

## DSC에 의한 PbO-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 유리의 결정화 속도

손명모 · 이승호\* · 이현수 · 박희찬\*\*

대구공업전문대학 요업과

\*경북지방 공업기술원

\*\*부산대학교 무기재료공학과

(1995년 5월 20일 접수)

## Crystallization Kinetics of PbO-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Glasses by DSC

Myung-Mo Son, Sung-Ho Lee\*, Heon-Soo Lee and Hee-Chan Park\*\*

Dept. of Ceram., Taegu Tech. Junior College

\*Nat. Industrial Tech. Institute of Kyung-Buk

\*\*Dept. of Inorg. Mater. Eng., Pusan Nat. Univ.

(Received May 20, 1995)

### 요 약

강유전성 결정화 유리를 얻기 위하여 70PbO·16TiO<sub>2</sub>·8SiO<sub>2</sub>·4B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2AlPO<sub>4</sub>(wt%)의 조성과 67.5PbO·20TiO<sub>2</sub>·8.5SiO<sub>2</sub>·2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2AlPO<sub>4</sub>(wt%)의 조성을 갖는 유리를 만들었다. 유리로부터 PbTiO<sub>3</sub> 결정이 형성되는 과정을 DSC를 이용하여 비등온적으로 속도론적 해석을 행하였다. DSC상의 peak 면적에서 얻어진 각 반응분율에서 가열속도와 온도를 변수로 활성화 에너지를 계산하였다. 반응분율 60%에서 활성화 에너지가 가장 낮았으며 TiO<sub>2</sub>가 16% 함유된 유리보다 20% 함유된 경우가 활성화 에너지가 더 높았다. 또한 결정화 기구는 n=4로 모두 3차원적 체적 결정화에 속했다.

### ABSTRACT

The glass-ceramics for ferro-electrics were made from compositions of 70PbO·16TiO<sub>2</sub>·8SiO<sub>2</sub>·4B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2AlPO<sub>4</sub> (wt%) and 67.5PbO·20TiO<sub>2</sub>·8.5SiO<sub>2</sub>·2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2AlPO<sub>4</sub> (wt%). The crystallization kinetics for PbTiO<sub>3</sub> crystalline phase formation from glass was studied using non-isothermal DSC techniques. The values of activation energy,  $\Delta E$  using variables of heating rate and temperature were calculated at various reaction fractions obtained from peak area over DSC. The results indicated that activation energy was lowest at 60% reaction fractions and the activation energy of glass containing 20.0 wt% TiO<sub>2</sub> is higher than that of glass containing 16.0 wt% TiO<sub>2</sub>. The crystallization mechanism was three dimensional growth (n=4).

**Key words:** Crystallization kinetics, Glass-ceramics, Ferro-electrics, PbTiO<sub>3</sub> crystalline phase, DSC

### 1. 서 론

PbTiO<sub>3</sub>를 기초로 한 결정화유리에 관한 연구는 오래 전부터 계속되어 왔다<sup>1,2</sup>. Bergeron과 Russell등은 PbO-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>계 유리의 결정화에 대하여 DTA, XRD, SEM 등으로 해석하였다<sup>3</sup>. Kokubo등<sup>3</sup>은 PbTiO<sub>3</sub>를 기초로 한 투명 결정화유리에 대한 유리형성영역, 유전성등에 대해서 연구하였다.

최근에 PbTiO<sub>3</sub>, BaTiO<sub>3</sub>등의 강유전성의 결정상을 석출시킨 결정화 유리는 박판으로 할 수 있다는 유리자체의

특성으로 인하여 다층유전체, electro-luminescence 기판, 광변조기등의 소자재료로 유망하다<sup>4,5</sup>.

