

PbO-TiO₂-B₂O₃-BaO계 유리에서 PbTiO₃ 결정의 핵생성 곡선 결정을 위한 열시차분석법의 응용

이선우 · 심광보* · 오근호*

한양대학교 신소재 공정 공학원

*한양대학교 세라믹 공정 연구 센터

(1998년 4월 22일 접수)

Determination of the Nucleation Rate Curve for Lead Titanate in the PbO-TiO₂-B₂O₃-BaO by Differential Thermal Analysis

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

Graduate School of Advanced Materials & Chemical Engineering, Hanyang university.

*Ceramic Processing Research Center (CPRC), Hanyang University

(Received April 22, 1998)

요약

PbO-TiO₂-B₂O₃-BaO계 유리에서 PbTiO₃의 핵생성 및 결정화를 위한 최적조건의 확립을 위해 핵생성 속도 곡선을 도출하고자 열시차 분석법(DTA)을 응용하였다. PbTiO₃의 함량비가 60 mol%인 4성분계 유리 샘플은 용융액으로부터 자연 냉각시켜 제조되었으며, 핵생성을 위해 유리 샘플은 400°C와 500°C 사이에서 열처리하였다. 이때 460°C에서 핵생성 속도가 최대값을 나타내었다. DTA의 결정화 피크 온도는 핵생성을 위한 열처리시간이 증가함에 따라 감소하였으며, DTA의 승온속도에 비례하여 증가하였다. 이러한 결과는 계에 생성된 핵의 밀도가 핵생성 처리온도와 시간의 증가에 따라 증가함을 보여주고 있다.

ABSTRACT

Nucleation and crystallization of a quaternary glass system for lead titanate glass-ceramics were investigated using DTA (differential thermal analysis) with variation of nucleation temperature and crystal growth time. Glass samples containing 60 mol% of PbO-TiO₂ were prepared from melts by the conventional normal cooling method in a cylindrical brass mould. The glass sample was nucleated between 400°C and 500°C for a given time and showed the maximum nucleation rate at 460°C. The DTA crystallization peak temperature decreased with increasing nucleating time and decreasing heating rate during DTA runs, which indicated an increase of the number of nuclei produced in the system.

Keywords : Lead titanate glass-ceramics, Nucleation, Crystallization, DTA, Nucleation curve

1. 서 론

Lead titanate(PbTiO₃)는 perovskite형 결정구조를 갖고 있으며, 우수한 ferroelectric piezoelectric 특성을 이용하여 다양한 분야에서 소자응용이 전개되고 있다.¹⁾ 일반적으로 PbTiO₃는 1200°C 이상에서 PbO와 TiO₂의 화학량론적 조성비를 갖는 혼합물을 소성하여 제조되는 데, 이와 같은 고상반응에서는 소성 온도에서 PbO의 휘발성이 매우 강해 화학량론적 조성비를 갖는 PbTiO₃를 제조하는 것이 용이하지 않다. 이러한 관점에서 유리상

에서 강유전성 PbTiO₃ 결정을 석출시키는 방법은 대단히 흥미로운 주제의 대상이 되어왔다.²⁻⁵⁾ 즉 유리상에서 결정의 핵생성(nucleation) 및 성장(crystal growth) 방법은 결정의 크기와 함량을 제어하는 것이 용이하고, 결정화 온도가 약 600°C부근으로 비교적 낮기 때문에 PbO의 휘발을 억제할 수 있고, 또한 최종적으로 치밀한 pore-free 미세구조를 갖는 재료를 얻을 수 있기 때문이다.

일찍이 Herczog²⁾는 BaTiO₃ 결정이 적절한 조성을 갖는 유리상에서 석출될 수 있음을 보고한 바 있고, Bergeron & Russell³⁾은 PbO-B₂O₃-TiO₂의 3성분계에서

PbTiO₃의 결정성장에 관한 연구를 행하였으나, 결정 성장이 주로 시편의 표면에서만 일어나고 있음을 보고하였다. 또한 Grossman & Isard⁴⁾는 PbTiO₃ 결정을 유리 기지상에서 균일하게 석출시켜 PbTiO₃ glass-ceramics의 제조에 성공하였으나, 초기 유리조성에서 PbO-TiO₂ 함량이 50 mol% 이내로 제한되었다. 본 연구에서는 초기 유리 조성 화합물을 내의 PbTiO₃가 60 mol%인 4성분계 PbO-B₂O₃-TiO₂-BaO계를 이용하였다.

