

Seed 입자 첨가에 따른 BaTiO₃ 요업체의 비정상 입성장거동

이태헌 · 김정주 · 김남경 · 조상희

경북대학교 무기재료공학과

(1994년 12월 22일 접수)

Abnormal Grain Growth Behavior of BaTiO₃ Ceramics with Addition of Seed Grains

Tae-Heon Lee, Jeong-Joo Kim, Nam-Kyoung Kim and Sang-Hee Cho

Dept. of Inorganic Materials Eng., Kyungpook National University

(Received December 22, 1994)

요 약

BaTiO₃ 계에서 seed 입자 첨가에 따른 비정상 입자 성장 거동을 조사하였다. seed 입자의 첨가량에 관계없이 비정상 입자의 핵생성율은 소결시간에 따라 일정하였고 또한 입자크기는 소결시간에 따라 직선적으로 증가하였다. 이러한 사실은 소결시간에 따른 비정상적으로 성장한 입자의 체적분율 변화를 Avrami 식 $[W=1-\exp(-at^n)]$ 에 적용하였을 때 n 값이 4를 갖는 것으로도 확인되었다. 결국 첨가된 seed 입자는 비정상 입자의 핵생성이나 입자성장 기구에는 영향을 미치지 않고 단순히 소결초기의 비정상 입자의 갯수 증가에만 기여하는 것으로 생각되며 이러한 비정상 입자의 갯수 증가는 BaTiO₃ 계에서 소결조직의 미세화를 유도하였다.

ABSTRACT

Abnormal grain growth behavior of BaTiO₃ ceramics was investigated with addition of seed grains. It was found that the nucleation rate of abnormal grain was constant and growth of abnormal grain was linearly increased with sintering time, regardless of amount of seed grains. These facts were also confirmed by fitting of the volume fraction of abnormal grain vs. sintering time using Avrami type equation ($n=4$). It was suggested that seed grains did not change the nucleation rate or growth mechanism of abnormal grain but increase the number of abnormal grains at initial stage of sintering and then it led to fine microstructure of BaTiO₃ ceramics.

Key words: BaTiO₃ ceramics, Seed grain, Abnormal grain growth, Avrami equation

1. 서 론

BaTiO₃ 계는 소결과정중 쉽게 비정상 입성장이 유발되는 세라믹계¹⁻³⁾로 알려져 있으며 일반적으로 비정상 입성장이 일어나게 되면 이들 입자의 크기는 소결시간에 대해서 직선적으로 급격히 증가하게 된다. 이에 따라 커다란 입자들 속에는 기공 등의 제이상이 쉽게 포획되고 또한 소결조직상 불균일한 입도분포를 가지게 되기 때문에 대부분의 경우 재료의 기계적 특성이나 전기적 특성에 악영향을 미치는 것으로 알려져 있다⁴⁻⁶⁾. 이런 이유는 비정상 입성장의 원인 규명에 대한 많은 연구가

되어 왔지만⁹⁻¹²⁾ 현재까지 뚜렷한 원인규명이 불충분한 형편이다. 반면 비정상 입성장거동을 억제하는 공정기술 개발에는 몇몇의 성공적 결과를 볼 수 있었다.

D.H. Hennings와 Y. Matsuo 등^{2,13)}은 BaTiO₃ 계에서 TiO₂, SiO₂ 등의 첨가로 비정상 입자의 성장을 억제할 수 있는데 이는 액상량의 증가에 따른 입자간의 물질 확산거리 증가로 입자 성장속도를 감소시켰기 때문으로 해석되었다. 그외에 인위적으로 조대한 입자를 비정상 입자의 seed 입자로 첨가함으로써 비정상 입자의 갯수를 증가시켜 소결초기부터 입성장을 억제하여 소결체의 미세조직을 제어하려는 시도가 여러 계에서 있어 왔다^{7,13,14)}.

