

## 에틸렌글리콜 용액을 이용한 2성분계 Titanate 분말의 합성

이상진 · 권명도  
목포대학교 신소재공학과

### Synthesis of Two-Component Titanate Powders Using Ethylene Glycol Solution

Sang-Jin Lee and Myoung-Do Kwon

Department of Advanced Materials Science & Engineering,  
Mokpo National University, Muan 534-729, Korea

(Received 24 September 2002 ; Accepted form 15 October 2002)

**Abstract** Pure and fine, two-component titanate powders (barium titanate, calcium titanate etc.) were synthesized by an ethylene glycol method. Titanium isopropoxide and other metal ionic salts were dissolved in liquid-type ethylene glycol without any precipitation. In non-aqueous system, the amount of ethylene glycol affected the solubility and homogeneity of metal cation sources in the solution. At the optimum amount of the polymer, the metal ions were dispersed effectively in solution and a homogeneous polymeric network was formed. Most of the synthesized powders had sub-micron or nano-size primary particles after calcination and the agglomerated calcined powders were easily ground by ball milling process. All synthesized titanate powders had stable crystallization behavior at low temperature and high specific surface area after ball milling. The crystallization behavior and the microstructures of the calcined powders were affected on the ethylene glycol content.

**Keywords:** Titanate powder, Ethylene glycol, Polymeric network, Crystallization

#### 1. 서 론

분말의 특성을 조절하면서 안정한 세라믹 분말을 합성하기 위하여 여러 가지 화학적인 합성방법이 개발되었다. 용액을 이용한 분말 합성법 중에서 폴리머-금속 양이온의 복합체를 이용한 방법은 특수한 목적의 특성화된 세라믹 분말을 제조할 수 있어서 널리 연구되고 있다.<sup>1-4)</sup> 1967년에 Pechini에 의해서 몇 가지 세라믹 분말이 수용성 복합수지를 이용한 분말 합성법에 의해 제조되었다.<sup>5-7)</sup> 이 방법은  $\alpha$ -hydroxycarboxylic acids(citric acid and lactic acid)와 polyhydroxyl alcohol(ethylene glycol)를 혼합하여 제조된 폴리머 수지와 nitrate 형태의 금속염과의 응축반응에 의하여 안정한 전구체(precursor)를 제조한 후 이를 하소하여 산화물 분말을 얻는 방법이다. 이와 같은 합성법에 의하여, 킬레이션(chelation) 혹은

폴리머 분자에 의한 금속 양이온의 화학적인 결합이, 안정하고 균질한 전구체를 얻는데 매우 중요한 역할을 하는 것으로 생각되어졌다.

최근에 들어 새로운 폴리머를 이용한 분말 합성법의 개발에 의하여 킬레이션과 같은 화학적인 방법이 아닌 다른 메카니즘에 의해서도 안정한 전구체를 얻을 수 있다는 것이 증명되었다. 이 같은 메카니즘을 가능하게 하는 새로운 폴리머로서 polyvinyl alcohol (PVA)과 polyethylene glycol(PEG)을 들 수 있다.<sup>8-12)</sup> 이것은 물에 용해된 PVA의 -(OH) hydroxyl group이 금속 양이온을 물리적으로 강하게 고착시켜 줌으로서 균일한 분산을 가능하게 하여 매우 안정된 전구체를 제조할 수 있다는 장점이 있다. 이 경우 하소 후 분말도 매우 미소하고 좁은 입도 분포를 보이게 된다. 또 한가지의 특징은, 전구체 제조를 위한 고온 건조 과정에서 PVA 폴리머와 nitrate 형태의 금속