일반적으로 유리형성의 경향은 용융액으로부터 냉각시 일어나는 핵형성과 결정성장에 의해 주로 지배된다. 따라서 유리 형성 용융액의 상전이 온도에 대한 정확한 정보, 즉 일정한 온도 범위에서의 핵생성 속도(nucleation rate)에 대한 정확한 정보를 획득하는 것은 핵형성 및 결정화 과정의 제어를 통하여 안정한 유리의 제조 및 요구되는 미세구조를 갖는 글라스-세라믹(glass-ceramics)를 제조하는데 매우 중요하다. 일반적으로 핵생성 속도 결정을 위해 사용되는 방법은^{5,6)} 유리를 특정 온도에서 주어진 시간동안 가열하여 유리상에 핵을 생성시키는 것이다. 다음에 시편을 더 높은 온도에서 가열하여 관측할 수 있는 정도의 크기로 핵을 성장시킨다. 만약 각각의 결정이 하나의 핵으로부터 성장하고, 핵이 성장하는 과정에서 핵들이 새로 형성되거나 유리 기지상에 용해되지 않는다면, 주어진 부피 안에 존재하는 결정의 수를 관측하여 단위 부피당 핵의 수를 결정할 수 있다. 따라서 이러한 과정을 각기 다른 핵생성 온도와 처리시간에 대해서 반복 실험하여 온도의 변화에 따른 핵생성 속도를, 즉 핵생성 속도 곡선(nucleation rate curve)을 구할 수 있다. 그러나 이러한 고전적인 방법은 많은 노력과 시간을 요구하는 것이 단점이다.

최근에 열시차 분석법(differential thermal analysis, DTA)이 핵생성의 온도범위 설정 및 적용온도의 적정화에 응용될 수 있음이 많이 보고되고 있다.⁸⁻¹⁰⁾

DTA 분석방법의 최대장점은 앞서 언급한 고전적인 방법에 비해 아주 적은 시간과 노력이 요구된다는 것과 함께 획득한 정보를 용이하게 분석할 수 있다는 것이다. DTA 분석기술에서는 DTA의 결정화 피크(crystallization peak)의 높이(δT) 혹은 최대 결정화 피크에서의 온도 T_p 가 일정한 승온속도(a constant heating rate) 및 주어진 핵생성 시간(a fixed nucleating time)에 대하여 핵생성 온도(temperature, T_n)의 함수로서 결정된다. (δT)_p- T_n 혹은 T_p - T_n 의 관계를 도시하면 핵생성 온도범위 혹은 최대 핵생성 속도를 갖는 온도를 결정할 수 있는 핵생성 온도 곡선을 얻을 수 있다.

본 연구에서는 PbTiO₃ 글라스-세라믹 제조시 핵생성 온도의 적정화를 위해 PbO-B₂O₃-TiO₂-BaO계 유리상에서 PbTiO₃의 핵생성 적정 온도범위 및 최대 핵생성

속도의 결정에 있어서 DTA법의 응용성을 연구하였다.

2. 실험방법

실험에 사용된 유리 화합물 조성은 4성분계 30PbO-27.5B₂O₃-30TiO₂-12.5BaO (mol%) 였다. 우선 적절한 조성으로 혼합된 원료분말을 백금 도가니에서 약 1100°C에서 용융시킨 후, 용융액을 길이 40 mm, 직경 11 mm의 금속동 주형틀을 이용하여 유리시편을 성형, 제조하였다. 용융액으로부터 자연냉각으로 얻어진 유리 시편은 투명하였으며 옅은 노란색을 띠고 있었다. 이들 유리 샘플의 XRD 측정(Fig. 2a) 및 TEM 관찰로부터 유리상내 어떠한 결정도 자연냉각동안 생성되지 않았음을 확인하였다.

자연냉각된 유리(as-solidified glass)는 저속의 diamond wheel 절단기로 두께 1 mm-2 mm의 디스크로 절단되었다. 이들 절단된 유리 샘플은 DTA 측정전 핵을 생성시키기 위해 전기로에서 일정 온도에서 주어진 시간동안 열처리되었다. DTA 측정은 직경 3 mm, 높이 4 mm의 알루미나 도가니를 사용하여 300°C에서 700°C의 온도범위에서 행하였다. 이때 Bulk crystallization을 유도하기 위하여 가능한 한 알루미나 도가니에 넣을 수 있는 가장 큰 크기의 시편을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 핵생성 속도와 결정화 온도의 상관관계에 대한 고찰

