



### 저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



**저작자표시.** 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



**비영리.** 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



**동일조건변경허락.** 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

**저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.**

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2006年 2月  
碩士學位論文

기계화학적 합성법에 의한  $CaTiO_3$   
분말의 형성 및 구조적 열적 특성

朝鮮大學校 大學院

物理學科

朴慶和

기계화학적 합성법에 의한  $CaTiO_3$   
분말의 형성 및 구조적 열적 특성

Structural and Thermal Properties of  $CaTiO_3$  Powders  
Produced by Mechanochemical Method

2006年 2月

朝鮮大學校 大學院

物理學科

朴慶和

기계화학적 합성법에 의한  $CaTiO_3$   
분말의 형성 및 구조적 열적 특성

指導教授 金炫九

이 論文을 理學碩士學位 論文으로 提出합니다.

2005年 10月

朝鮮大學校 大學院

物理學科

朴慶和

# 朴慶和의 碩士學位論文을 認准함

委員長 朝鮮大學校 教授 印

委員 朝鮮大學校 教授 印

委員 朝鮮大學校 教授 印

2005年 11月

朝鮮大學校 大學院

# 목 차

## ABSTRACT

I. 서 론	1
II. 이 론	
A. 기계적 합금법	3
B. 열분석기	
1. 열중량분석법(TGA)의 측정 원리	7
2. 시차열분석법(DTA)의 측정 원리	10
C. X-선 회절 분석	
1. X-선 회절 분석의 특징	13
2. 회절무늬 해석	16
D. 산화티탄의 구조 및 특성	18
III. 실험 및 측정	
A. 시료제작	21
B. XRD 실험	22
C. SEM 및 EDS	22
D. TEM	22
E. TG/DTA	22
F. FT-IR	22
IV. 실험결과 및 고찰	
A. X-선 회절실험	23
B. SEM 및 EDS 분석	35

C. TEM 분석	38
D. TG/DTA 분석	40
E. FT-IR 분석	42
F. 열처리	45
V. 결 론	49
Reference	50

## List of Tables

Table 1. Physical properties of rutile and anatase. ....	20
Table 2. The JCPDS card of $\text{CaTiO}_3$ . ....	27

## List of Figures

Fig. 1. Schematic illustration of possible transitions between composite, intermetallic and amorphous phase. ....	4
Fig. 2. Representative constituents of starting powders used in mechanical alloying, showing their deformation characteristics. ....	6
Fig. 3. Ball-powder collision of powder mixture during mechanical alloying. ....	6
Fig. 4. Horizontal and vertical TGA diagram. ....	8
Fig. 5. TGA curve of a high polymer: 1. loss of mass due to evaporation of volatile substances, 2. pyrolysis, 3. combustion of carbon, 4. residue. ....	10
Fig. 6. Heating block of DTA. (S: sample, R: reference) ....	11
Fig. 7. The measure process of DTA signal at melting pure material. ....	12
Fig. 8. DTA curve: 1. initial displacement, 2. melting, 3. exothermic chemical reaction. ....	13
Fig. 9. Crystal structures of rutile and anatase. ....	19
Fig. 10. Schematic diagram of planetary ball mill. ....	21
Fig. 11. XRD patterns of $\text{TiO}_2$ by planetary ball mill. ....	24
Fig. 12. XRD patterns of $\text{CaO}$ -anatase mixtures by planetary ball mill. ....	25



Fig. 13. XRD patterns of CaO-rutile mixtures by planetary ball mill. ....	26
Fig. 14. The crystallite size and phase transition of TiO <sub>2</sub> as a function of the milling time using planetary ball mill. ....	29
Fig. 15. The r.m.s. strain of TiO <sub>2</sub> as a function of the milling time using planetary ball mill. ....	30
Fig. 16. The crystallite size of CaO-anatase mixtures as a function of the milling time using planetary ball mill. ....	31
Fig. 17. The r.m.s. strain of CaO-anatase mixtures as a function of the milling time using planetary ball mill. ....	32
Fig. 18. The crystallite size of CaO-rutile mixtures as a function of the milling time using planetary ball mill. ....	33
Fig. 19. The r.m.s. strain of CaO-rutile mixtures as a function of the milling time using planetary ball mill. ....	34
Fig. 20. SEM images for CaO-anatase mixtures after different milling times: (a) 0 min (×1000), (b) 0 min (×10000), (c) 30 min, (d) 60 min, (e) 120 min, and (f) 420 min. ....	36
Fig. 21. SEM images for CaO-anatase and CaO-rutile mixtures and EDS spectras after 420 min of milling. ....	37
Fig. 22. Bright-field TEM micrographs of CaO-anatase mixtures for 60, 120 and 420 min of milling. ....	38
Fig. 23. HR-TEM micrographs and the corresponding selected-area diffraction(SAD) patterns of CaO-anatase mixtures for 60, 120 and 420 min of milling. ....	39
Fig. 24. TG/DTA patterns of CaO-anatase and CaO-rutile mixtures after different milling times: (a) 0 min, (b) 30 min, (c) 90 min, (d) 420 min, (e) 900 min(CaO-anatase), and (f) 900 min(CaO-rutile). ....	41
Fig. 25. (a) Library spectra information, (b) FT-IR spectras of CaO, anatase	

and CaO-anatase mixtures after different milling times.....	43
Fig. 26. FT-IR spectras of CaO-anatase and CaO-rutile mixtures after 900 min of milling.....	44
Fig. 27. XRD patterns of CaO-anatase mixtures for 30 min of milling after annealing at 600 °C to indicated times.....	46
Fig. 28. XRD patterns of CaO-anatase mixtures for 60 min of milling after annealing at 600 °C to indicated times.....	47
Fig. 29. XRD patterns of CaO-anatase and CaO-rutile mixtures using DSC of a heating rate of 10 °C/min.....	48

# ABSTRACT

## Structural and Thermal Properties of $\text{CaTiO}_3$ Powders Produced by Mechanochemical Method

**Kyung-Hwa Park**

**Advisor : prof. Hyun-Goo Kim, Ph.D**

**Department of Physics,**

**Graduate School of Chosun University**

Anatase( $\text{TiO}_2$ ) is transformed into rutile via brookite within 60 min by room temperature of milling under dry atmospheric condition using a planetary ball mill. This polymorphic transformation of anatase leads to the mechanochemical mixture of the crystalline  $\text{CaTiO}_3$  from the mixture with CaO easier than rutile mixture.

In the XRD experiments, 45 min milling of the CaO-anatase mixture induce the formation of the fairly crystalline  $\text{CaTiO}_3$  phase, the crystalline phase is surrounded by an amorphous phase. The  $\text{CaTiO}_3$  single phase can be formed in the mixture milled for 120 min or more. The amount of  $\text{CaTiO}_3$  in the mixture increases with improving its crystallinity as the milling progresses.

According to the TEM observation, the  $\text{CaTiO}_3$  mixtures milled for about 120 min or more consist of many fine particle of about 10-20 nm. The  $\text{CaTiO}_3$  microcrystals are formed in the mixture milled for about 120 min or more. One of lattice planes, [121] is clearly observed in the TEM micrograph of the 420 min milled mixture, while the lattice image is partly

detected in the mixture milled for about 120 min or less. The grains grow in size in the prolonged milling, and their sizes reach about 20 nm at 420 min milling, and the grain boundary and lattice fringe appear clearly as the milling progresses. The size of microcrystals becomes larger with increasing milling time.

The structural and thermal properties of the alloys by mechanical alloying was investigated by X-ray Diffraction, Scanning Electron Microscope, Energy Dispersive X-ray Spectrometer, Transmission Electron Microscope, Thermogravimetric/Differential Thermal analysis and Fourier Transform Infrared analysis.

# I. 서론

인류의 역사에 있어서 세라믹은 인간과 밀접한 관계를 맺으며 발전하여 왔으며 앞으로 IT(information technology), BT(biotechnology), NT(nanotechnology), ET(environment technology) 등의 첨단 분야를 통하여 우리 생활에 더욱 가까이 다가올 것으로 기대된다. 세라믹은 타 산업에 비해 기술발전의 속도가 빠르므로 이에 대응한 기술수준을 유지하기 위해 지속적인 연구개발이 필요한 산업이다. 전자산업의 발전은 대부분이 전자재료의 기술개발에서 비롯되고 있기 때문에 전자기술의 향상에 미치는 영향이 크고, 자동차나 기계 등에 쓰이는 고기능 부품에 대한 응용은 기계관련 산업에 대한 기술 고도화에 기여하는 바가 큰 것으로 알려져 있다.

최근 들어 더욱 집적도가 높고 정교한 회로를 통하여 구현되고 있는 첨단 전자부품의 개발이 가능하기 위해서는 나노 입자 크기의 세라믹 분말을 이용한 정교한 입자의 분산제어 및 고농도화를 필요로 하게 되었다.

저비용, 고기능성 재료에 대한 지속적인 수요증가는 기계적 합금법, 액체 상태로 부터의 급속응고, 열적 또는 플라즈마 스프레이, 레이저 공정 등 비평형상제어 공정기술에 의해 비정질 합금 및 나노결정 재료를 생산하기 위한 새로운 기술 개발에 영향을 미쳐왔다<sup>[1]</sup>.

합금원소를 구성하는 성분원소 분말을 합금화시키거나 모합금에 산화물을 분산 강화시켜서 복합화 시키는데 주로 이용되어 온 기계적 합금법(mechanical alloying, MA)에 대한 연구는<sup>[2-4]</sup> 재료개발을 위한 기존의 방법에 비해 공정이 지극히 간단하고 대량생산이 가능하며 환경문제의 발생도 적다는 점에서 다양한 분야에서 응용되고 있다<sup>[5-7]</sup>. MA는 합금을 구성하는 성분원소의 분말입자들을 매우 강력하고 빠르게 회전하는 볼 사이에서 반복적인 압접(welding)과 분쇄(fracture), 그리고 재압접(rewelding)의 과정을 거쳐 균일하고 미세한 합금상을 얻을 수 있는 분말 공정법이라고 할 수 있다<sup>[8]</sup>. 기계적 합금화법은 초합금, 금속간 화합물, 비정질 합금, 나노결정재료, 그리고 다양한 비평형상 등과 같은 여러 형태의 재료들을 합성할 수 있다는 것을 보여주었다<sup>[8,9]</sup>. 상(phase) 생성의 근본적인 원리는 알려져

있지만, 기계적 합금화 동안의 조직 전개와 조직 미세화 과정에 대한 기구는 아직 명확하게 밝혀지지 않았다.

CaTiO<sub>3</sub>는 강유전 세라믹의 중요한 기본물질로 열적 고감도 저항체로 쓰이며 부식용액에 높은 부식성을 갖는 내화성 물질이다<sup>[10-12]</sup>. 이러한 독특한 속성으로 최근 몇 년 동안 우리에게 관심을 끌고 많은 연구가 이루어지게 하였다. CaTiO<sub>3</sub>는 CaO, CaCO<sub>3</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub>와 TiO<sub>2</sub>의 화합물을 약 1650 K로 열처리함으로써 합성된다<sup>[13]</sup>. 그러나 모든 고체 상태 반응은 위상(topotactic)하므로 CaTiO<sub>3</sub> 분말을 균일하게 합성하는데 어려움이 있다. 열처리하는 잘 결정화된 CaTiO<sub>3</sub>를 만드는데 중요한 역할을 한다. CaTiO<sub>3</sub>분말의 소결성을 향상시키기 위해 유기금속법(organometallic method)과 같은 새로운 기술들이 개발되었다.

Mi 등<sup>[14,15]</sup>은 기계화학적 합성에 의해 제작한 CaTiO<sub>3</sub> 합성물의 미세구조를 조사하였으며, Pontes 등<sup>[16]</sup>은 비정질 CaTiO<sub>3</sub> 합성물을 제작하여 광발광 특성의 원인을 조사하였고, Evans 등<sup>[17]</sup>은 CaCO<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub>의 기본 물질을 이용하여 CaTiO<sub>3</sub>의 형성에 관한 기계적 활성화 효과를 조사하였다.

본 연구에서는 CaO, TiO<sub>2</sub>(anatase and rutile)의 기본물질을 이용하여 CaTiO<sub>3</sub>의 합성물을 제작하였으며, 제작된 물질의 합성 과정을 조사하기 위하여 XRD(X-ray diffractometry)을 이용하였고, 분말의 표면형태는 SEM(scanning electron microscopy), 화학적 조성은 EDS(energy dispersive X-ray spectrometry), 혼합물의 입자의 크기 및 형상 등의 미세구조 변화 관찰은 TEM(transmission electron microscopy), 열적특성의 변화는 TG/DTA(thermogravimetric/differential thermal analysis), 그리고 합성물의 미세구조변화는 FT-IR(Fourier transform infrared)를 사용하였다.

## II. 이 론

### A. 기계적 합금법

전자, 정보통신, 생명, 에너지 및 환경 등 광범위한 응용분야에서 기술 과급 효과가 크기 때문에 선진국에서 다양한 나노분말의 합성 방법에 대한 연구가 최근 활발히 진행되고 있다. 지금까지 알려진 여러 가지 나노분말을 합성하는 방법은 크게 상향(bottom-up)방식과 하향(top-down)방식으로 분류할 수 있다. 불활성기체응축법(inert gas condensation), 화학기체응축법(chemical vapour condensation) 및 스퍼터링(sputtering) 등의 기상법과 공침법, 졸-겔(sol-gel)법, 미셀(micelle)을 이용한 화학적 열분해법, 수열법 등의 액상법이 상향방식에 속하며, 기계적화학적 반응(mechanochemical reaction)과 같은 고상법이 대표적인 하향방식이라 할 수 있다.

원래 기계적 합금법은 산화물분산강화합금(ODS alloying)의 제조를 위해 1966년에 INCO사에서 개발한 방법으로 70년대까지만 해도 ODS 합금 제조 이외의 다른 응용분야에는 거의 적용되지 않았다. 그러나 80년대 초반 기계적 합금법으로 비정질합금을 만들 수 있다는 연구결과가 보고되면서부터 기계적 합금법이 여러 가지 비평형 분말소재를 만드는데 매우 효과적이고 경제적인 방법이 될 수 있다는 것을 본격적으로 인식하게 되었다. 80년대 말부터는 과포화 고용체, 나노결정 및 준결정 분말과 다양한 비정질분말의 합성에 관한 많은 연구가 있었으며, 90년대 초부터는 나노구조 및 나노크기를 갖는 금속, 세라믹 및 복합재료 분말의 합성에 관한 연구가 활발히 진행되면서 상온 또는 상온 근처에서 혼합원료분말의 기계적 활성화(mechanical activation)를 통해 화학반응이 일으켜 나노구조 또는 나노입자 크기를 갖는 금속 및 세라믹 분말과 이들의 복합분말을 합성하는 소위 기계화학적 합성(mechanochemical processing, MCP)에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있다.

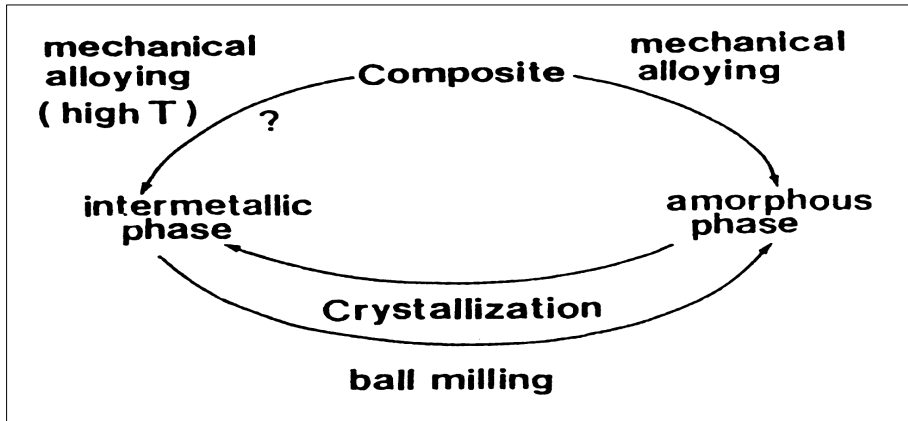


Fig. 1. Schematic illustration of possible transitions between composite, intermetallic and amorphous phase.

