

원료분체 Nb_2O_5 의 응집상태가 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 의 생성반응 및 소결, 유전특성에 미치는 영향

조영국, 김진호, 박병옥, 조상희
경북대학교 무기재료공학과, 대구, 702-701

Effect of Agglomeration of Nb_2O_5 on Formation Reaction, Sintering and Dielectric Properties in $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$

Y. G. CHO, J. H. KIM, B. O. PARK, S. H. CHO

Department of Inorganic Materials Engineering, Kyungpook National University, Taegu, 702-701

요 약

일차입경이 동일한 Nb_2O_5 분체의 응집 상태가 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 의 생성 반응 및 소결에 미치는 영향을 조사하였다. 합성 방법으로는 고체 반응법과 용융염법으로 나누어 각각 실험하였다. 고체 반응법의 경우에는 perovskite 상의 생성 반응이 Nb_2O_5 의 응집도가 낮을수록 크게 영향을 받았으나, 용융법시에는 거의 영향을 받지 않았다. 그 이유는 고상 반응법시에는 perovskite 상의 생성이 중간 생성물인 pyrochlore 상의 분포의 균일성, 즉 Nb_2O_5 의 응집도에 지배를 받게되나, 용해, 석출 과정에 의해 진행되는 용융염법에서는 반응물의 비표면적에 의존하므로, 응집도에는 그다지 영향을 받지 않는 것으로 사료된다.

ABSTRACT

Effect of agglomeration of Nb_2O_5 of the same primary particle size on formation reaction and sintering of $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ was examined. Both solid state reaction and molten salt synthesis were adopted. With decreasing agglomeration of Nb_2O_5 increased the rate of formation reaction of perovskite PMN in solid state reaction, but had little influence in molten salt synthesis. It was concluded that the increase in the inhomogeneity of the dispersion state of intermediate pyrochlore with increasing agglomeration of Nb_2O_5 retarded the formation reaction of perovskite PMN in solid state reaction, while had little influence in molten salt synthesis due to its solution-precipitation mechanism - mainly depends on powder surface area.

1. 서론

$Pb(Mg_{1/3} Nb_{2/3})O_3$ (이하 PMN)은 높은 유전상수와 높은 전왜 계수를 가진 유전체로서 각광을 받고 있는 재료이다[1]. 그러나 이 재료는 준안정상인 pyrochlore가 이차상으로 생성되어, 소결체의 유전율이 급격히 감소하는 등의 문제점을 안고있다[2]. PMN에 관한 연구는 1950년대 소련의 Smolenskii 등에 의해서 처음으로 발표된 이래 지금까지 많은 연구가 진행되어 왔다[3]. Inada등은 PMN계에서 pyrochlore 상 및 perovskite상의 생성반응을 체계적으로 조사하였다[4]. 한편 과잉의 MgO를 첨가하여 효과적으로 PMN 합성을 시도한 논문도 보고되었으며[5], 치밀화를 위해 과잉의 PbO를 첨가한 연구도 발표되었다[6]. 이외에도 Sol-Gel 법[7], Molten-Salt법[8]등 여러가지 합성에 관해서도 보고된 바 있다.

그러나 이들 방법은 반응에 미치는 분체의 특성 즉 원료분체의 입도나 순도, 응집상태 등에 관해서는 그다지 고려하지 않았다. 원료 분체의 순도에 관해서는 Harmer 등[9]에 의한 보고가 있으나, PMN 합성시 원료 분체의 응집도의 영향을 연구한 예는 거의 없는 실정이다. PMN 생성반응의 율속 단계라고 할수있는 MgO와 Pyrochlore의 반응은 많은 연구보고에서 보듯이 매우 중요하다. 특히 MgO의 분체특성이 PMN의 합성에서는 매우 중요한 요소로 작용하리라 사료되는데 여기에 대한 연구는 Akita등에 의해서 보고된 바 있다[8]. PMN합성시 미반응 PbO는 합성시 온도에서 액상으로 존재하기 때문에 PbO의 분체특성에 따른 PMN의 합성 효과는 그다지 나타나지 않는 것으로 알려져 있다. 한편 원료 분체 Nb_2O_5 는 PbO와 Pyrochlore의 생성반응에 관여하므로 그 분체특성의 영향이 MgO와 Pyrochlore의 반응보다 우세함을 알 수 있다. 이런 관점에서 볼 때 원료 분체 Nb_2O_5 의 응집 효과는 상당히 크리라고 여겨진다.