Fig. 1에 본 유리시료의 핵생성 최적온도인(3.3의 온도영향 참조) 460°C에서 30분에서 20시간까지 핵생성 처리된 유리 샘플에 대한 DTA 결정화 곡선이 as-solidified glass에 대한 것과 함께 나타내었다. 이 그림에서

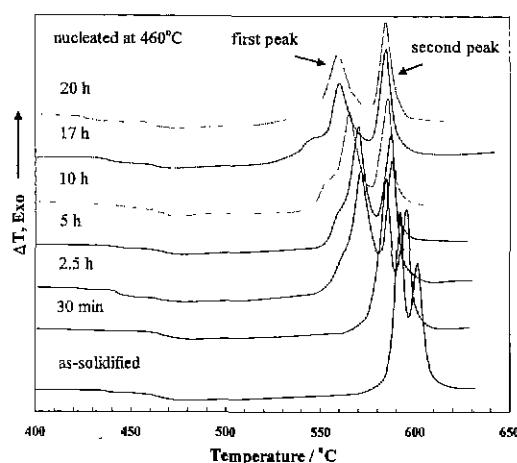


Fig. 1. DTA curves with variation of nucleating time at 460°C. (Heating rate: 10°C min⁻¹)

보는 바와 같이 결정화 피크 온도(crystallization peak temperature) T_p 는 핵생성 부여시간이 증가함에 따라 점진적으로 낮은 온도로 이동하고 있음을 알 수 있다. 이는 핵생성 부여시간이 증가함에 따라 유리상에 핵의 밀도가 증가함으로써 DTA를 측정하는 동안 결정화 속도가 증가하는 사실에 기인한다. 이와 같은 핵의 밀도 증가는 bulk crystallization¹⁰⁾ 일어날 확률을 증가시킬 것으로 사료된다.

이와 같이 결정화 피크 온도 T_p 와 핵밀도간의 관계는 다음과 같이 설명될 수 있다. 핵생성 속도(nucleation rate)는 온도의 함수로써 핵 형성이 일어나는 온도범위의 중간에 가까운 온도에서 최대값을 갖는다. 각기 다른 온도에서 유리의 일정 부피에 생성된 핵의 수는 핵생성 부여시간이 같다면 핵생성 속도 곡선의 온도 의존성과 일치하는 온도함수를 가진다. 결정화 피크 온도 T_p 와 단위 부피당 핵의 수 N간의 관계는 다음과 같다.

DTA 측정이 행하여지고 있는 동안 결정화는 DTA 곡선상에 빨멸피크로 나타난다. 이때 곡선의 base line 으로부터 피크의 높이 δT 는 순간 반응비 dx/dt 에 비례 한다. 여기서 x는 결정화되어진 체적분율 (volume fraction)이며 t는 시간이다. 일반적으로 시간 t에서 상전이된 체적분율은 JMA방정식¹¹⁾으로 표현된다.

$$x(t) = 1 - e^{(-kt)^n} \quad (\text{Eq.1})$$

여기서 n은 Avrami parameter, 그리고 K는 반응속도로서 Arrhenius 온도 의존성을 갖는다.

$$K = AN \exp(-E/RT) \quad (\text{Eq. 2})$$

A : constant, E : activation energy, R : gas constant
T : tempeature

(Eq. 1)을 시간 t에 대하여 미분하면

$$\delta T \cong \frac{dx}{dt} = nK^n t^{n-1} (1-x) \left(1 + \frac{1}{K} \frac{dK}{dt} \right) \quad (\text{Eq.3})$$

를 얻을 수 있다. 여기서 K에 대한 미분함수는 다음과 같다.

$$\frac{dK}{dt} = \frac{dK}{dT} \frac{dT}{dt} = \phi \frac{dK}{dT} = \frac{\phi A N E}{R T^2} e^{-E/RT} \quad (\text{Eq.4})$$

$T = T_0 + \phi t$, T_0 : initial temperature, ϕ : heating rate

따라서 Eq. 3은 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$\frac{dx}{dt} = (1-x) n K^n t^{n-1} \left(1 + \frac{\phi E}{R T^2} t \right) \quad (\text{Eq.5})$$

$y = Kt$ 그리고 $c = \phi E / RT^2$ 라 하면 y의 1차와 2차 미분값

은 아래와 같다.

$$\begin{aligned} \frac{dy}{dt} &= K(1+t) = y \left(1 + \frac{1}{t} \right) \quad (\text{if } T_0 \ll T, 1/t \rightarrow 0) \\ \frac{d^2y}{dt^2} &= y \left[\left(\frac{1}{t} + c \right)^2 - \frac{1}{t^2} \right] - 2 \frac{cy}{t} \approx yc^2 \end{aligned} \quad (\text{Eq.6})$$