대부분의 고상반응을 적당한 속도로 유지하기 위해서는 생성물 층을 반응물질이 충분한 속도로 확산해 통과할 수 있도록 반응 원료 혼합물을 고온으로 가열하는 것이 보통이다. 그런데 기계화학적 반응에서는 분말 입자 상호 간의 압접과 분쇄 과정을 반복적으로 일으켜 입자의 크기를 감소시키고 새로운 표면이 반복적으로 일으켜 입자의 크기를 감소시키고 새로운 표면이 반복적으로 접촉하도록 함으로써 반응입자 사이의 접촉면적을 증가시켜 궁극적으로 반응속도를 현저히 증가시키는 역할을 한다.

결국, 보통의 경우에 고온을 필요로 하는 반응도 기계화학적 반응 과정에서는 전혀 외부에서 가열을 하지 않고서도 쉽게 일어날 수 있게 된다. 더구나 기계화학적 반응에 의해 발생하는 높은 내부결함밀도는 확산을 가속시키는 역할을 한다. 이와 같은 이유에서 기계화학적 반응을 이용해 고상반응을 상온에서 일으켜 다양한 나노분말을 합성하는 소위 기계화학적 합성에 대한 연구가 최근 급격히 증가하고 있다<sup>[18-22]</sup>. 기계화학적 합성은 분말상태의 반응물질과 고에너지불밀을 이용한다는 면에서 근본적으로 기계적 합금법과 유사하다. 다만 기계화학적 합성법에서는 반응물질의 선택에 있어서 무기물 고상 분말뿐만 아니라 유기물 고상분말과 기체, 그리고



때로는 액상의 반응물질을 사용할 수 있다는 점이 기존의 기계적 합금법과 다른 점이라 할 수 있다. 특히, 기계화학적 합성 과정 중에 발생하는 반응열이 매우 커서 단열온도가 1300~1800 K 이상으로 올라갈 경우, SHS(self propagating high temperature synthesis)형의 반응이 일어나 전체 화학반응이 순식간에 종료되는 경우가 많다<sup>[22]</sup>. 이렇게 고에너지밀링에 의해 화학반응이 어느 한 순간에 급격히 일어나게 되면, 혼합분말 내부의 온도가 급격히 상승하여 용융이 일어나거나 급격한 결정성장이 일어나 반응생성물 입자가 조대해질 수 있다. 따라서 최종 반응생성물의 입자 크기를 수 십 나노미터 이하로 유지하기 위해서는 이러한 급격한 발열 반응을 억제할 필요가 있다. 이를 위해서는 반응열이 과다하게 크지 않은 반응물질계를 선택하거나, 불활성 충전제, 혹은 반응 생성물을 미리 반응물질과 혼합하여 열용량을 증가시킴으로써 화학반응이 어느 한 순간에 급격하게 일어나지 않고 점진적으로 일어나도록 유도하는 방법 등을 사용한다. 이렇게 밀링 과정 중에 일어나는 화학반응의 속도를 조절하고 반응생성물의 입자 성장을 억제하는 불활성 충전제의 사용은 반응생성물의 평균입자 크기를 작게 할 뿐만 아니라, 입도분포를 좁게 하고, 입자 사이의 응집을 억제하는 등의 여러 가지 장점이 있다. 이러한 기계화학적 합성법의 특징으로 인해, 입자 크기가 매우 균일하고 응집이 거의 일어나지 않는 여러 가지 나노분말을 합성한 연구사례가 최근 급격히 늘어나고 있다<sup>[21]</sup>.

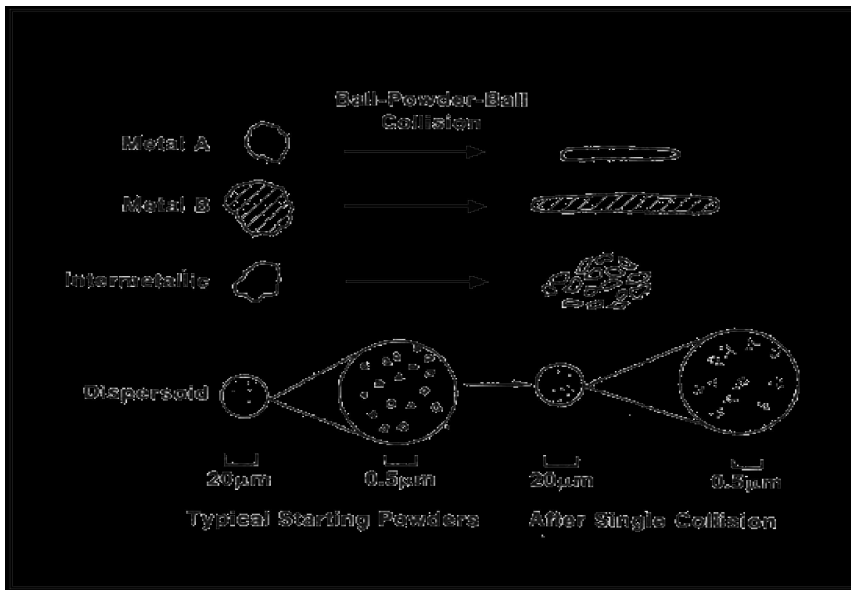


Fig. 2. Representative constituents of starting powders used in mechanical alloying, showing their deformation characteristics.

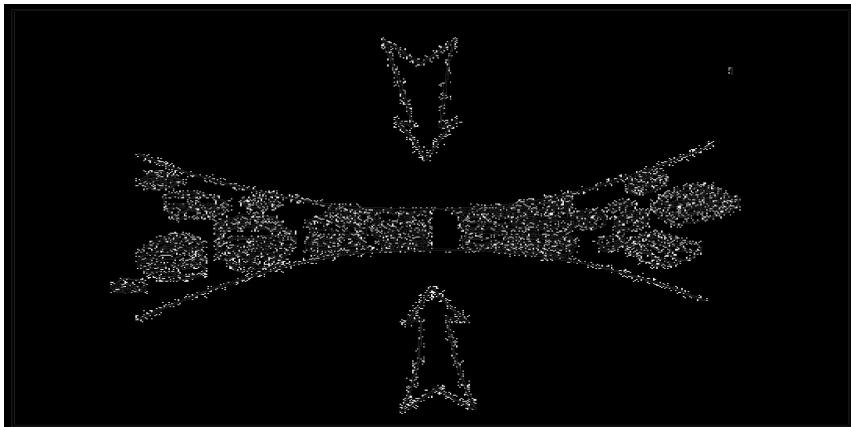


Fig. 3. Ball-powder collision of powder mixture during mechanical alloying.

## B. 열분석기

### 1. 열중량분석기(TGA)의 측정 원리

열중량분석기(thermogravimetric analysis, TGA)는 시료에 온도프로그램을 가하여 시료의 질량변화를 시간이나 온도의 함수로써 측정한다. 재료의 질량손실은 증발이나 가스상 산물을 생성하는 화학반응에 의해 발생된다. 특히 TGA 실험시 재료는 가스상 분위기에 민감하여 사용된 충전가스(purge gas)가 불활성( $N_2$ , He, Ar)이 아닌 경우 시료는 가스( $O_2$ , air)와 반응하여 예를 들면 산화분해(oxidation decomposition)거동과 관련해 산소를 제거하여 분해거동을 연구하는데 이용할 수 있다. 질량변화는 매우 감도 있는 전자저울에 의해 연속적으로 측정된다. 따라서 열중량분석시는 전자저울의 기능이 절대적으로 중요하다 할 수 있으므로 사용시 기기의 전자저울에 유의해야 할 것이다. 참고로 TGA에 사용된 전자저울은 수평한(horizontal) 타입과 수직(vertical) 타입으로 구분된다. TGA 측정 시 발생할 수 있는 부력(buoyancy) 현상이나 끌림힘(drag force)에 의한 간섭은 보정에 의해 더욱 정확한 데이터를 얻을 수 있다. 부력 효과는 온도 상승과 함께 기체의 밀도가 낮아져 시료의 질량이 증가되어 보이는 현상이다.

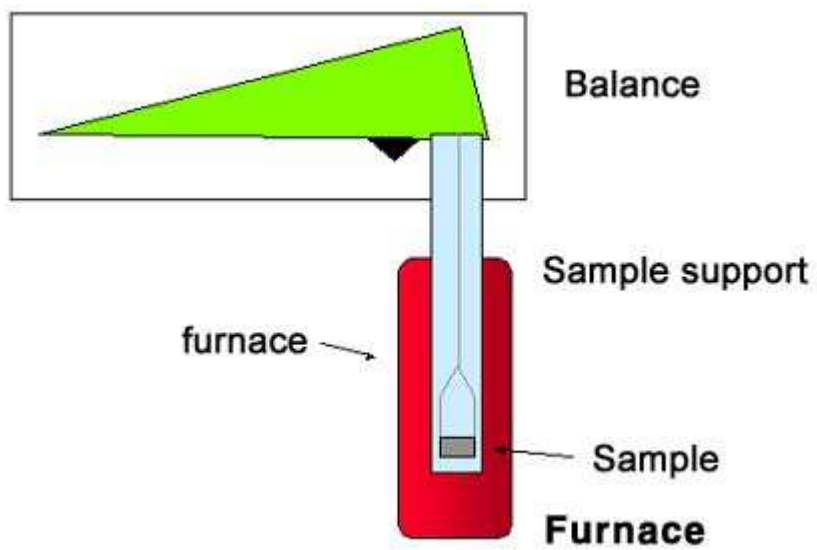
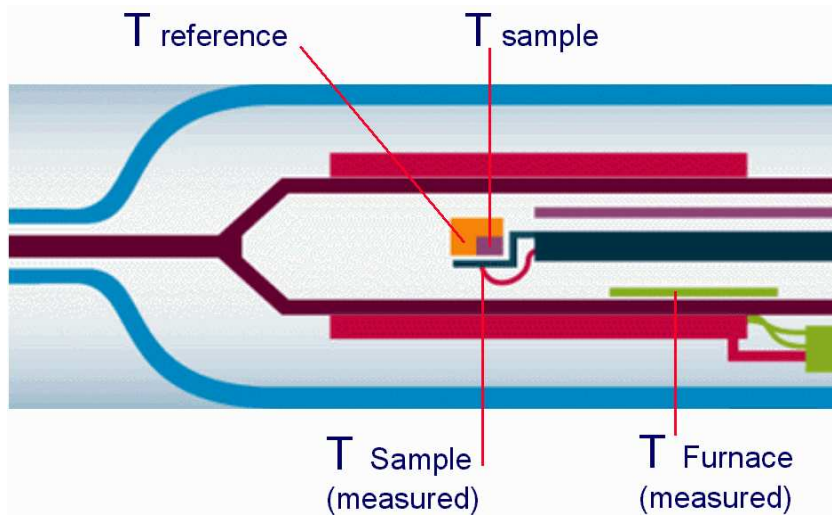


Fig. 4. Horizontal and vertical TGA diagram.

일반적으로 TGA는 불활성 환경(inert atmosphere)에서 분해온도와 분해반응과정에 대한 정보 뿐 만 아니라 공기나 산소 환경 하에서 연소과정(combustion profile)에 대한 연구가 가능하다. 결합기법(Coupling technique)으로 알려진 EGA(evolved gas analysis)기술은 고분자의 열에 의한 환경적 연구시 중요한 분석법이다. 즉, TGA에 MS(mass spectrometer)나 FT-IR(Fourier transform infrared spectrometer)을 관계하여 시료로부터 방출되는 가스를 정성 분석하는 것이다. 아울러 TGA에 DTA를 결합하고 있는 경우 무게변화는 물론 흡열(endothermic)반응과 발열(exothermic)반응을 측정할 수 있다.

열중량 분석은 휘발성 물질(수분, 용매 등), 고분자, 카본블랙(carbon black), 탄소섬유(carbon fiber), 회분(ash), 충전제(filler) 등의 함량을 검출하는데 이상적인 조성 분석법이며, 고분자가 연소되는 온도영역에서는 분해속도(decomposition kinetics)가 고분자마다 서로 다르기 때문에 가치 있는 고분자의 정량적 분석이 가능하다.

물질의 조성에 의한 특성은 각각의 질량손실구간(mass loss step)의 온도와 구간의 높이(% 또는 ug, mg)로 결정된다. 물이나 잔류용매(residual solvent), 첨가유와 같은 휘발성 물질은 상대적으로 낮은 온도에서 방출된다. 이러한 물질의 제거는 기체 압에 따라 다르다. 낮은 압력(진공상태)에서는 증발이 가속화되어 질량손실이 낮은 온도 쪽으로 이동된다.

TGA 곡선 중 질량손실구간은 DTG(derivative TG) 곡선의 피크로 나타낼 수 있으며, DTG 곡선의 구배(slope)는 질량손실이나 질량증가의 속도를 나타낸다.

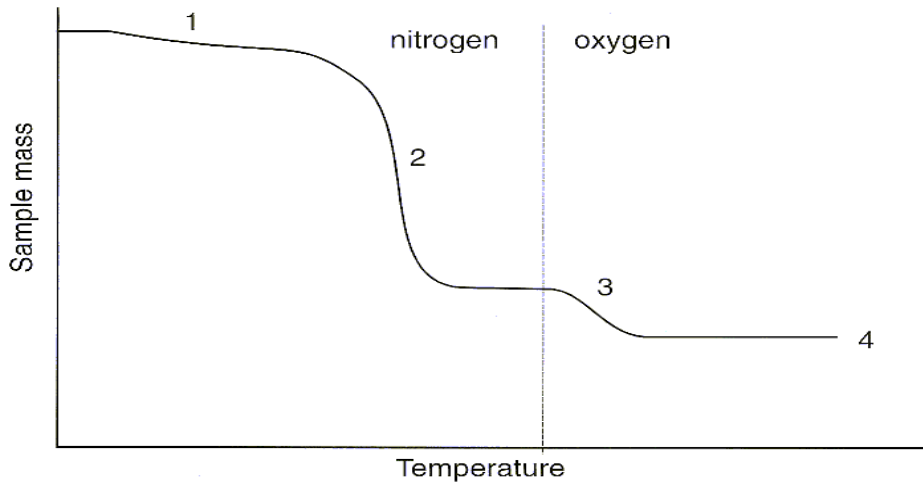


Fig. 5. TGA curve of a high polymer: 1. loss of mass due to evaporation of volatile substances, 2. pyrolysis, 3. combustion of carbon, 4. residue.

## 2. 시차열분석법(DTA)의 측정 원리

시차열분석법(differential thermal analysis, DTA)에서는 시료와 기준물질을 하나의 가열로(furnace) 내에서 가열시켜 시료와 불활성 기준물질간의 온도 차이를 열전쌍(thermocouple)으로 측정한다. 시료의 열적 변화를 관심 온도 영역에서 열적 변화를 일으키지 않는 불활성 물질과 비교함으로써 시료의 온도는 시료의 절대 온도만이 측정될 때 보다 더욱 정확하게 측정될 수 있다.

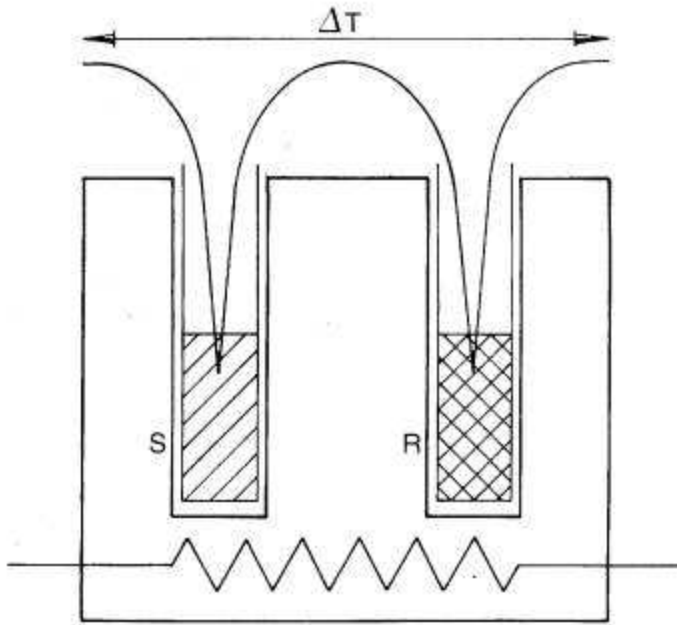


Fig. 6. Heating block of DTA. (S: sample, R: reference)

시료가 어떤 반응을 하게 되면 시료와 기준물질의 온도차가 발생하는데 시료의 용융(흡열 반응)시 온도 차이는 증가되고 시료 용융이 끝날 때까지 그 온도차는 계속 된다.