따라서 본 연구에서는 PMN합성시 원료 분체 Nb_2O_5 의 응집 상태가 PMN 합성 및 소결에 미치는 영향을 반응기구가 상이한 고체반응법 및 용융염법에 의하여 각각 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 출발 원료 및 응집의 구분

본 실험의 출발 원료로는 시약급의 PbO , MgO , Nb_2O_5 를 사용하였으며, 염으로는 KCl을 사용하였다. 원료 분체 Nb_2O_5 의 응집의 영향을 반응경로가 서로 다를 것으로 기대되는 일반 산화물 혼합법(이하 CMO), 용융염법(이하 MSS)에 대해 각각 실험하였다. 한편, 본 실험의 실험 공정도는 Fig. 1에 나타내었다. 응집도가 상이한 원료 분체 Nb_2O_5 를 얻기 위하여 1차 입자는 $0.5\mu m$ 이지만 2차 입경이 $5\mu m$ 인 응집분체를 지르코니아 볼 및 폴리에틸렌병을

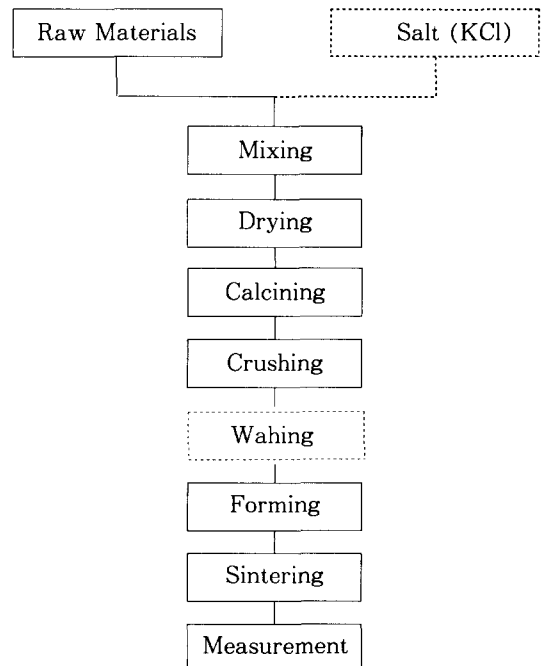


Fig 1. Experimental Procedure

이용하여 증류수를 매질로 90시간 습식 분쇄하였다. 분쇄슬러리를 Stokes의 침강식에 의해 소정의 시간을 계산하였는데 그 식은 다음과 같다.

$$u_s = gD_p^2(\rho_s - \rho) / 18\mu \dots\dots(1)$$

g : 중력가속도 D_p : 입도 ρ_s : 입자의 밀도
 ρ : 유체의 밀도 μ : 유체의 점도

이 계산에 따라 $2\mu m$ 이하의 미세 입자와 $2\mu m$ 보다 큰 응집 입자로 분류하였다. 이렇게 분류한 원료 분체 Nb_2O_5 의 주사 현미경 사진을 Fig. 2에 나타내었다. 원료 분체 Nb_2O_5 의 1차 입자의 크기는 분산된 미세 입자나 응집 입자 모두 $0.5\mu m$ 정도로 동일하며, 응집된 2차 경우의 입자의 크기는 분산된 미세 입자 사진의 경우에 $2\mu m$ 이하로 관찰되었으며, 응집 입자 사진의 경우 $3-4\mu m$ 정도의 크기를 가짐을 알 수 있다. 또한 이들 분체의 응집 상태를 평가해 보기 위해 tap density와 pressed density를 측정하여 이 결과는 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Characterization of raw materials

Powder	Tap Density* (g/cm ³)	Pressed Density** (g/cm ³)	Average primary particle size(μm)
PbO	3.704	6.25	1.22
MgO	0.435	1.34	0.31
Nb_2O_5 (F)	0.914	2.30	0.5
Nb_2O_5 (C)	0.795	2.12	0.5

F-Fine, C-Coarse

*Tapped for 500 times at 5cm height

**Forming pressure : 500kg/cm²

Fig. 2에서 알 수 있듯이 응집 Nb_2O_5 분체는 응집 입자 내에 상당량의 void를 포함하고 있으며 응집 입자의 형상도 불규칙적이어서 입자

