

PbO-B₂O₃-TiO₂-BaO계의 유리화에 대한 전이온도 및 성분 원소비의 영향

이선우 · 심광보* · 오근호*

한양대학교 신소재공정공학원
*한양대학교 세라믹공정연구센터
(1998년 7월 22일 접수)

Effects of Transition Temperature and Atomic Ratio on Glass Formation Tendency in the PbO-B₂O₃-TiO₂-BaO System

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

Department of Ceramic Engineering, Hanyang University
*Ceramic Processing Research Center (CPRC), Hanyang University
(Received July 22, 1998)

요 약

4성분계 PbO-B₂O₃-TiO₂-BaO 유리조성에서 전이온도 및 성분원소의 원자비가 유리형성에 미치는 영향을 조사하였다. 유리화 경향은 용융액과 결정화온도 또는 유리전이온도간의 온도차가 작을수록, 결정화온도와 유리전이온도간의 온도차가 클수록, 그리고 공용 유리조성에 가까울수록 유리화 경향은 증가하였다. 유리조성의 성분원자비는 유리조성계 설계에 있어 중요한 척도로서 사용될 수 있으며, 용융액의 단위구조에 있어 Pb와 Ti원소 사이에 B와 Ba원소들이 위치하는 정도가 중요한 인자로서 작용하였다.

ABSTRACT

The glass forming ability of the PbO-B₂O₃-TiO₂-BaO system was investigated in relation to transition temperatures and the atomic ratio between constituents. Glass forming tendency was improved as the temperature differences between liquidus temperature and crystallization (or glass transition) temperature decreased and the temperature difference between crystallization and glass transition temperatures increases. The atomic ratio could be used as a criterion to design glass systems. The interposition of B and Ba atoms between Pb and Ti atoms was one of important factors in glass formation.

Key words : Atomic ratio, Glass formation, Transition temperature, Natural cooling, PbTiO₃, B₂O₃, BaO

1. 서 론

최근 전기 및 전자분야에서 글라스 세라믹스의 응용에 대한 관심이 증대되고 있다.¹⁻⁴⁾ 이는 글라스 세라믹스 제조공정시 유리 제조공정을 이용할 수 있다는 점에서 요구되는 최종제품의 형상 및 크기의 제어가 용이하고, 유리상에 결정을 석출시킴으로써 결정화 열처리중 수축 변형이 적어 최종제품이 우수한 치밀성을 가지며, 또한 미세구조의 제어가 기존의 분말소결법에 비해 용이하고 조성변화를 통하여 넓은 범위에 걸쳐 최종물성의 조정이 가능하기 때문이다.

PbTiO₃는 큐리온도가 약 490°C,⁵⁾ 격자상수의 c/a비가 1.064로⁶⁾ 매우 크고, 높은 전기-기계적 이방성을^{7,8)} 가지

고 있는 전형적인 압전성/강유전성 재료로서 폭 넓은 응용이 기대됨에도 불구하고 그렇지 못한 것이 현실이다. 이는 순수한 PbTiO₃는 소결온도에서 Pb의 휘발성이 크고, 큐리점에서 cubic-tetragonal 상전이가 일어날 때 큰 격자상수비에 기인한 응력의 발생으로 최종 제품이 치밀하지 못하고 부서지기 쉬우며,⁹⁾ 높은 큐리온도 및 큰 항전장에 기인하여 분극이 용이하지 않기 때문이다. 이러한 점들을 극복하기 위하여 PbTiO₃ 글라스 세라믹스의 개발에 대한 관심은 Grossman & Isard¹⁰⁾ 이래로 꾸준히 증대되고 있음에도 큰 성과를 보이지 않고 있는데, 이는 위에서 열거한 분극의 어려움과 함께 고풍량 PbTiO₃/저함량 유리상을 가지는 조성의 유리형성이 어렵기 때문이라고 사료된다.