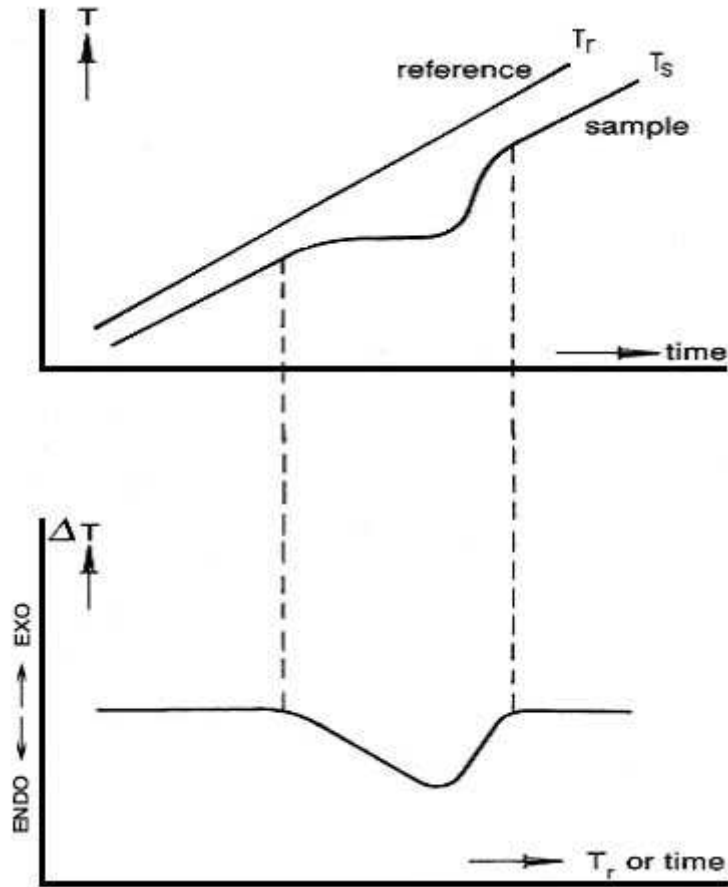


Fig. 7. The measure process of DTA signal at melting pure material.

이 온도차를 기준 물질의 온도  $T_r$ 의 함수로써 그리면 DTA 곡선을 얻을 수 있게 된다. 예를 들어 발열반응(exothermic reaction) 중에 시료와 기준물질간의 온도차는 반응 전 혹은 반응 후 더욱 커진다. 전형적인 DTA 곡선은 그림 8과 같고 DSC 측정 곡선과 비슷하게 피크와 단계별 변화가 나타남으로써 열적 거동을 읽을 수 있게 된다. 다만, DSC는  $mW$ 로써 열 유속(heat flow)을 측정하므로 정량·정성적 분석이 가능한 반면, DTA는 시료와 기준물질간의 온도 차이만을 제공하므로 정량분석이 어렵고 정성분석에 쓰이며, 일반적으로 DTA는 DSC보다 감도가 낮고 SDTA(single DTA)에서는 기준물질이 사용되지 않는다. SDTA는 TGA와 TMA,



DMA 실험시 동시에 측정된다. 이 기술은 질량이나 크기 변화를 수반하지 않는 열적 거동을 검출하기 때문에 TGA와 TMA, DMA의 커브를 해석하는데 도움을 준다. 예를 들어 TGA에서 SDTA는 흡열/발열과정을 구별하고 용융과 같은 상전이를 검출하는데 사용된다. 또한 순수한 금속의 용융점을 측정함으로써 TGA의 온도 보정에 사용된다.

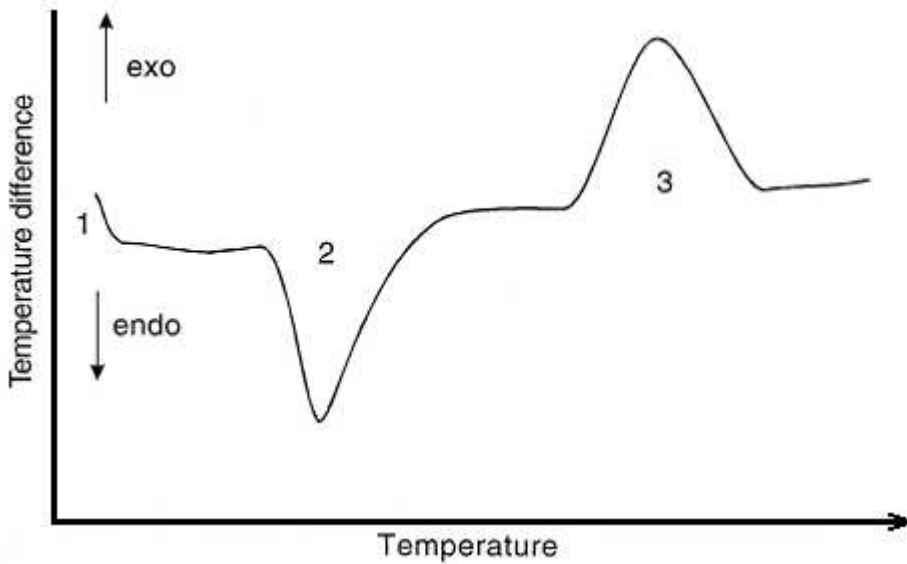


Fig. 8. DTA curve: 1. initial displacement, 2. melting, 3. exothermic chemical reaction.

### C. X-선 회절 분석

#### 1. X-선 회절분석의 특징

순금속, 합금, 금속간 화합물 등의 결정상태, 원자배열, 결함구조 등을 이해하는 수단으로서 X-선 회절법에 의한 재료의 구조해석을 다룬다.

X-선은 1895년 독일의 물리학자 뢰트겐(Röntgen)에 의해서 발견되었고, X-선의 본질은 빛(光) 뿐 만 아니라 라디오파,  $\gamma$ -선 등과 함께 파장이 각기 다른 전자

기과에 속한다. X-선은 뢰트겐에 의해 발견된 후 물질의 내부를 밝히는데 있어 단순한 X-선의 투과력에 의한  $10^{-1}$  cm 정도의 해상력(resolution)에 국한하는 라디오그래피(Radiography) 뿐 만 아니라 원자구조 수준인 Å 정도의 물질의 내부구조를 밝히는데 이용될 수 있다는 소위 “XRD(X-ray diffraction)” 현상이 확립된 것은 독일의 Laue에 의한 X-선 회절실험이 성공한 이후이며, 이것은 또한 X-선의 파동성과 결정내의 원자의 규칙적인 배열을 동시에 입증한 계기가 되기도 하였다. 한편 Laue에 의한 X-선 회절 실험 결과를 Bragg는 다른 각도에서 해석하였고, Laue가 사용했던 수식보다 더욱 간단한 수식으로 회절에 필요한 Bragg의 법칙으로 나타내었으며, 이 X-선 회절 현상을 이용하여 각종 물질의 결정구조를 보다 정확하게 밝혀낼 수 있게 되었다.

X-선의 고속의 전자가 무거운 원소의 원자에 충돌할 때 발생한다. 가열된 음극 필라멘트로부터 나온 열전자는 양극표적을 향해서 가속되고, 이때 전자의 종속도는 전자가 얻은 운동에너지가 전기장에 의해서 전자에 한 일 eV와 같다고 놓음으로써 계산할 수 있다.

$$E_k = eV = \frac{1}{2}m_e v^2 \quad (3-1)$$

$$v = \sqrt{\frac{2eV}{m_e}} \quad (3-2)$$

여기서  $e$ 는 전자의 전하,  $m_e$ 는 전자질량,  $v$ 는 전자속도 그리고  $V$ 는 양극 간 전압이다. 이 전자의 운동에너지는 충돌 시 대부분 열로 전환되어지며 단지 1%미만의 에너지만이 X-선을 발생시키는데 이용된다. 양극의 역할을 하는 표적으로는 보통 Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, W 등이 사용된다. 표적에 도달한 고속의 전자는 원자핵의 쿨롱장에 의해서 강하게 굴곡되어 저지당한다. 이 때 전자의 운동에너지 중 일부가 전자기파의 형태로 방사하는데 이것이 X-선이다. 이 X-선은 보통 연속적인 파장을 가지고 있기 때문에 연속 X-선 혹은 제동 X-선(bremsstrahlung)이라 한다. 한편 운동에너지의 일부는 표적원자의 궤도전자를 쫓아내든지 아니면 높은 준위로 들뜨게 함으로써 에너지를 잃는다, 이때도 높은 궤도로부터 낮은 궤도로 전자가 떨어지면서 X-선이 방사되는데, 이 X-선은 궤도간의 에너지 차에 의해 주어

지는 특정한 파장으로 특성 X-선이라 부른다. 만일 하나의 전자가 쿨롱력에 의해서 완전히 저지되어 그의 운동에너지 E가 하나의 x광자로 변한다면 그 X-선은 최대의 에너지를 가지게 되고 Duane-Hunt 법칙으로 표현하면,

$$E = eV = h\nu_{\max} = \frac{hc}{\lambda_{\min}}$$

$$\lambda_{\min} = \frac{hc}{eV_{\max}}$$

$$\lambda_{\min} = \frac{1.24}{V_{\max}} nm \quad (3-3)$$

이 된다. 보통 연속 X-선과 특성 X-선은 전자 궤도간의 에너지 차에 관계되는 것으로 그 파장은 표적으로 사용된 원소의 종류에 관계가 있으며, X-선관에 걸어진 전압과는 관계없다.

X-선 회절분석의 특징은 첫째, 시료에 대한 제한이 적은 점이다. 시료를 파괴함이 없이 측정 가능하고 측정시간은 수 십분 정도이며, 시료는 금속, 합금, 무기화합물, 암석광물, 유기화합물, 생체재료 등 무엇이든지 가능하고, 결정질 및 비결정질 재료, 그리고 본 실험에 사용된 분말시료나 판상, 액체, 리본, 박막시편에 대해서도 측정 가능하다. 물질의 결정구조와 화합형태가 다르면 회절모양의 형태가 변화하므로 표준물질의 데이터 파일과 대조해서(JCPDS card이용) 물질을 구별할 수 있다. 둘째, 격자상수를 정밀하게 구할 수 있다. 결정의 면 간격 d(Å)를 정확히 측정하는 일이 가능하고 구조를 미리 알고 있으면 격자상수를 정밀하게 구할 수 있다. 셋째, 미소결정의 크기를 구할 수 있다. 회절선의 폭을 측정해서 평균 입자크기가 50-200 Å인 미소 결정의 크기를 구할 수 있다. 기타 특징으로는 결정성의 좋고 나쁨을 조사할 수 있으며 결정의 배향성을 조사할 수 있다. 또한 결정내부의 변형을 측정할 수 있고 혼합물과 화합물을 쉽게 구별할 수 있는 장점을 지닌다.

본 연구에 사용된 분말시료는 결정성이 좋은 미세한 입자가 모든 방향으로 균일하게 분포하도록 시료를 제작하였다. 시료의 입경이 크면 회절에 기여하는 결정의 수가 감소해서 회절강도의 재현성이 나쁘게 된다. 분말은 X-선 회절 실험 시 시료를 유리판 위에 고루 펴 측정하는 방법을 사용하였다.

실험에 사용된 측정기기의 주사 회전축(scan axis)은 여러 가지 방법 중에서 가장 보편적으로 쓰이는  $\theta/2\theta$ 축 회전법에 사용되었다. 즉, X-선원이 고정되어 있는 상태에서 시료는  $\theta$ 로, 카운터는  $2\theta$ 로 회전하며 측정하는 방법이다.

특성 X-선의 강도는 튜브 전압이 낮은 영역에서는 튜브 전압의 제곱에 비례하지만 튜브 전압이 여기전압의 4-5배가 되면 강도의 증가율은 저하된다. 튜브 전류에 대해서는 거의 비례해서 증가하기 때문에 바탕선(background)도 높아지는 자료가 얻어지게 된다. 본 실험에서는 40 kV, 30 mA를 선택하여 측정하였다. 일반적으로 튜브 전압과 전류를 높여 측정하면 피크와 바탕선의 구별이 용이해지고, 좀 더 매끄러운 회절도형을 얻을 수 있는 장점이 있다.

## 2. 회절무늬 해석

분말 시료를 측정해 얻은 회절 모양을 알고 있는 물질의 모양과 일치할 때까지 비교하는 방법은 표준 필름들이 필요하고 다른 한 가지 방법으로는 미지 물질의 회절 모양으로부터 얻은 d값들을 X-선 분말 자료 파일에 있는 평면 카드, JCPDS (joint committee on powder diffraction standards) 카드 위에 수록된 표준 시료 50,000종류의 표준 시료 값들과 비교하는 방법이 있다. 단일 성분을 포함한 시료를 확인하기 위해 이 파일을 사용할 때에는 우선 미지 시료의 세기가 가장 큰 선에 대한 d값을 색인표에서 찾아 처음의 d값을 포함하여 그 이상의 값들이 존재하므로 다음으로 세기가 센 d값들을 기록된 값들과 일치하는지 비교한다. 끝으로 가지고 있는 여러 가지 카드들과 비교한다. 카드와 필름상의 모든 선들이 일치해야만 정확한 확인이 된다. 관찰한 면간의 간격으로부터 단위격자를 유도하고 그것을 카드에 수록된 것과 비교하는 방법을 사용하여 자료를 분석한다. 만일 미지 시료가 혼합물이면 각 성분을 개별적으로 확인해야 하는데, 이는 d값들이 단일 성분 속해 있는 것처럼 처리한다. 한 성분에 대하여 확인 한 후, 확인된 성분이 모든 선들은 제외하고 다음 성분을 확인한다. 나머지 선 중에서 가장 세기가 큰 것을 100으로 놓고 이를 기준으로 하여 재평가한 다음 전 과정을 반복한다. 오차를 줄이기 위하여 파일에 있는 카드의 실험을 계속한다.

회절곡선의 폭 B는 결정의 두께 t가 얇아질수록 넓어지기 때문에 이 두 각에 경로차를 나타내는 방정식을 Bragg식과 비슷하게 쓸 수 있다. 그러나 이것은 서로 인접한 면간거리에 대한 것이 아니라, 결정의 전체 두께에 대한 것이다. 본 실험에 사용된 결정립의 크기 측정원리는 다음과 같이 전개된다. (m+1), (m-1)개의 면에 대하여,

$$\begin{aligned} 2t\sin\theta_1 &= (m+1)\lambda \\ 2t\sin\theta_2 &= (m-1)\lambda \end{aligned} \quad (3-4)$$

두 번째 항을 빼주면,

$$\begin{aligned} 2(\sin\theta_1 - \sin\theta_2) &= \lambda \\ 2\cos\left(\frac{\theta_1 + \theta_2}{2}\right)\sin\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) &= \lambda \end{aligned} \quad (3-5)$$

그러나  $\theta_1$ 과  $\theta_2$ 는 둘 다 B에 대단히 가까운 값이므로

$$\theta_1 + \theta_2 = 2\theta_B \quad (\text{근사적})$$

따라서

$$\begin{aligned} 2\cos\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) &= \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) \\ 2t\cos\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right)\cos\theta_B &= \lambda \\ t &= \frac{\lambda}{B\cos\theta_B} \end{aligned} \quad (3-6)$$

으로 전개되어진다. Scherrer의 식<sup>[23]</sup>

$$t = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta_B} \quad (3-7)$$

을 이용한다. 이 식은 회절 곡선의 폭을 측정하여 대단히 미세한 결정립의 크기를 평가하는데 이용된다.

## D. 산화티탄의 구조 및 특성

산화티탄은 백색도/착색력이 뛰어난 고품질 재료로써 종래부터 페인트, 잉크, 플라스틱, 제지, 고무와 섬유의 광택도 조절과 화학섬유 및 합성섬유의 내구성 향상을 위해 그리고 화장품의 자외선 차단제 등으로 사용되어 왔다. 용도마다 다르지만 순도는 약 98.0% 이상, 입자크기는 0.25~0.35  $\mu\text{m}$  정도인 분말을 많이 사용해 왔다 [24,25].