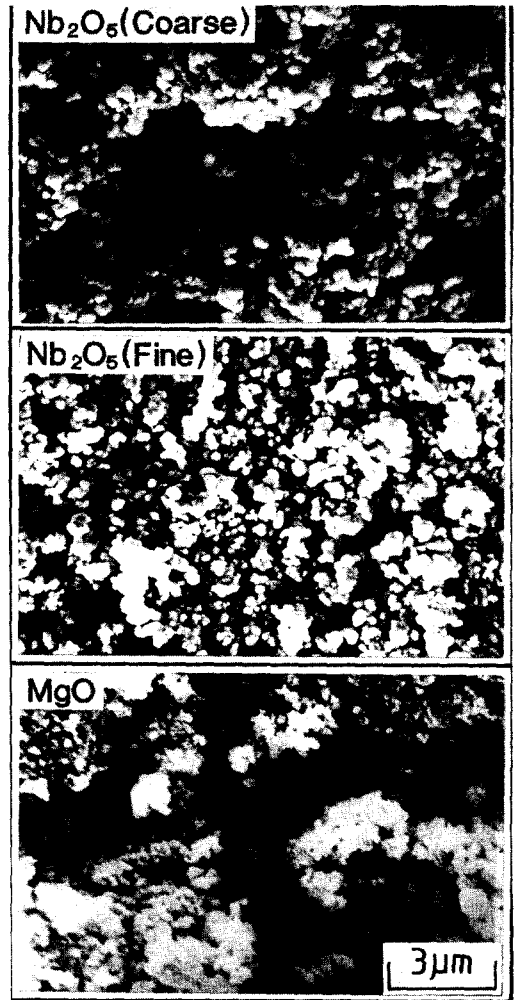


Fig 2. SEM photographs of raw materials

충진이 효과적으로 일어나지 않는다고 사료된다. 따라서 Table 1에서 나타난 것과 같이 1차 입경이 동일하여도 응집 파괴 분체의 경우가 응집 분체보다 충전성이 향상되므로 동일 조건에서의 tap density 및 pressed density가 높은 것으로 사료된다.

2.2. X-선 회절 분석

X-선 회절 분석에서 perovskite 상의 상대

적 생성율은 일반적으로 사용되고 있는 방법으로 하였다. perovskite PMN의 회절강도가 100인 (110)면과 pyrochlore 상의 강도가 100인 (222)면의 회절강도를 비교하여 그 상대적인 양을 나타내었는데 그 계산식은 다음과 같다.

$$\text{perovskite상의 상대량} = I_{\text{pero}} / (I_{\text{pero}} + I_{\text{pyro}}) \times 100 \quad \dots\dots\dots(2)$$

I_{pero} : perovskite피크 강도가 100인 (110)면의 강도

I_{pyro} : pyrochlore피크 강도가 100인(222)면의 강도

3. 결과 및 고찰

3.1. 합성

Fig. 3은 CMO법으로 각각 600°C 및 800°C에서 10분간 반응시킨 시료의 XRD Pattern을 나타내었다. 먼저 600°C에서 10분간 반응시킨 시료에서는 Perovskite상은 생성되지 않았으며, Pb/Nb의 비가 1.5, 1.0 및 0.5인 일련의 PbO-Nb₂O₅ 계의 중간 생성물의 피크와 미반응 PbO

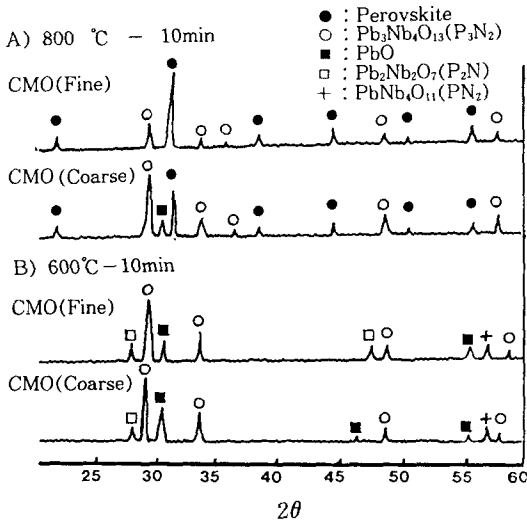


Fig 3. XRD Pattern of calcined powder

피크만 나타났다. 미반응 PbO 피크를 비교해보면, 분산된 미세 Nb₂O₅ 입자를 사용했을 때가 응집된 Nb₂O₅입자를 사용했을 때 보다, 미반응 PbO피크의 양이 상대적으로 적게 나타남을 알 수가 있는데, 이는 미세한 Nb₂O₅입자를 사용했을 때가 응집된 Nb₂O₅ 입자를 사용했을 때보다도 Pyrochlore의 생성반응이 빠름을 나타내는 것이다. 800°C에서 10분간 반응시킨 시료는 Nb₂O₅의 응집성에 관계없이 Pb/Nb비가 1.5인 Pyrochlore상이 중간생성물로 존재하며 상당량의 Perovskite상이 확인 되었다. 그러나, 응집된 Nb₂O₅를 원료분체로 사용한 경우에는 미세 Nb₂O₅ 분체보다 perovskite상의 상대량이 적고 또한 미반응 PbO가 상당량 존재함을 알 수 있다.

