時의 生成物, 그리고 未反應物 特別히 PbO(L), PbO(M)의 變化하는 狀態를 나타낸 것이다. Table에서 알 수 있듯이 PT 生成反應에서는 混合方法에 따라서 각 溫度의 生成物 그리고 未反應物에 差異가 남을 알 수 있다. 즉 550~650°C 사이에서는 沈澱 混合法 시료는 free의 PbO(M)가 存在하지 않는데, 이는 Fig. 3에서 PT 生成peak와 變態peak가 연속적으로 되어있는 것과 깊은 관계가 있는 것으로 생각된다. 또한 불밀 혼합 3時間의 PbO(L)-TiO₂ 시료가 550°C에서 Pb₃O₄의 生成을 나타내는데 이것은 Fig. 3의 低溫部 peak와 잘 일치한다. 이곳 Table에는 표시하지 않았지만 또다른 불밀 혼합물의 生成 및 未反應物은 불밀 혼합 46時間의 PbCO₃-TiO₂ 시료와 비슷한 結果가 나타남을 알 수 있었다. 그리고 PZ 生成反應도 어느 混合物이나 生成 및 未殘留物은 同一 했으며 PbO(M), ZrO₂, PZ의 存在가 確認되었다.

3.3 等溫反應曲線과 反應機構의 解析

Fig. 5와 Fig. 6은 3.1절의 여러가지 혼합법중

Table 1. Effect of mixing methods on the PbTiO₃ formation and reactants.

Temp. (°C)		pptn	BM3h	BM46h
		PbCO ₃ -TiO ₂	PbO(L)-TiO ₂	PbCO ₃ -TiO ₂
550	PbO(L)	0	0	0
	PbO(M)	—	Pb ₃ O ₄	—
600	PbO(L)	0	0	0
	PbO(M)	—	0	0
650	PbO(L)	0	0	—
	PbO(M)	—	0	—
700	PbO(L)	0	—	—
	PbO(M)	—	0	—

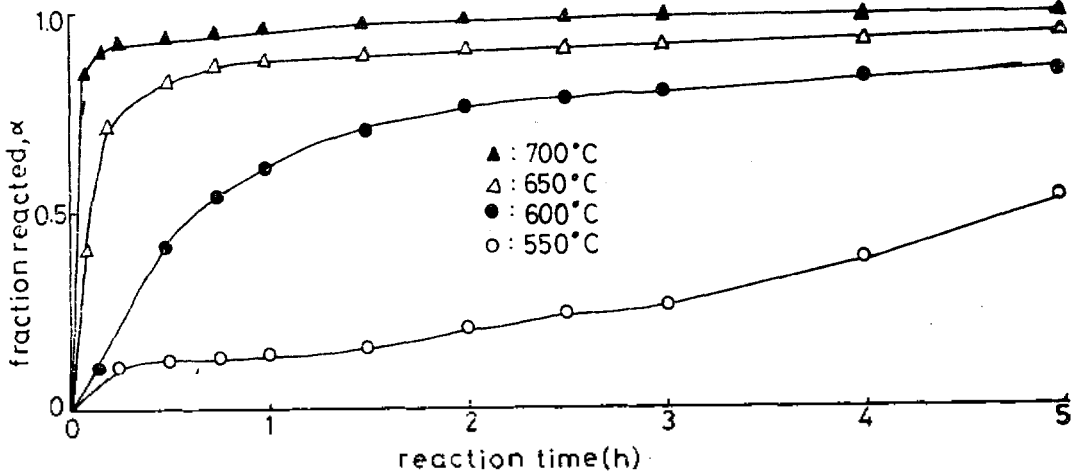


Fig. 5. Typical reaction isotherms for equimolar mixtures of pptn $PbCO_3-TiO_2$.