기존에 연구 보고된^{11,12)} 대부분의 PbTiO₃계 유리시료는 급속냉각기술(rapid solidification/quenching technique)으로 제조되었는 바, 이는 일반적 냉각에 의한 고풍량 PbTiO₃ 유리제조가 극히 어렵다는 것을 반영하고 있으며(Fig. 1 참조), 또한 유리제조공정의 이점을 활용할 수 없다는 단점이 따른다. 반면에 용융액을 유리화할 때 냉각속도를 증가시키지 않는 일반적 냉각법을 적용할 때는 제조시 형상 및 크기에 있어 응용성을 가질 수 있으나, 유리화가 가능한 조성이 크게 제한됨으로써 글라스-세라믹스의 응용에 있어 큰 저해요인이 되고 있다. 따라서 일반적 냉각법에 의한 유리화 경향에 미치는 주요 인자를 밝혀냄으로써 고풍량의 PbTiO₃를 갖는 유리 조성의 설계가 가능할 뿐만 아니라, 급속냉각기술을 응용할 경우 자연 냉각법에 의한 경우보다 더 높은 PbTiO₃ 함량을 갖는 유리를 손쉽게 제조할 수 있으므로, 유리화에 미치는 이들 인자들의 상호관계를 밝히는 것이 무엇보다도 중요하다.

용융액의 유리화 경향은 냉각속도, 용융온도, 용융액 체적, 전이온도 등과 같은 많은 요소들에 의해 좌우되며, 이들 요소들은 상호 관련되어 있어 일률적 법칙으로 규정할 수는 없다. 그러나 냉각속도나 용융액의 체적이 일정하다고 가정할 때, 유리화 경향은 주로 전이온도(즉 유리전이온도, 결정화온도, 용융온도 등) 및 화학조성에 크게 의존하는 바, 본 연구에서는 4성분계 PbO-B₂O₃-TiO₂-BaO계에서 일반적 냉각법을 이용한 용융액의 유리화 경향에 미치는 이들 인자들의 상호관계를 규명하고자 하였다.

2. 실험방법

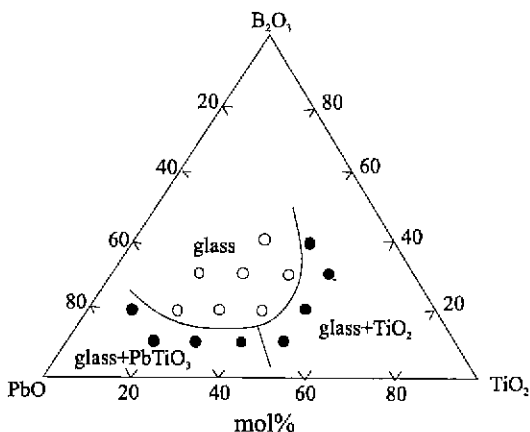


Fig. 1. Phase relations in the PbO-TiO₂-B₂O₃ system based on the rapid quenching technique.¹²⁾ (Open circles: forming glass, Close circles: crystallized).

출발 유리조성 화합물은 조성에 따른 각 성분 산화물 분말을 정량하여 자기질 유발에서 아세톤을 용매로 사용하여 함께 혼합한 후, 120°C에서 건조하였다. 시료의 양은 직경 11 mm, 높이 40 mm의 급속동 몰드를 채울 수 있는 부피가 되도록 조성에 따라 약 20~40 gr으로 조정하였다. 건조된 혼합물을 백금 도가니에 넣고 약 400°C로 가열하여 수분과 잔류 아세톤을 완전히 제거한 후, 800~1300°C에서 5~10분간 용융하였다. 용융액은 400°C로 예열된 급속동 몰드를 이용하여 성형한 후, 약 400°C에서 30분 이상 열처리한 다음 전원을 끊고 르내에서 서냉시켰다. 성형 혹은 어닐링 과정 중 결정화가 일어난 시료는 최고 1300°C까지 용융온도를 높이며 용융-유리화 실험을 반복 시도하였다. 이때 재용융-유리화 실험시 용융 중 출발화합물의 조성변화를 고려하여 3회 이상 재사용하지 않았다.