양이온에서 발생하는  $\text{NO}_x$  가스의 상호 작용에 의하여 다공성의 전구체를 제조할 수 있고, 하소 과정 시 PVA의 뛰어난 열분해 성질에 의하여 낮은 온도에서도 폴리머의 탈지가 가능하므로 하소 후 다공성의 미세한 비정질 분말을 얻을 수 있는 장점이 있다. 이 경우 매우 낮은 결정화 온도와 소결온도를 가능케 하여 저온소성에 의한 비용절감과 이를 이용한 응용분야를 넓힐 수 있다. 또한 Pechini resin 방법에 비하여 분말의 수율이 약 2배 가까이 되어 대량생산에도 적합한 방법이라 볼 수 있다. PEG는 비 이온성 거동에 의하여, 물에 용해되었을 때에 전기적 성질을 띠지 않으며, 분자내 산소 원자는 전자를 받아들일 수 있는 분자와 함께 약한 수소 결합을 갖는다. 이러한 PEG의 성질을 이용하여 몇 가지 세라믹 재료가 합성되었다.<sup>2)</sup> PEG의 분자구조는 전구체를 에워싸고, lyophilic group을 물분자 내에서 광범위하게 분포시켜 용액 내 금속 양이온을 안정화시킨다. 즉, 금속 양이온을 분산시키고, 물리적인 작용에 의하여 고착시킴으로써 마치 PVA 방법과 같이 전구체의 균질성을 높이고, 응집을 줄일 수 있다.

이 같은 많은 장점을 가지고 있는 폴리머를 이용한 분말합성 방법의 특징은 폴리머 자체가 모두 물에 용해성이 있으며, 금속 염의 재료도 대부분 nitrate 형태의 물에 대한 용해성이 뛰어난 원료들만이 분말합성에 응용되어 질 수 있다는 것이다. 물에 용해성이 없는 금속 양이온 원료의 경우, 이와 같은 폴리머 중합법에 의한 분말 합성 응용에 제한이 있었다. 특히  $\text{TiO}_2$ 를 포함하는 titanate계 분말의 경우, nitrate 형태의 물에 녹는 원료를 상업적으로 얻을 수 없어서, 이러한 폴리머를 이용한 분말합성법을 적용할 수 없었다. 현재까지는 상온에서 불안정한  $\text{TiCl}_4$ 나 혹은 값비싼  $\text{TiO}_2$  졸 형태를 이용하여 용액법으로 titanate 분말을 합성하였다.<sup>13-15)</sup> 이 같은 경우, 미세한 입자가 생성되지만 출발물질의 값이 매우 비싸고, 그 공정이 복잡하며, 대량생산이 어렵다는 단점이 있다.

본 연구에서는 이러한 문제를 해결하기 위하여 액상의 에틸렌글리콜(EG, ethylene glycol)을 금속염을 용해시키는 용매로 사용하여 세라믹 분말을 합성하는 방법을 시도하였으며, 그 메카니즘은 앞서 설명한 PEG나 PVA 방법에서와 같다고 볼 수 있다. Ti의 원료로서, 물에서는 분해되는 titanium isopropoxide를

에틸렌글리콜 용액에 직접 용해시켜 안정한 titanate 전구체를 제조하여  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  및  $\text{SrTiO}_3$ 의 2성분계 titanate 분말의 합성을 시도하였으며, 이때 사용되는 에틸렌글리콜의 양이 분말합성의 여러 변수에 미치는 영향을 고찰하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 분말합성

합성하고자하는 2성분계 titanate 분말( $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  및  $\text{SrTiO}_3$ )의 화학 양론적인 조성에 의하여 액상의 에틸렌글리콜(Fisher Chemical, FW: 62.07, Fair Lawn, NJ)에 titanium isopropoxide ( $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ , reagent grade, Alfa Aesar Chem. Co., Ward Hill, MA)와 barium nitrite( $\text{Ba}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , reagent grade, Alfa Aesar Chem. Co., Ward Hill, MA), calcium nitrate( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , reagent grade, Alfa Aesar Chem. Co., Ward Hill, MA), aluminum nitrate( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , reagent grade, Alfa Aesar Chem. Co., Ward Hill, MA) strontium nitrate( $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , reagent grade, Alfa Aesar Chem. Co., Ward Hill, MA) 형태의 금속 양이온 염을 제조하고자 하는 분말의 화학양론조성에 맞추어 각각 용해시켰다. 이때 에틸렌글리콜의 사용량은 첨가된 양이온 원료로부터 계산된 금속 이온의 무게에 따른 에틸렌글리콜의 무게비를 1:1에서 1:8까지 사용하여 그 혼합량을 조절하였다. 용해성을 높이기 위하여 용해 시, 약  $80^\circ\text{C}$ 의 열을 가해 주었으며, 약 3-6시간 동안의 교반에 의한 완전한 용해가 이루어진 투명한 졸 상태의 용액을 약  $100^\circ\text{C}$ 에서 24시간 동안 건조시켰다. 건조과정을 거친 후, 분말의 종류에 따라 흰색 혹은 노란색의 겔 형태의 전구체로 제조되었다. 준비된 전구체는 에틸렌글리콜 폴리머와 nitrate 잔유물 등을 완전 탈지시키기 위하여 각 온도에서 하소하였다. 하소조건은 공기 분위기 하에서 비교적 느린 승온속도인  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 을 유지하여, 각각의 열분석 결과에 의해 얻어진 최종 무게감소가 끝나는 온도에서 약 1시간을 유지시켰다. 하소 후, 연속적인 열처리에 의하여 결정화시켰다. 합성된 다공성의 분말을 볼 밀링을 이용하여 분쇄하였다. 습식 볼 밀링 조건을 택하여 용매로는 이소프로필 알콜을 사용하였으며, 지르코니아 볼을 매개체로, 불순물을 최소화

