

열시차 분석에 대한 결정화 Kinetics의 응용

이선우 · 심광보* · 오근호*

한양대학교 신소재 공정 공학원
한양대학교 세라믹 공정 연구 센터
(1998년 8월 8일 접수)

Application of Crystallization Kinetics on Differential Thermal Analysis

Seon W Lee, Kwang Bo Shim* and Keun Ho Auh*

Graduate School of Adv. Mater. & Chem. Eng., Hanyang University

*Ceramic Processing Research Center (CPRC), Hanyang University

(Received August 8, 1998)

요 약

PbO-TiO₂-B₂O₃-BaO계 유리상에서 PbTiO₃의 결정화 메커니즘에 대한 이론적 고찰 및 전자현미경 관찰 그리고 결정화 기구의 열시차 분석에 대한 응용성을 조사하였다. 열시차 분석에 대한 Kissinger 식의 응용은 DTA 분석시 시료내 핵밀도가 변하지 않을 때 적용할 수 있으며, 표면결정화를 유도하기 위해 분말시료를 사용하는 경우도 활성화 에너지는 시료의 결정화 메커니즘에 크게 영향을 받는다. Ozawa 식에 의한 Avrami parameter n은 전자현미경 관찰에 의해 파악된 결정화메커니즘과 잘 일치하고 있었으며, 수정 Kissinger 식은 시료의 결정화 메커니즘을 반영하고 있어 시료의 전처리와 관계없이 참값의 활성화에너지를 구할 수 있다.

ABSTRACT

Applicability of crystallization kinetics on thermal analysis was investigated for PbO-TiO₂-B₂O₃-BaO glass systems, together with theoretical background of kinetics and electron microscopic observations on nucleation and crystallization. Kissinger equation can be used on DTA under the assumption that the nucleus density is fixed during DTA runs. Crystallization mechanism affected on the activation energy E_a, obtained from powder samples, which is used for domination of surface crystallization. Avrami parameter n that was obtained from Ozawa equation represented closely the crystallization mechanisms observed by an electron microscope. The modified Kissinger equation takes into account crystallization mechanism, thereby producing the true activation energy of crystallization.

Key words : DTA, Kissinger equation, Nucleation, Crystallization, Avrami parameter, Activation energy, PbTiO₃

1. 서 론

용융액의 과냉각(undercooling)에 의한 유리의 제조나 혹은 제조된 유리의 재결정화 과정은 주로 핵생성 및 결정성장 에 의해 좌우되므로,^{1,2)} 안정한 유리의 제조뿐만 아니라 결정화된 글라스 세라믹이 요구되는 물리적 특성을 갖도록 하기 위해서는 핵생성 및 결정화 과정의 제어를 위한 정확한 정보를 획득하는 것이 대단히 중요하다. 따라서 핵화 및 결정화 과정과 관련된 상전이 반응을 열역학적 kinetics로 정형화하기 위한 많은 노력들이 있어왔으며, 이들 kinetics의 주요 변수들에 대한 정성적 혹은

정량적 정보를 얻기 위하여 열분석적 방법(differential thermal analysis-DTA or differential scanning calorimetry-DSC)이 널리 이용되고 있다.

이와 관련한 연구 보고들을 살펴보면 결정화 kinetics를 적용하는 열분석의 목적은 대략 2가지로 나눌 수 있다. 첫째는 유리의 결정화를 제어할 수 있는 최적의 열처리 조건을 확립하기 위하여 핵화 및 결정화가 일어나는 온도범위에 대한 정보 즉 핵생성 속도 곡선을 결정하는 것이다.^{3,4)} 두번째는 활성화 에너지 및 결정성장과 관련한 요소들, 즉 결정화 메커니즘(crystallization mechanism)을 결정하는 것이다.⁵⁻¹¹⁾ 핵생성 속도 및 결

정성장 속도는 이들 인자들의 함수이기 때문이다. 그러나 이들 열분석법에 적용된 핵화(nucleation) 및 결정화(crystallization) kinetics는 고전 kinetics 이론인 Johnson-Mehl-Avrami(JMA) 식^{12,13)}에 기초하고 있기 때문에 비등온 조건하에서 행해지는 열분석 실험을 JMA 식에 적용함으로써 많은 논란이 야기되어 오고 있다.^{14,15)}

열분석법에 가장 많이 이용되어 오고 있는 kinetics는 Kissinger 식⁶⁾으로써, Criado 등에¹⁶⁾ 따르면 반응 메커니즘과 상관없이 Kissinger 방법으로 구한 활성화 에너지의 오차 범위는 $E/RT > 10$ (E activation energy, R gas constant, T temperature)일 때 5% 이내임을 보고하고 있으나, Matsuita 등은¹⁷⁾ Kissinger 방법은 열분석 실험시 핵밀도가 변하지 않는 일정 조건하에서만 타당함을 보이고 수정된 Kissinger 식을 제안하였다. 반면에 $\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$ 유리를 이용한 실험에서 활성화 에너지는 결정화 메커니즘이나 핵생성 촉진제의 첨가, 혹은 핵생성을 위한 열처리에 영향을 받지 않는다고 보고하고 있다.¹⁸⁾

따라서 본 연구에서는 DTA 이용한 결정화 활성화 에너지(activation energy of crystallization)의 분석에 있어 시료의 입도, 핵생성을 위한 전처리 조건 및 조성의 영향과 이에 따른 Kissinger 식과 수정 Kissinger 식의 응용성을 조사하였다. 이를 위하여 4성분계 $\text{PbO}-\text{TiO}_2-\text{B}_2\text{O}_3-\text{BaO}$ lead titanate 유리조성계를 이용하였다.