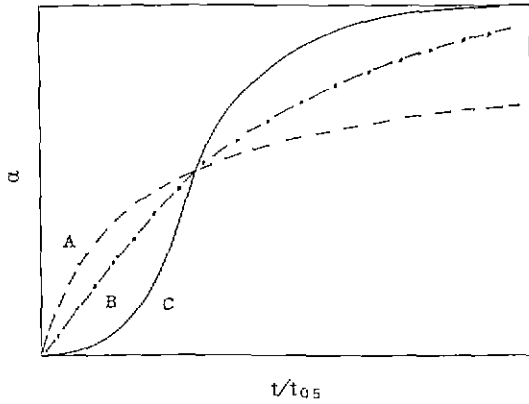


Fig. 1. Schematic diagram of fraction of reacted α vs. $t/t_{0.5}$ calculated for various solid state reaction equations (from J.H. Sharp etc.).

특히 이는 인위적으로 고온에서 가열하거나 고온 용융을 통해 평균입경보다 매우 큰 입자를 제조하고 이를 다시 하소분체에 첨가하는 것으로 공정이 비교적 간편하고 비정상 입성장 억제 효과가 뚜렷하게 나타나는 것으로 알려져 있다^{13,14}. 또한, D. Kolar는³⁾ BaTiO₃ 계에 seed 입자 첨가없이 핵생성율을 증가하기 위해 Sr²⁺를 첨가함으로써 소결체 미세조직을 제어한 바 있다. 결국 BaTiO₃ 계에서 비정상 입성장의 제어 논리는 비정상 입자의 핵생성율이나 입자 성장속도의 제어에 있음을 알 수 있다. 즉, 비정상 입자의 핵생성율을 입자 성장속도보다 크게 한다면 미세한 소결조직을 나타내게 되고 입자 성장속도가 핵생성율보다 크게 되면 과도한 입자 성장으로 인하여 조대한 소결조직이 나타나게 될 것이다.

한편, J.H. Sharp 등¹⁵⁾은 고상반응을 설명하면서 기존의 여러가지 반응속도식을 표준화하여 Fig. 1에 나타낸 바와 같이 3가지로 구분하였다. 그림에서 x축은 전체 시간을 반응율이 50%가 되는 시간으로 나누어 표준화한 것이고 y축은 반응율을 나타낸 것이다. 그림에서 A의 경우에는 확산에 의해 그리고 B의 경우에는 계면반응에 의해 반응속도가 지배되는 경우를 각각 나타내었다. 그리고 C에 나타낸 바와 같은 S자 형태의 곡선은 핵생성 및 입자 성장속도가 동시에 고상반응의 속도를 결정하는 경우로 M. Avrami에 의하면 다음과 같은 식으로 표현하였다¹⁷⁾.

$$W = \frac{V_{\beta}}{V} = 1 - \exp(-at^n) \quad (1)$$

이때 V_{β}/V 는 기지상인 α 상으로부터 β 상이 상변태

Table 1. The values of n in Avrami Equation

Growth Mechanism	Nucleation Rate	
	Interface Control	Diffusion Control
Zero	3	3/2
Decreasing	3~4	3/2~5/2
Constant	4	5/2
Increasing	>4	>5/2

될 때 상변태한 β 상의 체적분율을 의미하고, 지수 n은 Avrami 지수로 불리지만 핵생성율이나 입자 성장의 기구에 따라서 결정되는 값이다¹¹⁾. Table 1은 상변태 과정의 핵생성율과 입자 성장기구에 따라 분류된 지수 n 값을 나타낸 것으로 실험적으로 n 값이 결정되면 상변태 과정에서의 핵생성과 입자성장의 기구를 결정할 수 있다¹⁶⁻¹⁹⁾. 여기에서 BaTiO₃ 계의 비정상 입성장이 상변태는 아니지만 그 과정에 있어서는 이들 두 현상이 모두 핵생성과 입자 성장 과정으로 이루어지기 때문에 비정상 입성장 거동을 해석하는데 있어서 Avrami 상변태식을 이용하는 데는 무리가 없다. 특히 비정상 입성장을 Avrami 식에 적용하여 n 값을 구하게 되면 비정상 입성장 이해의 근간이 되는 핵생성율이나 입자성장에 대한 기구를 보다 쉽게 이해할 수 있게 된다.