하면서 응집상태를 제거하기 위하여 짧은 시간(약 12 시간 이내)에 걸쳐 불 밀링 공정을 행하였다.

2.2. 특성분석

에틸렌글리콜의 열분해 거동을 알아보기 위하여 BaTiO<sub>3</sub> 전구체를 사용, 시차주사열량계 및 열중량 분석기(DSC, TGA, Model STA 409, Netzsch GmbH, Selb, Germany)를 이용하여 1200°C까지 10°C/min의 승온속도로 실험하였다. 에틸렌글리콜 혼합량에 따른 각 전구체들의 결정화 거동특성은 각각의 결정화 온도에서 1시간을 유지시킨 후, 상온에서 X선 회절분석기(X-ray diffractometry, Rigaku, DMAX 2200, Tokyo, Japan)를 이용하여 Cu-Kα, 40 kV, 30 mA의 조건으로 관찰하였다. 하소 후 분말과 밀링 후 분말의 비 표면적 측정은 질소흡착 방법에 의한 nitrogen gas adsorption(Model ASAP 2400, Micromeritics, Norcross, GA, USA)을 이용하여 BET 분석법에 의하여 측정하였다. 밀링 공정 후 분말의 입도변화는 electrophoretic light scattering spectrophotometer (ESL-8000, Photal, Tokyo, Japan)을 사용하여 측정하였다. 시편은 분말을 물 속에서 약 10분간 초음파를 이용하여 응집체를 제거한 후 준비하였다. 각 공정에 따른 분말의 형상은 주사전자현미경 (SEM, Hitachi S3500N, Hitachi, Japan)을 이용하여 관찰하였으며, 각 시료는 Au를 이용하여 코팅 후 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 열분해 거동

전구체 내의 에틸렌글리콜 폴리머와 nitrate 잔유물 등을 완전 탈지시킬 수 있는 최적 하소조건을 알아보기 위하여 BaTiO<sub>3</sub> 합성 시 얻은 열분석 결과를 그림 1에 나타내었다. BaTiO<sub>3</sub> 분말을 합성하기 위한 최적의 에틸렌글리콜 혼합비인 1:3에서 나타난 결과

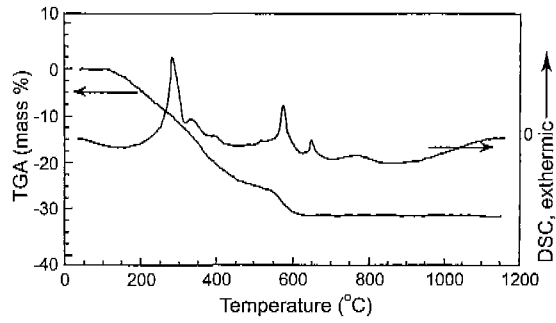


Fig. 1. Thermal analysis of BaTiO<sub>3</sub> precursor prepared by ethylene glycol method.