주어진 유리조성의 유리화 결과는 전이온도 측정을 위해 열시차 분석기(DTA) 및 hot-stage microscope (HTM)를 이용하였으며, 구조 및 화학분석을 위해 전자현미경(SEM)과 XRF(x-ray fluorescence analysis), EDX(energy dispersive X-ray analysis), 그리고 X-ray회절분석을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

먼저 4성분계 유리조성에 대한 유리화 실험에 앞서 BaO를 사용하지 않은 3성분계 PbO-B₂O₃-TiO₂ 유리조성을 갖는 용융액에 대하여 유리화를 시도한 결과, 유리 조성 중 PbO 및 B₂O₃의 함량이 대단히 큰 경우를 제외하고 일반적 냉각법에 의해 유리를 제조할 수 없었다. 그러나 이들 3성분계 유리조성에 BaO를 더한 4성분계 유리조성을 사용했을 때 유리화 경향은 크게 증가되었다. Modifier로서 BaO의 첨가는 유리조성 화합물의 용융온도를 크게 낮추는 효과를 가지며 또한 냉각시 과냉각액에서 PbTiO₃의 결정화를 지연시키는 효과를 나타내었다. 일반적 냉각법에 의한 유리형성은 4성분계 유리 조성 중 PbO-TiO₂(약 1:1 비로) 함량이 최고 79 mol%까지 가능하였으며, 이는 지금까지 보고된 일반적 냉각법에 의해 제조된 lead titanate계 유리로서는 최고의 함량을 가지는 것으로 사료된다.

출발유리조성과 용융액의 유리화로 얻은 유리샘플의 조성차를 조사하기 위하여 XRF(X-ray fluorescence) 정량분석을 행하였다. 상당량의 boron이 용융 중 휘발되었을 것으로 사료되나, 사용한 기기에서는 boron을 검출할 수 없었다. 따라서 분석 가능한 Pb, Ti, Ba 원소들만을 측정하여 이들 원소들을 무게 백분율(wt%)로 계산하여 용융 전 조성비와 유리화 후 조성비를 비교한

결과, 높은 용융온도에 기인하여 출발조성 대비 손실량은 약 2~10 wt% Pb 및 약 1.5~7 wt% Ba이었다. 특히 결정화된 시료의 X-ray분석결과 결정화 온도나 열처리 시간에 관계없이 Ti-rich pyrochlore상이 존재하는 것으로 보아 Pb의 손실은 유리조성 중 Ti의 함량을 상대적으로 증가시킴으로써 결정화 과정에서 과량의 Ti으로 인해 Ti-rich pyrochlore상의 생성을 초래하는 것으로 사료된다. 따라서 용융 중 이러한 Pb의 손실을 보충하기 위하여서는 출발조성에 과량의 Pb를 첨가해야 할 것으로 사료된다.

3.1. 유리화 경향에 대한 전이온도의 상관관계

보다 체계적인 유리화 경향을 조사하기 위하여 가능한 넓은 조성범위에서 높은 PbTiO₃ 함량을 부여할 수 있는 유리조성을 기초실험결과를 토대로 하여 30PbO-30TiO₂-(40-x)B₂O₃-xBaO(mol%)계를 선택하였다. 이때 BaO는 0~25 mol%까지 유리조성 중 B₂O₃ 함량대신 첨가하였다.

Fig. 2에 BaO의 함량 및 용융온도(glass formation temperature, T_g)에 따른 유리화 경향을 유리형성(GL), 부분 결정화(PC), 그리고 결정화(CR) 영역으로 나누어 실선으로 구분하여 나타내었으며, 유리화 과정에서 생성된 결정상들도 그 생성영역을 점들로 함께 표시하였다. 이 그림에서 보는 바와 같이 유리화 경향은 BaO의 첨가에 따른 유리조성의 용융온도(T_g)의 변화에 대단히 크게 영향을 받고 있었다. 유리화를 위한 출발조성의 용

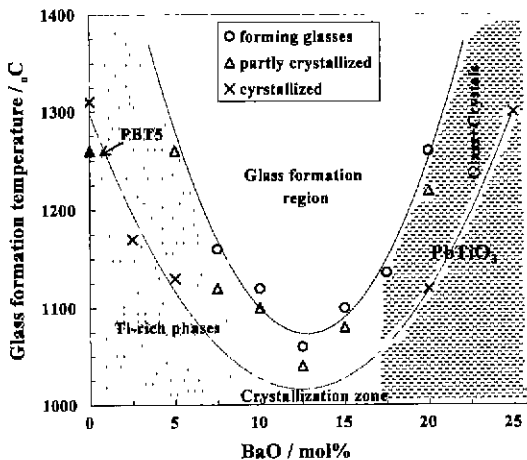


Fig. 2. The glass forming ability as a function of BaO content in 30PbO-(40-x)B₂O₃-30TiO₂-xBaO (mol%) system (PBT5: 40PbO-30B₂O₃-30TiO₂, Glass formation temp.: the melting temperature of an initial oxide composition for forming glass).