결정화 온도 T_p 에서 $d(\delta T)/dt = 0^\circ$ 므로,

$$\begin{aligned} \frac{d(\delta T)}{dt} &= \frac{d}{dt} \left(\frac{dx}{dt} \right) = \\ \left\{ \frac{d^2y}{dt^2} y - \left(\frac{dy}{dt} \right)^2 (ny^n - n+1) \right\} ny^{n-2} (1-x) &= 0 \end{aligned} \quad (\text{Eq.7})$$

Eq. 6을 Eq. 7에 대입하면

$$ny^n - n+1 = \left(\frac{ct}{1+ct} \right)^2 \quad (\text{Eq.8})$$

만약 $ct \gg 1$ 일 경우, Eq. 8로부터

$$n(y^n - 1) = 0$$

따라서

$$y = Kt = 1$$

그러므로 핵의 밀도와 피크온도의 상호관계는 다음과 같이 표현된다.

$$Kt = ANe^{(-E_e/RT_p)} \cdot t = 1 \quad (\text{Eq.9})$$

양변에 로그를 취하면

$$\ln N = \frac{E_e}{RT_p} + \ln \phi + \text{constant} \quad (\text{Eq.10})$$

DTA 실험시 승온속도가 일정하다면(constant heating rate ϕ),

$$\ln N = \frac{E_e}{RT_p} + \text{const} \quad (\text{Eq.11})$$

Eq. 11은 $1/T_p^\alpha$ 유리상에 생성된 핵의 밀도에 비례함을 보여주고 있다. 따라서 DTA의 결정화 피크의 크기나 혹은 피크의 정점에서의 온도 T_p 는 핵생성 온도 T_n 의 함수로서 결정된다.

유리상내 석출된 $PbTiO_3$ 결정들은 적절한 산용액을 이용하여 유리상을 제거함으로써 추출될 수 있다. 570°C에서 5시간 동안 결정화시킨 시료를 1N HNO_3 용액에서 leaching한 결과와 추출물은 약 61.5 wt%였으며, Fig. 2(b&c)에서 보는 바와 같이 XRD pattern은 이들 추출된 결정들이 $PbTiO_3$ 결정임을 확인시켜 주고 있다. Fig. 2(b)에 표시된 미확인상(unknown phase)에 대한

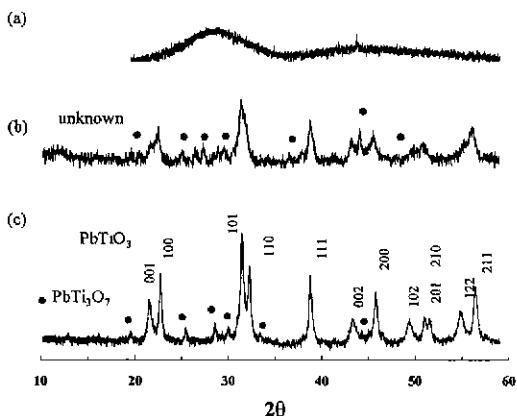


Fig. 2. X-ray patterns of (a) nucleated glass at 460°C for 2.5 hr, (b) crystallized at 570°C for 5hr and (c) residue after leaching (b)sample in 1N HNO₃ for 3hr.

파크들은 유리상 혹은 중간물질상(intermediate phase)들이 화학적 추출에 의해 제거됨에 따라 Fig. 2(c)에서 감소하고 있음을 볼 수 있다. EDX(energy dispersive x-ray) 분석으로부터 결정화 온도와 시간에 관계없이 모든 결정화된 시료에서 미량의 lead-barium-titanate 미확인상이 관찰되었으며, 화학 침출에 의해 boron-barium의 유리상이 제거되었음을 알 수 있었다. 따라서 XRD pattern에 나타난 미확인상들은 lead-barium titanate 혹은 barium titanium borate상일 것으로 추측되었다. Kuromitsu^{12,13)} 등도 BaTi(BO₃)₂와 BaB₂O₄가 BaTiO₃과 PbO-B₂O₃ 유리의 경계면에서 생성되고 있음을 보고한 바 있다. Fig. 1에서 보여지는 2개 혹은 3개의 발달파크들은 EPMA(electron probe microanalysis) 분석 결과로부터 낮은 온도에서부터 나타나는 파크에 대하여 차례로 각각 metastable lead titanate, PbTiO₃ 그리고 BaTiB₂O₃(BTB phase)의 결정화와 관계된 것으로 확인되었다.