따라서, 본 실험에서는 BaTiO₃ 계에서 인위적으로 첨가된 seed 입자 분율에 따른 소결체의 미세조직 변화에 대한 관찰 이외에 소결시간에 따른 비정상 입자의 체적분율의 변화거동을 Avrami 식에 적용함으로써 비정상 입자의 핵생성율과 입자 성장기구를 규명하고자 하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 시약급의 BaCO₃(Duksan Pharmaceutical Co., Ltd.), 그리고 TiO₂(Toho Titanium Co., Ltd.) 분체를 BaTiO₃+1 mol% TiO₂ 조성이 되게 칭량한 후 20시간 동안 습식으로 혼합하였다. 일반적으로 BaTiO₃ 계에서는 TiO₂ 량을 화학량론적 조성에서 과잉으로 첨가하여 소결축진을 피하고 있으며 이 경우 비정상 또한 쉽게 유발되는 것으로 알려져 있다²⁰⁾.

이들 혼합분체를 1200°C에서 1시간 하소한 다음 다시 습식으로 20시간 동안 미분쇄하였다. 혼합 및 미분쇄에서는 에탄올을 용매로 하였으며 콜리프로펠렌통에서 지

르코니아불을 이용하여 불순물의 혼입을 최대한 억제하였다. 또한 비정상 입자의 seed 입자로 사용할 굵은 입경을 갖는 분체를 얻기 위해 1350°C에서 1시간 동안 하소한 다음 위의 동일한 분체 처리공정을 거친 후 3회 반복하여 분급을 행하였다.

제조된 seed 입자를 1200°C에서 하소한 미분체에 각각 0, 0.5 wt%, 그리고 1 wt% 씩 첨가하여 혼합한 후 각각의 혼합분체를 11.3 mm의 원통형 몰드를 이용하여 가성형한 후 98 MPa의 압력에서 정수압 성형하였다. 성형시편은 수평식 관상로를 이용하여 공기중에서 소결하였다. 먼저 로내의 최고온도를 1350°C로 유지시킨 후, 시편을 먼저 로내의 온도가 1250°C 되는 지점까지 바로 떨어 넣어 30분간 유지시킨 후 소결온도인 1350°C 지점까지 이동시켜 시간을 달리하면서 소결한 후 바로 공기중에서 냉각시켰다.

소결 시편의 미세조직은 800, 1000, 1200, 그리고 2000 배의 연마지와 0.3 μm의 알루미늄 paste를 순차적으로 사용하여 연마한 다음 1250°C에서 10분간 열부식하여 금속현미경으로 이용하여 관찰하였다. 비정상 입자의 체적분율은 260배의 현미경 사진상에서 눈금이 1 mm 간격인 투명한 모눈종이를 이용하여 point counting 방법을 이용하여 결정하였다²⁰⁾. 또한 비정상 입자의 갯수는 동일한 사진상에서 비정상적으로 성장한 입자의 갯수를 모두 세어 구하였으며 비정상입자의 평균입경은 비정상 입자가 차지하는 면적을 비정상입자의 갯수로 나누어 구하였다.

하소온도를 달리하거나, 분급과정을 거친 각각의 하소분체는 X선 회절분석을 행하였고, 레이저 회절 입도분석기(Malvern Master sizer E)를 이용하여 입도분포 및

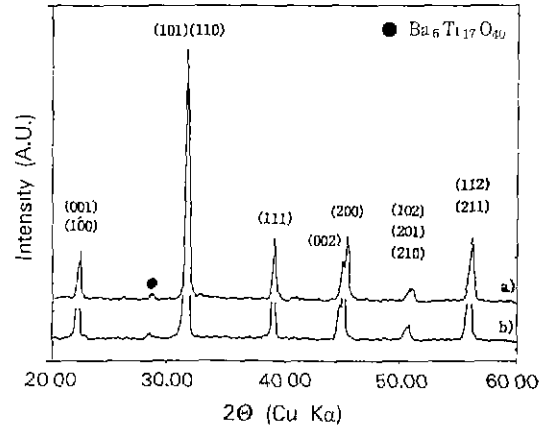


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of BaTi₁₀₁O₃ powders.