2. Crystallization kinetics 이론적 배경

JMA 식은 일반적으로 시간 t 에서 상전이된 체적분율 x 의 함수로 표현된다.

$$x(t) = 1 - e^{-K_0 t^n} \quad (1)$$

여기서 n 은 Avrami parameter로서 결정성장 메커니즘에 따라 1~4 사이의 값을 가지며, K 는 유효전반응속도(overall effective reaction rate)로서 다음과 같이 표현된다.

$$K = K_0 \exp\left(\frac{-E}{kT}\right) \quad (2)$$

여기서 K_0 는 상수, E 는 전결정화반응의 유효활성화에너지, k 는 Boltzmann 상수 그리고 T 는 Kelvin 온도이다. 이식이 나타내는 바와 같이 K 는 온도의 함수이며 아레니우스 관계를 가진다. 이와 같이 JMA식은 핵이 유리상에 균일하게 분포되어 있으며 등온조건에서 성장속도는 온도에 의존하나 시간에 무관하다는 가정에서 유도되었다.

식 (1)을 시간에 대하여 미분하면,

$$\frac{dx}{dt} = (1-x)nK_0 t^{n-1} \quad (K: \text{time-independent}) \quad (3)$$

시간 t 를 K 와 x 의 함수로써 표현하면,

$$t = \frac{(\ln(1-x))^{1/n}}{K} \quad (4)$$

식 (3)에서 식 (4)를 t 대신 치환하면,

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= nK(1-x)[-\ln(1-x)]^{(n-1)/n} \\ &\cong AK(1-x) = AK_0(1-x)e^{-E/RT} \end{aligned} \quad (5)$$

여기서 $A = n[-\ln(1-x)]^{(n-1)/n}$ 으로써 결정화 피크의 정점에서 상수 값을 가진다. 식 (5)를 시간에 대하여 2차미분하면,

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{dx}{dt} \right) = \left\{ \frac{E}{RT^2} \frac{dT}{dt} - AK_0 e^{-E/RT} \right\} AK_0(1-x)e^{-E/RT} \quad (6)$$

반응속도는 결정화피크의 정점온도 T_p 에서 최대값을 가지므로 $d(dx/dt)/dt=0$ 이다. 따라서 승온속도 $\phi (= dT/dt)$ 가 일정하고 식 (6)에서 지수함수 항이 $E\phi/RT^2$ 에 비하여 대단히 작으므로 이를 무시한다면 식 (6)은 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$\frac{\phi}{T_p^2} = C \exp\left(\frac{-E}{RT_p}\right) \quad (7)$$

앞서 언급한 바와 같이 DTA에 적용되는 가장 일반적인 Kinetics는 Kissinger 식이다.⁶⁾ 식 (7)의 양변에 자연 로그를 취함으로써 1차 반응에 대한 Kissinger식을 다음과 같이 얻을 수 있다.

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_p^2}\right) = \frac{E_k}{kT_p} + \text{const} \quad (8)$$

여기서 E_k 는 결정성장 활성화 에너지이다. ϕ/T_p^2 를 T_p 의 함수로서 도시하면 아레니우스 온도 의존성을 나타내는 직선을 얻을 수 있다. 따라서 Kissinger식을 이용하면 직선의 기울기로부터 사용된 시료의 결정화 메커니즘을 고려하지 않고 활성화 에너지 구할 수 있다.

그러나 대부분의 산화물에 있어서 K 는 비등온 조건에서 아레니우스 온도 의존성을 따르지 않는다. 만약 DTA 측정시 핵밀도가 변하면, 즉 결정화와 핵생성이 동시에 일어나면 결정화 메커니즘은 승온속도에 따라 달라진다. 즉 승온속도가 높을 때는 표면결정화(surface crystallization)이 우세하며 반대로 승온속도가 낮을 때는 체

직결정화(bulk crystallization)이 우세하게 된다. 일반적으로 결정화 피크의 정점온도는 승온속도가 작아짐에 따라 낮은 온도로 이동하며 피크의 폭은 결정성장치수가 증가함에 따라 좁아진다. 이러한 관계는 다음 식으로 표현된다.^{4,18)}

$$\ln N - \ln \phi = \frac{E_c}{RT_p} + \text{const} \quad (9)$$

$$\delta T = \frac{nE_c}{RT} + \text{const} \quad (10)$$

여기서 N은 핵의 수이며 δT 는 결정화 피크의 시작점 근처에서의 높이이다. 식 (9)와 (10)은 활성화에너지 E는 적어도 3 변수(N, ϕ , n)의 함수임을 나타내고 있다. 따라서 결정화 메커니즘을 고려한 수정된 Kissinger식이 다음과 같이 제시되었다.¹⁰⁾

$$\ln \left(\frac{\phi^n}{T_p^m} \right) = - \frac{mE_m}{kT_p} + \text{const} \quad (11)$$

여기서 m은 결정화 메커니즘을 반영하는 인자로서 결정성장 메커니즘(interface controlled or diffusion controlled, and dimensionality of growth)에 따라 1/2~3사이의 값을 가진다.

최근의 연구보고¹⁹⁾에 따르면 Kissinger식을 이용하여 구한 활성화 에너지는 DTA 실험 중 핵의 수가 변하지 않는다는 조건하에서만 적용될 수 있음을 보여주었고 있다. 고전 kinetic 이론, Kissinger식, 그리고 수정 Kissinger식을 모두 고려하면 다음과 같은 상관관계를 도출할 수 있다.^{15,19)}

$$E_k \approx (E_n + mE_G)/n \approx \frac{m}{n} E_m \text{ (if } E_n \rightarrow 0) \quad (12)$$

식 (12)로부터 Kissinger식의 E_k 는 전반용 활성화에너지 E 이며, 수정 Kissinger식의 E_m 은 결정화 활성화 에너지 E_G 임을 알 수 있다. 결론적으로 식 (12)는 Kiss-

inger식은 $E_n \approx 0$ 혹은 $n=m=1$ (domination of surface crystallization)이라는 일정 조건하에서만 DTA 데이터에 적용할 수 있음을 나타내고 있다.