산화티탄은 환경오염 물질의 분해·제거에 이용하는데 있어서 가장 유망한 물질로 다양한 티탄-산소 비를 가져 종류도 다양하지만, 실용적으로 가장 중요한 것은 산화티탄(IV)( $\text{TiO}_2$ )이다. 일반적으로  $\text{TiO}_2$ 에 한정하여, 이것을 산화티탄이라 부르고 있다. 산화티탄에는 아나타제(anatase), 브루카이트(brookite), 루틸(rutile)과 같이 3가지 결정형이 있는데, 열역학적으로 루틸이 전체 온도 범위에서 안정한 상이고, 나머지는 준안정상이다. 특히 브루카이트는 매우 불안정하며 순수한 결정을 합성하기도 어렵다. 따라서, 광촉매 반응에 사용되는 산화티탄은 일반적으로 루틸과 아나타제를 이용하고 있으며, 그림 9에 나타낸 바와 같이 티탄 이온( $\text{Ti}^{4+}$ ) 주위에 6개의 산소 이온( $\text{O}^{2-}$ )이 둘러싸여 있는  $\text{TiO}_6$  팔면체의 체인이라는 점은 공통된 사항이지만 서로 다른 구조를 갖고 있다 [26].

두 결정 구조의 차이는 팔면체의 뒤틀림과 반복 구조의 차이라 할 수 있는데 [27], 루틸형은 산소이온 팔면체가 규칙적이지 않고 미세하게 뒤틀린 사방정계이지만, 아나타제형은 팔면체가 매우 심하게 뒤틀려 사방정계보다 대칭성이 크게 떨어진 구조이다. 그리고 티탄-티탄간의 거리에 있어서 아나타제가 루틸보다 크지만, 티탄-산소간 거리는 아나타제가 루틸보다 짧다. 또한 루틸 구조에서는 결정단위가 모서리(선접촉)끼리 연결되어 있는 반면에 아나타제는 결정단위와 결정단위가 꼭지점(점접촉)으로 연결된 결정모양이다. 이러한 구조에서의 차이에 의해 루틸이 아나타제에 비해 결정구조가 안정되어 있어 경도, 비중 등이 높고, 또한 광학적 특성도 차이가 나며, 빛의 굴절 정도가 달라 눈으로 볼 때의 색깔도 달라지게 된다. 표 1에 루틸과 아나타제의 물리적 특성을 비교하여 나타내었다.

광반응 효율에 있어서는 아나타제(3.23 eV)가 루틸(3.02 eV)보다 약간 높은 밴드갭

을 가지지만, 양자 수율은 아나타제가 루틸보다 더 좋은 경우가 많다. 이는 루틸 표면에서 빠른 재결합 반응이 일어나고, 표면에 흡착된 반응물들의 수와 표면 위의 히드록실기의 양에 있어서 대조적으로 아나타제 보다 루틸이 더 적기 때문이다. 따라서 산화티탄 광촉매의 영향인자로는 산화티탄의 구조, 표면적, 결함 및 수산기 등을 들 수 있다<sup>[28]</sup>.

이러한 산화티탄은 공업적으로 황산법과 염소법<sup>[29,30]</sup>에 의해 제조되고 있으며, 그밖에 알콕사이드법<sup>[31,32]</sup>, 수열합성법<sup>[33]</sup>, 기상합성법<sup>[34,35]</sup>, 에멀전/추출법<sup>[36]</sup> 등 다양한 방법이 있다.

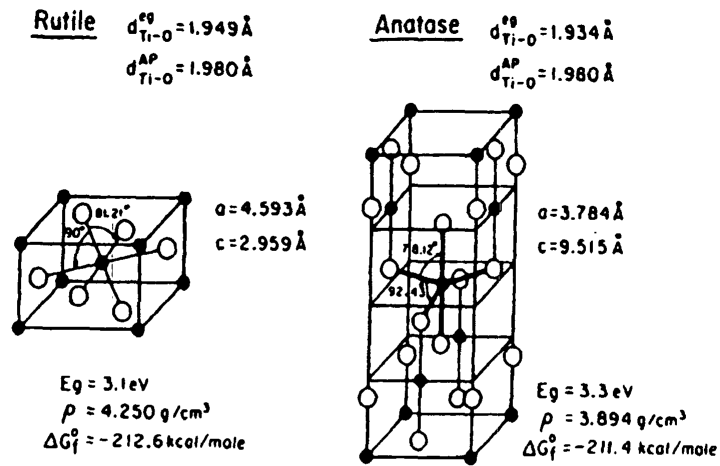


Fig. 9. Crystal structures of rutile and anatase.

Table 1. Physical properties of rutile and anatase.

properties	structure	rutile	anatase
crystal system		tetragonal	tetragonal
unit cell	a	4.58 Å	3.78 Å
	c	2.95 Å	9.47 Å
density		4.27	3.90
refractive index		2.72	2.52
hardness		7.0 ~ 7.5	5.5 ~ 6.0
dielectric permittivity		114	48
melting point		1858 °C	transformation to rutile at high temp.
band gap		3.02 eV	3.23 eV
Ti-Ti distance		3.57 Å	3.04 Å
		3.79 Å	2.96 Å
Ti-O distance		1.949 Å	1.980 Å
		1.934 Å	1.980 Å
application		pigments	photocatalysts



### Ⅲ. 실험 및 측정

#### A. 시료제작

CaO와 TiO<sub>2</sub>의 기계화학적 합성을 위해 Junsei사의 CaO, TiO<sub>2</sub>(anatase, rutile)를 사용하였으며, CaO와 아나타제(anatase), CaO와 루틸(rutile) 혼합물들은 각각의 성분을 분자비 1:1이 되도록 조성하였으며, 막자사발로 10분 정도 갈아준 후, planetary ball mill을 사용해서 상온에서 밀링하였다. 밀링 조건으로는 80 ml 체적의 아게이트 밀(agate mill)에서 볼과 시료의 무게비가 50:1이 되도록 3.9 g의 시료와 직경 15 mm의 강구(steel ball) 13개를 사용하여 600 rpm의 회전속도로 하였다.

밀링 시간(milling time)은 각각 0, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 300, 420, 600 그리고 900분으로 하였으며, 분석을 위해 각 밀링 시간마다 미소량씩 시료를 채취하였다. 그리고 급격한 온도 상승을 막기 위해 15분 밀링과 30분 휴식을 계속 반복했다.

그림 10은 본 연구에 사용된 기기의 모형도로 독일 FRITSCH사의 pulverisette 6 planetary mono mill (W × H × D : 370 × 530 × 500 mm) 이다.



Fig. 10. Schematic diagram of planetary ball mill.

## B. XRD 실험

제작된 합금의 상태를 조사하기 위하여 XRD(PANalytical, X'pert PRO MPD)를 사용하였다. XRD실험에서 X-선원은 단색 CuK $\alpha$ 선( $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ )을 사용하였으며, 가속전압과 전류는 각각 40 kV와 30 mA이었다.  $2\theta$ 의 측정범위는  $10\sim 60^\circ$  까지로 하였으며, 주사 속도는 0.5 sec/0.02 step으로 하였다.

## C. SEM 및 EDS

분말의 표면형태를 조사하기 위하여 SEM(JEOL, JSM 840-A)을 사용하였다. 시료를 시료 지지대에 부착하고 가속전압 20 kV, 전자빔의 전류를 0.01  $\mu\text{A}$ 로 하여 시료에 주사하면서 분말의 표면을 관찰하였고, 분말 표면의 화학적 조성은 EDS(Link Analytical)를 사용하여 0~20 keV의 에너지 영역에서 시료의 구성 원자에서 나오는 특성 X선의 세기를 계수화 하여 실제의 성분비를 측정한다.

## D. TEM

밀링 시간에 따른 혼합물의 입자의 크기 및 형상 등의 미세구조 변화 관찰하기 위해 TEM(PHILIPS, TECNAI F20)을 사용하였다.

## E. TG/DTA

TGA는 일정한 속도로 온도를 변화시켰을 때 주어진 시간동안 시료의 무게변화를 기록한 것이며, DTA는 시료를 일정한 속도로 가열 혹은 냉각 시켰을 때 그 온도 범의 안에서는 열적특성의 변화가 없는 기준 물질과 시료와의 온도차  $\Delta T$ 를 온도의 함수로 기록한 것으로 20~920  $^\circ\text{C}$  온도구간에서 가열속도를 10  $^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 측정하였다.

## F. FT-IR

밀링시간에 따른 합성물의 미세구조변화를 관찰하기 위해 FT-IR(Nicolet 5700)을 사용하였다. 측정영역은  $400\sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 이며, 주사 속도는 0.158~6.33 cm/sec이다.

## IV. 실험결과 및 고찰

### A. X-선 회절실험

기계화학적 합성법에 의한  $\text{TiO}_2$ 와  $\text{CaTiO}_3$ 의 구조적 특성을 조사하기 위해 밀링 시간에 따른 X선 회절모양을 조사하였다.

그림 11은 아나타제(anatase)의 밀링시간에 따른 X-선 회절 모양의 변화를 나타내었다. 15분 밀링한 후에도 회절선의 강도가 현저히 감소되었으며, 아나타제 피크들을 포함하여 브루카이트(brookite) 형태의 피크들이 나타남을 알 수 있었다. 브루카이트는 사방정계 구조인 반면 아나타제와 루틸은 정방정계 구조를 가지고 있다. 60분 밀링한 후부터는 루틸(rutile) 구조가 나타나기 시작하였으며, 120분 밀링 후에는 루틸 구조로 완전히 변함을 볼 수 있었다.

그림 12는 CaO-아나타제 합성물의 밀링시간에 따른 X-선 회절 모양의 변화를 나타내었다. 15분 밀링한 후에는 CaO와 아나타제의 회절선 강도가 현저하게 감소됨과 동시에 CaO와 아나타제의 합성물인  $\text{CaTiO}_3$ 의 [040]면이 관측되었고, 45분 밀링한 후부터는 넓게 퍼진 봉우리와 함께  $\text{CaTiO}_3$ 의 [121]면이 관측되었다. 아나타제의 피크가 완전히 사라진 120분 밀링 후에는  $\text{CaTiO}_3$ 의 단상이 생성되었다. 밀링시간이 120분 이상이 되면 밀링시간이 늘어날수록 [121]면의 피크 폭이 좁아지는 것으로 보아  $\text{CaTiO}_3$ 의 결정성이 좋아지는 것으로 생각된다.  $\text{CaTiO}_3$  합성물의 X-선 회절선인 [121]면의 퍼짐 및 회절각이 이동<sup>[37]</sup>하는 경우는 그 이유가 여러 가지 원인에 의해 나타난다. XRD회절 모양에서 회절선의 퍼짐현상은 100 nm 이하의 결정입자의 미세화 등에 의해 일어날 수 있으며 XRD의 회절모양에서 회절선의 퍼짐은 밀링 시간이 증가함에 따라 나노 크기의 결정입자 미세화 및 부분적인 비정질화 그리고 내부 변형의 증가 때문인 것으로 생각된다. 회절선의 회절각 이동은 용질 원자의 고용에 따른 격자상수 변화에 의해 일어날 수 있는데 특히 기계화학적 합성의 경우에는 불과 용기의 충돌로 인한 용기 내 오염물질의 생성에 의해 격자상수의 변화가 생길 수 있다.

그림 13은 CaO와 루틸 합성물의 밀링시간에 따른 X-선 회절 모양의 변화를 나

타내었다. 60분까지는 CaO-아나타제 합성물의 합금과정과 비슷함을 알 수 있었으나, 180분 밀링 후부터는 넓게 퍼진 봉우리와 함께 [121]면과 [040]면의 CaTiO<sub>3</sub>가 관측되기 시작하였다. 밀링시간이 180분 이상이 되면 밀링시간이 늘어날수록 그림 12와 같이 [121]면의 피크 폭이 좁아지는 것으로 보아 결정성이 좋아지는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 CaO-아나타제가 CaO-루틸보다 더 빨리 합성됨을 알 수 있었으며, 이는 아나타제가 루틸보다 반응성이 높은 화합물이기 때문인 것으로 생각된다.

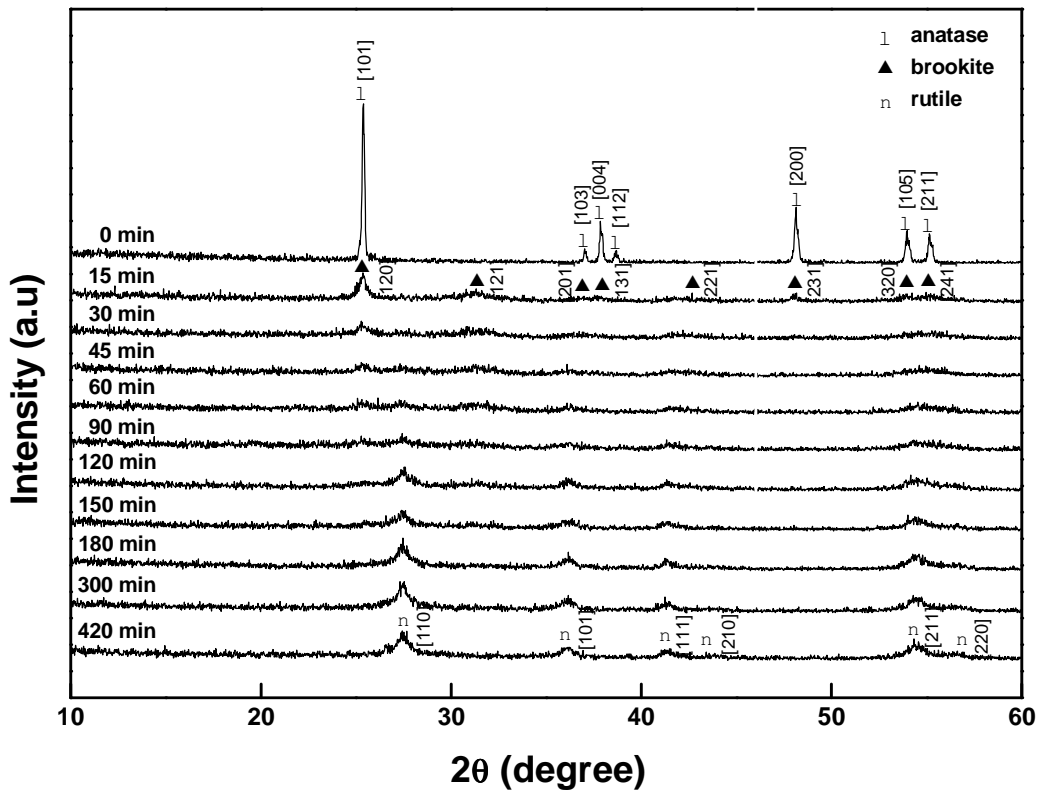


Fig. 11. XRD patterns of TiO<sub>2</sub> by planetary ball mill.

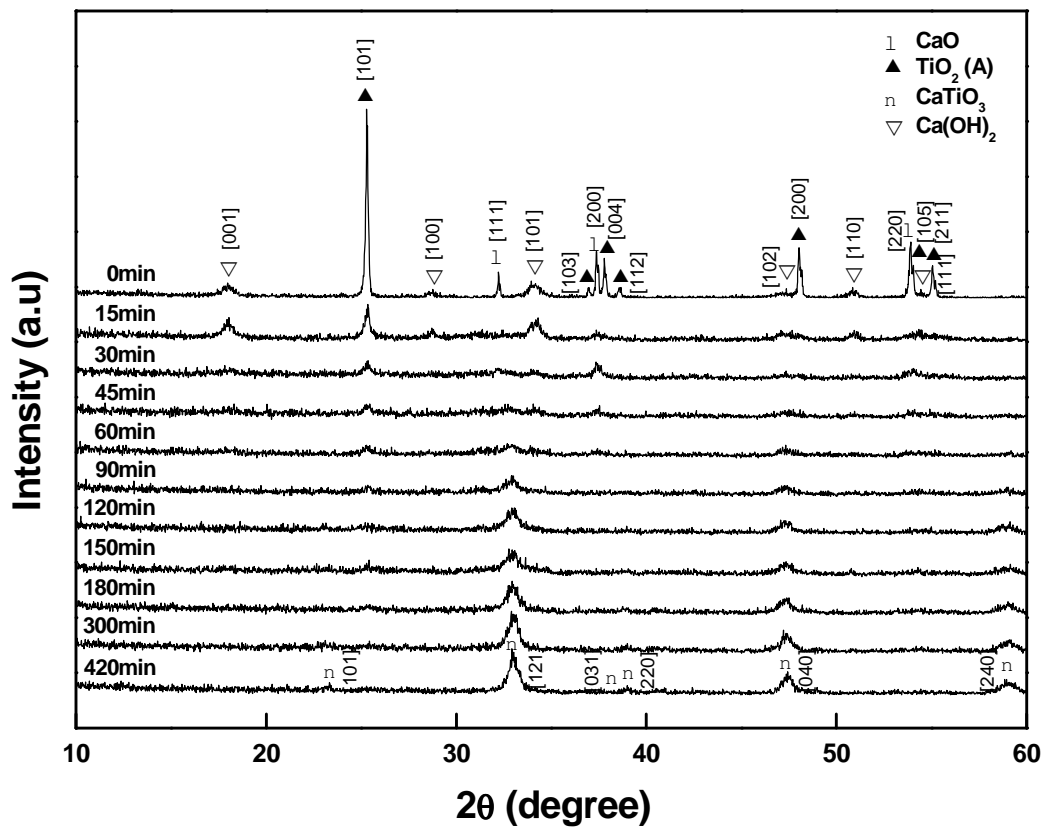


Fig. 12. XRD patterns of CaO-apatite mixtures by planetary ball mill.