입경을 측정하였다. 또한 주사현미경(SEM)을 이용하여 하소분체의 형태 및 크기를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2의 a)에는 1200°C에서 1시간 동안 하소한 분체 그리고 b)에는 1350°C에서 하소한 후 분급과정을 거쳐 굵은 입자 즉, seed 입자들의 X선 회절형태를 각각 나타내었다. 하소온도의 변화나 분급과정에 따른 X선 회절형태의 변화는 관찰되지 않았다. 한편, 28° 부근의 회절 피이크는 TiO₂ 과량 첨가에 의해 생성된 Ba₆Ti₁₇O₄₀의 (402), (600) 면의 회절 피이크로 평가되었다²¹⁾.

Fig. 3의 a)와 b)에는 각각의 하소분체의 주사현미경 사진을 나타내었다. 1200°C에서 하소한 분체의 경우에는

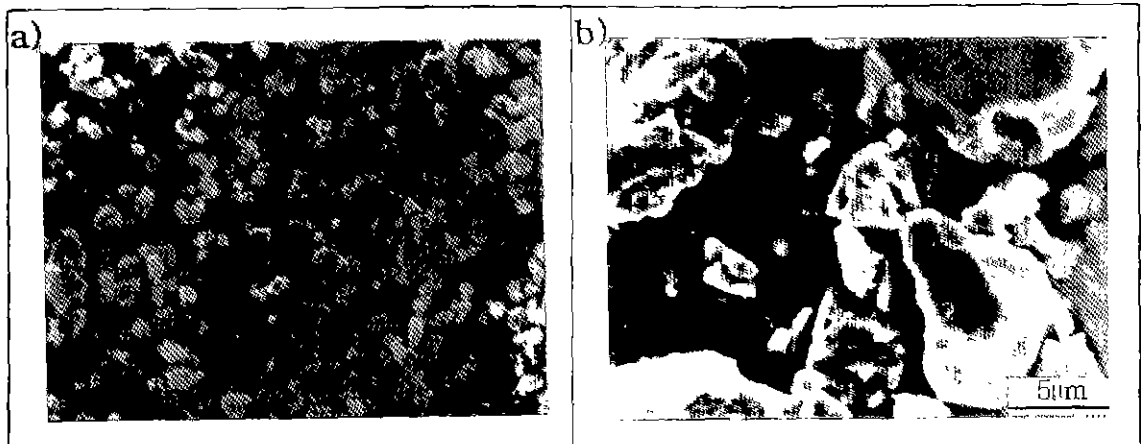


Fig. 3. SEM photographs of BaTi₁₀₁O₃ powders.

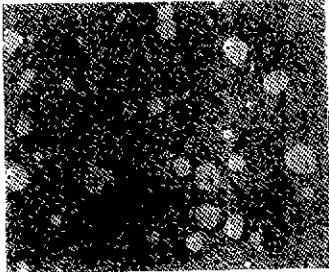
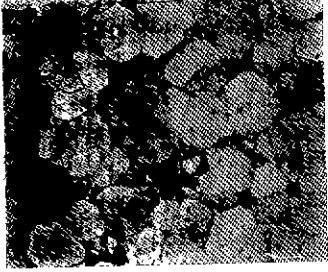

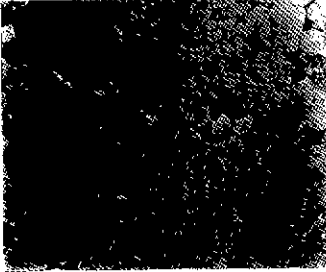
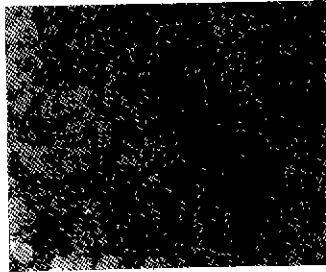
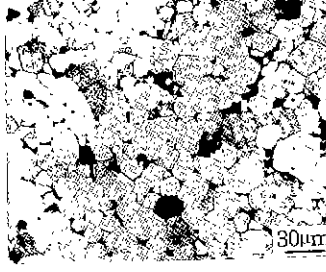
Time wt% of Seed Grain	10 mins.	60 mins.
0wt%		
0.5wt%		
1wt%		

Fig. 4. Microstructures of $BaTi_{10}O_3$ specimens with respect to sintering time and amount of seed grain.