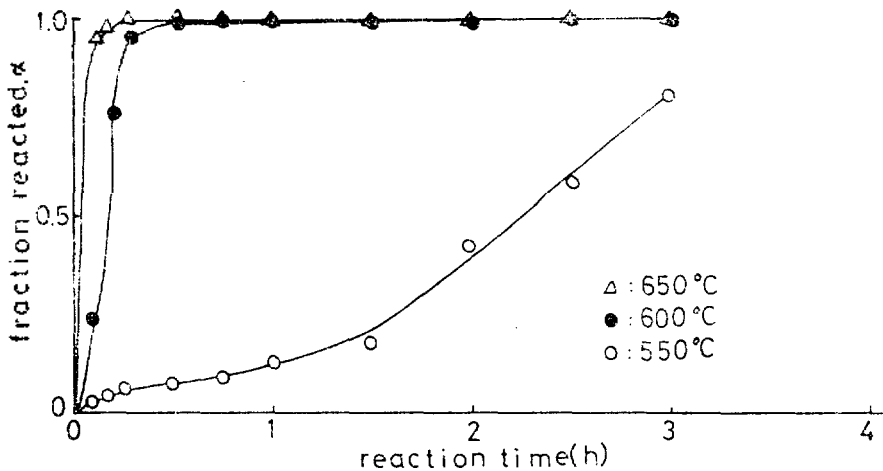


Fig. 6. Typical reaction isotherms for equimolar mixtures of BM 46 $PbCO_3-TiO_2$.

沈澱混合法과 분말 混合試料에 대해서 X-線 回折法으로 구한 等溫反應曲線의 典型的인 例 이다. $PbCO_3-ZrO_2$ 系와 기타 混合方法에 대한 結果의 一部를 付錄에 표시했다. 이들 反應曲線은 Hancock 등³⁾이 提案하는 方法을 利用해서 PT 와 PZ 生成反應機構를 解析하였다. Hancock는 反應率 α 와 反應時間 t 를

$$-\ln(1-\alpha) = kt^m (k, m; \text{定數})$$

로 定義하고 $\alpha \leq 0.5$ 의 範圍에서는 이 m 의 값으

로 反應 速度式을 推측하는 方法을 提案하고 있다. 즉

$$\ln\{-\ln(1-\alpha)\} \text{와 } \ln t$$

를 plot해서 경사 m 를 구해서 이 m 의 값으로 적용하고져 하는 속도식을 구하는 方法이다.

本研究에서는 이와 같이 定義한 m 의 값을 反應機構에 關係가 있는 것으로 생각하고 위의 反應曲線을 해석했다.

$$\ln\{-\ln(1-\alpha)\} \text{와 } \ln t$$

plot의 대표적인 예를 Fig. 7에 그리고 이들 직선의 경사로부터 구한 m 의 값은 Table 2a, b에 표시했다. Table에서 알 수 있는 바와 같이 PZ 생성 반응에서는 $\alpha=0.5$ 까지 $m=2.4$, 그리고 후반부에서는 $m=0.57$ 로 대부분의 시료에 대해서 일정한 값을 나타냄으로 $m=0.57$ 인 Ginstling-Brownstein식¹⁰을 사용해서 활성화 energy를 구했다. 결과를 Fig. 8에 나타냈다. PZ 생성 반응은 혼합 방법에 크게 관계없이 반응의 후반부에서 Ginstling-Brownstein식이 적용되는데 비해 PT 생성 반응에서는 혼합 방법에 따라서 TiO_2 와鉛化合物間의接觸狀態(混合狀態)가 아주 민감하게 변하여 同一한速度式의適用이 거의不可能한狀態였다. 이곳 Fig. 에는 나타내지 않았지만 $\text{PbCO}_3\text{-TiO}_2$ 系混合物에서는 $\alpha=0.5$ 以下인反應率, 예를들면 불밀이短時間인混合物에서는 $\alpha=0.38$ 에서 屈曲點을 갖는 2개의 직선이 얻어지는데, 이들混合物에서는 이들 굴곡점을 경계로해서 또反應機構가 달라질 것이 예상된다. 이것을 조사하기 위해서는 각각의反應物에 대해서 굴곡점을前後한反應物과生成物相을 X-線回折로 同定하면 어느정도는 알 수 있으나,