는, DSC 결과에서 나타난 두 번의 발열반응과 함께 무게 감소가 점진적으로 나타났으며, 거의 모든 폴리머는 600°C 이전에 모두 탈지되었음을 알 수 있다. 약 300°C에서의 발열반응은 주로 에틸렌글리콜의 열분해에 의한 것으로서, 이것은 폴리머의 결합이 끊어지고, 금속염으로부터 N<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 형태의 분해가스가 발생하기 때문인 것으로 여겨진다.<sup>16)</sup> 이 후, 지속적인 열처리에 의해 두 번째의 발열피크가 약 570°C에서 나타나는데, 이것은 에틸렌글리콜의 열분해 후, 잔존하는 탄소의 산화에 의한 것으로 CO 혹은 CO<sub>2</sub>의 형태로 무게 감소가 일어나는 단계라 생각된다.<sup>16)</sup> 이 같은 하소조건은 에틸렌글리콜의 혼합량과 사용된 금속 양이온 원료에 따라 좌우되므로, titanate 분말의 종류에 따라 약간의 차이를 보일 것으로 생각되지만, 폴리머 분해에 의해 나타나는 TGA 결과는 거의 같은 결과를 나타내리라고 본다. 따라서 모든 경우 하소온도를 600°C 혹은 그 이상으로 설정하여 실험하였다.

3.2. 분말의 합성결과

하소된 BaTiO<sub>3</sub> 분말에서 에틸렌글리콜 사용량에 따른 결정화 거동에 미치는 영향에 대한 고찰결과를 표 1에 나타내었다. 에틸렌글리콜의 혼합량이 1:3에

Table 1. Development of crystalline phases and variation of average particle sizes in BaTiO<sub>3</sub> synthesis process by ethylene glycol method

Mixing ratio (wt. cations:wt. EG)	700°C	900°C	1250°C	Particle size (nm)
1:3	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal	70-150
1:5	Amorphous	Tetragonal	Tetragonal	150-250
1:7	Amorphous	Amorphous	Tetragonal	Inhomogeneous

서 1:7로 증가할수록 안정한 tetragonal 상을 얻기 위한 결정화온도가 증가되었고, 그로 인한 분말의 형태에도 큰 변화를 보였다. 1:3 혼합의 경우 거의 순수한 tetragonal 상이 700°C 열처리에 의하여 얻어졌고, 입도분포가 좁은 약 120 nm 정도의 1차 입자가 얻어졌다. 그러나 1:5 혼합비의 경우 순수한 tetragonal 상을 얻기 위한 결정화 온도가 약 200°C 정도 상승하였고, 입자의 형태도 입도분포는 좁으나 크기가 약 200 nm로 증가하였다. 1:7의 경우는 이 보다 높은 1250°C에 이르러 tetragonal 상이 얻어졌고, 분말의 형태와 크기도 불규칙하였다. 이것은 과량의 에틸렌글리콜 양에 의하여 불 균질한 전구체가 얻어지고 금속 양이온의 응집에 의하여 높은 결정화 온도와 불규칙한 분말형태가 얻어진 것으로 생각된다. 또한 많은 양의 폴리머에 의하여 그 분해가 하소 후에도 완전히 이루어지지 않아 결정화 및 분말의 형상에 크게 영향을 미쳤을 것이라 판단된다. 에틸렌글리콜 혼합량이 1:3 보다 적은 경우에는 양이온 염들이 에틸렌글리콜 용액에 완전히 용해되지 않고 침전되는 결과를 보였다. 결과적으로 BaTiO<sub>3</sub> 분말의 합성에 있어서, 적절한 에틸렌글리콜의 혼합량은 1:3으로 판명되었으며, 이 경우 에틸렌글리콜 용액 내에서 금속 양이온들이 안정되게 분산되고, 긴 폴리머 체인들에 의한 물리적인 작용에 의하여 양이온 이온들을 고착시킴으로써, 전구체의 균질성을 높이고, 응집을 줄일 수 있었다. 이와 같은 고찰에 의하여 CaTiO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> 및 SrTiO<sub>3</sub>의 합성에 미치는

에틸렌글리콜의 영향을 각각 살펴보았으며, 표 2에 각각의 경우 합성에 적합한 에틸렌글리콜의 혼합량을 정리하였다. 대체적으로 혼합량이 1:1 미만이면 금속 염의 용해가 원활하지 않아 불 균질한 전구체가 형성되었으며, 1:8을 초과하면 과도한 폴리머로 인하여 탈지 공정 시 문제가 발생함으로서, 하소 후 분말의 형상이 불 균일하였다. 각각의 경우에 있어서 적정의 혼합비에 어느정도 차이를 보이는 것은 사용된 nitrate 염의 에틸렌글리콜 용액 내로의 용해도 정도 차이에 기인된다고 생각된다.