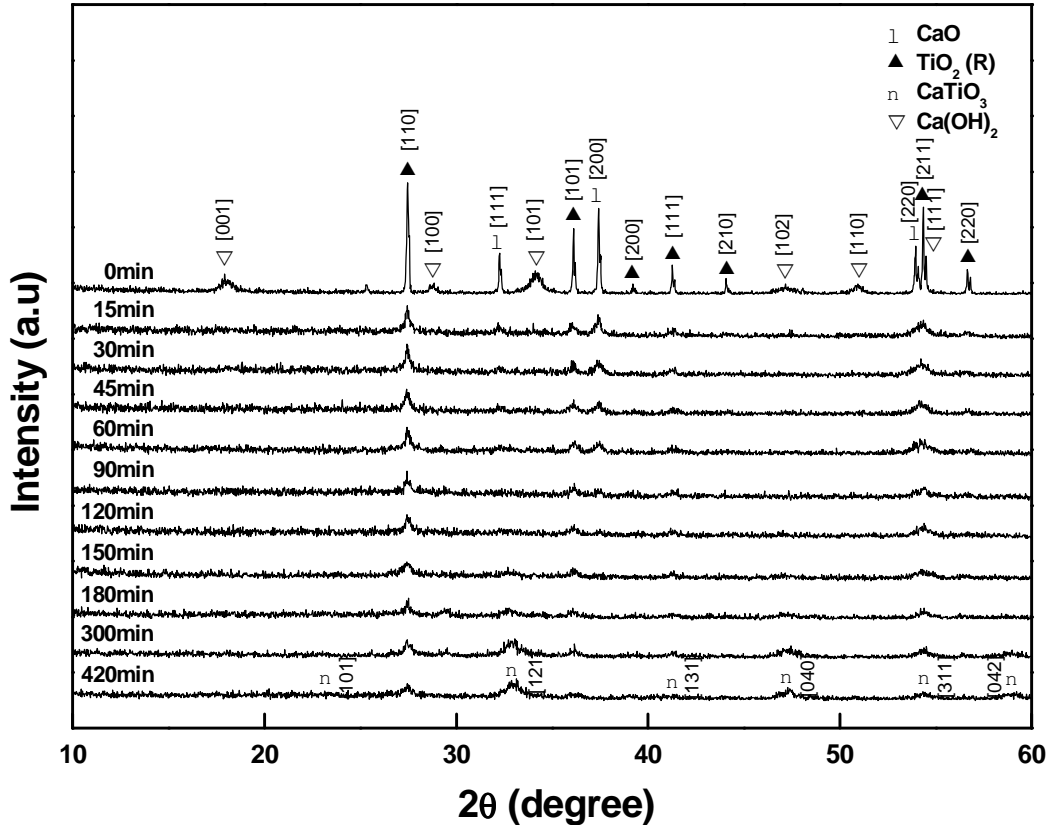


Fig. 13. XRD patterns of CaO-rutile mixtures by planetary ball mill.

표 2는 X-선 회절선의 결정 구조를 알아보기 위해 사용한  $\text{CaTiO}_3$ 의 JCPDS 카드와 CaO-아나타제, 그리고 CaO-루틸 합성물의 XRD 실험결과를 나타내었다. 여기서  $\text{CaTiO}_3$ 에 대한 격자면 간격  $d$ 는 Bragg 방정식<sup>[38]</sup>을 이용하여 계산하였다.

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (4-1)$$

여기서,  $\theta$ 는 입사각,  $\lambda$ 는 입사 입자의 파장을 나타낸다.

Table 2. The JCPDS card of CaTiO<sub>3</sub>.

22-0153	Quality: *	CaTiO <sub>3</sub>
CAS Number:		Calcium Titanium Oxide
Molecular Weight: 135.98		Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 9, 17 (1971)
Volume[CD]: 223.78		
Dx: 4.036	Dm: 4.030	
S.G.: Pnma (62)		
Cell Parameters:		
a 5.440	b 7.643	c 5.381
$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
SS/FOM: F30=49(.0152, 40)		
I/Cor: 2.60		
Rad: CuK $\alpha$ 1		
Lambda: 1.54056		
Filter:		
d-sp:		
Mineral Name:		
Perovskite, syn		

d	int	h	k	l	d	int	h	k	l	d	int	h	k	l
3.8240	14	1	0	1	1.7460	1	0	1	3	1.3056	1	1	0	4
3.4230	3	1	1	1	1.7190	2	3	0	1	1.2938	1	2	5	1
2.7190	40	2	0	0	1.7100	3	1	4	1	1.2913	1	1	5	2
2.7010	100	1	2	1	1.7030	2	1	0	3	1.2780	1	3	4	1
2.5630	1	2	1	0	1.6760	3	3	1	1	1.2578	1	3	1	3
2.4280	1	2	0	1	1.6630	1	1	1	3	1.2356	1	1	2	4
2.4130	2	1	0	2	1.5670	14	3	2	1	1.2138	2	4	0	2
2.3130	4	2	1	1	1.5630	16	2	4	0	1.2088	7	1	6	1
2.3030	7	0	3	1	1.5570	25	0	4	2	1.1995	1	4	3	0
2.2170	6	2	2	0	1.5290	1	2	3	2	1.1942	1	2	5	2
2.2010	4	0	2	2	1.4978	1	1	4	2	1.1913	1	2	1	4
2.1210	2	1	3	1	1.4702	1	0	5	1	1.1622	1	1	3	4
2.0500	2	2	2	1	1.4663	1	0	3	3	1.1421	1	3	5	1
2.0400	1	1	2	2	1.4246	1	3	3	1	1.1399	1	3	3	3
1.9110	50	0	4	0	1.3603	3	4	0	0	1.1378	1	1	5	3
1.8600	2	2	3	0	1.3522	11	2	4	2	1.1080	2	4	4	0
1.8560	3	2	1	2	1.3455	5	0	0	4	1.1000	2	0	4	4
1.7570	1	2	3	1	1.3393	2	4	1	0	1.0958	1	4	3	2
1.7520	1	1	3	2	1.3190	1	4	0	1	1.0702	1	0	7	1

CaO-anatase				CaO-rutile			
2 $\theta$	$\theta$	I/I <sub>0</sub>	d	2 $\theta$	$\theta$	I/I <sub>0</sub>	d
32.97	16.49	100	2.71	32.98	16.49	100	2.71
39.02	19.51	9.08	2.31	47.38	23.69	66.17	1.92
47.53	23.77	42.82	1.91	54.32	27.16	35.98	1.69
59.03	29.52	25.36	1.56	58.98	29.49	28.35	1.56

실질적인 분말입자 크기는 밀링 형식과 밀링 과정 등에 의존하게 되며, 저에너지 밀링보다 고에너지 밀링에서는 최대 분말 입자 크기에 도달되는 시간은 줄어들고 최대 분말 크기는 좀 더 작아질 것이다. 분말입자 크기가 계속 감소하여 미세화 과정이 이루어지지만, 결정이 생성된 이후에는 결정립의 크기는 크게 변화가 없고 단지 분말의 격자 변형만 증가한다. 즉, 이들 분말들은 분쇄한계 이하에서는 분말입자의 미세화 보다는 소성적으로 변형한다는 것을 나타내고 있다<sup>[39]</sup>.

그림 14는 TiO<sub>2</sub> 시료의 밀링시간에 따른 결정크기의 변화를 나타내었다. 결정 크기는 Scherrer의 공식<sup>[23]</sup>

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4-2)$$

을 이용하였다. 여기서  $D_{hkl}$ 은 결정의 크기,  $k$ 는 Scherrer 상수,  $\beta$ 는 반치폭,  $\lambda$ 는 X선의 파장 그리고  $\theta$ 는 회절각이다.

아나타제 [101]면의 결정 크기는 약 59 nm에서 약 8 nm 까지 감소함을 볼 수 있었고, 아나타제에서 구조가 변한 루틸의 결정 크기는 120분 밀링 후부터 모든 면에서 거의 일정하게 나타나는 것을 알 수 있었다.

또한 기계화학적 합성중의 기계적 변형을 Williamson과 Hall의 방정식<sup>[40,41]</sup>을 이용하여, Bragg 폭의 반치폭으로부터 평균제곱근 변형(r.m.s.)을 계산하였다.

$$\beta \cos\theta = \frac{\lambda}{D} + 2\eta \sin\theta \quad (4-3)$$

여기서  $\eta$ 는 변형으로서, 만일  $\beta \cos\theta/\lambda$ 를  $\sin\theta/\lambda$ 에 대해 그리면 그 직선의 기울기로부터  $2\eta$ 를 계산하여 r.m.s.를  $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2} = 0.2\eta$ 로부터 계산할 수 있다. 그림 15와 같이 변형은 밀링시간이 증가함에 따라 대체적으로 증가함을 알 수 있었으며, 합성이 된 후의 변형은 밀링시간에 관계없이 거의 일정함을 알 수 있었다.



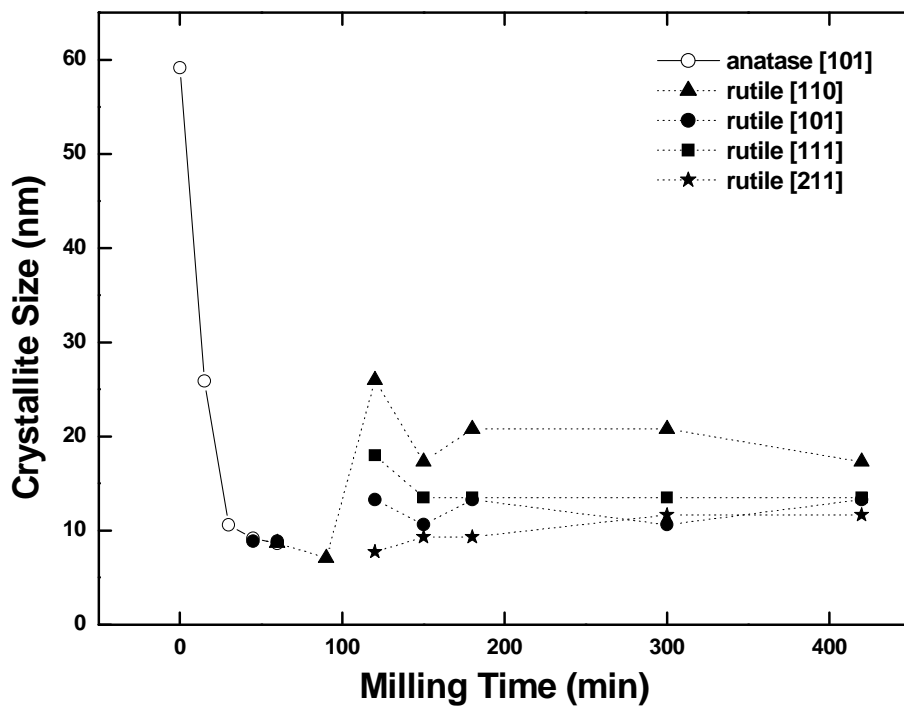


Fig. 14. The crystallite size and phase transition of TiO<sub>2</sub> as a function of the milling time using planetary ball mill.

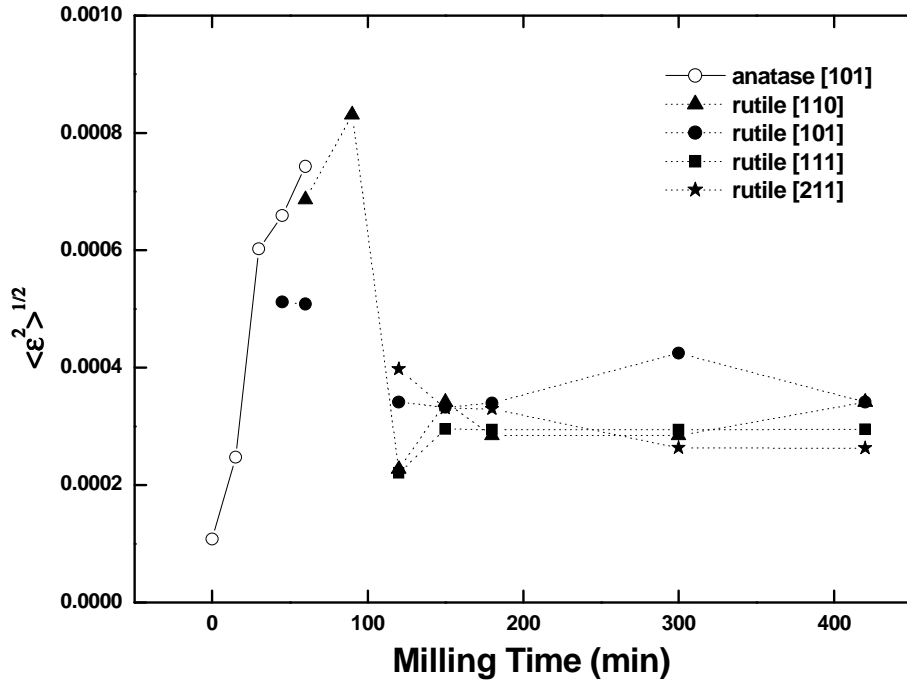


Fig. 15. The r.m.s. strain of  $\text{TiO}_2$  as a function of the milling time using planetary ball mill.

그림 16은 CaO-아나타제 합성물의 밀링 시간에 따른 결정의 크기로  $\text{CaTiO}_3$  결정이 생성되기 전 60분까지는 CaO와 아나타제의 결정크기가 각각 약 10 nm 정도 까지 감소하였으며,  $\text{CaTiO}_3$  결정이 생성된 후에는 약 10-20 nm 사이에서 미소하게 증가하였음을 알 수 있었다. 그림 17은 CaO-아나타제 합성물의 밀링 시간에 따른 평균제곱근 변형으로 합성이 된 후에는 변형이 거의 일정한 것으로 생각되었다.

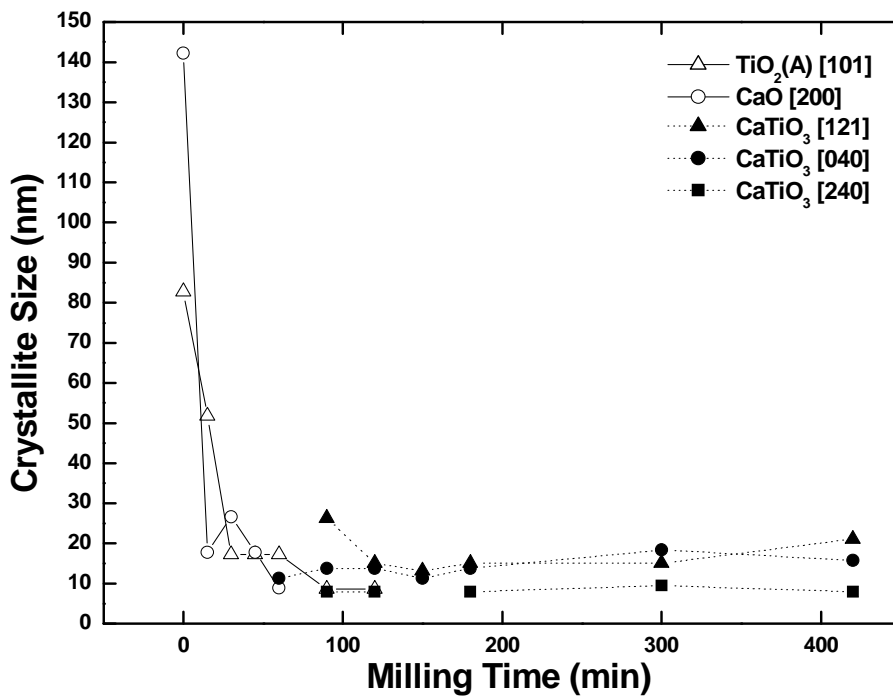


Fig. 16. The crystallite size of CaO-anatase mixtures as a function of the milling time using planetary ball mill.