3.2. 핵생성 부여 시간의 영향

핵생성 부여시간(nucleating time)에 대한 DTA의 결정화 온도(crystallization peak temperature)의 관계를 Fig. 3에 나타내었다. 이 그림으로부터 PbTiO₃결정의 성장에 기인하는 첫번째 결정화 파크 T_{p1} 에 대하여 (Fig. 1 참조) 1000/T_p의 값은 핵생성 부여 시간이 2.5시간까지는 급격히 증가하고 2.5시간 이후 열처리시간이 증가함에 따라 점진적으로 증가하는 경향을 보여주고 있다. 이에 반하여 BTB phase의 생성과 관련한 두번째 결정화 파크 T_{p2} 에 대한 1000/T_p는 2.5시간 이후 1.16 가까운 상수 값을 보여주고 있다. 핵생성 부여 시간에 대한 결정화

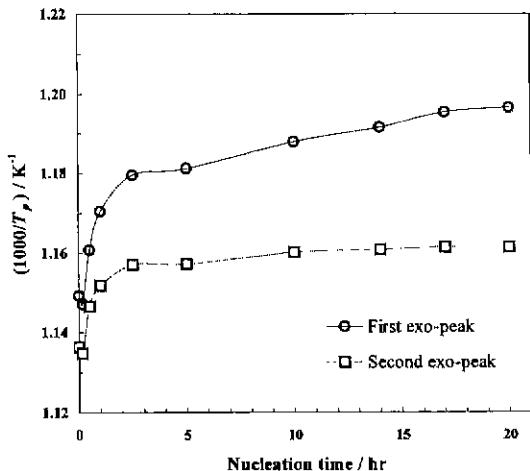


Fig. 3. Reciprocal of crystallization peak temperature versus nucleating time. (nucleating temperature: 460°C, DTA heating rate : 10°C min⁻¹)

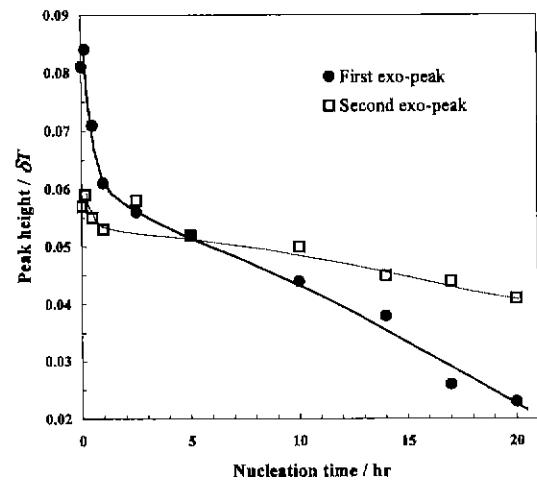


Fig. 4. Crystallization peak height versus nucleating time. (nucleating temperature: 460°C, DTA heating rate : 10°C min⁻¹)

파크 높이(δT)_p의 관계는 Fig. 4에 나타내었다. (δT)_p는 핵생성 부여 시간이 증가함에 따라 감소하고 있고 특히 T_{p2} 보다 T_{p1} 에 대하여 더욱 빠르게 감소하고 있는 경향을 볼 수 있다. 일반적으로 결정화 파크의 높이는 최대 상전이 속도(phase transformation rate)와 DTA 실험시 결정화된 체적분율을 비례하는 것으로 사료될 수 있다.

핵생성 시간의 증가에 따른 유리에서의 핵 밀도의 증가는 더 높은 상전이속도를 가져오므로 결정화 파크의 높이(δT)_p 역시 비례하여 증가하여야 한다. 그러나 Fig. 4에서 보는 바와 같이 핵생성 부여시간의 증가에 따라 (δT)_p가 감소하고 있는 것으로 보아 DTA 실험이