Fig. 4는 CMO법 및 MSS 방법에서 하소시간

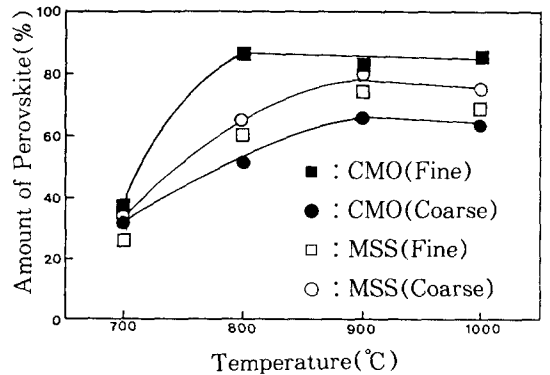


Fig 4. Effect of agglomeration of Nb₂O₅ on the formation reaction of PMN, calcining time at 2h

을 2시간으로 하고 하소온도를 변화시켰을 때의 perovskite상의 생성율을 조사한 결과이다. 합성 방법 및 원료 분체 Nb₂O₅의 응집도에 관계없이 perovskite상의 생성율은 하소 온도의 증가에 따라 일정값까지 증가 후 100%이하에서 정지하는 경향을 보였다. 먼저 CMO 방법에서 Nb₂O₅ 분체의 응집 상태에 의한 perovskite

원료분체 Nb_2O_5 의 응집상태가 $Pb(Mg_{1-x}Nb_x)O_3$ 의 생성반응 및 소결, 유전특성에 미치는 영향

상의 생성율의 변화를 비교해 보면, 응집 파괴 Nb_2O_5 분체를 사용한 경우가 반응 종료 온도가 $800^\circ C$ 로서 응집 Nb_2O_5 분체의 $900^\circ C$ 보다 낮으며 최종 생성율 또한 80% 정도로서 응집 Nb_2O_5 분체의 60% 정도보다 큼을 알 수 있다. 이에 비해 MSS방법의 경우는 Nb_2O_5 의 응집 상태에 관계없이 $900^\circ C$ 까지 perovskite상의 생성 반응이 진행되며, 그 이상의 온도에서는 완전히 감소함을 알 수 있다. 또한 $900^\circ C$ 에서의 최종 생성율은 CMO 방법의 응집 Nb_2O_5 분체의 경우보다는 높으나, 응집 파괴 Nb_2O_5 분체보다는 낮았다.

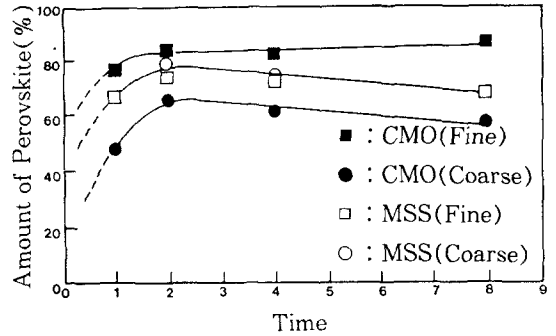


Fig 5. Effect of agglomeration of Nb_2O_5 on the formation reaction of PMN, calcining temperature at $900^\circ C$