Fig. 3의 a)에 나타난 바와 같이 입자크기가 전체적으로 균일하며 구형에 가까운 입자 형태를 나타내었고 레이저 회절법으로 측정된 평균입경이 $0.4 \mu\text{m}$ 를 나타내었다. Fig. 3의 b)에 나타난 바와 같이 분급하여 굵은 입자를 채취한 1350°C 하소분체의 경우에는 평균입경이 $5.0 \mu\text{m}$ 를 나타내어 1200°C 에서 하소한 분체에 비해 약 12배 정도 큰 입경을 나타내었다.

Fig. 4는 이들 seed 입자들을 1200°C 에서 하소한 분체에 각각 0, 0.5, 1 wt% 첨가하여 1350°C 에서 시간을 달리하면서 소결하였을 때 나타나는 시편의 미세조직이

다. 미세조직상 seed 입자를 첨가하지 않은 1200°C 하소분체의 경우 10분간 소결하였을 때 $20 \mu\text{m}$ 이상 성장한 입자와 함께 수 μm 의 미세한 입자가 공존하는 전형적인 비정상 입성장거동을 보이고 있었고 이들 입자의 분율은 $10.0 \pm 0.9\%$ 를 나타내었다. 반면 seed 입자를 0.5 wt% 그리고 1 wt% 첨가한 경우에는 10분간 열처리 하였을 경우에 이미 비정상적으로 성장한 입자가 각각 $45.0 \pm 0.5\%$, $71.0 \pm 0.7\%$ 를 차지하고 있어 seed 입자를 첨가함에 따라 초기에 비정상 입자의 분율이 크게 증가함을 알 수 있었다. 특히 seed 입자를 첨가하지 않은 경우에는

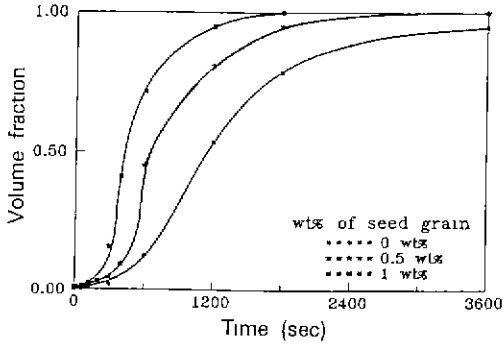


Fig. 5. The changes of volume fraction of abnormal grain with sintering time.

소결시간을 1시간까지 증가시켜도 여전히 큰 입자들 주위에 수 μm 의 미세한 입자들이 5% 정도 잔류하고 있음을 알 수 있었다. 그러나 seed 입자들 0.5 wt%와 1 wt% 첨가한 경우에는 1시간 소결하였을 때는 이미 급격한 입 성장에 의해 비정상적으로 성장하는 입자들 주위의 미세한 입자가 모두 소멸됨으로써 비정상 입 성장거동이 완료된 것으로 보이며 입자크기 분포가 정상적인 입 성장의 경우와 유사한 것으로 평가되었다.

한편 1시간 소결하였을 때 나타나는 비정상입자의 평균크기는 seed 입자를 넣지 않은 경우, 0.5 wt%, 그리고 1 wt% 첨가한 경우에 각각 $38 \pm 5 \mu\text{m}$, $35 \pm 3 \mu\text{m}$, 그리고 $30 \pm 6 \mu\text{m}$ 를 나타내었다. 즉 초기에 seed 입자의 첨가로 조직내에 비정상적으로 성장할 수 있는 입자의 개수를 증가시켰을 때는 장시간 소결 후의 입자크기가 상대적으로 작음을 알 수 있었다. 이는 seed 입자의 첨가량이 증가함에 따라 비정상적으로 성장하는 입자의 개수가 많아지고 이에 따라 시간내에 이미 비정상 입자들간의 접촉이 이루어지면서 입 성장이 억제되었기 때문으로 믿어졌다.