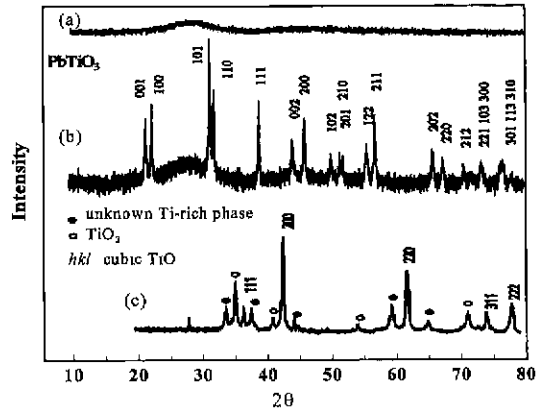


Fig. 3. X-ray diffraction patterns for the as-solidified samples: (a) the glass sample of 30PbO-30TiO₂-27.5B₂O₃-12.5BaO, (b) partly crystallized sample of 30PbO-30TiO₂-22.5B₂O₃-17.5BaO (mol%) and (c) partly crystallized sample of 30PbO-30TiO₂-32.5B₂O₃-7.5BaO (mol%).

융온도는 12.5 mol% BaO에서 약 1040°C로 가장 낮았으며, BaO가 12.5 mol%보다 감소하거나 증가함에 따라 유리화 용융온도가 증가하는 것은 공융(eutectic) 효과에¹³⁾ 의한 유리화 경향을 나타내고 있다. 일반적 냉각에 의한 용융액의 유리화는 7.5~20 mol% BaO에서 가능하였으며, BaO 함량이 이 범위를 벗어나는 경우는 일반적 냉각법에 의한 유리형성이 불가능하였다.

Fig. 3에 유리화 실험결과 얻은 대표적인 시료들의 X선회절도를 나타내었다. 일반적 냉각법에 의해 용융액으로부터 제조된 유리는 투명하였으며 열은 노란색을 띠고 있었으며, Fig. 3a의 X선회절도는 전형적인 비정질 상태를 보여주고 있다. 냉각중 결정화된 시료에서 발견되는 결정상들은 X선회절 및 SEM, EDX 관찰 결과 2가지 종류로 구분될 수 있었다. 첫번째는 Fig. 3b의 X선회절에 나타난 바와 같이 PbTiO₃ 결정이 냉각중 생성되는 경우로서 용융온도가 비교적 높고 BaO의 함량이 약 15 mol% 이상인 경우 나타났다. 두번째 범주는 침상의 TiO₂ 혹은 Ti-rich phase들로서 이들 Ti-rich phase (Fig. 3c)들은 주로 유리조성 중 BaO의 함량이 비교적 적은(즉 BaO<7.5 mol%) 용융액의 유리화 과정에서 나타났으며, 이는 용융액 중의 상분리 현상 혹은 TiO₂ 분말이 용융액에 완전히 용해되지 않고 입자상태로 남아 냉각과정 중 핵 생성 seed로서 작용하였기 때문이라고 사료된다.

Fig. 4는 파냉각에 의해 얻어진 유리샘플의 액상온도(liquidus temperature, T_l), 유리전이온도(T_g), 그리고 결정화 온도(T_c)를 DTA와 hot-stage 현미경을 이용하여 측정된 것이다. 액상온도의 경우 측정방법에 따라 결

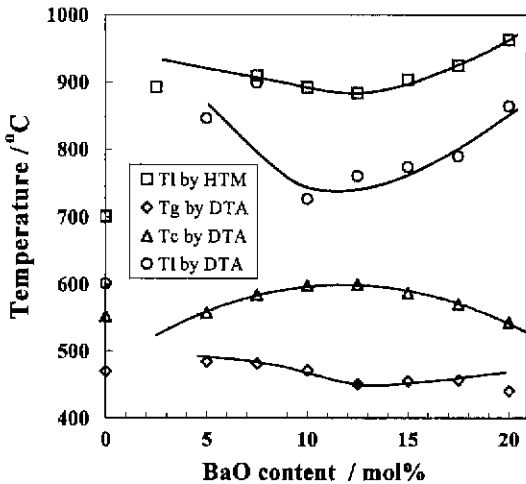


Fig. 4. Liquidus temperature as a function of the BaO content in 30PbO-(40-x)B₂O₃-30TiO₂-xBaO (x=2.5~20 mol%) system (0 mol% BaO 60PbO-10TiO₂-30B₂O₃).