본 연구에서는 PbO-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 유리로부터 perovskite형의 PbTiO<sub>3</sub> 결정이 석출되는 과정을 DSC를 이용하여 속도론적 해석을 하였다. 속도론적 연구는 활성화 에너지 개념과 항시 관계되며 유리의 결정화 현상에 있어서 이러한 활성화 에너지값은 대부분 유리 고체의 실무를 지배하는 핵형성과 결정성장 과정과 관계된다<sup>6</sup>. DSC를 이용한 유리의 속도론적 연구는 등온 및 비등온의 2가지 방법들이 사용되고 있다<sup>7,8</sup>. 본 연구에서는

**Table 1.** Chemical Composition for PbO-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> Glasses.

Composition (Wt.%) Sample	PbO	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	AlPO <sub>4</sub>
S-1	70	16	8	4	2
S-2	67.5	20	8.5	2	2

Ozawa식<sup>14,17)</sup>을 응용한 가열속도와 각 반응분율에서의 온도를 변수로 하여 활성화 에너지를 구하고, TiO<sub>2</sub>의 함량 변화에 따른 활성화에너지 값을 비교하였다. 또한 Ozawa식<sup>14,15)</sup>으로부터 n값을 구하여 결정화 기구를 규명하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시료 및 시편 제조

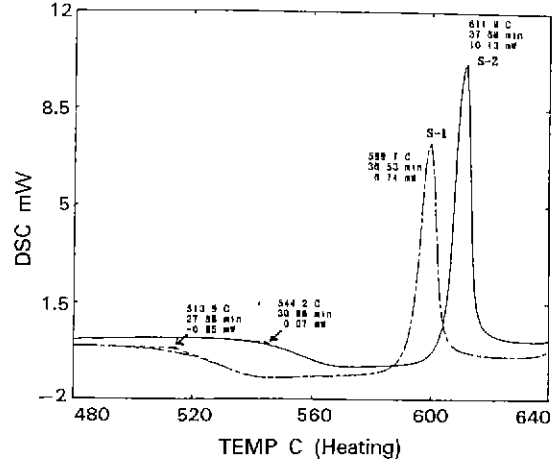
특급 시약 Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, AlPO<sub>4</sub>등을 Table 1과 같은 조성에 따라 조합하여 ball mill에서 충분히 혼합시킨 후 200 cc 용량의 alumina crucible에 담아 siliconit 전기로에서 1250°C, 1시간동안 용융시킨 후 증류수중에 급냉시켜 비정질 유리를 얻었다. 얻은 유리를 fast mill에서 미분쇄하여 325 mesh 이상의 입자들을 열분석용 시료로 사용하였다. X-선회절 분석용 시편은 미분쇄한 유리 분말을 300 Kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 가압성형하여 직경 10 mm의 pellet를 만들고 결정화 영역에서 열처리시켜 제조되었다.

### 2.2. 기기 분석

glass frit의 열적 특성 및 속도론적 해석을 위하여 열분석을 행하였다. 사용기기는 일본 Seiko사의 SSC 5200DSC 분석기이며, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder를 표준물질로 백금 crucible에 30 mg 정도의 시료를 넣고 전압 ± 25 μV, 대기중에서 측정되었으며, 분석기에 내장된 DSC kinetic analysis software를 이용하여 모든 data를 작성하였다<sup>18)</sup>. 결정화 영역에서 열처리한 시편에 대하여 X-회절분석을 행하였다. 조건은 30 KV, 30 mA, scan speed 7°/min로 하여 2θ(10~70°) 범위에서 측정되었다. 또한 열분석에서 구한 결정화기구와 비교하기 위하여 전자현미경 분석을 행하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1. 열분석 및 X-선회절분석