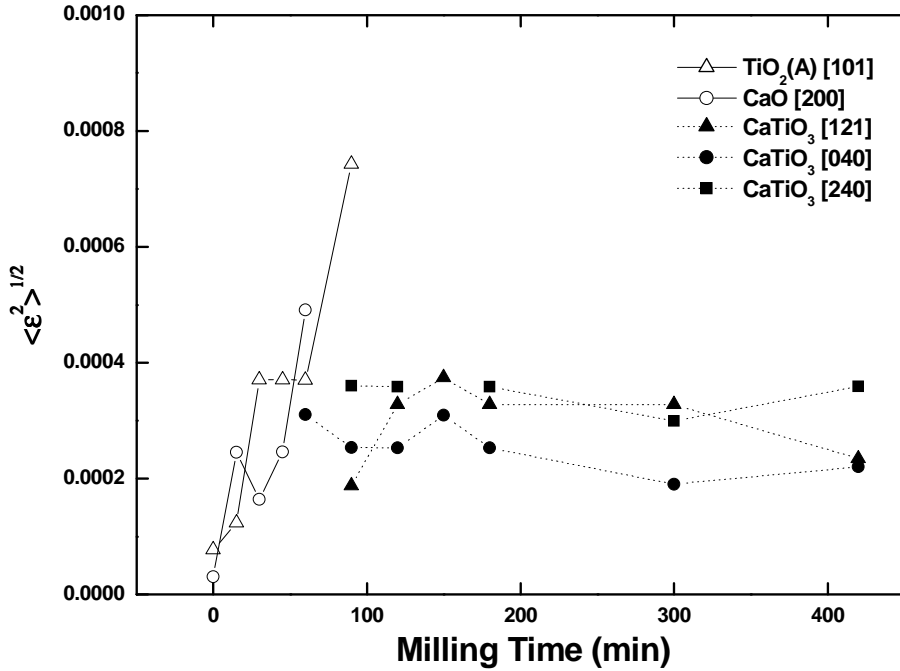


Fig. 17. The r.m.s. strain of CaO-anatase mixtures as a function of the milling time using planetary ball mill.

그림 18은 CaO-루틸 합성물의 밀링 시간에 따른 결정 크기의 변화를 나타낸 그림이다. CaO-아나타제 합성물의 결정크기와 비슷하게 CaTiO<sub>3</sub> 결정이 생성되기 전 180분까지는 CaO와 루틸의 결정크기가 각각 10 nm까지 감소하였고, 결정이 생성되기 시작한 후에는 미소한 증가를 보여 900분 밀링 후에는 약 10-20 nm정도가 됨을 알 수 있었다. 그림 19는 CaO-루틸 합성물의 밀링 시간에 따른 평균체적분변형으로 CaO-아나타제에 비해 결정성이 좋지 않아 변형은 심하지만 거의 일정한 것으로 생각된다.

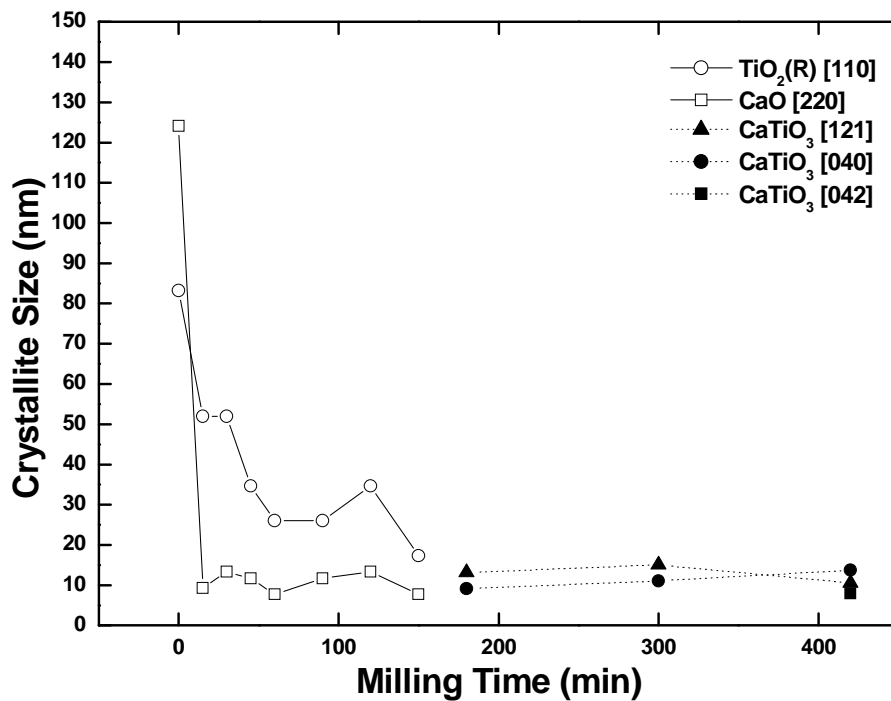


Fig. 18. The crystallite size of CaO-rutile mixtures as a function of the milling time using planetary ball mill.

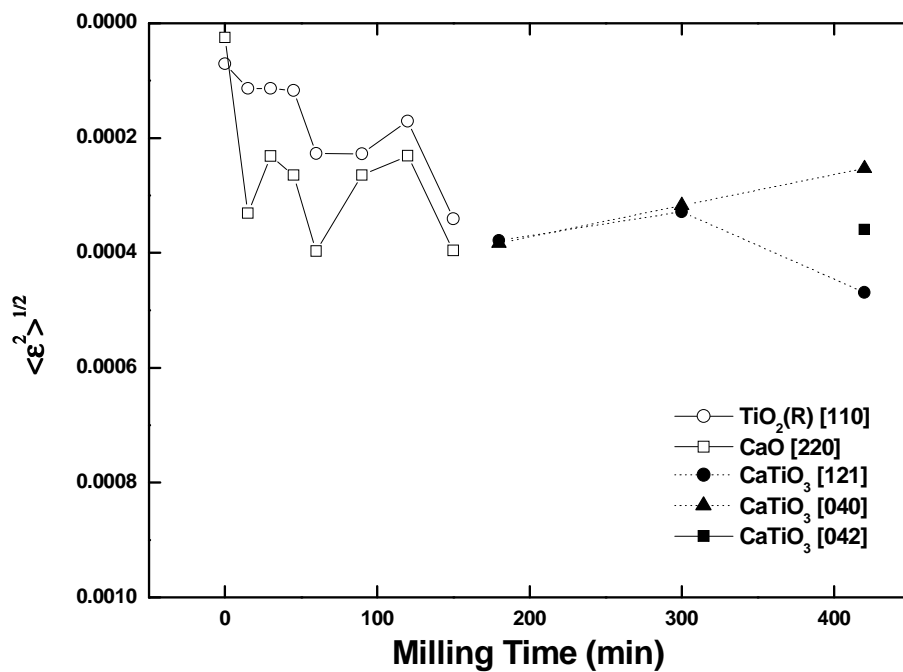


Fig. 19. The r.m.s. strain of CaO-rutile mixtures as a function of the milling time using planetary ball mill.

## B. SEM 및 EDS 분석

기계화학적 합성법은 냉간 용접의 반복과 분말 입자들의 파괴 과정으로 알려져 있는 제조 공정이다. 밀링의 초기단계에서는, 부드럽고 연성을 가진 분말입자들이 상호 냉간 용접되고 합성되어 분말입자의 크기는 증가하게 된다(덩어리 과정). 또한 기계적 밀링은 다양한 격자 변형 등을 동반하여 분말 입자들이 가공경화 되기 때문에 단단하고 취성이 있게 되므로 쉽게 미세화 된다(미세화 과정). 냉간 용접과 파쇄 단계가 균형이 이루어 질 때 일정한 분말크기와 분포가 얻어지고 분말입자의 크기는 더 이상 변화하지 않고 일정하게 유지 된다(균일화 과정).

기계화학적 합성화 과정을 조사하기 위하여 밀링시간에 따른 표면형태를 SEM을 통해 관찰하였고, 성분 분석을 위해 EDS를 사용하였다.

그림 20은 CaO-아나타제 합성물의 밀링시간의 증가에 따른 분말 형태의 변화를 나타내었다. (a)의 그림은 비교적 입자가 큰 CaO와 아나타제가 고르게 분포 됨을 볼 수 있었고, (b)는 이를 10,000배로 확대한 그림이다. (c)는 입자들이 서로 응집되어 있는 것을 볼 수 있고, (d)는 입자가 커지면서  $\text{CaTiO}_3$  결정이 생성되기 시작하는 것으로 생각되었고, (e)는 미세한 입자들이 모여 집합적인 입자를 이루고 있으나 대부분 다른 입자크기를 갖는 것으로 보아 결정이 완전히 이루어 지지 않았음을 짐작할 수 있었다. (f)는 420분 밀링한 결정분말의 SEM 사진으로 중간의 미세화과정을 거쳐 결정이 (e)보다는 어느정도 균일화된 것으로 보인다.

그림 21은 CaO-아나타제와 CaO-루틸 합성물을 420분 밀링한 후 표면형태를 관찰하였고, 같은 위치를 EDS 분석을 하였다. 그림 12, 13의 XRD 분석 결과와 같이 CaO-아나타제 합성물이 CaO-루틸 합성물보다 결정성이 좋은 것으로 보이며, 두 합성물 모두 Ca와 Ti의 화학적 조성은 거의 1:1로 같음을 알 수 있었다.

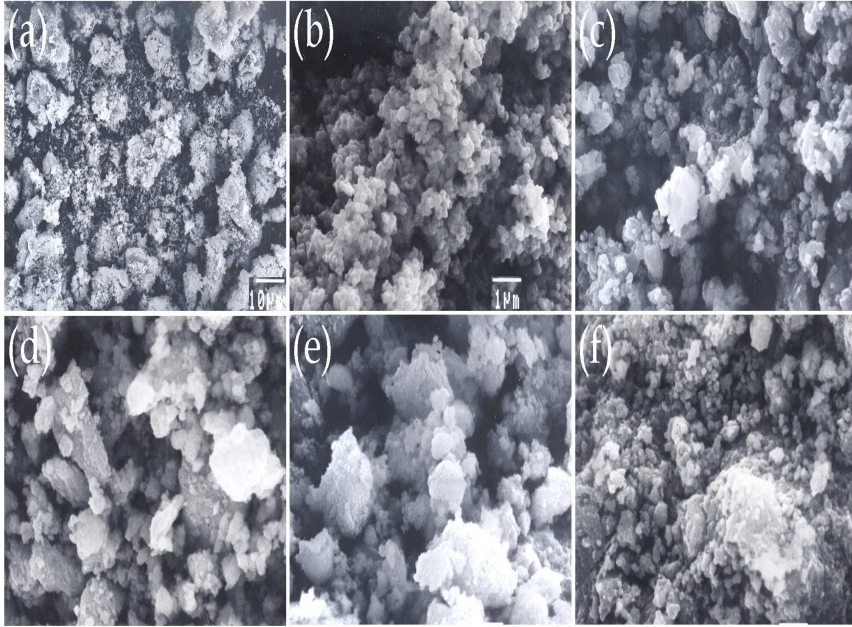


Fig. 20. SEM images for CaO-anatase mixtures after different milling times: (a) 0 min ( $\times 1000$ ), (b) 0 min ( $\times 10000$ ), (c) 30 min, (d) 60 min, (e) 120 min, and (f) 420 min.



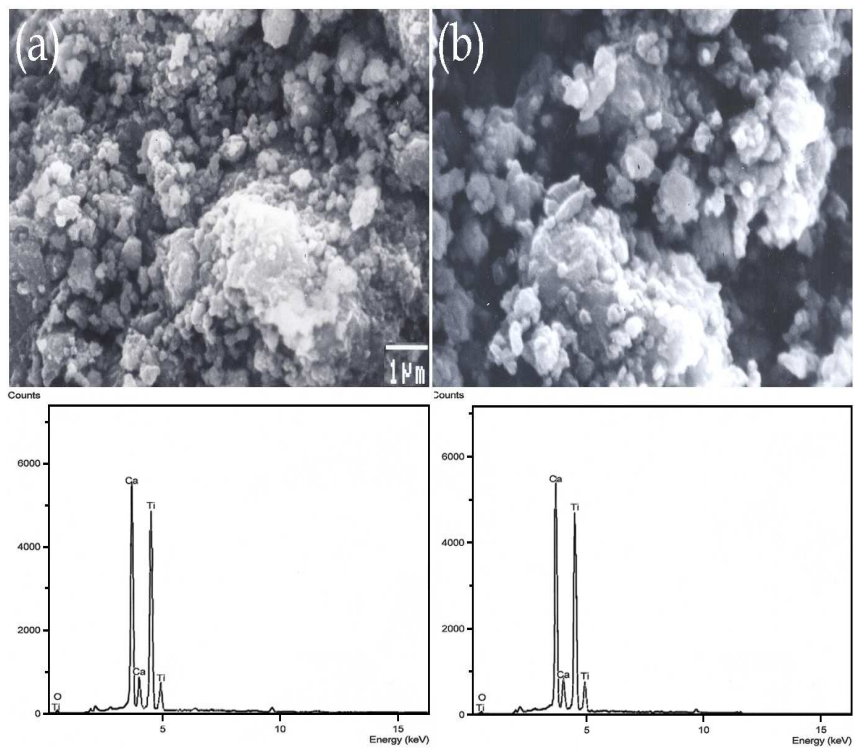


Fig. 21. SEM images for CaO-anatase and CaO-rutile mixtures and EDS spectras after 420 min of milling.

### C. TEM 분석

CaO-아나타제 합성물의 미세구조의 grain boundary와 격자 줄무늬를 관찰하기 위해 TEM을 사용하였다.

그림 22는 CaO-아나타제를 60분, 120분 그리고 420분 밀링한 TEM 사진이다. 그림 16의 XRD 회절선에서 계산된 약 10-20 nm 크기의 결정들이 관측되었으며, 60분과 120분 밀링한 TEM 사진에서는 비정질상으로 생각되어지는 희미한 부분들이 많이 관측되었다.

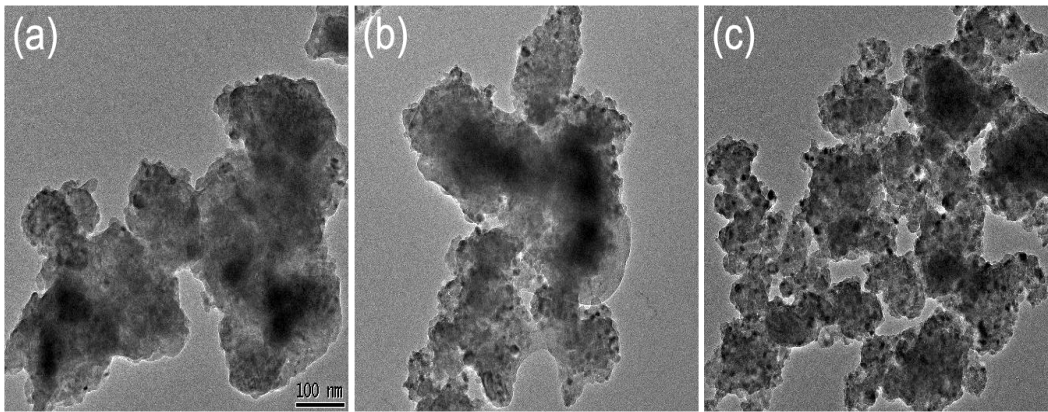


Fig. 22. Bright-field TEM micrographs of CaO-anatase mixtures for 60, 120 and 420 min of milling.