대값의 차이를 보이고 있으나 약 10~12 mol%에서 최소 값을 보이고 이 값을 중심으로 다시 증가하고 있어 BaO함량에 따른 액상온도의 변화추이는 같음을 알 수 있다. DTA와 HTM으로 측정된 액상온도의 값이 다른 것은 DTA상의 액상온도는 결정화 과정을 거친 후 결정의 액화온도를 나타낸 것이고, HTM을 이용한 측정에서는 용융액의 온도감소에 따라 용융액의 결정화가 일어나는 온도를 관측한 것이기 때문이다. Fig. 2의 유리화 경향을 고려할 때, Fig. 4는 약 12.5 mol% BaO를 중심으로 액상온도와 유리전이온도가 낮을수록 그리고 결정화 온도가 높을수록 유리화 경향이 증가함을 보여주고 있다. 그러나 3성분계 조성을 갖는 PBT5 샘플의 경우 대단히 낮은 액상온도를 보이고 있는데, 이는 유리화 경향이 온도뿐만 아니라 용융액의 구조에 의해서도 큰 영향을 받고 있음을 나타낸다.

고전적인 유리형성 kinetic 이론에 따르면 유리조성계의 유리 형성력은 핵생성속도 및 결정화 속도로 정의할 수 있으며, 이들 핵생성속도와 결정화속도는 냉각속도와 냉각온도구간(T_l-T) 및 용융액 점도에 의해 결정된다.^{14,15)} 이들 요소들은 결국 유리조성이 갖는 전이온도간의 온도차 혹은 온도비의 함수이므로, 전이온도간의 상관관계가 매우 중요함을 알 수 있다. 또한 유리화되기 위해서는 결정화 온도구간에서 결정화가 일어나지 않고 파냉각되어야 하므로 온도차 T_l-T_c or T_l-T_g 를 최소냉각구간으로 설정할 수 있다. Fig. 5에 액상온도 T_l (혹은 용융온도 T_f), 결정화온도 T_c 그리고 유리전이온도 T_g 사이의 온도차를 유리조성의 BaO 함량의 함수로서 나타

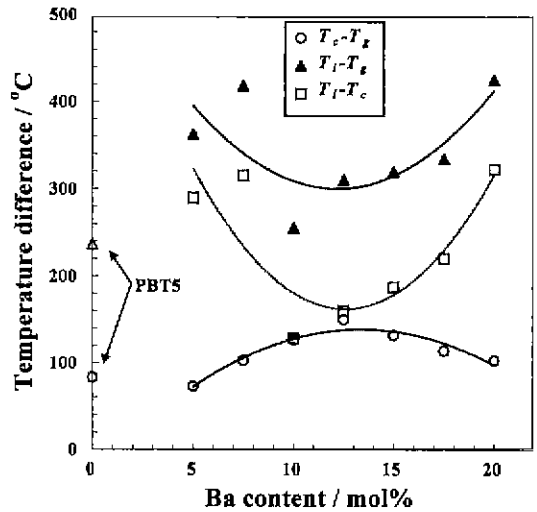


Fig. 5. Temperature differences between transition temperatures with varying Ba content in 30PbO-30TiO₂-(40-x)B₂O₃-xBaO (mol%).

내었다. 유리화 경향이 12.5 mol% BaO에서 가장 크고 BaO함량이 이 값에서 벗어남에 따라 유리화 경향이 나빠지고 있는 것을 보이고 있는 Fig. 2을 고려하면, Fig. 5은 용융액과 결정화온도 또는 유리전이온도 사이의 온도차 T_l-T_g 와 T_l-T_c 가 작을수록, 그리고 결정화온도와 유리전이온도간의 온도차 T_c-T_g 가 클수록 용융액의 유리화 경향은 증가하고 있음을 보여주고 있다. 이는 결정화를 억제하며 적절한 냉각속도로 냉각되어야 할 최소 냉각구간이 작아짐에 따라 냉각속도를 크게 증가시키지 않고도 유리화가 용이하게 이루어지고 있으며, 또한 결정화온도와 유리전이온도의 차이가 커짐에 따라 결정성장에 필요한 활성화에너지의 증가로 결정화가 지연됨으로써 유리화 경향이 증가된다고 사료된다.