**Fig. 1.** DSC curves for S-1 and S-2 at heating rate, 10°C/min.

열분석은 결정화 유리의 열적 특성 및 결정화 과정에 따른 열처리 계획을 세우는데 매우 유용하다<sup>4,18)</sup>. 각 시료에 대한 DSC curve를 Fig. 1에 나타내었으며, 좁은 온도 영역에서 날카로운 단일 결정화 peak를 나타내고, 결정화 속도가 빠르다는 것을 알 수 있다. S-1보다 S-2가 결정화 peak 온도가 높고 peak 높이도 크다는 것을 볼 수 있다. 이것은 S-1보다 S-2가 TiO<sub>2</sub>의 함량이 많은 관계로 glass matrix의 점성이 상승되어 PbTiO<sub>3</sub> 결정의 생성반응이 다소 늦어지고 있다고 볼 수 있다<sup>2,4,18)</sup>. 따라서, S-1의 경우 515~545°C 부근의 핵형성영역을 거쳐 580~600°C 부근이 최대 결정성장 영역으로 볼 수 있고, S-2의 경우 540~565°C 부근의 핵형성영역을 거쳐 590~612°C 부근이 최대 결정성장 영역으로 볼 수 있다. 급냉된 유리 분말은 X-선회절분석 결과 전부 비정질로 확인되었다. 결정화 핵형성 및 최대 peak 온도 부근에서 열처리한 각 시편에 대한 X-선회절분석한 결과는 Fig. 2와 같다. S-1의 경우 530°C, 590°C에서 각각 30분간 열처리하고 S-2의 경우 550°C, 600°C에서 각각 30분간 열처리하였다. S-1, S-2 모두 perovskite형 PbTiO<sub>3</sub> 결정만을 얻을 수 있었으며, S-1보다 S-2가 다소 높은 회절강도를 나타내고 있다. 이것은 S-2가 PbTiO<sub>3</sub> 결정이 더 많이 석출되고 있다는 것을 단적으로 알 수 있다.

### 3.2. 활성화 에너지 계산<sup>14,15)</sup>

일반적으로 Arrhenius식에 의한 시편의 반응속도는 다음 식으로 표현된다.

$$\frac{dx}{dt} = A \exp\left(-\frac{AE}{RT}\right) \cdot f(x) \quad (1)$$

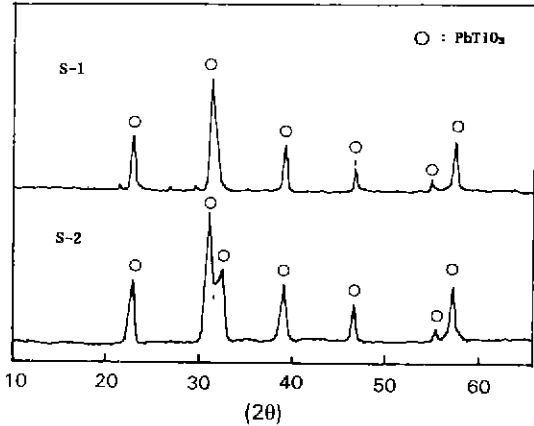


Fig. 2. X-ray diffraction patterns for each samples (S-1 and S-2 were heat-treated at 590°C and 600°C for 30 min after nucleating at 530°C and 550°C, respectively).

여기서,  $x$ =반응량,  $t$ =시간,  $A$ =빈도인자,  $\Delta E$ =활성화 에너지,  $R$ =기체상수,  $T$ =절대온도,  $f(x)=x$ 의 함수이다. 열분석에서,  $T$ 는  $t$ (시간)의 함수이고, 일반적으로  $dT/dt=\phi(\text{const.})$ 인 관계가 성립된다(여기서,  $\phi$ =가열속도, °C/min).

그러므로, 위 (1)식이 변수  $x$ 와  $t$ 에 대해서 분리되면 다음 식이 얻어질 수 있다.

$$\int_{x_0}^{x_1} \frac{dx}{f(x)} = \int_{t_0}^{t_1} A \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right) dt \quad (2)$$

$$= \frac{A}{\phi} \int_{T_0}^{T_1} A \exp\left(-\frac{dx}{f(x)}\right) dT$$

만약  $F(x)=\int dx/f(x)$ 로 정의하고, (2)식의 오른쪽 항을 부분적분하면

$$F(x_1) - F(x_0) = \frac{A\Delta E}{\phi R} \left[ P\left(\frac{\Delta E}{RT_1}\right) - P\left(\frac{\Delta E}{RT_0}\right) \right] \quad (3)$$

여기서,  $-\Delta E/RT$ 를  $y$ 로 두면

$$P(y) \equiv \frac{e^{-y}}{y} - \int_y^{\infty} \frac{e^{-y}}{y} dy \quad (4)$$

일반적으로  $T_1 > T_0$ 인 관계에 있으므로, (4)식의 오른쪽 두번째항은 무시될 수 있다. 따라서, 다음 식이 얻어진다.