그림 23은 CaO-아나타제를 60분, 120분 그리고 420분 밀링한 HR-TEM 사진과 그에 대응된 회절무늬이다. (a)의 그림에서는 입자의 경계가 뚜렷하지 않지만 평균 입자 크기는 약 10 nm 정도이었으며, 격자간 거리가 0.27 nm로 측정되어  $\text{CaTiO}_3$  결정의 [121]면과 일치한 것으로 생각된다. (b)는 아직 경계가 뚜렷하지 않고 희미하지만  $\text{CaTiO}_3$  결정이 (a)보다는 많이 보였으며, 결정 크기는 약 10-20 nm 정도이었고, 격자간 거리가 0.27 nm이었다. (c)는 (a), (b)에 비교해서 입자의 경계가 뚜렷해졌으며, 결정 크기와 격자간 거리는 (b)의 그림에서 측정된 결과와

거의 비슷하였고, 결정성이 좋아지는 것을 확인할 수 있었다.

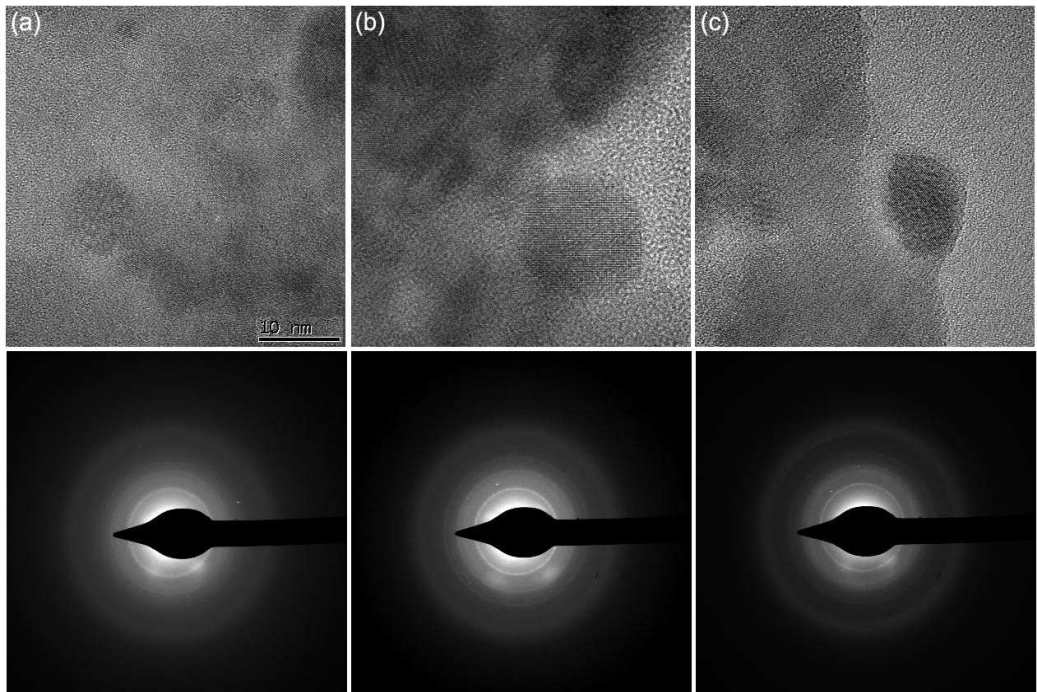


Fig. 23. HR-TEM micrographs and the corresponding selected-area diffraction (SAD) patterns of CaO-anatase mixtures for 60, 120 and 420 min of milling.

#### D. TG/DTA 분석

열적으로 안정한 물질은 가열시간에 따라 온도가 일정하게 증가하므로 상변화가 없는 온도 구간에서는 시료의 온도차  $\Delta T$  가 일정하다. 여기서,  $\Delta T = T_s - T_r$ 로서  $T_r$ 은 입력(displayed)온도,  $T_s$ 는 시료의 온도이다. 만일  $\Delta T > 0$  일 경우는 발열반응이 일어나 피크는 위로 올라가고,  $\Delta T < 0$  인 경우에는 흡열반응이 일어나 피크는 아래로 내려간다.

그림 24는 CaO-아나타제 합성물의 밀링시간의 증가에 따른 TG/DTA와 900분 밀링한 CaO-루틸 합성물의 TG/DTA를 조사하였다. (a)는 밀링하지 않은 CaO-아나타제의 TG/DTA 곡선이며, (b)는 30분 밀링한 합성물의 TG/DTA 곡선으로 약 570 °C부근에서  $\text{CaO} + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{CaTiO}_3$ 의 열적 반응으로 생각되는 발열피크가 나타남을 알 수 있었다. (c)와 (d) 곡선에서 알 수 있듯이 이 반응피크는 밀링시간이 증가함에 따라 미소하게 높은 온도 쪽으로 이동함을 알 수 있었으며, 시료의 소결 온도는 약 600 °C와 800 °C정도로 생각되었다. (e)와 (f) 곡선에서는 그림 22의 SEM 결과와 비슷하게 900분 밀링한 CaO-아나타제와 CaO-루틸 합성 결과 같은 물질이 합성되었음을 알 수 있었다. 하지만 예상되는 소결온도는 CaO-루틸 합성물이 약 650 °C정도로 약 600 °C정도인 CaO-아나타제 합성물 보다 조금 높은 것을 알 수 있었다.

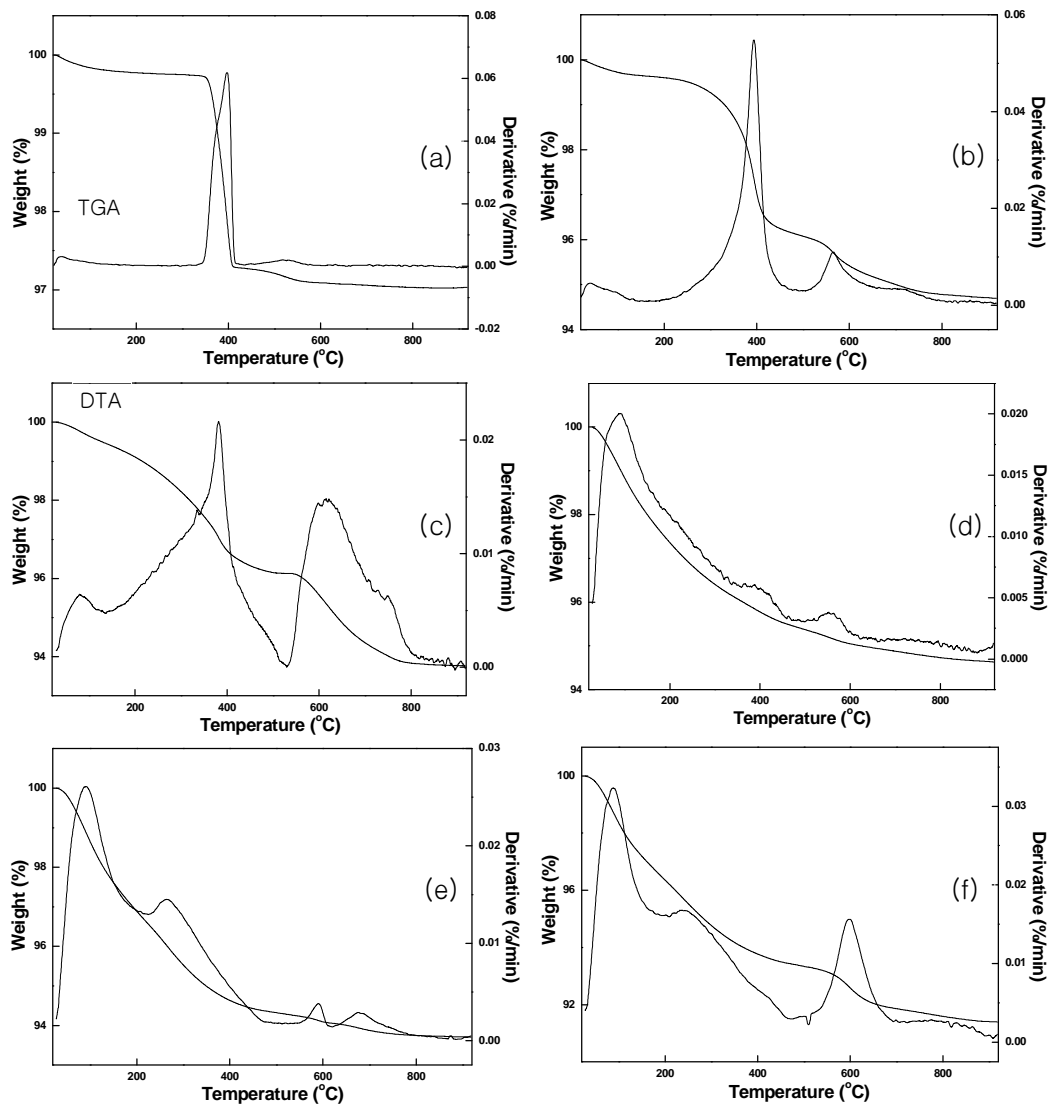


Fig. 24. TG/DTA patterns of CaO-anatase and CaO-rutile mixtures after different milling times: (a) 0 min, (b) 30 min, (c) 90 min, (d) 420 min, (e) 900 min(CaO-anatase), and (f) 900 min(CaO-rutile).

## E. FT-IR 분석

적외선 분광법은 물질과 적외선 복사 에너지간의 상호작용을 이용한 측정법으로 특정 물질의 적외선 흡수 스펙트럼은 그 물질의 화학적, 물리적 특성들에 관한 매우 중요한 정보를 제공한다. 어떤 물질에 적외선을 쬐었을 때, 빛의 진동수와 분자의 진동수가 일치하여야만 에너지를 흡수하게 된다. 파수 2300-2400  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타나는 피크는 이산화탄소 피크이고 파수 1500  $\text{cm}^{-1}$ 이하의 지문 영역으로 분석에 이용하지 않는다. 그리고 대부분의 작용기는 화합물이 다르더라도 거의 변하지 않는 고유한 적외선 흡수를 보이기 때문에 적외선 스펙트럼을 완전히 해석할 필요는 없다<sup>[42]</sup>.

그림 25는 본 연구의 시료인 CaO와 아나타제 그리고 CaO-아나타제 합성물의 밀링시간의 증가에 따른 FT-IR을 측정한 것이다. CaO는 1450  $\text{cm}^{-1}$ 와 3600  $\text{cm}^{-1}$  부근에서, 아나타제는 1650  $\text{cm}^{-1}$ 와 3700  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 각각 고유의 파수가 나타남을 알 수 있었다. 그리고 밀링시간이 증가할수록 CaO와 아나타제의 피크는 점점 감소하였으며, 60분 밀링한 분말부터 400  $\text{cm}^{-1}$ , 1100  $\text{cm}^{-1}$  그리고 3730  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 새로운 피크가 생기는 것으로 합성이 이루어져 가고 있음을 알 수 있었다.

그림 26은 CaO-아나타제와 CaO-루틸 합성물의 FT-IR을 측정한 것이다. 그림 21의 SEM과 EDS 결과와 같이 유사한 형태의 곡선이 나타나는 것으로 보아 동일한 물질로 형성되었음을 알 수 있었다.

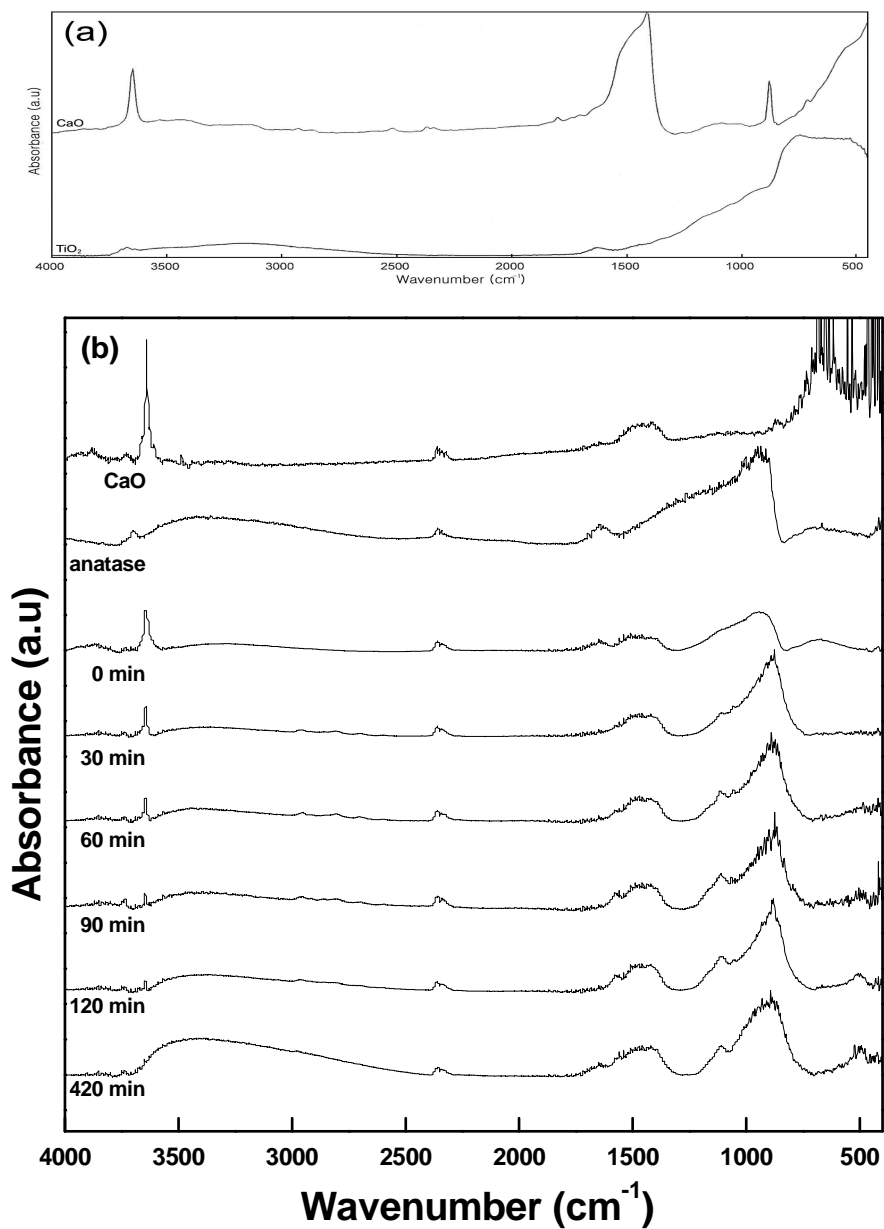


Fig. 25. (a) Library spectra information, (b) FT-IR spectras of CaO, anatase and CaO-anatase mixtures after different milling times.

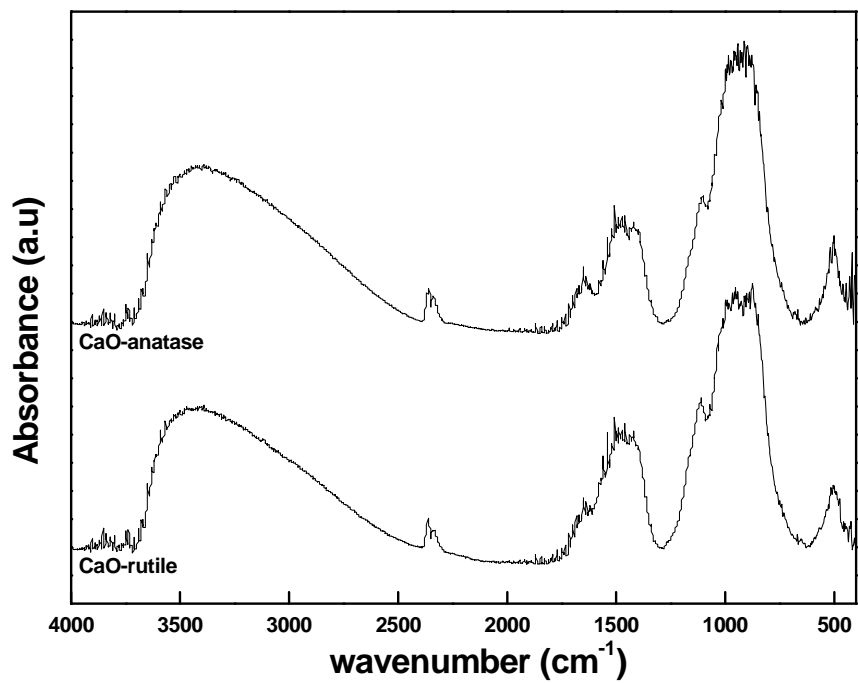


Fig. 26. FT-IR spectras of CaO-anatase and CaO-rutile mixtures after 900 min of milling.