Fig. 5는 소결시간에 따라서 나타나는 비정상 입자의 체적분율의 변화를 seed 입자의 첨가량을 달리하면서 나타낸 그림이다. 소결시간이 증가할수록 비정상 입자의 체적분율 증가형태는 S자 형태를 나타내고 있으며 비정상 입자의 체적분율이 50%가 되는 시점은 seed 입자의 첨가량에 따라서 각각 450, 680, 그리고 1100초 소요되었다. 또한 비정상 입자의 체적분율이 100%에 도달하는 시점은 0.5 wt% 및 1 wt%의 seed 입자를 첨가한 경우에는 1시간과 30분으로 단축되었으나 seed 입자를 첨가하지 않은 경우에는 1시간 소결하여도 성장하지 못한 입자가 5% 정도 존재하였다. 따라서 seed 입자의 첨가량이 많아질수록 비정상입자의 분율이 빠르게 증가함을

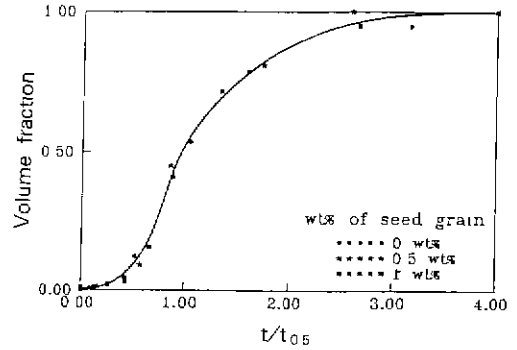


Fig. 6. The changes of volume fraction of abnormal grain with normalized sintering time.

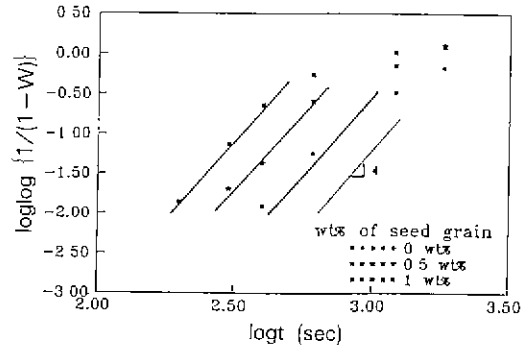


Fig. 7. The changes of volume fraction of abnormal grain with sintering time.

알 수 있었다.

또한 각각의 소결시간을 비정상 입자의 체적분율이 50% 되는 소결시간으로 나누어 표준화 해 본 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 곡선의 형태는 S자 형태를 나타내고 있음을 알 수 있었고 seed 입자의 첨가량에 관계없이 모든 점들이 한 곡선상에 올라옴을 알 수 있었다. 이는 seed 입자의 첨가량에 관계없이 동일한 기구로 비정상 입 성장이 진행되고 있음을 보여주는 것으로 생각되었다. 또한 이러한 곡선의 형태는 Fig. 1의 C의 경우와 동일한 곡선의 형태임을 알 수 있었다.

Fig. 7은 (1)식을 이용하여 소결시간을 따른 비정상 입자의 체적분율을 loglog-log plot 하여 나타낸 그림이다. seed 입자의 첨가량에 따라서 모든 점들이 동일한 기울기를 갖는 직선 위에 올라옴을 알 수 있었는데 이는 seed 입자의 첨가량에 관계없이 비정상 입 성장이 동일한 핵생성과 입자성장기구에 의해 나타남을 보이는 것으로 생각되었다. (1)식에서 양변에 loglog-log를 취하면 지수

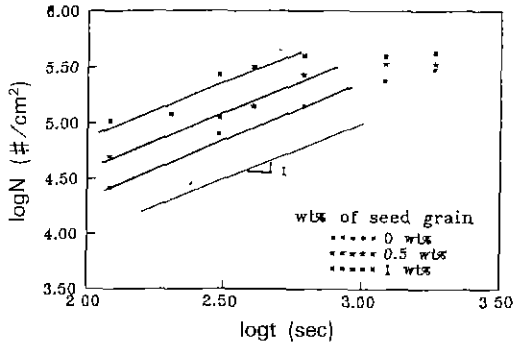


Fig. 8. The number of abnormal grains with sintering time.