$$\frac{A \cdot \Delta E}{\phi R} P\left(\frac{\Delta E}{RT_1}\right) = F(x_1) - F(x_0) \quad (5)$$

$x_0=0$ 라 가정하고  $x_1$ 이 계산되면 (5)식의 오른쪽 값은

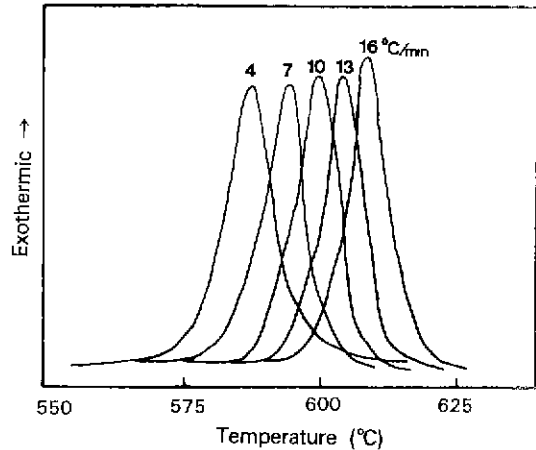


Fig. 3. DSC curves at various heating rates for PbTiO<sub>3</sub> glass-ceramics (S-1).

일정할 것이다. 즉,

$$\frac{A \cdot \Delta E}{\phi R} P\left(\frac{\Delta E}{RT_1}\right) = \text{const.} \quad (6)$$

그러므로, 가열속도  $B$ 가 변할 때 반응분율  $x_1$ 에서의 온도  $T_1$ 은 비례적으로 변한다. 그러므로 (6)식의 왼쪽 값은 대체적으로 변하지 않는다.  $P(y)$ 에 대해서는 다음 약식이 알려져 있다.

$$\log P(y) \approx -2.315 - 0.4567y \quad (20 < y < 60) \quad (7)$$

(6), (7)식으로부터

$$\begin{aligned} \text{const.} &= \log \frac{A \cdot \Delta E}{\phi R} P\left(\frac{\Delta E}{RT_1}\right) \quad (8) \\ &= \log \frac{A \cdot \Delta E}{\phi R} + \log P\left(\frac{\Delta E}{RT_1}\right) \\ &= \log \frac{A \cdot \Delta E}{R} - \log \phi - 2.315 - 0.4567\Delta E/(RT_1) \end{aligned}$$

가열속도  $\phi$ 와 온도  $T_1$ 에 대해서 (8)식을 다시 정리하면 다음 식이 된다.

$$\log \phi = -0.4567\Delta E/(RT_1) + \text{const.} \quad (9)$$

(9)식을 이용하여 속도론적 해석을 하기 위하여 Fig. 3과 같이 가열속도에 따른 peak 온도의 변화를 조사하였다. 역시 가열속도가 증가할수록 peak 온도는 고온측으로 이동하고 있다<sup>9,11)</sup>. 또 Fig. 4에서와 같이 각 가열속도에서 DSC curve를 얻었다. 얻은 DSC curve로부터 S-2와 같이  $n$ 등분하여 반응구간을 나누고 각 구간에서

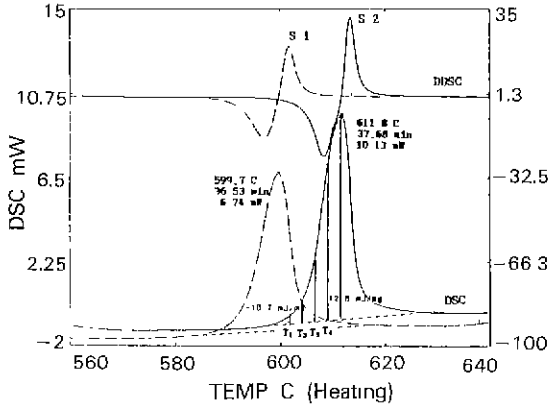


Fig. 4. DSC and DDSC curves for S-1 and S-2 at heating rate, 10°C/min.