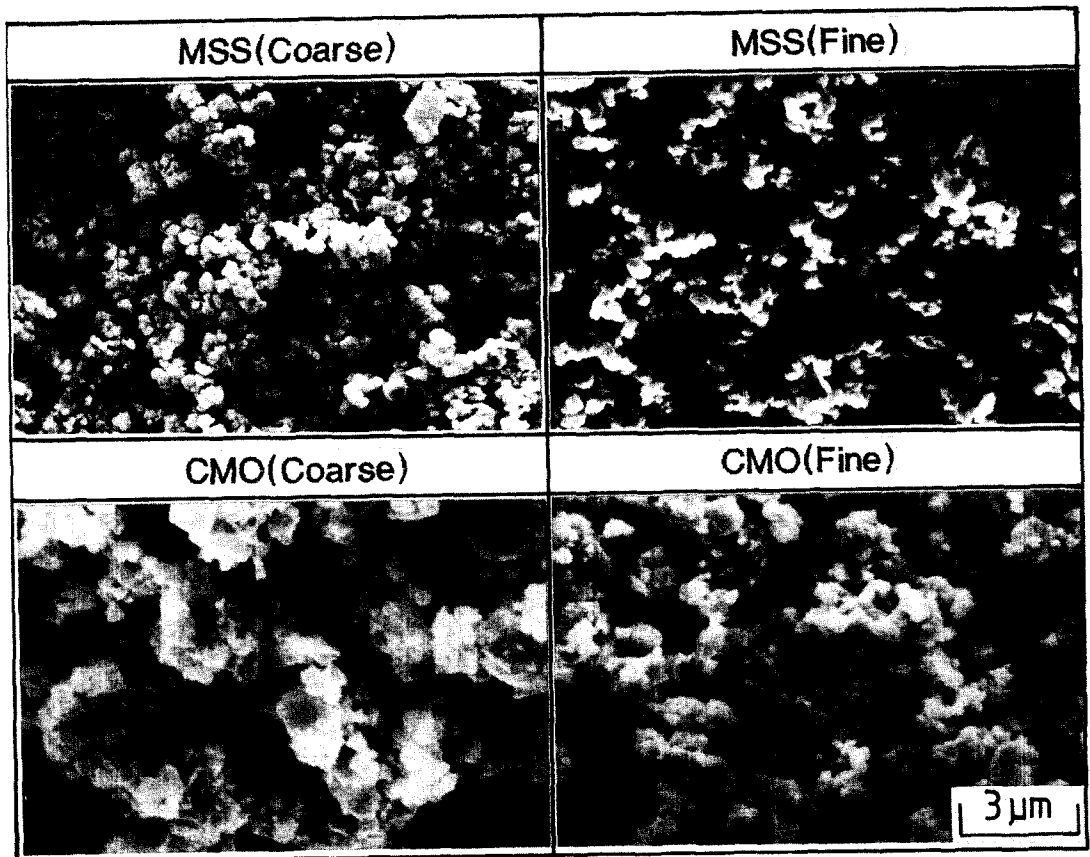
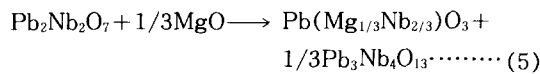
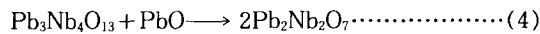
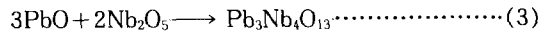


Fig 6. SEM photographs of calcining powders in $900^\circ C/2h$

Fig. 5는 등온 반응시 하소 시간에 따른 perovskite상의 생성율을 나타낸 것이다. 이 때 시료를 상온에서부터 시간당 300°C 로 승온하여 900°C에 도달 후 소정 시간 동안 가열하였다. 이 경우에도 Fig. 4와 같은 경향을 보임을 알 수 있다. 즉 CMO 방법에서는 분산된 Nb₂O₅ 분체를 사용한 경우가 응집된 Nb₂O₅ 분체를 사용했을 경우보다 perovskite상의 생성율이 더 컸으며, 한편 MSS 방법에서는 Nb₂O₅ 의 응집 상태의 영향이 거의 없음을 알 수 있다. 반응의 종료 시간도 CMO 방법에서는 분산된 Nb₂O₅ 분체를 썼을 경우에 1시간 정도로서 응집된 Nb₂O₅ 분체를 사용했을 때의 2시간보다 빨랐으며, MSS 방법에서는 Nb₂O₅ 의 응집 상태에 관계없이 2시간으로 같았다.

Fig. 6은 900°C에서 2시간 하소한 분체의 SEM 사진을 나타내었다. 전반적으로 CMO 방법에 의해 합성한 분체가 MSS 방법의 경우보다 입경이 커짐을 알 수 있다. 또한 CMO 방법의 경우 Nb₂O₅ 분체의 응집도가 클수록 생성 분체의 1차 입경이 커지는 데 반해, MSS 방법에서는 Nb₂O₅ 의 응집도의 증가에 따라 생성 분체의 1차 입경은 거의 같으나 그 응집도가 증가함을 알 수 있다.

이와 같이 CMO 방법에서는 원료 분체 Nb₂O₅ 의 응집 효과가 두드러지게 나타났지만, MSS 방법에서는 그 효과가 거의 나타나지 않는 이유는 다음과 같은 일련의 반응식으로 설명할 수 있다[4].



PMN 합성시 응집된 Nb₂O₅ 를 사용한 CMO 방법의 경우에는 (3) 및 (4)식의 반응으로 응집된 pyrochlore 상이 합성되고 이것이 MgO와 (5)식과 반응을 하게되면 응집된 pyrochlore입

자와 MgO와의 접촉점에서 같은 반응이 진행되므로 접촉점이 미세 Nb₂O₅ 를 사용했을 때보다 줄어들기 때문에 perovskite상의 생성율이 저하되는 것으로 사료된다. 한편 MSS 방법에 의한 경우에는 위 식의 반응이 용융염속에서 원료분체들의 용해·석출과정에 의해서 진행되므로 반응속도는 분체의 용해도 및 비표면적에 주로 의존하므로 원료분체 Nb₂O₅ 의 응집상태에 따른 효과는 그다지 나타나지 않은 것으로 사료된다[8].