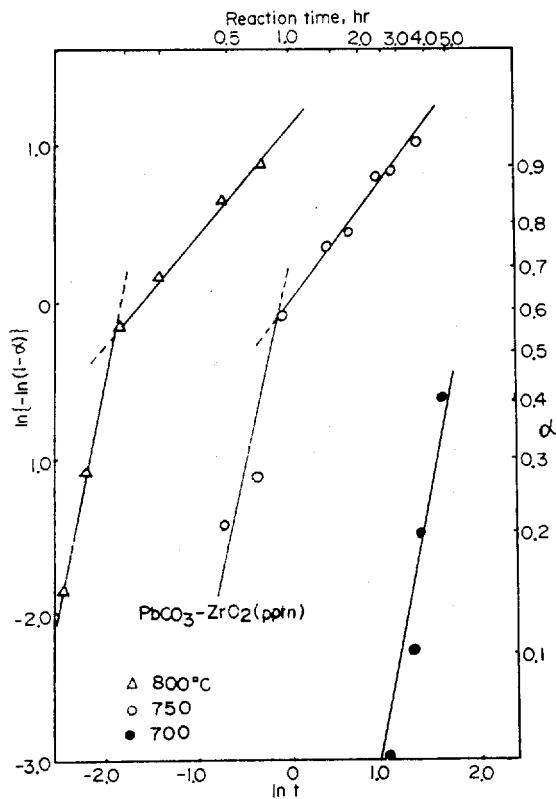


Fig. 7. Hancock's plot for pptn $\text{PbCO}_3\text{-ZrO}_2$.

Table 2. Temperature dependence of m 's for different mixing methods.

Hancock analysis (a)					
	α	500 °C	550 °C	600 °C	650 °C
pptn $\text{PbCO}_3\text{-TiO}_2$	0.7~	—	1.16 ×	0.74 0.40	0.70 0.17
BM46h $\text{PbCO}_3\text{-TiO}_2$	0.8~	—	1.80 ×	2.60 0.32	● 0.30
BM46h PbO(L)-TiO_2	0.9~	—	1.48 0.34	● 0.30	—
BM46h PbO(M)-TiO_2	0.8~	2.52 0.14	● 0.13	—	—
Hancock analysis (b)					
	α	700 °C	750 °C	800 °C	850 °C
pptn $\text{PbCO}_3\text{-ZrO}_2$	0.6	—	2.68 ×	2.62 0.81	2.72 0.70
BM46h $\text{PbCO}_3\text{-ZrO}_2$	0.60~	2.30 ×	2.32 0.57	2.24 0.56	● 0.55
BM46h PbO(L)-ZrO_2	0.50~	2.28 ×	● 0.53	● ●	—
BM46h PbO(M)-ZrO_2	0.8~	2.32 0.13	● 0.37	● ●	—

× : 측정시간 범위의, ● 반응율에 이미 도달

이것은 $PbO(L) \rightarrow PbO(M)$ 의 變態peak가 DTA 실험결과와 過去の 研究者^{11~13}들에 의하면 580~600°C 附近, 다시말해서 實驗溫度 範圍內에 있을 뿐만 아니라 앞서 말한(3.2절) 生成物, 未反應物 그리고 中間生成物이 복잡하게 얽혀서 어느 것이라고 한마디로, 단정하기에는 어려운 복잡 상태로, 反應機構가 달라져 있는 것으로 생각된다.

이에 비해서 PZ의 경우는 混合方法에 그다지 影響을 받지 않는 것으로 생각되는데 이는 ZrO_2 powder가 電子顯微鏡 觀察에서도 알 수 있듯이 아주 微細할 뿐만 아니라 分散性에 限界가 있기 때문인 것으로 여겨진다.

3.4 電子顯微鏡 觀察

Fig. 9는 沈澱混合法과 沸騰混合法(46時間)으로 만든 $PbCO_3$ - TiO_2 系와 $PbCO_3$ - ZrO_2 系 시료의 電子顯微鏡 寫眞이다. 먼저 寫眞에서 막대

모양의 粒子가 $PbCO_3$ 이며 둥근 모양과 타원을 합친 듯한 粒子는 TiO_2 와 ZrO_2 에 對應한다. $PbCO_3$ 는 길이가 2~3 μm , 지름이 約 0.2 μm 의 막대모양인데 비해서 TiO_2 는 0.1~0.7 μm 의 分布를 갖는 타원형 粒子이며 ZrO_2 는 0.01~0.03 μm 의 球形粒子임이 電子현미경 관찰로 확인 되었다.