3.2. 유리조성의 영향

유리화 경향과 용융액 구조의 관계를 명확히 이해하기 위해서는 유리구조분석 및 핵화와 결정화에 따른 미세구조분석이 필요하며, 현재 이에 대한 깊이 있는 실험을 진행 중에 있으므로 이에 관한 자세한 보고는 뒤로 미루고, 본 연구보고에서는 유리조성에 따른 유리화 경향을 조사하기 위하여 PbO-B₂O₃-TiO₂-BaO계 유리조성 중 각 원소의 단순 함량비(atomic ratio)를 유리화 결과와 비교하였다. 유리화 경향은 이미 살펴본 바와 같이 유리 조성계의 전이온도 뿐만 아니라 용융액의 구조와도 밀접한 관계를 가지고 있으며, 용융액의 구조는 용융온도 및 조성에 크게 영향을 받을 것이기 때문이다.

X선 회절분석에 따르면 순수한 혹은 일부 B₂O₃를 포

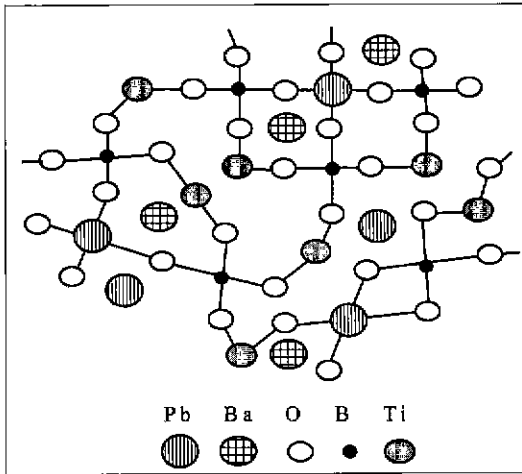


Fig. 6. Schematic two dimensional diagram of the structure of PbO-TiO₂-B₂O₃-BaO glass.

합한 용융액으로부터 형성된 PbTiO₃ 유리의 단위구조는 Pb₂Ti₂O₆ pyrochlore¹⁶⁾ 혹은 결정격자 상수가 perovskite PbTiO₃의 보다 작은 PbTiO₃ 결정에¹¹⁾ 기초하며, sol-gel derived 비정질 PbTiO₃는¹⁷⁾ perovskite PbTiO₃의 단위구조를 가진다. 따라서 본 실험에서 사용한 4성분계에 있어 Pb원자는 중간구조를 가진 PbTiO₃, PbO₂, 그리고 Pb²⁺ 이온형태로 존재한다고 가정할 수 있다. 유리화를 위한 이상적인 용융액 구조는 냉각시 용융액이 망목상 구조를 유지함으로써 핵화 및 결정화를 유발하는 이온의 이동을 억제할 수 있어야 한다. 따라서 Fig. 6과 같이 각 원소들은 용융액상에 균일하게 분포하여야 하며, glass former인 B 원자가 강한 망목상 구조를 network intermediate인 Ti와 일부 Pb 원자들과 함께 형성하고, B 혹은 Ba 원자가 Pb와 Ti원자 사이에 균일하게 위치하고 있음으로 해서 냉각시 PbTiO₃ 결정화의 energy wall을 형성하는 것이다. 이를 위해 먼저 다음과 같은 가정을 설정하였다.