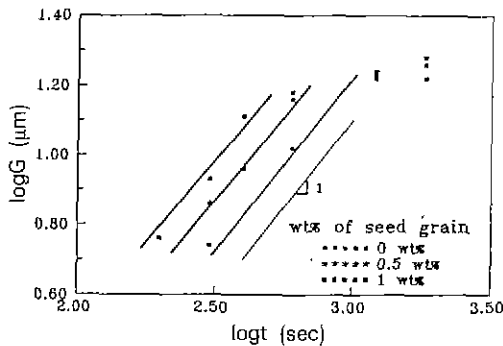


Fig. 9. Variation of average grain size of abnormal gram with sintering time

n 값이 직선의 기울기값이 되며 본 그림에서는 기울기 값이 4를 나타내었다. 이를 앞의 Table 1과 비교해 보았을 때 본 실험에서 나타난 비정상 입자의 핵 생성율은 일정하고 비정상 입자의 성장은 계면반응에 의해 지배되어 소결시간에 대해서 직선적으로 증가함을 의미한다.

Fig. 8은 비정상적으로 성장한 입자의 갯수를 각각의 소결 시간에 대해서 log-log plot 하여 나타낸 그림이다. 비정상 입자의 갯수는 이미 비정상 입성장한 부분을 제외한 면적으로 나누어 결정하였다¹¹. 이는 입성장이 진행될수록 새롭게 비정상입자가 생성될 면적이 점점 감소되는 것을 고려해 주기 위함이다. seed 입자의 양에 관계없이 직선의 기울기가 1로 동일하였는데 이는 seed 입자의 첨가에 관계없이 비정상 입자의 핵 생성율이 모두 일정하며 seed 입자의 첨가는 초기의 비정상 입자 갯수에만 영향을 주고 그 이후의 조직내의 비정상 입자의 핵생성에는 영향을 미치지 않음을 알 수 있다. 또한 첨가한 seed 입자의 양이 많아질수록 비정상 입자의 갯

수는 빠른 시간에 직선상에서 벗어나고 있음을 알 수 있는데 이는 비정상 입성장이 빠른 시간에 완료되기 때문인 것으로 생각되었다.

Fig. 9는 비정상 입자의 평균 크기를 소결시간에 대해서 log-log plot 하여 나타낸 그림이다. 입자 크기는 소결시간이 증가할수록 직선적으로 증가함을 알 수 있었고 직선의 기울기값이 1을 나타내었다. 한편 장시간 소결하는 경우에는 직선상에서 벗어나는데 이 또한 비정상 입자들간의 접촉에 의해 비정상 입성장거동이 완료됨에 따라 입자 성장거동이 바뀌게 되기 때문으로 추정되었다. 입자 성장거동이 바뀌는 시점은 비정상 입자의 체적분율이 70% 이상을 이루는 시점이었는데 seed 입자를 넣지 않은 경우, 0.5 wt%, 그리고 1 wt% 첨가한 경우에 각각 30분, 20분, 그리고 10분 이후로 seed 입자의 첨가량이 많아질수록 점차 단축되고 있음을 알 수 있었다.

이러한 결과들을 Fig. 5, 6, 7에서 나타낸 Avrami 식 적용에 따른 해석과 관련지워 보면 비정상 입자의 핵 생성율은 일정하고 비정상 입자 성장은 계면반응에 의해 진행되며 이때 소결시간에 따라 일차적으로 비례하는 것을 알 수 있다. 특히 소결시간이 길어지면 비정상적으로 성장한 입자들끼리 서로 만나게 되면 핵생성을 및 입성장속도가 급격히 저하되고 있다.

4. 결 론

BaTiO₃ 계에서 seed 입자를 첨가하여 비정상 입성장 거동을 조사해 보았다. 소결시간에 대한 비정상입자의 체적분율 변화를 Avrami 식을 이용하여 나타낼 수 있었고 여기서 n 값이 4를 나타내었는데 이는 비정상 입자의 핵생성율은 소결시간에 대해서 일정한 값을 가지며 비정상 입자의 평균 크기는 소결시간에 대해서 직선적으로 증가함을 의미한다. 또한 이것은 비정상 입자의 갯수나 크기를 소결시간에 대해서 직접적으로 나타냄으로써 확인되었다. 결국 첨가된 seed 입자는 비정상 입자의 핵생성과 입자 성장기구에는 영향을 미치지 않았고 seed 입자의 첨가에 따른 소결조직의 입자 미세화는 소결초기에 비정상적으로 성장할 수 있는 입자의 갯수를 증대시켜 줌으로써 빠른 시간내에 성장하는 입자들간의 접촉을 유발시켜 입자 성장의 구동력을 감소시킴으로써 가능한 것으로 생각되었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 산하 재료제면공학 연구센터

의 지원으로 이루어진 것으로 관계제위 여러분께 감사드립니다.