결정성장 메커니즘을 나타내는 Avrami parameter n은 식 (10)으로부터 활성화 에너지 E를 알고 있을 때 결정화 피크의 초기부분에 대하여 ($0 < x < 0.2$) 피크크기 δT 를 온도 $1/T$ 의 함수로 나타낸 직선으로부터 구할 수 있다. 이는 결정화 초기단계에서 온도증가에 대응하는 상전이된 체적분율의 변화보다 결정화 피크의 크기가 더욱 민감하게 변한다는 가정에 따른 것이다. 그러나 JMA식에서 반응속도는 시간과 무관한 온도의 함수이나, 결정화도가 높을 때에는 결정성장 속도의 실험값이 이론치보다 크게 나타나 온도 및 시간의 증가에 따라 n 값이 작아지는 경향을 보임으로써, 식 (10)을 이용하여 구한 n값은 상전이 메커니즘에 대한 잘못된 해석을 이끌 수 있다.²⁰⁾ 또한 결정성장 속도 역시 시간의 함수이며, 조성의 차이 또한 결정화 에너지에 크게 영향을 미치는 것²¹⁾으로 보고되고 있다.

n값을 구하기 위해 Ozawa⁹⁾가 제시한 다음의 식이 일반적으로 많이 이용되고 있다.

$$\log[-\ln\{1-x\}]_T = -n \log \phi + \log \chi(T) \quad (13)$$

여기서 $\chi(T)$ 는 DTA 측정시 결정성장치수를 반영하는 승온 혹은 냉각온도의 함수이다. 이 식으로부터 특정 온도에서의 상전이된 체적분율 x를 승온 속도의 함수로

Table 2. Glass Composition

Sample No.	Composition/mol%				Nucleation	
	PbO	B ₂ O ₃	TiO ₂	BaO	Temp. °C	Time, hr
PBTB1	15	41.25	25	22.75	560	5
TBTB2	30	27.5	30	12.5	460	0-10
PBTB3	38	20	37	5	460	5
PBT	60	30	10	0	350	5

Table 1. Avrami Parameter n and Growth Dimensionality m^{6,13,15,20,23)}

Crystallization mechanism	Dimensionality, m			
	One	Two	Three	
Crystallization rate=const.	1	2	3	
Crystallization rate decreases with t ^{1/2}	1/2	1	3/2	
Nucleation and crystallization	Dominated crystallization	Growth dimension	m	If N=const. n=m
	Surface	-	1	
	Bulk	One	1	If N≠const. n=m+1
		Two	2	
Three	3			

도시하면 직선을 얻을 수 있는데 이 직선의 기울기 및 직선과 x의 교차점으로부터 n과 $\chi(T)$ 를 구할 수 있다. 이를 위해서는 각기 다른 승온속도에서 측정된 모든 결정화 피크들이 특정온도 T를 포함하는 일정 온도범위에서 동시에 존재해야 특정온도 T에서 체적분율 x값을 승온속도 ϕ 의 함수로 도시할 수 있다. 결정화 메커니즘과 n과의 관계는 명확히 정립되어 있지는 않으나 일반적으로 Table 1과 같이 나타낼 수 있다.

3. 실험방법

Table 2에 나타난 바와 같이 4개의 다른 조성을 가지는 유리시료를 준비하였다. 유리시료의 준비 및 DTA 측정 방법은 이미 보고된 논문¹⁾에 자세하게 나타내었다.

4. 결과 및 고찰

핵생성을 위해 460°C에서 각기 다른 시간동안 열처리된 PBTB2 시료에 대한 DTA 곡선 및 시료의 크기 (powder, bulk)에 따른 DTA 곡선을 Fig. 1에 나타내었다. 결정화 피크와 관련하여 첫번째 피크는 PbTiO₃, 그리고 두번째 피크는 BTB(barium-titanium borate)상의 생성에 따른 것이다. 먼저 결정화 피크가 나타나는 온도를 비교하여 보면 열처리시간의 증가에 따라 피크의 정점온도 T_p가 낮아지고 있음을 볼 수 있다. 식 (9)로부터 승온속도가 일정할 때 핵밀도는 피크온도 T_p에 반비례함을 고려하면, 이러한 현상은 핵생성 전처리에 의한 시료 내 핵밀도의 증가에 기인하고 있다는 것을 명백히 알 수 있다.

As-solidified glass 분말시료의 경우 bulk 시료와 비

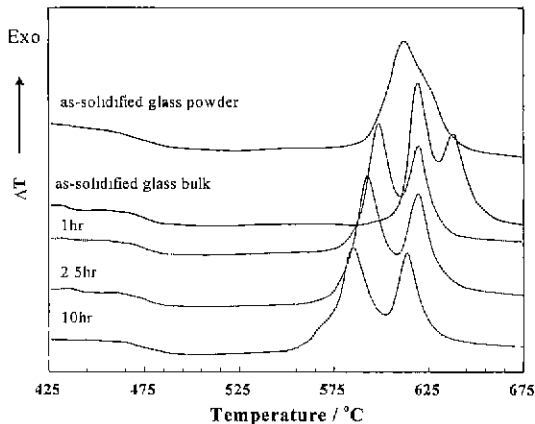


Fig. 1. DTA curves of PBTB2 glass samples with variation of nucleation conditions (nucleated temperature; 460°C, DTA heating rate; 20°C min⁻¹).

교하여 1개의 결정화 피크만을 보이고 있으나, 피크의 후반부에 (Fig. 1에 화살표로 표시된) 변곡점이 나타나

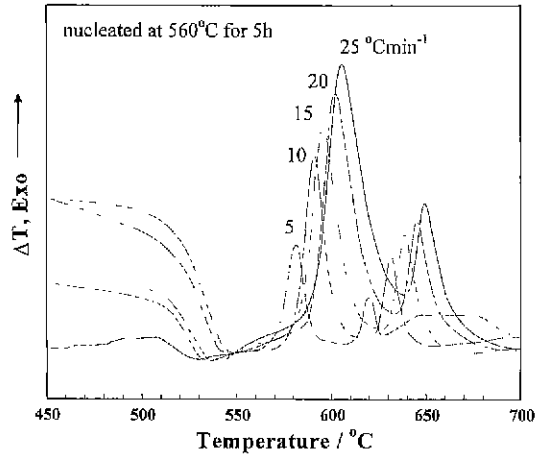


Fig. 2. DTA curves of PBTB1 with heating rate.