3.2. 소결 및 유전 특성

Fig. 7은 하소 분체를 1200°C에서 2시간 소결한 시편으로부터 하소온도에 따른 소결체의 perovskite 상의 생성율의 변화를 조사한 결과이다. 분산 Nb₂O₅ 를 이용하여 CMO 방법으로 합성한 하소 분체의 소결체의 경우가 perovskite상의 생성율이 90%전후로 가장 높았으며, 하소 온도의 영향은 거의 없었다. 이에 반해 MSS법 및 응집 Nb₂O₅ 를 이용한 CMO 방법으로 합성한 분체의 소결체의 경우 하소 온도는 900°C까지 perovskite의 생성율이 80% 전후로 증가하나, 하소 온도가 1000°C로 높아지면 오히려 감소하였다. 이 결과를 Fig. 4의 하소 분체 중의 perovskite 생성율의 결과와

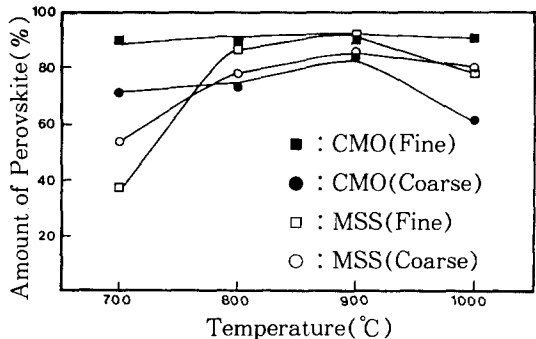


Fig 7. Effect of calcining time on the amount of PMN in the sintered specimens, sintered at 1200°C for 2h

비교해 보면, 하소 온도 $900^{\circ}C$ 이하의 경우 소결 과정 중 pyrochlore(P_3N_2)와 미반응 MgO 및 PbO 의 반응에 의해서 perovskite상의 생성율이 증가했음을 알 수 있다. 이에 비해 하소 온도가 $1000^{\circ}C$ 로 높아지면 하소 분체와 소결체의 perovskite상의 생성율은 거의 같은 값을 가짐을 알 수 있는데, 이는 하소 중 미반응 PbO 의 휘발[2], 분체 입자 성장에 따른 생성 PMN 입자 속으로 미반응 MgO 의 몰입[10] 등에 의한 것으로 사료된다. 한편 MSS 방법의 경우 $700^{\circ}C$ 하소 분체의 소결체는 perovskite상의 생성율이 50%이하로 CMO방법의 경우보다 크게 낮아짐을 알 수 있다. 이는 KCl의 융점이 $776^{\circ}C$ 임을 고려하면 $700^{\circ}C$ 에서 하소시의 반응은 CMO 방법과 동일한 고상, 반응으로 진행된 것으로 사료된다. 그러나 MSS 방법의 경우, 반응시에 원료분체와 KCl의 고상반응에 의한 중간생성물의 생성 등이 소결체 중의 perovskite상의 생성율을 떨어뜨리는 원인으로 추정할 수 있으나 정확한 원인은 아직 규명하지 못하였다.

Fig. 8은 하소 온도를 $900^{\circ}C$ 로 고정하고 하소 시간을 변화시켜 얻은 분체를 $1200^{\circ}C$ 에서 2시간 소결한 시편의 perovskite상의 생성율을

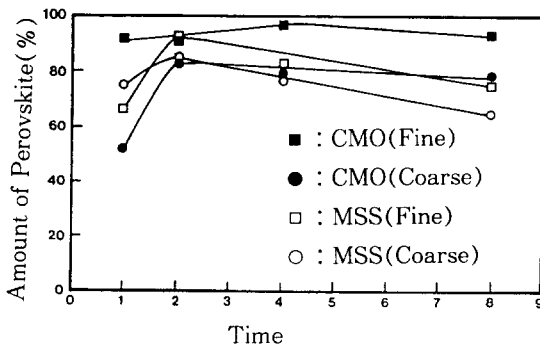


Fig 8. Effect of calcining temperature on the amount of PMN in the sintered specimens, sintered at $1200^{\circ}C$ for 2h