표 3에는 적합한 에틸렌글리콜 혼합량 하에서 합성된 2성분계 titanate 분말들의 하소온도와 결정화 온도, 하소 후 그리고 결정화 후의 분말의 비표면적을, 표 4에는 결정화된 분말의 밀링 후 평균입자 크기 및 비표면적 값을 각각 나타내었다. 대부분의 경우 700°C를 전후하여 하소가 이루어졌으며, 결정화 온도는 매우 낮아서 SrTiO<sub>3</sub>의 경우는 폴리머의 탈지가 끝난 직후에 결정화되는 현상을 보였다. 비표면적 측정 결과는 하소 후에 심한 응집을 보이지 않는 Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>와 CaTiO<sub>3</sub>의 경우는 매우 높은 비표면적 값을 나타내었다. 비교적 비표면적이 낮은 분말의 경우는 그 입자가 매우 미세하여 하소 과정에서 소결(pre-sintering)이 발생하여 그 비표면적이 감소한 경우이다. 결정화된 후의 비표면적은 감소하는 경향을 보이는데 이것은 결정화를 위하여 온도를 올려줌으로써 입자간에 응집과 소결이 더욱 심하게 발생하기

Table 2. Optimum content of ethylene glycol for synthesis of CaTiO<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> and SrTiO<sub>3</sub> powders

Compound	EG Content <sup>‡</sup>
Aluminum Titanate	1:8
Calcium Titanate	1:2
Strontium Titanate	1:8

<sup>‡</sup>Weight of cation : Weight of EG

Table 4. Average particle sizes and specific surface areas of ball-milled crystalline titanate powders synthesized by ethylene glycol method at an optimum content

Compound	Specific surface area (m <sup>2</sup> /g)	Average particle size (μm)
Aluminum Titanate	13.96	2.6
Calcium Titanate	22.04	0.33
Strontium Titanate	24.56	0.41

Table 3. Heating temperatures and specific surface areas of two-component titanate powders synthesized by ethylene glycol method at an optimum content

Compound	Heating Temperature (°C)		Specific surface area (m <sup>2</sup> /g)	
	Calcination	Crystallization	As calcined	Crystalline
Aluminum Titanate	700	900	51.96	11.21
Calcium Titanate	600	800	25.68	14.29
Strontium Titanate	700	700	5.34	5.34



Fig. 2. SEM morphology of  $\text{BaTiO}_3$  powder prepared by ethylene glycol method in 1:3 mixing ratio.

때문이라 보여진다. 결정화된 분말의 응집을 깨뜨리고, 좁은 입도분포를 얻기 위하여 볼 밀링 공정을 거치고, 밀링된 분말의 비표면적을 측정하였다. 약 2-3 배 가량의 비표면적의 증가를 보였으며,  $\text{SrTiO}_3$  경우는 약 5배 가량의 증가를 초래하였다. 이러한 경우, 결정화된 분말은 부분적으로 소결이 되었으나 매우 약하게 응집되어 있고, 다공성의 형상을 보였으며, 밀링의 극대화에 의하여 미세한 분말의 제조가 가능하였다. 이러한 부드러운 다공성의 결정화 분말을 얻을 수 있는 이유는 전구체 제조 시 나타나는 현상, 즉 건조 시 일부 분해물질의 증발로 인한 다공성의 겔 전구체가 얻어지는 것과, 하소 시 발생하는 다량의 폴리머의 분해에 의해 다공성의 성상이 결정화 후에도 남게되는 것이 주요한 이유라 판단된다. 대체적으로 분쇄한 후 얻어진 분말의 평균입자 크기는 sub-micron을 보였으며, 비교적 좁은 입도 분포를 보였다.