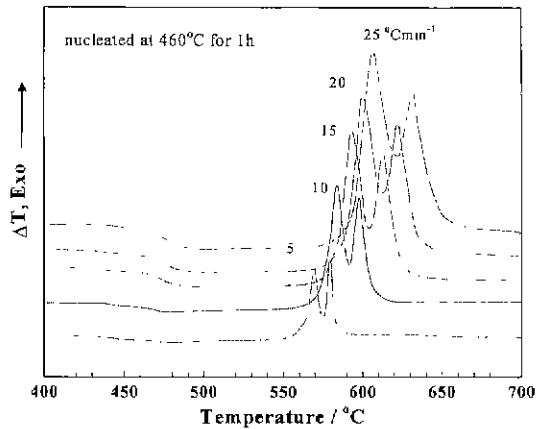


Fig. 3. DTA curves of PBTB2 with heating rate.

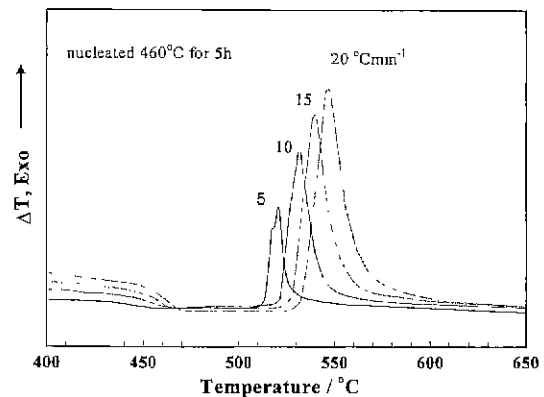


Fig. 4. DTA curves of PBTB3 with heating rate.

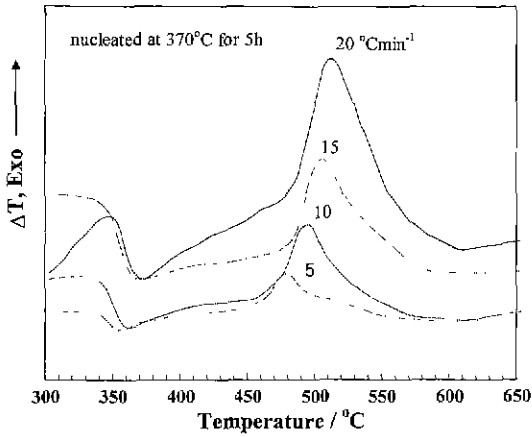


Fig. 5. DTA curves of PBT with heating rate.

고 있어 2개의 피크로 이루어져 있음을 추측할 수 있다. 이와 같이 2개의 결정화 피크가 중복되어 있음을 고려하더라도 분말시료의 피크의 폭이 bulk 샘플들에 대한 피크의 폭보다 2배 이상 넓게 나타나고 있는데, 이는 앞서 언급했듯이(식 (10)), 피크의 폭은 결정성장의 차수에 반비례하므로 표면결정화가 우세하게 진행

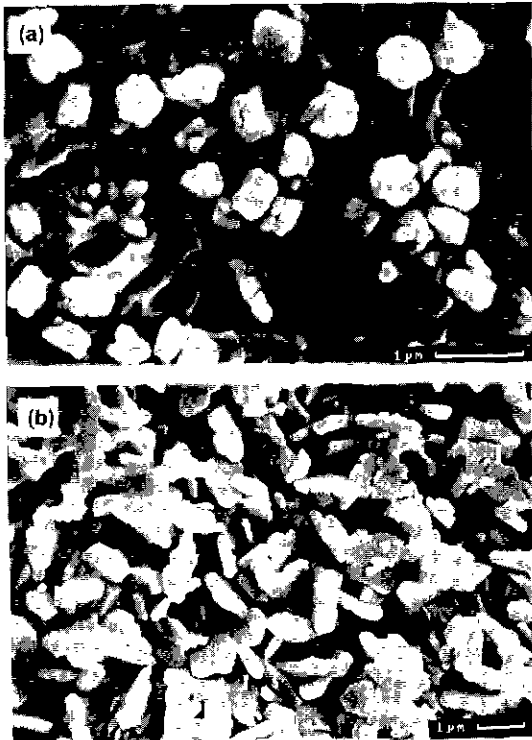


Fig. 6. Etched surface of PBTB1 heat-treated at (a) 560°C for 10 min and (b) 660°C for 10 min.

되고 있음을 시사하는 것이다. 이와 같은 사실은 DTA 실험 중 동일한 온도에서 생성된 핵의 밀도가 bulk 시료보다 비표면적이 큰 분말시료에서 더 크기 때문에 분말시료의 피크온도가 as-solidified bulk 시료의 피크온도보다 낮은 온도에서 나타나고 있는 것으로부터도 알 수 있다.