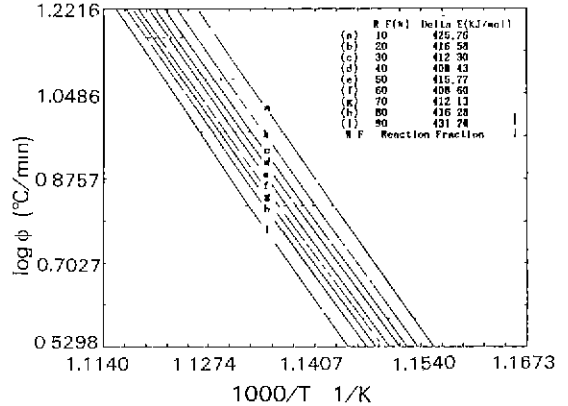


Fig. 6. Plots of  $\log \phi$  vs  $1/T$  at various reaction fraction for S-2.

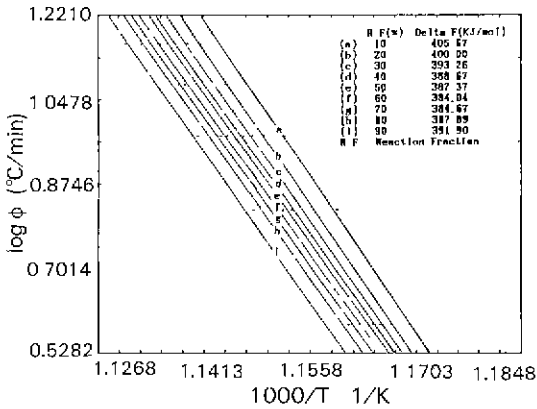


Fig. 5. Plots of  $\log \phi$  vs  $1/T$  at various reaction fraction for S-1.

반응분율  $x(x_1, x_2, x_3, \dots)$ 에서의 결정화 온도  $T(T_1, T_2, T_3, \dots)$ 를 찾을 수 있다. 따라서, 각 가열속도에서 반응분율별로  $T$ 값을 찾아서 (9)식에서와 같이  $\log \phi$  대  $T$ 를 plot하면 Fig. 5, 6과 같이 직선을 얻을 수 있다. 그 기울기로부터 각 반응분율에서의 활성화 에너지값을 구할 수 있다<sup>15)</sup>. Fig. 5 및 Fig. 6의 경우 직선의 제일 오른쪽부터 10%, 20%, 30%, ... 90%의 반응율을 나타내며, S-1의 경우 60~70% 반응율에서 가장 낮은 활성화 에너지값을 가지며, 평균  $\Delta E$ 는 391 KJ/mol이었다. Fig. 6의 S-2 시료의 경우 40%와 60%의 반응율에서 가장 낮은 활성화 에너지값을 가지나, 40~60% 반응 사이에서 순간적인  $\Delta E$  상의 약간의 증감이 나타나고 있다. S-2 시료의 경우 Fig. 4에서 보는 바와 같이 낮은 가열속도(가열속도 10°C/min 이하)에서 DDSC curve에서 역시 변곡점이 나타났다. 이는 40~60% 반응 영역에서  $PbTiO_3$

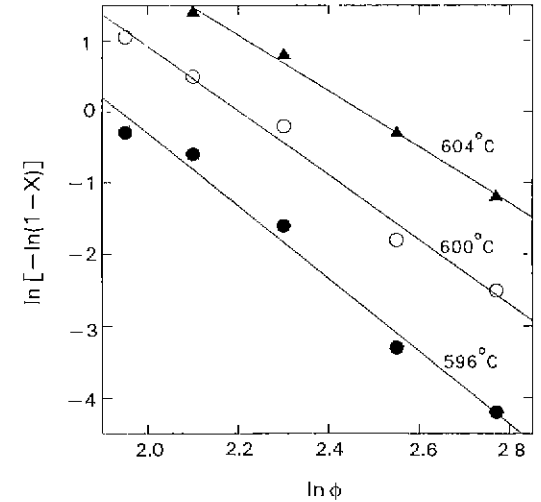


Fig. 7. Plots of  $\ln[-\ln(1-X)]$  vs  $\ln \phi$  for S-1.