### 3.3. 분말의 미세구조

그림 2에 1:3의 에틸렌글리콜 혼합비로 합성된 결정화된  $\text{BaTiO}_3$  분말의 미세구조를 나타내었다.  $700^\circ\text{C}$ 의 낮은 온도에서 결정화를 보이는 경우(표 1) 입자의 평균크기도 작게 관찰되었다. 약 70-150 nm의 1차 입자크기를 보였으며, 전체적으로는 심한 응집현상을 보였다. 이것은 초 미세 분말에 의한 저온에서의 소결(pre-sintering) 현상에 의한 것으로서  $700^\circ\text{C}$ 에서 이미 소결 현상이 나타나고 있음을 의미한다.

그림 3에는 여러 titanate 분말을 대표하여  $700^\circ\text{C}$ 에서 결정화된  $\text{SrTiO}_3$  분말의 미세구조와 밀링 후 분말의 미세구조를 나타내었다. 폴리머의 영향으로 인하여 매우 다공성의 결정화 분말이 얻어졌으며(그

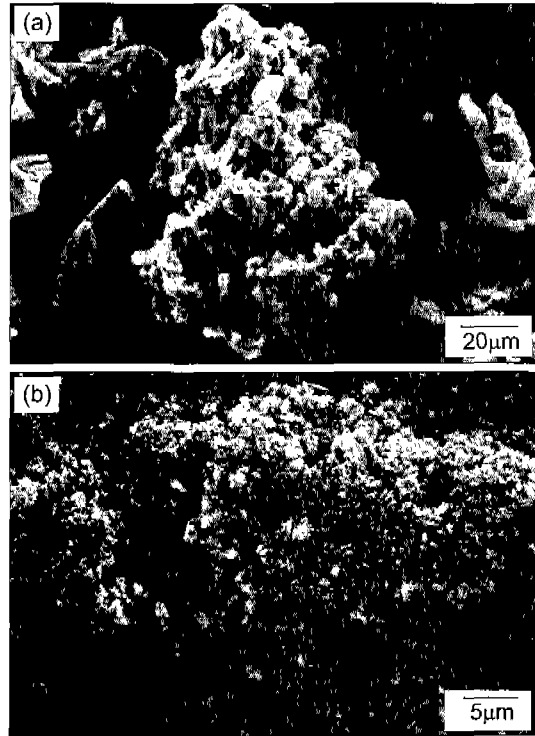


Fig. 3. SEM micrographs of (a) as-calcined  $\text{SrTiO}_3$  powder at  $700^\circ\text{C}$  and (b) ball milled  $\text{SrTiO}_3$  powder, prepared by ethylene glycol method.

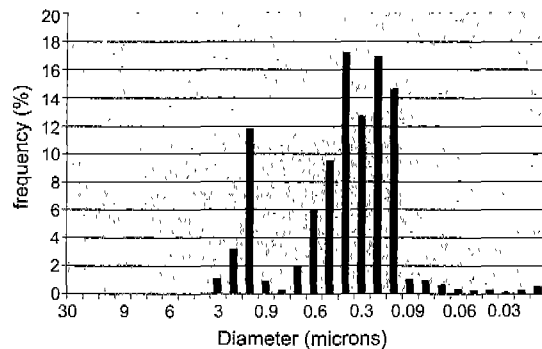


Fig. 4. Particle size distribution of ball milled  $\text{SrTiO}_3$  powder.

림 3(a)), 12시간 미만의 볼 밀링으로 미세한 분말이 얻어졌음을 볼 수 있다(그림 3(b)). 그림 4에는 볼 밀링 이후의  $\text{SrTiO}_3$  분말의 입도분포를 laser scattering을 이용하여 측정한 데이터를 나타내었다. 대부분의 분말들이 sub-micron 혹은 나노 크기의 입

도 분포를 나타내었다. 약간의 bi-modal 입도분포를 보이는 경향이 있는데, 이것은 밀링 공정 시 밀링 용기내 바깥부분, 즉 용기의 뚜껑 부분에 분포하는 분말들이 충분한 밀링이 되지 않아 나타난 현상이라고 생각된다.