Figs. 2~5에는 사용된 시료의 승온속도에 따른 결정화 피크의 변화를 보여주고 있다. DTA의 승온속도가

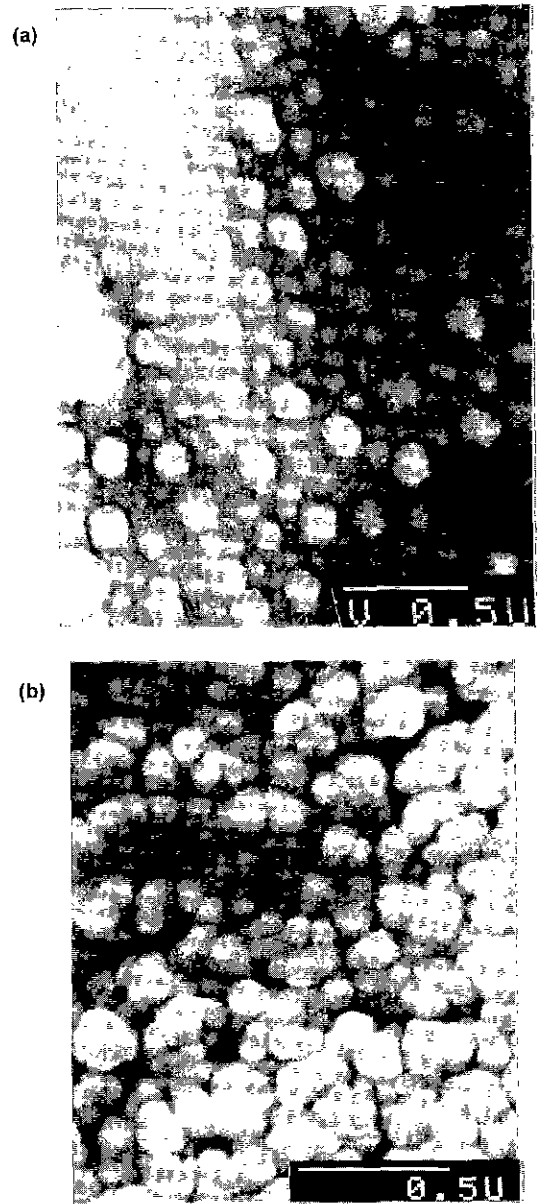


Fig. 7. Etched surfaces of PBTB2 heat-treated at (a) 460°C for 2.5h and (b) 540°C for 5h.

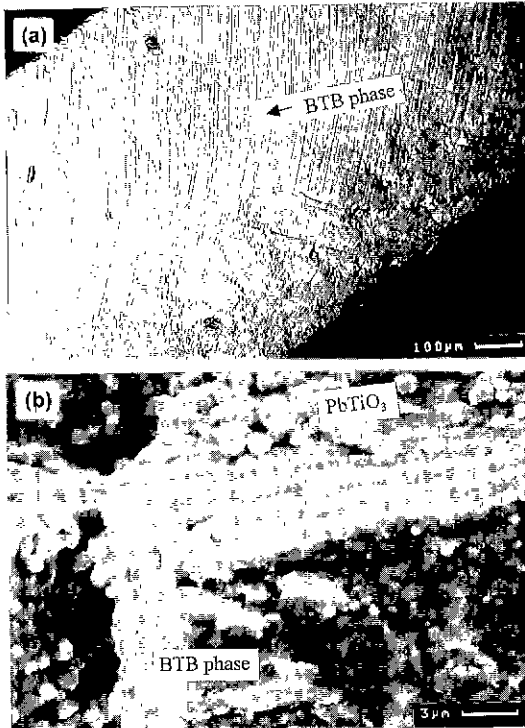


Fig. 8. (a) backscattered SEM image of the cross sections and (b) polished and etched surface of PBTB2 heat-treated at 700°C for 5h.

낮아짐에 따라 핵생성 부여시간의 증가로 핵밀도가 증가하여 결정화 피크가 낮은 온도로 이동하고 있음을 볼 수 있다. PBTB1의 경우 560°C에서 핵생성을 위해 열처리하였을 때, 약 100 nm 이하의 균일한 크기의 Ti-rich 입자들이 약 500 nm 정도의 응집군을 형성하며, 이들 응집군은 유리상의 내외부 전체에 균일하게 분포하며 (Fig. 6a), 660°C에서 이들 핵입자들은 pyrochlore형 판상으로 성장하고 이때 일부는 PbTiO₃로 삼전이를 갖는다 (Fig. 6b).

PBTB2 샘플의 경우, 먼저 460°C 근처에서 핵이 형성되며, 500°C 부근에서는 핵이 성장하기 시작하고 (Fig. 7) 약 700°C에서는 2차상(BTB)이 시료의 표면에서 성장하기 시작한다 (Fig. 8). Figs. 7-8에서 보이는 바와 같이 균일한 나노미터 크기의 PbTiO₃ 입자들이 시료의 체적 전반에 걸쳐 생성되고 있어 PbTiO₃의 결정화는 나노크기의 입자를 형성하는 강력한 체적결정화에 의해 지배되고 있는 반면에, 2차상(BTB)는 표면에서부터 시료의 중심으로 성장하고 있어 표면결정화에 의한 방향성을 띤 2차원적인 결정성장을 하고 있다.

PBTB3 시료의 경우 전자와는 달리 1개의 PbTiO₃ 결정화 피크만을 보이고 있으며, 승온속도가 낮은 경우 피

크의 초기부분에 나타나는 또 다른 피크는 낮은 온도에서 핵이 중간상(intermediate PbTiO₃)으로 성장함에 따른 것으로 사료된다. 마지막으로 3성분계의 PBT 역시 1개의 PbTiO₃ 결정화 피크를 나타내고 있다. 피크의 형태가 비교적 완만한 형태를 보이고 있는 것은 시료에 첨가된 높은 PbO의 함량에 기인한 낮은 점도로 인해 열처리 중 유리 기지상의 흐름과 더불어 일부 성분(boron or lead)의 가스화에 의한 것으로 사료된다.

Fig. 9에는 이들 DTA 데이터에 Kissinger식을 적용하여 ϕ/T_p^2 대 T_p 의 직선관계로부터 구한 활성화에너지를 열처리조건의 함수로 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 Kissinger식으로부터 구한 활성화 에너지는 시료의 전처리 조건 즉 핵생성을 위한 열처리시간에 따라 크게 변하고 있음을 볼 수 있다. 전보에서⁴⁾ PBTB2 시료의 경우 460°C에서 2.5시간 동안 열처리했을 때 핵

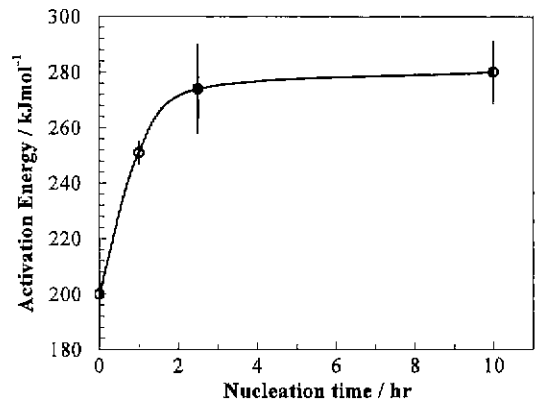


Fig. 9. Activation energy of PbTiO₃ crystallization obtained by Kissinger plots for PBTB2 bulk glass.