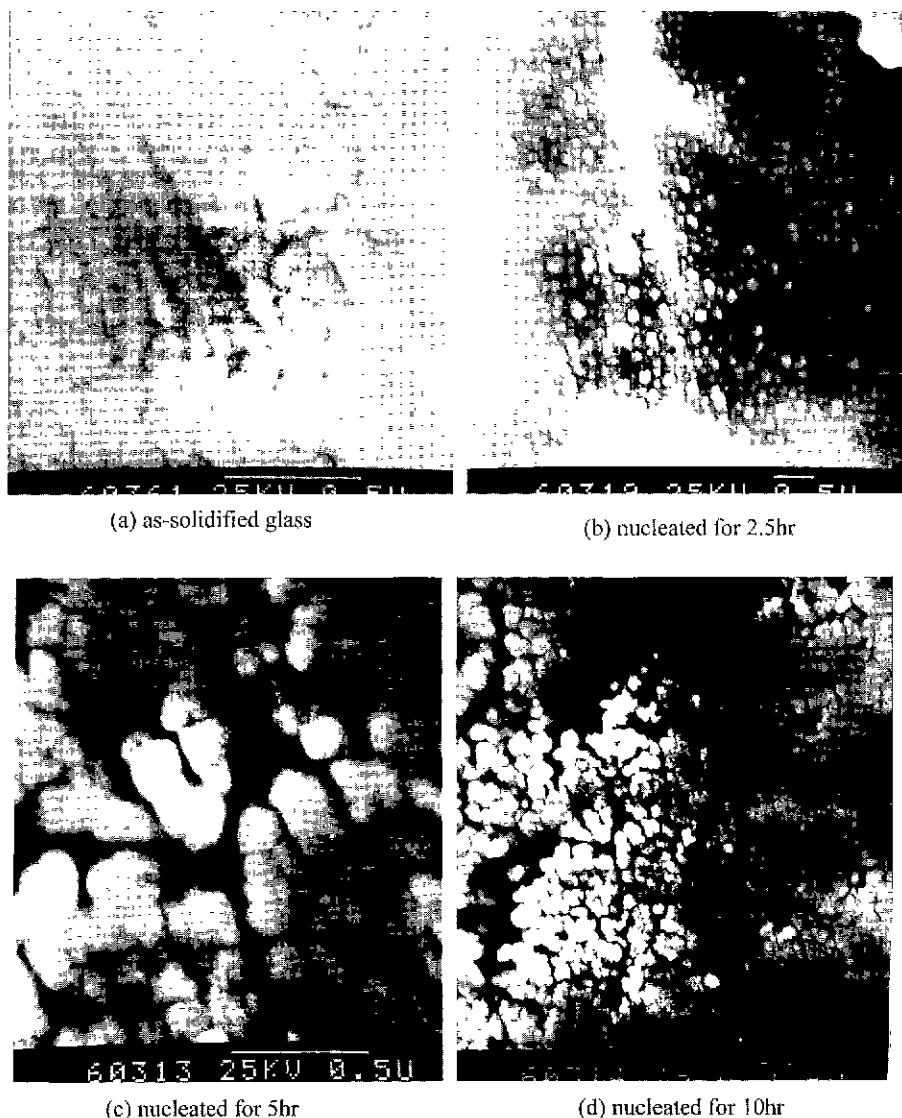


Fig. 5. SEM photographs of polished and etched surfaces for the glass samples nucleated at 460°C for a given time. (the white bar indicates 0.5 μm)

행하여지고 있는 동안 상전이 되어지고 있는 체적분율이 감소하고 있는 것으로 고려된다. 즉 최대 상전이 속도가 감소하고 있음을 암시하고 있다. 이러한 결과는 핵 생성시 부분적으로 결정화가 일어나는 것에 기인하고 있음이 SEM 관찰로부터 확인되었다. Fig. 5에서 각기 다른 시간동안 핵 형성을 위해 열처리된 샘플들의 SEM 사진들에서 볼 수 있는 바와 같이 핵생성 과정동안 부분적인 결정화가 일어나 결정상들이 처리시간의 증가에 따라 증가하고 있음을 관찰할 수 있다. 또한 이 SEM 사진 Fig. 5(b)에서 흥미롭게 관찰되는 작은 결정 입자들이 규칙적인 모양을 가지고 있는 것으로 보아

PbTiO₃ 결정일 것이라 사료된다. 그러나 Fig. 2(a)에서 보이는 바와 같이 XRD pattern은 이들 샘플들이 여전히 비정질임을 나타내고 있어 이들 PbTiO₃ 결정 입자들의 크기가 대단히 작고 또한 샘플 내에서 이들 입자의 체적비가 낮음을 암시하고 있다.