## F. 열처리

그림 27은 30분 밀링한 CaO-아나타제 합성물을 자체 제작한 전기로에서 600 °C로 각각 30분, 60분 그리고 120분 열처리한 후 X-선 회절 모양의 변화를 나타내었다. 그림 12와 비교해보면 본 연구에서 실험한 모든 열처리 시간에서는 CaTiO<sub>3</sub>의 [121], [040], [200]면 등이 보이기 시작했으나, CaO와 아나타제의 피크들이 여전히 나타남을 알 수 있어 30분 동안 밀링한 합성물은 완전히 합성되었다고 볼 수는 없는 것으로 생각되었다.

그림 28은 60분 밀링한 CaO-아나타제 합성물을 600 °C로 각각 30분, 60분 그리고 120분 열처리한 후 X-선 회절 모양의 변화를 나타내었다. 30분 열처리 했을 경우에도 CaTiO<sub>3</sub> 피크들이 보였고, 120분간 열처리 했을 때 선명한 CaTiO<sub>3</sub>상이 얻어진다고 생각되었다.

그림 29는 950 °C까지 가열속도 10 °C/min으로 DSC 측정 후 합성물의 X-선 회절 모양을 나타내고 있다. CaO-아나타제와 CaO-루틸 합성물 모두 DSC 측정 후 회절선의 피크 폭이 좁아지는 것으로 보아 결정상이 좋아지는 것을 알 수 있었다. 2θ가 20-30° 부근에서 회절선이 아닌 넓게 퍼진 봉우리가 보이는데 이는 XRD 분석 시 유리판 위에 고루 퍼 측정해서 유리의 회절선이 나타난 것이다.

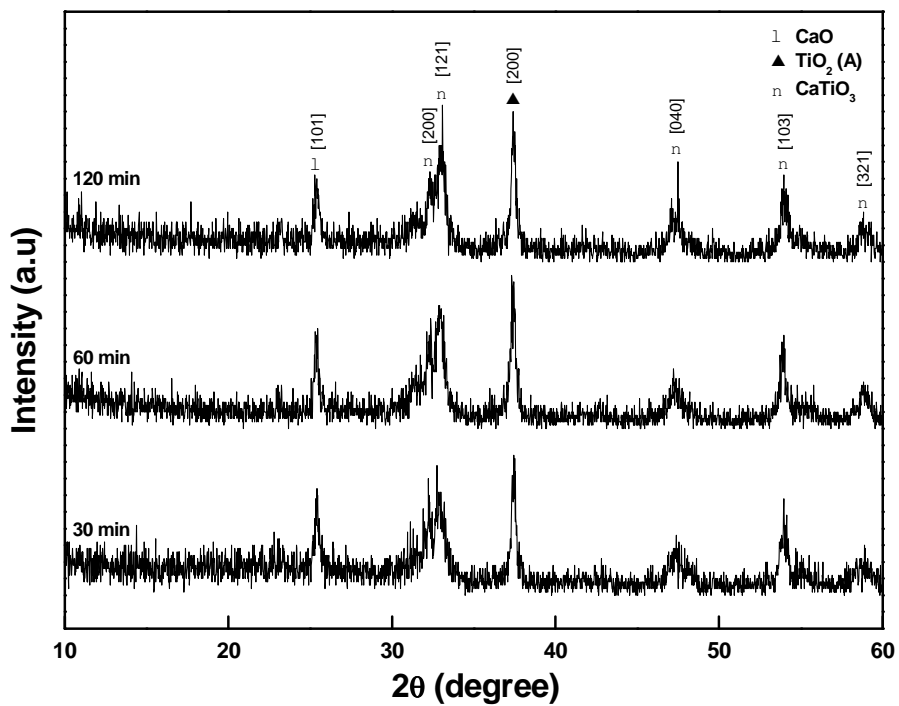


Fig. 27. XRD patterns of CaO-anatase mixtures for 30 min of milling after annealing at 600 °C to indicated times.

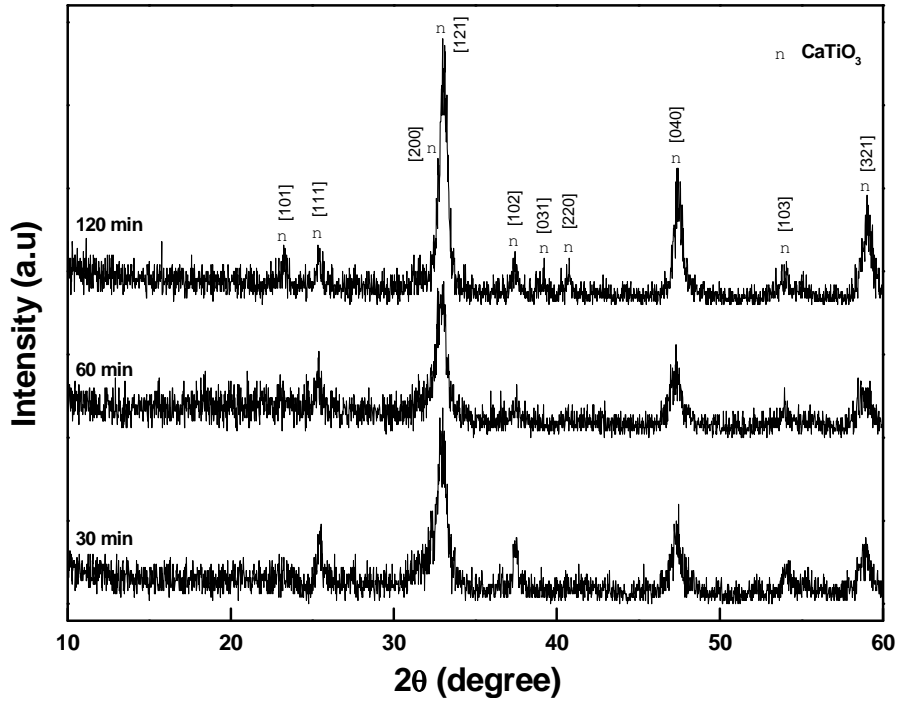


Fig. 28. XRD patterns of CaO-anatase mixtures for 60 min of milling after annealing at 600 °C to indicated times.

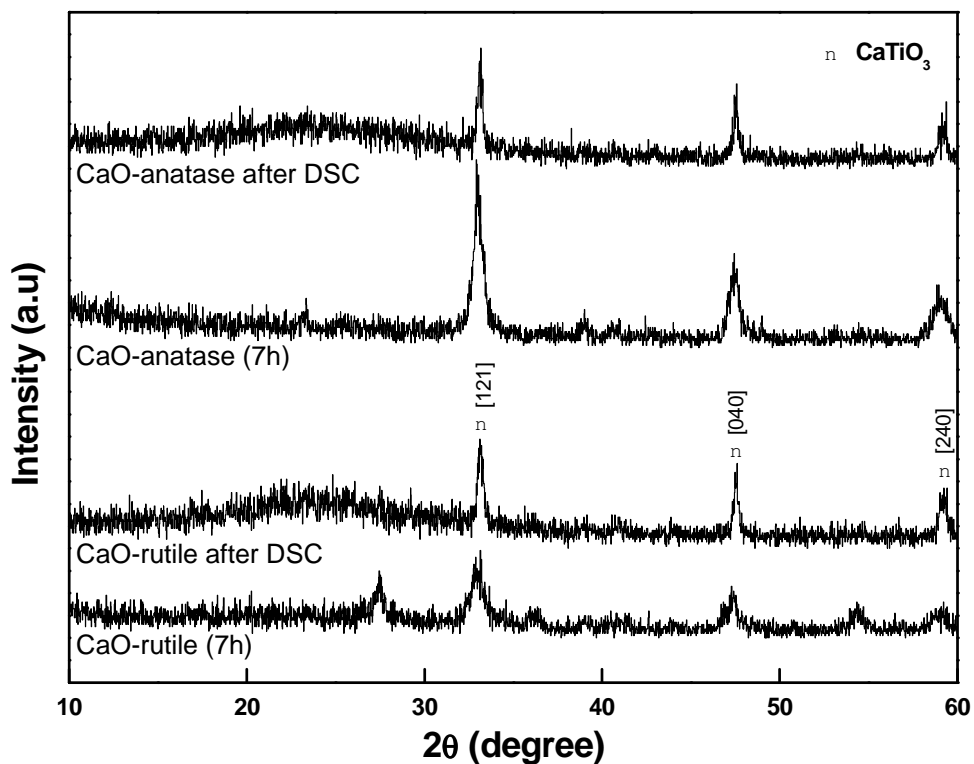


Fig. 29. XRD patterns of CaO-anatase and CaO-rutile mixtures using DSC of a heating rate of 10 °C/min.

## V. 결론

CaO-아나타제와 CaO-루틸의 합성물을 planetary ball mill을 사용해 기계화학적 합성법으로 제작하였으며, 구조적 열적 특성을 조사하기 위해 XRD, SEM, EDS, TEM, TG/DTA, FT-IR을 이용하였다. 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 아나타제를 밀링한 결과 15분 밀링 후 브루카이트형을 거쳐 60분 밀링 후 루틸형으로 바뀌었으며, 그 역과정은 일어나지 않았다.
2. CaO-아나타제 합성물은 45분 밀링 후부터 비정질상과 함께  $\text{CaTiO}_3$  상이 형성되기 시작하여 120분 밀링 후에는  $\text{CaTiO}_3$  단상이 형성되었으며 밀링시간이 증가할수록 결정성이 좋아졌다.
3. CaO-루틸 합성물은 180분 밀링 후부터 비정질상과 함께  $\text{CaTiO}_3$  상이 형성되기 시작하였고, 밀링시간이 증가할수록 결정성이 좋아졌다.  $\text{CaTiO}_3$  형성은 CaO-아나타제가 CaO-루틸보다 쉽게 일어나는 것으로 보인다.
4. CaO-아나타제, CaO-루틸 합성물의 결정 크기는 420분 밀링 후 약 10-20 nm 정도이었으며, CaO-아나타제 합성물의 격자간 거리는 0.27 nm로서  $\text{CaTiO}_3$ 의 [121]면과 일치한다.
5. TG/DTA 분석결과 CaO-루틸 합성물의 소결온도가 CaO-아나타제 합성물의 소결온도보다 약 50 °C 정도 높을 것으로 생각되었다.
6. SEM, TG/DTA, FT-IR 분석 결과 CaO-아나타제 합성물과 CaO-루틸 합성물은 같은 물질임을 알 수 있었다.
7. 60분 밀링한 CaO-아나타제 합성물을 600 °C로 120분 열처리한 결과  $\text{CaTiO}_3$ 가 선명하게 형성됨을 알 수 있었다.

## Reference

- [1] C. Suryanarayana (ed.), Non-equilibrium Processing of Materials, Pergamon, Oxford (1999).
- [2] C. C. Koch, O. B. Carvin, C. G. Mckamey, J. O. Scarbrough, Appl. Phys. Lett. **43**, 1017 (1983).
- [3] U. Mizutani, C. H. Lee, J. Mat. Sci. **25**, 399 (1990).
- [4] L. Schultz, J. Less-Common Metals. **145**, 233 (1988).
- [5] R. Sundaresan and F. H. Froes, J. of Metals, **39**, 22 (1987).
- [6] A. Calka, Appl. Phys. Lett. **59**, 1568 (1991).
- [7] I. S. Ahn, K. C. Jung, D. K. Park, J. of Korean Powder Metallurgy Institue. **8**, 253 (2001).
- [8] J. S. Benjamin, Metall. Trans. **1**, 2943 (1970).
- [9] C. Suryanarayana, Metals & Materials **2**, 195 (1996).
- [10] K. Othmer, Encycl. Chem. Thchnol. **20**, 390 (1969).
- [11] S. L .Dole, Mater. Sci. Eng. **32**, 277 (1978).
- [12] U. Balachandran, B. Odekirk, N. G. Eror, J. Solid State Chem. **41**, 185 (1982).
- [13] Z. Z. Yang, H. Yamada, G. R. Miller, Am. Ceram. Soc. Bull. **64**, 1550 (1985).
- [14] G. Mi, Y. Murakami, D. Shindo, F. Saito, Powder Technology **105**, 162-166 (1999).
- [15] G. Mi, Y. Murakami, D. Shindo, F. Saito, Powder Technology **104**, 75-79 (1999).
- [16] F. M. Pontes, C. D. Pinheiro, E. Longo, E. R. Leite, S. R. de Lazaro, J. A. Varela, P. S. Pizani, T. M. Boschi, F. Lanciotti, Mater. Chem. and Phys. **78**, 227-233 (2002).

- [17] I. R. Evans, J. A. K. Howard, T. Sreckovic, M. M. Ristic, *Mater. Research Bulletin* **38**, 1203–1213 (2003).
- [18] C. Suryanarayana, *Prog. Mater. Sci.* **46**, 1–184 (2001).
- [19] C. Suryanarayana, C. C. Koch, *Nanostructured Materials in Non-equilibrium Processing of Materials*, ed. by C. Suryanarayana Oxford, Pergamon, 1999, pp. 313–346.
- [20] E. Avvakumov, M. Senna, N. Kosova. "Soft mechanochemical synthesis", Kluwer Academic Publishers, 2001.
- [21] P. G. McCormick, T. Tsuzuki, J. S. Robinson, and J. Ding ; *Adv. Mater.* **13**, 1008–1010 (2001).
- [22] L. Takacs, *Progress in Materials Science* **47**, 355–414 (2002).
- [23] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*, Addison-Wesley 1978 p.99.
- [24] H. Cheng, M. Jiming, Z. Zhao, L. Qi, *Chem. Mater.* **7**, 663–671 (1995).
- [25] T. Fuyuki, H. Matsunami, *Jpn. J. appl. Phys.* **25**(9), 1288–1291 (1986).
- [26] J. K. Burdett, *Inorg. Chem.* **24**, 2244 (1985).
- [27] A. Fahmi, C. Minot, B. Silvi, M. Causa, *Phys. Rev.* **47**, 11717 (1993).
- [28] A. Mills, S. L. Hunte, *J. Photochem, Photobio. A : Chemistry*, **108**, 1–35 (1997).
- [29] E. Matijevic, M. Budnik, L. Meites, *J. Coll., Inter. Sci.* **61**(2), 302–311 (1977).
- [30] Y. Suyama, A. Kato, *J. Am. Ceram. Soc.* **68**(5), C154–C156 (1985).
- [31] X. Z. Ding, Z. Z. Qi, Y. Z. He, *J. Mat. Sci. Lett.* **14**, 21–22 (1995).
- [32] E. A. Barringer, H. K. Bowen, *Langmuir* **1**(4), 414–420 (1985).
- [33] Q. Chen, Y. Qian, Z. Chen, Y. Zhang, *Mater. Lett.* **22**, 77–80 (1995).
- [34] M. Kamal, Y. Xiong, S. E. Pratsinis, *J. Aerosol Sci.* **22**(1), S33–S38 (1991).
- [35] S. E. Pratsinis, *Ceramic Powder Science III* 227–237.

- [36] J. Wang, J. Fang, S. C. Ng, L. M. Gan, C. H. Chew, X. Wang, Z. Shen, J. Am. Ceram. Soc. **82**(4), 873-881 (1999).
- [37] L. Aymard, B. Dumont, G. Martin, Materials science Forum **35**, 88-90 (1992).
- [38] W. L. Bragg, The Crystalline State, **1** (1933).
- [39] C. C. Harris, Trans. Soc. Min. Eng. **238**, 235 (1967).
- [40] G. K. Williamson, W. H. Hall, Acta Metall. **1**, 22 (1953).
- [41] W. H. Hall, Proc. Phys. Soc. A **62**, 741 (1949).
- [42] John McMURRY 『유기화학』 서울:자유아카데미 1988 p.399-402.