沈澱混合法의 시료의 混合狀態를 보면 $PbCO_3$ 와 TiO_2 의 接觸보다는 $PbCO_3$ 同志, 그리고 TiO_2 同志의 接觸이 눈에 띄이게 많으며, 특히 TiO_2 의 경우는 一次粒子 보다는 凝集狀態로서의 觀察이 보다 많았다. 한편 沸騰 混合時間이 다른 混合物을 가지고 만든 많은 수의 전자현미경 시료를 관찰해서 얻은 結果를 綜合하면 沸騰 初期에는 $PbCO_3$ 粒子和 TiO_2 의 凝集粒子的 粉碎가 그리고 後期에는 TiO_2 의 一次粒子的 分散狀態의 變化가 주로 일어나고 있음이 추정되었다. 沸騰 初期에는 $PbCO_3$ 와 接觸하고 있는 TiO_2 粒子는 커다란 凝集粒자를 形成하고 있다. 그러나 沸騰 處理時間이 46時間된 시료에서는 TiO_2 의 粉碎와 分散이 잘 되어서 $PbCO_3$ 의 全面을 뒤집어 쓴

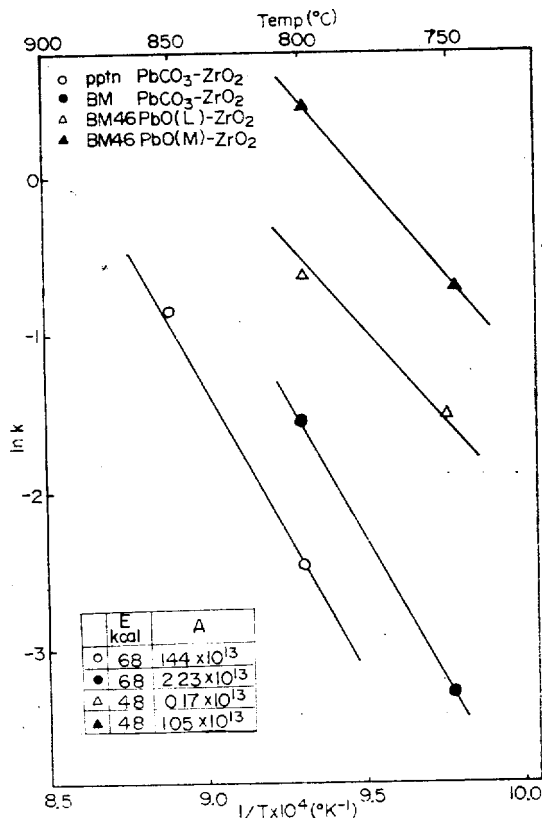


Fig. 8. Arrhenius plot of different mixing methods.

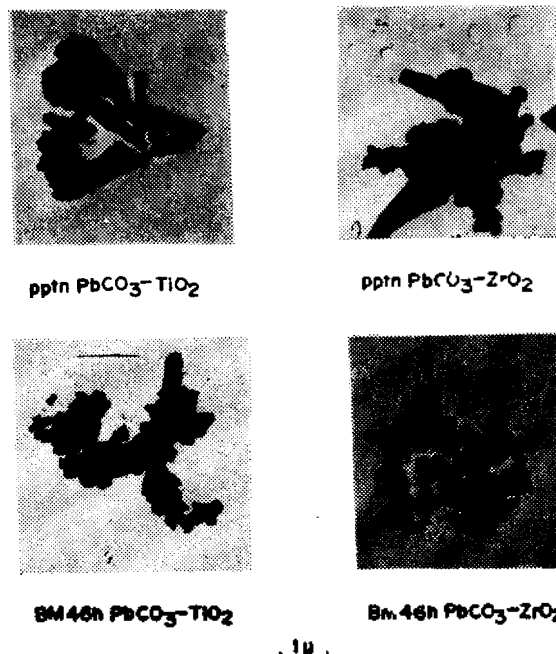


Fig. 9. Electron micrographs of mixtures by different mixing methods.

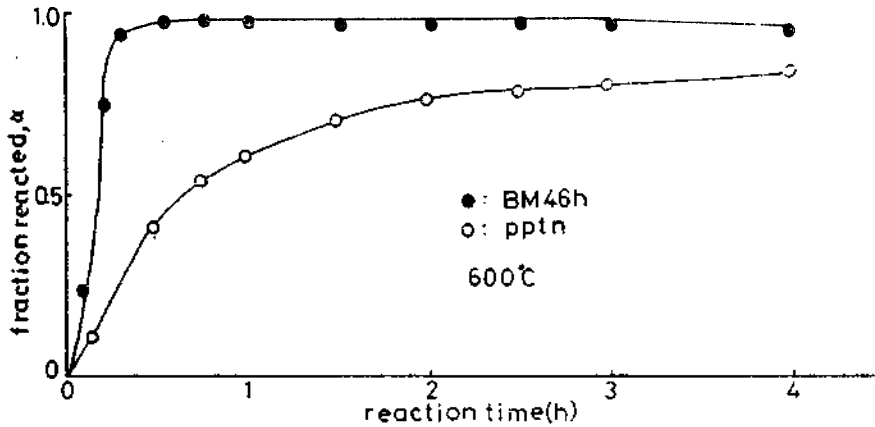


Fig. 10. Typical reaction isotherms for equimolar mixtures by different mixing methods.