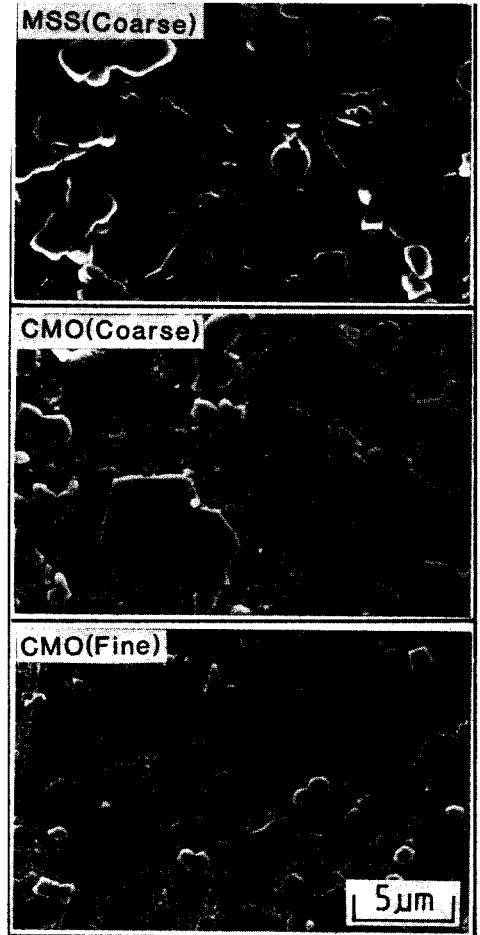


Fig 9. SEM photographs of sintered specimens, calcined at $900^{\circ}C/2h$ sintered at $1200^{\circ}C/2h$

나타내었다. 전반적으로 Fig. 5와 동일한 경향을 나타냄을 알 수 있다. 특히 분산 Nb_2O_5 를 이용한 CMO 방법의 경우를 제외하고는 하소 시간이 2시간까지는 소결체 중의 perovskite상의 생성율이 증가하나, 그 이상 하소 시간이 증가하면 오히려 완만히 감소하여 Fig. 5에 나타난 하소 분체 중의 perovskite상의 생성율과

비슷한 값을 나타내고 있다. 그 이유로는 Fig. 7의 하소 온도의 영향에서 고찰했듯이 장시간의 반응에 의해 미반응 PbO의 휘발 및 MgO의 PMN에의 몰입 등에 의한 것으로 사료된다.

Fig. 9는 900°C에서 2시간 하소시켜 얻은 분체의 성형체를 1200°C에서 2시간 소결한 소결체의 미세 구조를 관찰한 결과이다. 화학 에칭시 상대적으로 내부식성이 강한 pyrochlore상이 사진상에 돌출된 입자로 나타나 있다. 전반적으로 CMO 방법의 경우가 MSS방법 보다 소결입자경이 미세함을 알 수 있다. 또한 CMO 방법에 의한 소결체의 경우 분산 Nb₂O₅를 사용했을 때가 응집 Nb₂O₅를 원료 분체로 사용했을 때보다 2차상인 pyrochlore상의 입경이 작음을 알 수 있는데, 이는 하소시 생성된 pyrochlore상의 입경이 Nb₂O₅의 응집상태에 의해 영향을 받는다는 사실을 시사하고 있다. MSS 방법의 소결체의 경우 에칭시 입계 부위가 현저하게 침식이 당한 것을 알 수 있는데, 이는 미량의 잔류염 혹은 반응시 고용된 K 이온이 입계에 석출되기 때문으로 추정된다.

Fig. 10은 1200°C에서 소결한 소결 시편의 유전 상수를 측정하여 하소 온도가 소결체의 유전율에 미치는 영향을 조사한 결과이다. CMO 방법으로 합성한 분체의 소결체의 경우

Nb₂O₅의 응집 상태가 소결체의 perovskite상의 생성율에 미치는 영향과 동일한 경향으로서 분산 Nb₂O₅를 사용했을 경우가 응집 Nb₂O₅사용의 경우보다 전반적으로 높은 유전율을 나타내었다. 한편, MSS 방법의 경우 원료분체 Nb₂O₅의 응집 상태에 따른 유전 상수의 차이는 하소 온도 800°C와 1000°C에서는 컷으나, 700°C와 900°C에서는 그다지 크지 않은 등 소결 밀도 및 perovskite 상의 생성율로는 잘 설명되지 않는 비정상적인 경향을 보였다. MSS방법에서의 이런차이는 미량의 잔류염과 K이온의 고용 등이 존재하며 그 양이 하소분체마다 달라서 소결체의 미세구조와 화학조성에 영향을 미쳤기 때문으로 생각된다.