3.3. 핵생성 온도의 영향

핵생성에 대한 온도의 영향을 조사하기 위하여 유리 샘플을 핵형성이 가능한 온도범위의 각기 다른 온도에서 일정시간(2.5 hr)동안 열처리하였으며, 이들 샘플에 대한 DTA 곡선을 Fig. 6에 나타내었다. 이 그림에서 보

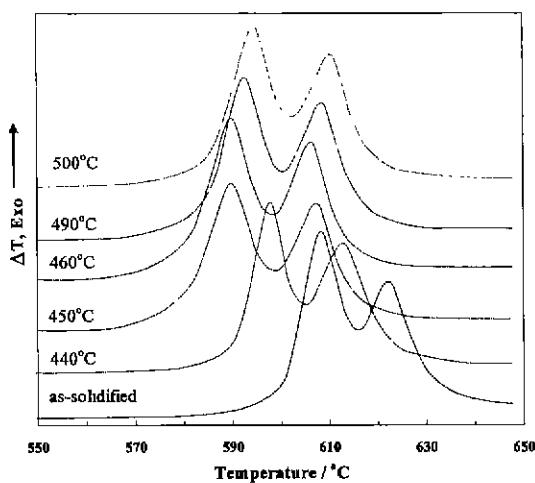


Fig. 6. DTA curves with variation of nucleation temperature. (holding time: 2.5 hr, DTA heating rate: $15^{\circ}\text{C min}^{-1}$)

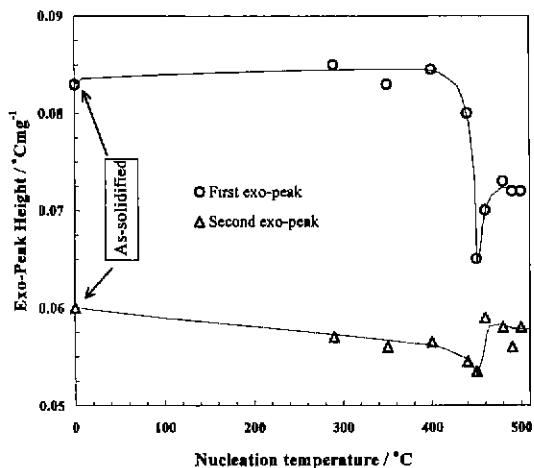


Fig. 8. Crystallization peak height versus nucleation temperature. (nucleating time: 2.5 hr, DTA heating rate: $15^{\circ}\text{C min}^{-1}$)

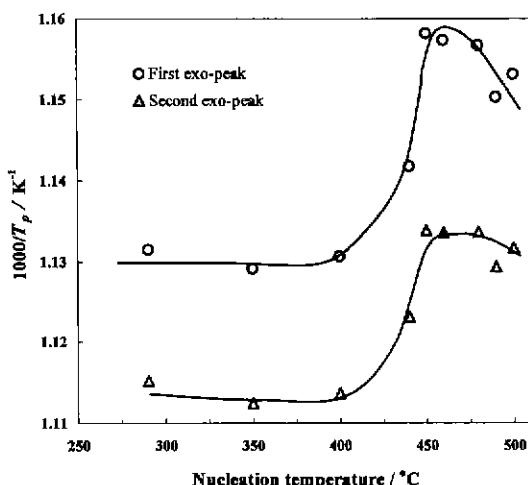


Fig. 7. Crystallization peak temperature versus nucleation temperature. (nucleating time 2.5 hr, DTA heating rate: $15^{\circ}\text{C min}^{-1}$).

는 바와 같이 결정성장에 대한 밸열피크는 처리된 핵생성 온도가 높아짐에 따라 더 낮은 온도로 이동하고 있으며, 핵생성 온도가 460°C 이상으로 높아지면 밸열 피크는 다시 높은 온도로 전환하고 있음을 알 수 있다.

DTA의 결정화 피크의 정점과 일치하는 결정화 피크 온도 T_p 의 역수를 핵생성 온도의 함수로서 Fig. 7에 도시하였다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 두 곡선 모두 460°C 에서 최대값을 보이고 있다. T_p 의 변화는 유리에서 핵의 농도 변화에 기인하며 이는 곧 생성된 핵의 밀도가 460°C 에서 최대임을 나타낸다. Fig. 8에는 결정화 피크

의 크기 δT_p 를 온도의 함수로서 나타내는데, δT_p 와 생성된 핵의 수 N 간의 상호관계는 확립되지 않았지만, lithium disilicate glass의 연구¹⁰⁾에서 보여 주듯이 일정한 증온속도하에서 δT_p 는 N 에 비례할 것으로 사료된다. 그러나 본 실험에서는 Fig. 8에 나타난 바와 같이 PbTiO₃의 결정화에 대한 피크의 δT_p 는 440°C 에서 급격히 감소한 후 다시 온도의 증가에 따라 약간 증가하는 경향을 보이고 있다. 이는 이 온도범위에서 핵이 형성되는 동안 부분적으로 결정화가 일어나는 반면에 결정 성장 속도는 거의 일정하기 때문이다. 따라서 결정화 온도와 핵생성 온도의 관계는 핵생성 온도의 적정화를 위해 사용되는 것이 가능하다. 결정화 피크의 크기와 핵생성 온도와의 상호관계는 핵 생성 온도의 적정화에 부가하여 핵형성 및 결정성장 과정에 대한 더욱 자세한 정보를 얻는 데 유용한 인자로서 사용될 수 있을 것이다.