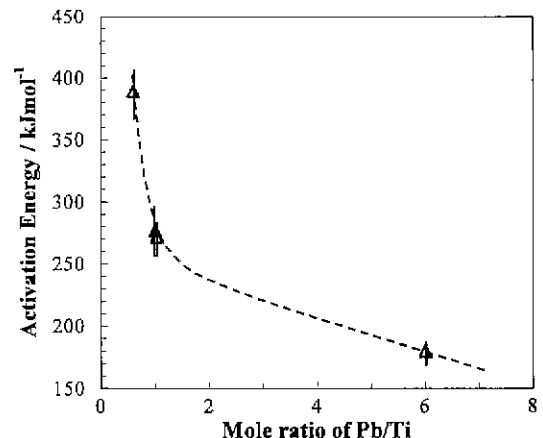


Fig. 10. Activation energy of PbTiO₃ crystallization as a function of Pb/Ti mole ratio.

생성은 포화상태에 이르고 있음을 보고한 바 있다. 따라서 2.5시간 이상 열처리한 시료의 경우 DTA 측정시 시료 내 핵밀도는 일정하다고 가정할 수 있다. 반면에 2.5시간 이하 열처리되거나 핵생성 전처리를 하지 않은 시료의 경우 DTA 측정시 새로운 핵의 형성으로 인해 핵 밀도가 변할 것이다. 앞서 이론적 검토에서 Kissinger식은 일정조건 즉 체적결정화가 우세한 경우 핵밀도가 DTA 측정시 일정하다는 가정하에서만 타당성을 가질 것임을 보였다. 따라서 Fig. 9는 활성화에너지가 핵생성 열처리 시간에 비례하여 증가하다 2.5시간이후 일정한 값을 보이고 있는 것으로부터 이러한 이론적 검증이 타당하다는 것을 입증하고 있다.

43 μm 이하의 입도를 갖는 As-solidified glass 분말 시료의 활성화에너지는 약 $214 \pm 8 \text{ kJmol}^{-1}$ 로서 Fig. 9에서 구한 PbTiO_3 의 결정화 활성화에너지 값인 평균 277 kJmol^{-1} 과 큰 차이를 보였다. 앞서 이론적 검토에서 표면결정화가 우세한 경우 Kissinger식을 적용할 수 있다고 가정한 것과는 다른 결과를 나타내고 있는데 이는 시료의 결정화 메커니즘에 의해 크게 영향받고 있음을 보이는 것이다. 즉 본 시료의 경우 시료입자의 크기가 $43 \mu\text{m}$ 이하입에도 불구하고 나노미터 크기의 입자들이 균일하게 시료의 체적 전반에 걸쳐 일어나는 강한 체적 결정화에 지배받는 결정화 메커니즘을 가지고 있어 DTA 측정시 체적결정화가 크게 작용하였을 것으로 사료된다. 이와 같은 사실은 표면결정화를 유도하기 위해 분말시료를 사용하더라도 사전에 결정화 메커니즘에 대한 정확한 정보없이 결정화 kinetics를 DTA에 적용하는 것은 잘못된 결과를 도출할 수 있음을 시사하고 있다.

Fig. 10에는 사용된 각 시료의 조성 중 Pb와 Ti의 몰비에 따른 PbTiO_3 활성화에너지를 나타낸 것이다. Pb/Ti 몰비가 커질수록 활성화에너지는 감소하고 있으며, 특히 Pb/Ti 몰비가 1보다 작아질 때 활성화에너지는 급격히 증가하고 있는데 이는 Ti함량이 상대적으로 많아짐으로 인해서 PbTiO_3 보다는 pyrochlore형이 생성되기 때문이다. 따라서 활성화에너지는 유리조성의 변화에도 크게 영향을 받고 있음을 알 수 있다. 현재까지 문헌에서 찾을 수 있는 lead titanate의 결정화 활성화 에너지는 조성 및 결정화 방법에 따라 139 kJmol^{-1} 과 30 kJmol^{-1} 으로써, 전자는²³⁾ 백금도가니 속에서 용융된 유리를 결정화 온도까지 직접 냉각한 후 결정화 시킨 경우이며, 후자는²³⁾ 화학습식법으로 제조된 lead titanate 전구체를 수열법으로 결정화 하였다.

Avrami parameter n 을 구하기 위해 Figs. 11~12에 $\log[-\ln(1-x)]$ 를 $\log\phi$ 의 함수로 표시하였다. PBTB2의 경우 핵생성 부여시간이 1시간, 2.5시간, 10시간으로 변

화함에 따라 n 값은 각각 5.72 ± 0.35 , 4.52 ± 0.25 , 3.13 ± 0.13 으로 작아지고 있다. 핵생성 부여시간이 10시간인 시료의 경우 DTA 측정 중 생성되는 핵의 영향이 거의 없을 것이므로 $n=m=3$ 이고, 이는 구형의 결정이 일정수의 핵으로부터 시료 체적 전반에 걸쳐 성장(bulk crystallization on a fixed nuclei sites)하였음을 시사한다. 또한 2.5시간 이후 핵밀도가 포화상태에 도달하는 실험 결과와 전자현미경 관찰 및 Kissinger plot의 결과와도 잘 일치하고 있다. 반면에 DTA 측정전 전처리에 의해 시료내 핵이 충분히 생성되지 않았다면, 새로운 핵의 생성 및 생성된 핵의 성장이 DTA 측정 중 동시에 발생할 것이다. 이는 생성되는 핵밀도에 비례하여 $n(=m+1)$ 값에 반영되어 핵생성 부여시간이 짧아짐에 따라 n 값이