- 1) 강한 망목상구조를 형성하기 위하여 B원자가 non-bridging oxygen을 형성하지 않으며 4배위를 가져야 한다.
- 2) 용융액의 네트워크를 형성하는 단위구조는 B-Ti

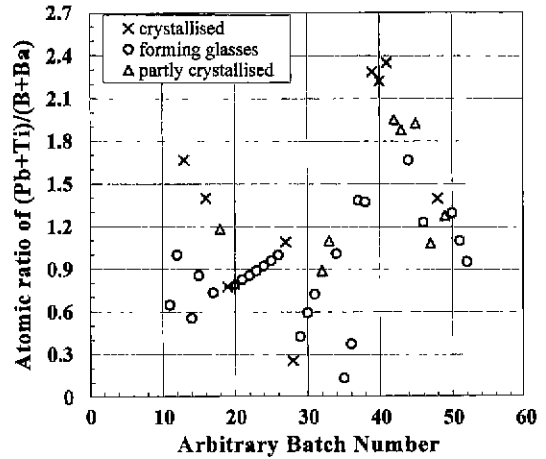


Fig. 7. Effect of the atomic ratio (mole ratio) of Pb+Ti to B+Ba on glass formation in the PbO-TiO₂-B₂O₃-BaO system.

혹은 Ti-B-Pb linkage이다.

3) B(혹은 Ba와 함께) 원자가 가능한 한 Pb와 Ti 원자 사이에 위치하여야 한다.

Table 1에 위와 같은 가정에서 제시한 유리단위구조를 형성하기 위한 이론적 원소비(atomic ratio)와 유리화 결과로부터 구한 실험치를 함께 표시하였다. 이러한 단순한 유리조성 중 원자비의 계산이 위에서 제시한 가정을 성립시키는 충분조건은 되지 않으나, 가정에서 필요한 유리구조를 형성하기 위해서는 Table 1에 표시한 이론적 원소비를 만족시켜야 하는 필요조건은 명백하다. 예로써 나타낸 Fig. 7과 같이 조성이 다른 약 60여 batch에 대한 300여회 이상의 용융-유리화 실험결과로부터 유리형성을 만족하는 원소비를 구하였다. Table 1에서 유리화 실험결과에 따른 원소비와 이론적 가정에 구한 원소비를 비교하여 보면 비교적 잘 일치하고 있어, 위의 가정이 적절하였음을 나타내고 있다. 특히 R_{(Pb+Ti)/B}와 R_{(Pb-1)/(B+Ba)}는 이론치와 실제 유리화 결과가 잘 일치하고 있어 B와 Ba원자들이 Pb와 Ti원자들 사이에 위치하는 정도가 유리화에 큰 영향을 미치고 있음을 알 수 있다.

4성분계 PbTiO₃ 유리조성에 있어 유리형성을 위한 각

Table 1. The Atomic Ratio for Glass Formation in the Quaternary System of PbO-B₂O₃-TiO₂-BaO

Atomic ratio		R _{O/B} *	R _{O/(B+Ti)}	R _{O/(B-Pb+Ti)}	R _{(Pb+Ti)/B}	R _{(Pb-Ti)/(B+Ba)}
Theoretical for glass formation		=2-4	=1.75-2	=1.83-2	<2	<1
Glass formation results	Glass formation region	1.6-4.2	1.7-2.35	1.56-1.7	0.3-1.7	0.3-1
	Crystallization region	>4.2	>2.35	1.52-1.56	>1.7	>1

*The atomic ratio for the independent BO₂ units.

원소의 한계함량은 B₂O₃>20 mol%, 5<PbO<40 mol%, 5<BaO<20 mol%, TiO₂<35 mol%였으며, Table 1은 PbTiO₃ 유리조성계를 설정하는데 있어 매우 중요한 정보를 제공하고 있다고 사료된다.

4. 결 론

4성분계 PbO-B₂O₃-TiO₂-BaO의 일반적 냉각에 의한 유리화 실험 결과를 정리하면 다음과 같다.

1. 유리형성 경향은 3성분계 PbO-B₂O₃-TiO₂에 BaO를 첨가하였을 때 현저히 증가하였으며, 유리화는 BaO 함량이 7.5~20 mol%일 때 가능하였다.

2. 30PbO-(40-x)B₂O₃-30TiO₂-xBaO(mol%)의 유리 조성에서 BaO함량이 12.5 mol%일 때 가장 낮은 유리형성온도를 보임으로써 eutectic 유리조성에 가까울수록 유리화 경향은 증가하였다.

3. 유리화 경향은 결정화온도에 비례하였으며 용융온도, 용융액온도 그리고 유리전이온도에 반비례하였다.