REFERENCES

1. W.D. Kingery *et al.*, Introduction to Ceramics, 2nd Edition chap 8, 10, John-Wiley and Sons, Inc., New York, 1976.
2. Yoshihiro Matsuo and Hiromu Sasaki, "Exaggerated Grain Growth in Liquid-Phase Sintering of BaTiO₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**, 471 (1971).
3. D. Kolar, "Discontinuous Grain Growth in Multiphase Ceramics," pp. 529-545 in Ceramic Transactions Vol. 7, Sintering of Advanced Ceramics Ed. by C.A. Handwerker *et al.*, The American Ceramic Society, Inc., Columbus, Ohio, 1990.
4. Detlew Hennings, "Barium Titanate Based Ceramic Materials for Dielectric Use," *Int. J. High Tech. Ceram.*, **3**, 91-111 (1987).
5. G.H. Jonker and A.L. Stuijts, "Controlling the properties of Electroceramic Materials Through Their Microstructure," *Philips Tech. Rev.*, **32**, 79-95, 1971, No. 3/4.
6. P. Chantikul, S.J. Bennisson, and B.R. Lawn, "Role of Grain Size in the Strength and R-curve Properties of Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(8), 2419-2427 (1990).
7. Detlew F.K. Hennings, Ruediger Hartung, and Piet J.L. Reijnen, "Grain Size Control in Low-Voltage Varistors," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(3), 645-648 (1990).
8. S.J. Bennisson, "Grain Growth," pp. 304-312 in Ceramics and Glasses, Vol. 4 Engineered Materials Handbook Ed. by S.R. Lampman *et al.*, ASM International, 1991.
9. M. Hillert, "On the Theory of Normal and Abnormal Grain Growth," *Acta Metall.*, **13**(3), 227-238 (1965).
10. G.R. Chol, "Influence of Milled Powder Particle Size Distribution on the Microstructure and Electrical Properties of Sintered Mn-Zn Ferrites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**(1), 34-39 (1971).
11. H. Oppolzer and H. Schmelz, "Investigation of Twin in BaTiO₃ Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(6), 444-446 (1983).
12. R.J. Brook, "Pore-Grain Boundary Interactions and Grain Growth," *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**(1), 56-57 (1969).
13. Detlew F.K. Hennings, R. Janssen, and P.J.L. Reynen, "Control of Liquid-Phase-Enhanced Discontinuous Grain Growth in Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(1), 23-27 (1987).
14. D. Hennings, "Control of Microstructure with Seed Grains," pp. 1947-1952 in Ceramics Today-Tomorrow's Ceramics, par B Materials Science Monographs, 66B Ed. by P. Vincenzini, Elsevier Science Publishing Company, Inc. New York, 1991.
15. J.H. Sharp, G.W. Brindley, and B.N.N. Achar, "Numerical Data for Some Commonly Used Solid State Reaction Equation," *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**(7), 379-82 (1966).
16. P.G. Shewmon, Transformation in Metals, pp. 88-93 McGRAW-HILL series in Material Science and Engineering.
17. R.H. Doremus, Rates of Phase Transformation, pp. 24-26 Academic Press, Inc., 1985.
18. R.F. Speyer and S.H. Risbud, "Devitrification Kinetics and Microstructures of Rapidly Crystallizing CdGeAs₂ Glasses," pp. 182-192, in Advances in Ceramics vol. 4, Nucleation and Crystallization in Glasses, Ed. by J.H. Simmons *et al.*, The American Ceramic Society, Inc., Columbus, Ohio, 1982.
19. M. Avrami, "Kinetics of Phase Change. I General Theory," *J. Chem. Phys.*, **7**, 1103-12 (1939).
20. E.E. Underwood, Quantitative Stereology, chap. 2, Addison-Wesley Publishing Company, Inc. 1970.
21. T. Negas, R.S. Roth, H.S. Parker, and D. Minor, "Subsolidus Phase Relations in the BaTiO₃-TiO₂ System," *J. Solid State Chem.*, **9**, 297-307 (1974).