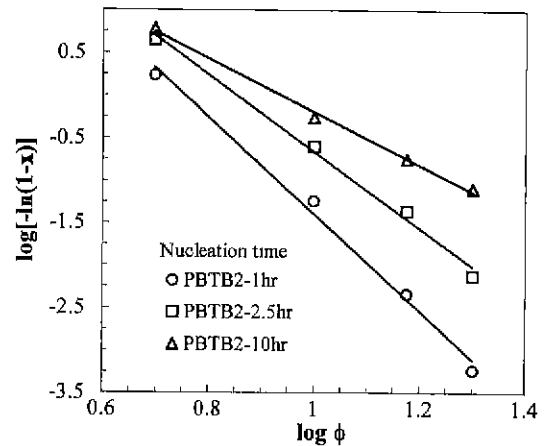


Fig. 11. Ozawa plots of $\log[-\ln(1-x)]$ as a function of $\log\phi$. The slope of the line represents n .

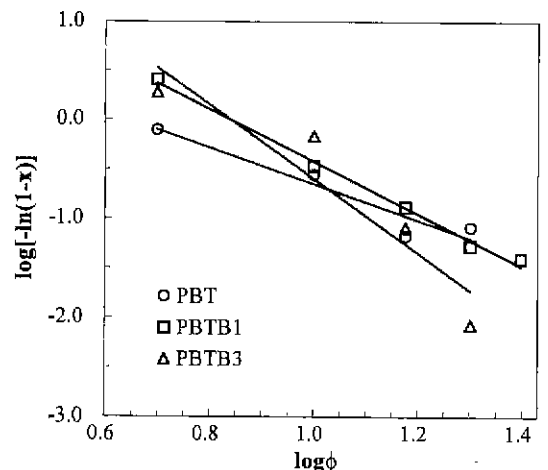


Fig. 12. Ozawa plots of $\log[-\ln(1-x)]$ as a function of $\log\phi$. The slope of the line represents n .

Table 3. Kinetic Parameters Obtained by Kissinger, Ozawa, and Modified Kissinger Plots

Sample No.	Nucleating time, h	Ozawa plot	$\frac{nE_k}{E_m}$	Kissinger plot	Modified Kissinger plot
		n	m	$E_k, \text{kJ mol}^{-1}$	$E_m, \text{kJ mol}^{-1}$
PBTB1	5	2.65	2.65	395	342
PBTB2	1	5.72	5.24	252	288
	2.5	4.52	4.50	274	287
	10	3.13	3.18	280	285
PBTB3	5	3.75	3.71	272	285
PBT	5	1.84	1.84	180	271

커지는 결과를 초래한다. 특히 2.5시간 처리된 시료의 경우 핵생성이 충분히 이루어졌을 것으로 예상되었으나 (즉 $n=m=3$) n 이 4.5로써 3에서 크게 벗어나 DTA 측정시 핵밀도의 변화가 예상보다 크다는 것을 시사하고 있다. 이는 Kissinger plot으로 구한 활성화에너지가 핵생성 부여시간이 2.5시간 및 10시간 모두 큰 차이를 보이지 않는 것과 대조적이며, 따라서 Avrami parameter n 이 DTA 측정시 핵밀도의 변화를 더욱 민감하게 반영하고 있다고 사료된다.

Fig. 12에는 PBT, PBTB1 그리고 PBTB3의 Ozawa plot을 나타내었다. PBTB1의 경우 n 값은 2.65 ± 0.12 로써 $n=m=3$ (즉 $E_n=0$ 그리고 체적결정화)일 것으로 예상되나 이보다 작은 값을 가지는 것은 Fig. 6의 SEM 관찰에서 보듯이 2차원적 성장에 기인하기 때문이라 사료된다. PBTB3과 PBT의 경우 Fig. 12에서 보는 바와 같이 $\log[-\ln(1-x)]$ 값이 비교적 산만하게 분포되어 있다. 이는 Fig. 4의 DTA 곡선에서 볼 수 있듯이 결정화 피크의 초기부분에서 승온속도의 증가에 따라 더욱 뚜렷이 나타나는 2차 발열피크에 기인하여 그리고 Fig. 5의 PBT의 DTA 곡선은 피크 형태가 불명확에 기인하여 계산된 체적분율에 오차가 발생하였기 때문으로 사료된다. 이들 데이터로부터 구한 n 값은 각각 3.75 ± 0.99 (PBTB3)와 1.84 ± 0.40 (PBT)였다.

Table 3에는 Kissinger plot으로부터 구한 PbTiO_3 결정화 활성화 에너지와 Ozawa plot으로부터 구한 Avrami parameter n , 그리고 식 (12) 및 수정 Kissinger 식으로부터 구한 m 과 E_m 을 나타내었다. 이 표에서 보는 바와 같이 PBTB2와 PBTB3의 경우 수정 Kissinger 식으로부터 구한 활성화에너지는 시료의 핵생성 부여시간과 관계없이 285~288 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 로써 잘 일치하고 있다. 이는 수정 Kissinger식이 결정화 메커니즘을 반영하고 있기 때문에 시료의 전처리에 관계없이 DTA 결정화 곡선으로부터 참 값의 활성화 에너지를 결정할 수 있음을 보여주고 있다.

5. 결 론

PbTiO_3 의 결정화에 대하여 결정화 kinetics를 열시차 분석에 적용한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 열시차 분석에 의한 나타나는 결정화 피크는 시료 내의 핵밀도에 비례하여 낮은 온도로 이동하며, 피크의 폭은 Avrami parameter n 에 반비례한다.

2. 시료의 핵생성 전처리 조건에 따라 Kissinger식을 이용하여 구한 활성화에너지 값이 변하였다. 따라서 DTA 분석시 시료 내 핵밀도가 변하지 않는다는 전제하에서 DTA 분석 데이터에 Kissinger식을 적용할 수 있다.