4. 결론

1) 일반 산화물 혼합법에서는 원료분체 Nb₂O₅의 응집 상태에 따라 perovskite상의 생성율은 큰 차이를 보였지만, MSS에서는 응집 상태에 따른 perovskite상의 생성율의 차이가 그다지 크지 않았다. 그 이유는 고상반응법에서는 반응접촉점의 수가 분체의 응집도에 영향을 미치기 때문이며, 그 반응이 용해 석출과정에 의해 진행되는 용융법에서는 반응성은 분체의 비표면적에 영향을 받으며, 응집도에는 그다지 영향을 받지 않는 것으로 사료된다.

2) 소결체의 perovskite 상의 생성율은 미세한 입자를 사용했을 경우, 전 하소조건에 무관하게 90%이상이었으며, 응집 입자를 사용한 경우 60-80%정도의 perovskite상이 생성되었다. 한편 용융법의 경우 응집 상태에 따른 perovskite상의 생성율은 하소온도를 800°C이상으로 했을 때 80%전후로서 Nb₂O₅의 응집도의 영향은 거의 없었다. 합성방법에 무관하게 하소온도를 1000°C로 했을 경우 소결체의 perovskite상의 생성율이 전반적으로 낮은 것은 미반응 PbO의 휘발 및 MgO의 몰입에 의한 것으로 사료된다.

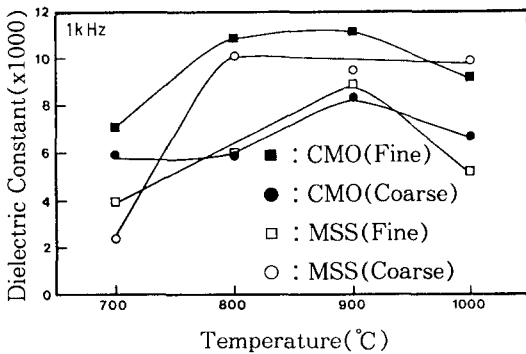


Fig 10. Dielectric constant as a function of calcining temperature calcining time at 2h, sintered 1200°C/2h

3) 유전 특성의 평가시 CMO 방법의 경우 소결 특성과 마찬가지로 미세한 Nb_2O_5 를 사용했을 경우가 높았다. 그러나 MSS방법의 경우 하소조건, Nb_2O_5 의 응집도에 따른 일관된 경향을 확인할 수 없었다. 이는 미량의 잔류염, K이온의 고용량의 차이에 의한 것으로 추정된다.

감사의 글

본 논문은 1988년도 문교부 신소재 분야 학술 연구 조성비에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] T. R. Shrout and A Halliya., "Preparation of Lead-Based Ferroelectric Relacors for Capacitors," Am. Ceram. Soc. Bull. , 66 [4] 704-11(1987)
- [2] M. Lejeune and J. P. Boilot, "Optimization of Dielectric Properties of Lead Magnesium Niobate Ceramics," Am. Ceram. Soc. Bull. , 64[4] 679-82(1985)
- [3] G. A. Smolenskil and A. I. Agranovuskaya, "Dielectric Polarization of a Number of Complex Compoundsm," Sov. Phys. Solid stat, 1, 1429-37(1959)
- [4] M. Inada, "Analysis of the Formation Process of the Piezoelectric PCM Ceramics," Jpn. Natl. Tech. Rept. , 27[1] 95-102(1977)
- [5] M. Nagase, "Formation of $(Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})TiZr)O_3$ Ceramic and Effect of MgO ," Matsushita Electric Co. Wireless Lab Report IDI-6137(1968)
- [6] J. P. Guha, D. J. Hong and H. V. Anderson. , "Effect of Excess PbO on the Sintering Characteristics and Dielectric Properties of $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3$ -based Ceramics," J. Am. Ceram. Soc. 71 [3] C-152-C-154(1988)
- [7] P. Ravindranathan, Sridhar Komarneni and rustum Roy, "Solid-State Epitacial Effects in Structurally Diphasic Xerogel of PMN," J. Am. Ceram. Soc. , 73[4] 1024-25(1990)
- [8] K. Katayama, M. Abe and T. Akiba, "Preparation of $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ Powder By Molten Salt Method," Ceramics International, 15, 289-295(1989)
- [9] J. Chen, A. Gorton, H. M. Chan and M. P. Harmer, "Effect of Ppowder Purity and Second Phase on the Dielectric Properties of Lead Magnesium Niobate Ceramics," J. Am. Ceram. Soc. , 69[12] C-303-C-305(1986)
- [10] E. Goo and G. Thomas, "Microstructure of Lead - Magnesium - Niobate Ceramics," J. Am. Ceram. Soc., 69[8] C-188-C190 (1986)