4. 용융액과 결정화온도 또는 유리전이온도간의 온도차 T₁-T₈와 T₁-T₆가 작을수록, 그리고 결정화온도와 유리전이온도간의 온도차 T₆-T₈가 클수록 용융액의 유리화 경향은 증가하였다. 이러한 유리화-전이온도의 상관관계는 전이온도의 함수로서 용융액의 점도를 고려함으로써 잘 설명될 수 있다.

5. 유리화 경향과 유리단위구조를 형성하기 위한 유리 조성 중 원소비는 밀접한 상호관계를 보이고 있다. 유리의 단위구조는 Ti-B-Pb linkage로 설명될 수 있으며 특히 Pb와 Ti 원소 사이에 B과 B원소가 위치하는 정도가 결정화에 큰 요인으로 작용하였다.

6. 위와 같은 전이온도 및 유리조성 중 원소비와 유리화 경향의 상호관계를 이용한다면 새로운 유리계의 설계에 있어 많은 시간과 노력을 절감할 수 있을 것이다.

REFERENCES

1. Michael J. Reece, Clive A. Worrell, Graham J. Hill and Roger MOrrell, "Microstructures and Dielectric Properties of Ferroelectric Glass-ceramics," *J. Am Ceram. Soc.*, **79**(1), 17-26 (1996).
2. Hiroyasu Konaka, Fumiaki Miyaji and Tadashi Kokubo, "Preparation and Magnetic Properties of Glass-ceramics Containing α -Fe for Hyperthermia," *J. Ceram. Soc. Japan*, **105**(10), 833-836 (1997).
3. Yi Hu, N.-H. Liu and U.-L. Lin, "Glass Formation and Glass Structure of the BiO_{1.5}-PbO-CuO System," *J. Mat. Sci.*, **33**, 229-234 (1998).
4. P. F. James, "Glass Ceramics: New Compositions and Uses," *J. Non-Cryst. Solids*, **181**, 1-15 (1995).
5. G. Shirane, S. Hoshino and K. Suzuki, "X-ray Study of the Phase Transition in Lead Titanate," *Phys. Rev.*, **80**, 1105 (1950).
6. H. D. Megaw, Proc. Phys. Soc., London. **58**, 10 (1946) In: F. Jona and G. Shirane, Ferroelectric crystals, Dover Pub., New York, p. 236 (1993)
7. M. L. Calzada and L. Del Olmo, "Piezoelectric Behavior of Pure PbTiO₃ Ceramics," *Ferroelectrics*, **123**, 233-241 (1991).
8. S. Ikegami, I. Ueda and T. Nagata, "Electromechanical Properties of PbTiO₃ Ceramics Containing La and Mn," *J. Acous. Soc. Am.*, **50**(4), 1060-1066 (1971).
9. Y. Matsuo and H. Sasaki, "Effect of Grain Size on Microcracking in Lead Titanate Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**(4), 229-231 (1966).
10. D. G. Grossman and J. O. Isard, "Lead Titanate Glass Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**(4), 230-231 (1964).
11. T. Nakamura, M. Takashige and H. Terauchi, "The Structural, Dielectric, Raman-spectral and Low-temperature Properties of Amorphous PbTiO₃," *Jap. Appl. Phys.*, **23**(10), 1265-1273 (1984).
12. K. Kusumoto and T. Sekiya, "Preparation of Lead Titanate Particles by Crystallization of Glass," *Mat. Res. Bull.*, **28**, 885-891 (1993).
13. H. Rawson, In Proceedings IV International Congress on Glass, Paris, pp. 62-69, Imprimerie Chaix, Paris. 1956.
14. Zdenek Strnad, "Glass-ceramics Materials," pp. 9-28, Elsevier, 1986.
15. M. Cohen and D. Turnbull, "Composition Requirement for Glass Formation in Metallic and Ionic Systems," *Nature*, **189**, 131-132 (1961).
16. H. Ozawa and R. Unl, "Structure Study of Amorphous Lead Titanate by the Energy Dispersive X-ray Diffraction Method," *J. Appl. Cryst.*, **19**, 395-399 (1986).
17. A. K. Nandi, "Structure of Sol-gel Derived PbTiO₃ Dried Lead Titanate Gel," *Phys. Chem. Glasses*, **32**(4), 157-160 (1991).