### 3. 결 론

본 연구의 특징은 물에 용해성이 없는 titanium 원료를 에틸렌글리콜에 직접 용해시킴으로써, 이제까지 물을 용매로 사용한 폴리머-금속 양이온 복합체 시스템에서 얻을 수 있는 물리적인 폴리머의 금속 양이온 분산과 고착 기구를 액상의 에틸렌글리콜 내에서도 발현시켜 BaTiO<sub>3</sub>를 비롯한 많은 2성분계 titanate 분말의 합성에 성공적으로 응용하였다는데 있다고 보겠다. 연구를 통하여 얻은 몇 가지 결론은 다음과 같다.

1. 액상의 에틸렌글리콜은 용해된 금속 양이온을 분산시키며, 이때 그 분산성은 용해되어진 금속 염의 종류와 상대적인 에틸렌글리콜의 양에 의하여 영향을 받게되며, 하소 후 분말의 입자크기와 결정화 온도에도 직접적인 영향을 주었다.

2. 사용된 금속 질산염의 분해와 에틸렌글리콜의 분해에 의하여 하소공정 중 다공성의 분말이 생성되었고, 이러한 다공성 분말은 밀링 공정의 극대화 효과를 가져왔다.

3. 낮은 온도에서 하소된 titanate 분말은 미세한 크기의 1차 입자를 보였으며, 결정화를 위하여 온도를 승온시키는 과정에서 소결(pre-sintering) 현상이 관찰되었다.

물에 용해되는 상업적인 titanium 원료가 없는 가운데, 액상의 에틸렌글리콜을 이용하여 titanium isopropoxide를 균질하게 용해시킴으로써 고순도의 titanate 분말을 합성할 수 있는 본 합성 방법은 그 공정이 단순하고, 분말의 수율이 높으며, 미세한 고순도의 분말을 얻을 수 있어 그 응용이 기대된다. 압전체 용 PZT 분말 및 PLZT 등의 3, 4성분계

titanate 분말의 합성에도 본 연구결과를 응용하면 좋은 성과를 도출해 낼 수 있을 것이다.

### 후 기

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(2000-1-30100-010-1) 지원으로 수행되었음.

### 참고문헌

1. P. Pramnik and A. Rathank: Mater. Sci. Bull., **17** (1994) 967.
2. M. Kikihana, M. Yoshimura and H. Mazaki: J. Jpn. Soc. Powder Metall., **43** (1995) 168.
3. D. A. Fumo, M. R. Morelli and A. M. Segadaes: Mater. Res. Bull., **31** (1996) 1243.
4. D. M. Roy and S. O. Oyfesobi: J. Am. Ceram. Soc., **60** (1997) 178.
5. M. P. Pechini: U.S. Patent No. 3 330 697 (1967).
6. M. A. Gulgun, O. O. Popoola and W. M. Kriven: J. Am. Ceram. Soc., **77** (1994) 531.
7. L. W. Tai and P. A. Lessing: J. Mater. Res., **7** (1992) 502.
8. M. A. Gulgun, M. H. Nguyen and W. M. Kriven: J. Am. Ceram. Soc., **82** (1999) 556.
9. S. J. Lee and W. M. Kriven: J. Am. Ceram. Soc., **81** (1998) 2605.
10. S. J. Lee, E. A. Benson and W. M. Kriven: J. Am. Ceram. Soc., **82** (1999) 2049.
11. M. H. Nguyen, S. J. Lee and W. M. Kriven: J. Mater. Res., **14** (1999) 3417.
12. S. J. Lee and W. M. Kriven: Ceram. Eng. & Sci. Proc., **20** (1999) 69.
13. K. Yao, L. Zang and W. Zhu: J. Mater. Sci., **32** (1997) 3659.
14. P. D. Godbole, S. B. Deshpande, H. S. Potdar and S. K. Date: Mater. Lett., **12** (1991) 97.
15. M. J. Lee, H. Kim, C. T. Lee and B. H. Choi: J. Kor. Ceram. Soc., **37** (2000) 933.
16. Y. N. Sun, M. D. Sacks and J. W. Williams: Ceramic Transaction Vol. 1, G. L. Messing, E. R. Fuller, Jr. and H. Hausner (Ed.), The American Ceramic Society, Westerville (1988) 538.