3. 시료가 나노미터 크기의 입자들의 강한 체적결정화에 의해 특정 지워질 경우 표면결정화를 유도하기 위하여 분말시료를 사용할지라도 Kissinger식을 적용할 수 없으며, 따라서 Kissinger식의 적용을 위해서는 반드시 사전에 정확한 결정화메커니즘이 결정되어야 한다.

4. 활성화 에너지는 조성에 의한 영향을 받으며, 본 시료의 경우 Pb/Ti 의 물비가 증가함에 따라 PbTiO_3 결정화에 대한 활성화 에너지값이 감소하는 경향을 나타내었다.

5. Ozawa식을 이용하여 구한 Avrami parameter n 은 전자현미경 관찰에 의한 결정화 메커니즘과 비교적 잘 일치하였으며, 수정 Kissinger식은 결정화 메커니즘을 반영하고 있어 시료의 전처리와 무관하게 참값의 활성화에너지를 구할 수 있다.

REFERENCES

1. P.F. James, "Nucleation in Glass-forming Systems-a Review" In *Advances in Ceramics Vol. 4-Nucleation and Crystallization in Glasses*, Edited by J.H. Simmons, D.R. Uhlmann and G.H. Beall, American Ceramic Society, 1-48 (1982).
2. D.R. Uhlmann, "Crystal Growth in Glass-forming Systems: A Ten-year Perspective" In *Advances in Ceram-*

- ics Vol. 4 - Nucleation and Crystallization in Glasses, Edited by J.H. Simmons, D.R. Uhlmann and G.H. Beall, American Ceramic Society, 80-124 (1982).
3. C.S. Ray and D.E. Day, "Nucleation and Crystallization in Glasses as Determined by DTA" In Ceramic Transaction Vol. 30, Edited by Michael C. Weinberg, American Ceramic Society, 207-223 (1993).
 4. S.W. Lee, V. Deshpande, R. Stevens and P. Knott, "Determination of the Nucleation Rate Curve for Lead Titanate Glass by Differential Thermal Analysis," *Phys. Chem. Glasses*, **37**(6), 223-226 (1996).
 5. Hans J. Borchardt and Farrington Daniels, "The Application of Differential Thermal Analysis to the Study of Reaction Kinetics," *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 41-46 (1957).
 6. H.E. Kissinger, "Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis," *Analytical Chem.*, **29**(11), 1702-1706 (1957).
 7. H.J. Borchardt, "Initial Reaction Rates from DTA," *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **12**, 252-254 (1960).
 8. A.W. Coats and J.P. Redfern, "Kinetic Parameters from Thermogravimetric Data," *Nature*, **201**, 68-69 (1964).
 9. T. Ozawa, "Kinetics of Non-isothermal Crystallization," *Polymer* **12**, 150-160 (1971).
 10. K. Matusita, S. Sakka and Y. Matsui, "Determination of the Activation Energy for Crystal Growth by Differential Thermal Analysis," *J. Mat. Sci.*, **10**, 961-966 (1975).
 11. Alberto Marotta and Alberto Buri, "Kinetics of Devitrification and Differential Thermal Analysis," *Thermochimica Acta*, **25**, 155-160 (1978).
 12. W.A. Johnson and R.F. Mehl, "Reaction Kinetics in Processes of Nucleation and Growth," *Trans. AIME (Am. Inst. Min. Engs.)*, **135**, 416-442 (1939).
 13. M. Avrami, "Kinetics of Phase Change I-General Theory," *J. Chem Phys.*, **7**, 1103-12 (1939); "Kinetics of Phase Change II-Transformation-time Relations for Random Distribution of Nuclei," *J. Chem. Phys.*, **8**, 212-224 (1940); "Kinetics of Phase Change III-granulation, Phase Change and Microstructure," *J. Chem. Phys.*, **9**, 177-184 (1941).
 14. Donald W. Henderson, "Thermal Analysis of Non-isothermal Crystallization Kinetics in Glass Forming Liquids," *J Non-Cryst. Solids*, **30**, 301-315 (1979)
 15. H. Yinnon and D.R. Uhlmann, "Applications of Thermoanalytical Techniques to the Study of Crystallization Kinetics in Glass-forming Liquids, Part I: Theory," *J. Non-Cryst. Solids*, **54**, 253-275 (1983).
 16. J.M. Criado and A. Ortega, "Non-isothermal Transformation Kinetics: Remarks on the Kissinger Method," *J. Non-Cryst. Solids*, **87**, 302-311 (1986).
 17. K. Matusita and Sumio Sakka, "Kinetic Study of Crystallization of Glass by Differential Thermal Analysis-Criterion on Application of Kissinger Plot," *J. Non-Cryst. Solids*, **38-39**, 741-746 (1980).
 18. A. Marotta, A. Buri, F. Branda and S. Saicello, "Nucleation and Crystallization of $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ Glass-a DTA Study," pp. 146-51 In Advances in Ceramics Vol. 4, Edited by J.H. Simmons, D.R. Uhlmann, and G.H. Beall, *Am. Ceram. Soc.* (1982).
 19. Xiaojie J. Xu, Chandra S. Ray and Delbert E. Day, "Nucleation and Crystallization of $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ Glass by Differential Thermal Analysis," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(5), 909-914 (1991).
 20. Edgar Dutra Zanotto and Antonio Galhardi, "Experimental Test of the General Theory of Transformation Kinetics: Homogeneous Nucleation in a $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ Glass," *J. Non-Cryst. Solids*, **104**, 73-80 (1988).
 21. N.P. Bansal, A.J. Bruce, R.H. Doremus and C.T. Moynihan, "The Influence of Glass Composition on the Crystal Growth Kinetics of Heavy Metal Fluoride Glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, **70**, 379-396 (1985).
 22. C.G. Burgeron and C.K. Russel, "Nucleation and Growth of Lead Titanate from a Glass," *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**(3), 115-118 (1965).
 23. G.A. Rossetti, Jr. D. J. Watson, R.E. Newnham and J.H. Adair, "Kinetics of the Hydrothermal Crystallization of the Perovskite Lead Titanate," *J. Cryst. Growth*, **116**, 251-259 (1992).