4. 결 론

유리의 DTA 측정에 있어 결정화 피크 온도에서의 변화는 핵생성 속도가 최대가 되는 온도를 결정하는데 있어 간편하고 빠른 인자로서 이용될 수 있다. 이 방법은 핵화 및 등온에서의 결정 성장 과정을 거치는 고전적인 방법에 비하여 더욱 적은 노력과 시간을 요구한다. DTA에서 피크온도는 핵생성 온도와 처리시간과 관련하여 핵생성 및 결정성장의 적정 온도범위를 결정하는 데 있어 훌륭한 기준으로서 사용될 수 있음을 확인하였다. 그러나 피크의 크기는 이와 관련하여 명확한 상호관계를 보이지 않고 있다. 이와 같은 DTA 분석기술을 응용하여 4성분계 $30\text{PbO}-27.5\text{B}_2\text{O}_3-30\text{TiO}_2-12.5\text{BaO}$ 유리에서

PbTiO_3 의 결정화를 위한 최대 해 형성을 위한 온도는 460°C 이고 처리시간은 약 3시간이었음을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 한양대학교 신소재 공정 연구원의 Post-Doc. 지원 연구비에 의해서 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

REFERENCES

- Kenji Uchino, 'Electrostrictive Actuators: Materials and Applications,' *Ceramic Bull.*, **65**(4), 647-52 (1986).
- A. Herczog, 'Microcrystalline BaTiO_3 by Crystallisation from glass,' *J. Am. Ceram. Soc.*, **47**(3), 107-15 (1964).
- C.G. Bergeron and C.K. Russell, 'Nucleation and Growth of Lead Titanate from Glass,' *ibid.* **48**(3), 115-18 (1965).
- D.G. Grossman and I.O. Isard, 'Lead Titanate glass-ceramics,' *ibid.* **52**(4), 230-31 (1969).
- K. Kusumoto and T. Sekiya, 'Preparation of Lead Titanate Particles by Crystallization of Glass,' *Mat. Res. Bull.*, **28**, 885-91 (1993).
- M.F. Barker, Tian-He Wang and P.F. James, 'Nucleation and Growth Kinetics of Lithium Disilicate and Metal-silicate in Lithia-silica Glasses,' *phys. Chem. Glasses*, **29**(6), 240-48 (1988).
- E.D. Zanotto and A. Galhardi, 'Experimental Test of the General Theory of Transformation Kinetics: Homogeneous Nucleation in $\text{Na}_2\text{O}-2\text{CaO}-3\text{SiO}_2$ Glass,' *J. Non-Cryst. Solids*, **104**(1), 73-80 (1988).
- A. Marotta, A. Buri, F. Branda and S. Saiello, 'Nucleation and Crystallization of $\text{Li}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$ Glass-a DTA Study.' In *Advanced Ceramics*, Vol. 4, 'Nucleation and Crystallisation in Glasses,' Edited by J.H. Simmons, D.R. Uhlmann & G.H. Beall, American Ceramic Society, Columbus, Ohio, 146-52 (1982).
- X. Xu, J. Li and L. Yao, 'The Crystal Nucleation of Li-Al Glasses,' *J. Shanghai Inst. Build Mater.*, **2**, 104-9 (1989).
- C.S. Ray and D.E. Day, 'Determining the Nucleation Rate Curve for Lithium Disilicate Glass by Differential Thermal Analysis,' *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(2), 439-42 (1990).
- W.A. Johnson and R.F. Mehl, 'Reaction Kinetics in Processes of Nucleation and Growth,' *Trans. AIME*, 135, 416-42 (1932); M. Avrami, 'Kinetics of Phase Change I General Theory,' *J. Chem. Phys.*, **7**, 1103-12 (1939).
- Y. Kuromitsu, S.F. Wang, S. Yoshikawa & R.E. Newnham, 'Interaction Between Barium Titanate and Binary Glasses,' *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(2), 493-98 (1994).
- Y. Kuromitsu, S.F. Wang, S. Yoshikawa & R.E. Newnham, 'Evolution of interfacial Microstructure Between Barium Titanate and Binary Glasses,' *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(3), 852-56 (1994).