의 perovskite 구조상의 약간의 전이가 예상된다고 볼 수 있다. 여하튼, 평균 활성화에너지값은 416.5 KJ/mol로 S-1보다 약간 높은 에너지값을 가졌다. 이와 같은 결과는 S-2의 경우 S-1보다  $TiO_2$ 가 많이 첨가된 관계로 결정화 속도가 S-1보다 더 빠르기 때문이라는 것을 암시해 준다<sup>11)</sup>. 그리고 S-1의 경우 60~70% 반응에서 활성화 에너지값이 가장 낮고 Fig. 4에서와 같이 DDSC curve 상에서 변곡점을 전혀 발견할 수 없었던 것으로 보아 안정한  $PbTiO_3$  결정이 석출되는 것으로 사료되며 S-2의 경우 40~60% 반응 영역에서 약간의  $PbTiO_3$  결정의 전이가 예상된다고 볼 수 있다.

### 3.3. 결정화 기구의 계산

## 4. 결 론

Table 2. Values of n and m for Various Crystallization Mechanism.

Mechanism	n	m
Bulk nucleation		
Three dimensional growth	4	3
Two dimensional growth	3	2
One dimensional growth	2	1
Surface nucleation	1	1

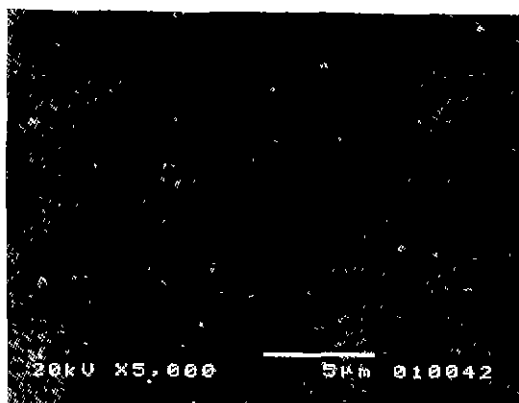


Fig. 8. Scanning electron micrographs of S-1 heat-treated at 600°C for 30 min.

Ozawa<sup>11,14)</sup>이 제시한  $\ln[-\ln(1-x)] = -n \ln \phi$  식으로부터 결정화 기구를 나타내는 n값을 산출하였다. 여기서, x는 반응분율이고  $\phi$ 는 가열속도이다. Fig. 3과 같이 각 가열속도로부터 얻은 DSC curve로부터 결정화 온도에서 반응분율 x값을 구하여 각 가열속도  $\phi$ 에서  $\ln[-\ln(1-x)]$  대  $\ln \phi$ 를 plot하여 Fig. 7과 같은 직선을 얻고, 그 기울기로부터 결정화 기구 n값을 찾을 수 있다<sup>11,14)</sup>. Fig. 7에서 구한 n값은 S-1의 경우 약 4.0이고 S-2의 경우 약 4.1이었다. 그리고 Fig. 7에서 알 수 있는 바와 같이 결정화 온도가 증가할수록 n값은 약간 감소하고 있다. 이는 n값은 온도에 약간 의존한다는 것을 알 수 있으며, S-1의 경우 600°C 부근에서, S-2의 경우 610°C 부근에서 가장 이상적인 n=4로 Table 2의 3차원적 체적 결정화에 속하였다. 이러한 결과를 비교 확인하기 위하여 입도별 (325 mesh, 60 mesh)로 분리한 시료를 열분석한 결과 입도에 따른 peak 온도의 차가 5°C 미만이었으며, Fig. 8의 전자현미경 분석에서도 PbTiO<sub>3</sub>의 미세 결정들이 glass matrix와의 내부 계면에서 균일하게 생성된 체적 결정화로 판명되었다. 이 결과는 Tummala<sup>10)</sup>이 밝힌 결과와 유사했다.

PbO-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>계 유리로부터 PbTiO<sub>3</sub> 결정이 석출되는 과정을 DSC를 이용한 속도론적 해석은 다음과 같다.