것처럼 되어 $PbCO_3$ 와 TiO_2 의區別이 不可能한 狀態로 되어 버렸다.

결국 $PbCO_3$ 粒子는 처음 $2\sim 3\mu m$ 에서 最終的으로는 $0.2\sim 0.5\mu m$ 까지 減少 되는에 비해서 TiO_2 의 一次粒子는 거의 變化가 없고 다만 TiO_2 의 分散狀態의 變化가 $PbCO_3/TiO_2$ 接觸點의 增加에 기여하여, 이것이 Fig. 10에 나타난 反應速度의 增加와 示差熱分析 (Fig. 3)에서 $PbTiO_3$ 의 發熱peak를 보다 크게 그리고 低溫部 쪽으로 옮기게한 이유로 생각된다. 전자현미경 시료와 불밀 혼합시료에서 정말로 아주 똑같은 凝集狀態를 期待한다는 것은 아주 위험한 일이지만 많은 수의 반복 실험은 어느 하나 할 것 없이 앞에 말한 내용과 크게 모순하지 않는 點으로 보아 以上과 같은 追論을 얻었다.

4. 結 論

1. 混合方法이 다르면 PT, PZ의 生成機構가 달라지며 특히 침전혼합법 시료에서는 불밀 시료와는 달리 free의 $PbO(M)$ 가 觀察되지 않았다.

2. PT 生成反應, PZ 生成反應 어느쪽이나 生成기구는 2段階로 分離되었다. PZ 生成反應의 後半은 Ginstling-Brownstein 式이 일치하여 이의 活性化 energy는 $PbCO_3-ZrO_2$ 系에서는 68 kcal/mole 이고, $PbO(M)-ZrO_2$, $PbO(L)-ZrO_2$ 系에서는 48 kcal/mole 이었다. 한편

PT 生成反應에서는 實驗溫度 範圍에서는 同一 속도식의 적용이 不可能했다.

3. DTA에 의한 混合物의 反應溫度를 측정된 結果 混合方法에 따라서 吸熱 또는 發熱peak, 變態peak의 位置또는 狀態가 달라졌다. 이는 電子顯微鏡 관찰결과 反應物質의 混合狀態에 기인하는 것으로 추측되었다.

끝으로 本研究은 文敎部 特性化 工大研究費로 수행되었음을 밝히고 관계 당국에 심심한 사의를 표하는 바입니다.

인 용 문 헌

1. V. M. Menamara, *J. can. Cer. Soc.*, **34**, 103 (1965).
2. S. H. Cho, T. Yamaguchi and H. Kuno, *Asahi Glass Technical Rep.*, **29**, 159 (1976).
3. H. Nagai, and S. H. Cho, *J. Jap. Soc. of pow. and pow. metal.*, **23**, 68 (1976).
4. T. Yamaguchi and S. H. Cho, *Ceramurgia Intern'l*, **2**, 76 (1976).
5. T. Yamaguchi and S. H. Cho, *Reactivity of Solids*, 701 (1977) plenum press.
6. O. Yamaguchi and M. Yasumoto, *J. Jap. Soc. of pow. and pow. metal.*, **1**, 19 (1972).
7. H. Nitta, T. Yamaguchi and H. Kuno, **92**, 219(1971),
8. O. Yamaguchi, *J. Jap. Soc. of Pow. and pow.*

- metal.*, 9, 13 (1971).
9. J. D. Hancoch and J. H. Sharp, *J. Amer. Cer. Soc.*, 55, 74 (1972).
10. A. M. Ginstling and B. I. Brounstein, *J. Appl. chem. USSR*, 23, 1327 (1950).
11. T. Akashi, *J. Jap. Soc. of pow. and pow. metal.*, 20, 274 (1974).
12. S. Mori and H. Mitsuda, *National Technical Rep.*, 10, 32 (1964).
13. O. Yamaguchi, *J. Jap. Soc. of pow. and pow. metal.*, 9, 20, (1970).