1) TiO<sub>2</sub> 16 wt%를 함유하는 유리의 경우 반응분율이 60~70 wt%에서 가장 낮은 활성화 에너지값을 갖고, TiO<sub>2</sub> 20 wt%를 함유하는 경우 40~60 wt%에서 가장 낮은 활성화 에너지값을 가진다.

2) S-1보다 S-2의 경우 TiO<sub>2</sub>의 함량이 많은 관계로 활성화 에너지값이 약간 높았으며, 결정화 속도가 빠르다는 것을 알 수 있다.

3) 결정화 기구는 n=4로 모두 3차원적 체적 결정화에 의하여 PbTiO<sub>3</sub> 결정이 좁은 온도 영역에서 성장되고 있으며, n값은 온도가 증가할수록 약간 감소한다.

## REFERENCES

- C.G. Bergeron and C.K. Russell, "Nucleation and Growth of Lead Titanate from a Glass," *J. Am Ceram Soc.*, **48**(3), 115 (1965).
- D.G. Growthman and J.O. Israd, "Lead Titanate Glass-Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**(4), 230 (1969).
- T. Kokubo, H. Nagao, and M. Tashuro, "Preparation of Thin Films of BaTiO<sub>3</sub> Glass Ceramics and Their Dielectric Properties," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **76**(4), 89 (1968).
- M.A.C.G. van de Graaf, J.C. Lodder, and A.J. Burggraaf, "Microstructure of Development and Crystallization Kinetics of Lead Titanate Forming from a PbO-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Glass," *Glass Tech.*, **15**(6), 143 (1974).
- I.Burn, "Flux-sintered BaTiO<sub>3</sub> Dielectrics," *J. Mat. Sci.*, **17**, 1398 (1982).
- G. Geiger, "Glass in Electronic Packing Application," *Am Ceram Soc Bull.*, **69**(7), 1131 (1990).
- K. Matsusita and M. Sakka, "Kinetic Study of the Crystallization of Glass by DSC," *Phys. Chem. Glasses*, **20**(4), 81 (1979).
- S. Mahadevan, A. Gridhar and A.K. Singh, "Calorimetric Measurements on AS-Sb-Se Glasses," *J Non-cryst. Solids*, **88**, 11 (1986).
- N. Afify, M.A. Abdel-Rahim, A.S. Abd El-Halim, and M.M. Hafiz, "Kinetic Study of non-isothermal Crystallization in Se<sub>0.7</sub>Ge<sub>0.2</sub>Sb<sub>0.1</sub>, Chalcogenide Glass," *J Non-cryst Solids*, **128**, 269 (1991).
- A. Marotta, "Nucleation and Crystal Growth in Na<sub>2</sub>O SiO<sub>2</sub> Glass, A DTA Study," *Veres Ref.*, **38**(4), 589 (1984).

11. P. Agarwal and A. Kumar, "Crystallization Kinetics in Glassy  $\text{Se}_{100-x}\text{In}_x$ ," *Phys. Chem. Glasses*, **31**(2), 54 (1990).
12. C.S. Ray, W. Huang, and D.E. Day, "Crystallization Kinetics of a Lithia-Silica Glass," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(1), 60 (1991).
13. T. Komatsu, "Kinetics of Non-isothermal Crystallization of  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$  Glasses with Different Copper Valence States," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(11), 2795 (1993).
14. T. Ozawa, "A Modified Method for Kinetic Analysis of Thermo-analytical Data," *J. Thermal Analysis*, **9**, 369 (1976).
15. "DSC KINET" SSC 5200 Thermal Analysis System Optional Software Series, Seiko Instruments Inc. (1990).
16. C.S. Ray and D.E. Day, "Crystallization of Baria-Titania-Silica Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **81**(1-2), 173 (1986).
17. K. Watanabe and E.A. Giess, "Crystallization Kinetics of High-cordierite Glass," *J. Non-Cryst. Solids*, **169**, 306 (1994).
18. A.H. Kumar and R.R. Tummala, " $\text{TiO}_2$ -Doped Lead-Zinc-Borate Glass for Protecting Circuits on Alumina Substrate," *Ceram. Bull.*, **57**(8), 738 (1978).