

## 액상 소결 중의 비정상 입성장에 대하여

최 균 · 김도연

서울대학교 공과대학 미세조직 창의연구원

### Abnormal Grain Growth During the Liquid-Phase Sintering

Kyoon Choi and Doh-Yeon Kim

National Creative Research Initiative Center  
for Microstructure Science of Materials,

College of Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

#### 1. 서 론

분말 성형체를 고온에서 열처리하면 전체 계면에너지를 줄이려는 구동력에 의하여 치밀화와 입성장이 일어난다. 액상 소결의 경우에는 각 입자들 간의 크기 차에 기인한 용해도 차이에 의하여 작은 입자들이 녹으면서 큰 입자들이 더욱 커지게 되는데 이를 Ostwald ripening<sup>1)</sup>이라 한다. 입성장이 일어나게 되면 입도분포는 초기 입도분포로부터 차츰 변화하여 대개 일정한 상대 입도분포를 나타내게 되며, 이와 같이 시간에 대하여 일정한(stationary) 상대 입도분포를 유지하며 진행되는 입성장을 정상 입성장이라 한다. 그러나 어떤 경우에는 소수의 입자들이 다른 입자들보다 현저히 빠르게 성장하여 입도분포가 시간에 따라 변하는 경우가 있는데, 이 때는 소수의 큰 입자들에 의해 기지상의 작은 입자들이 소모되는 양상으로, 입도분포는 흔히 bimodal distribution을 나타낸다. 이를 정상 입성장과 구별하여 비정상 입성장이라고 부르는데 이는 소수의 큰 입자들의 출현과 이에 의한 기지상 입자들의 소진이라는 특징을 갖는다.

액상 소결체에서 흔히 관찰되는 비정상 입성장은 화학적으로나 물리적으로 시편 내부가 불균일할 때 일어나는 것으로 알려져 있다.<sup>2)</sup> 비정상 입성장이 보고된 경우를 사례별로 보면, 우선 사용 분말의 입도분포가 넓어 평균 입경보다 훨씬 큰 입자들이 비정상 입성장의 핵으로 작용할 경우,<sup>3,7)</sup> 성형체 내부에 응집체들이 존재하여 국부적으로 밀도가 높고 따라서 이 부분의 소결이 다른 부분에 비해 빨리 진행될 때,<sup>8,10)</sup>

액상의 불균일 분포시,<sup>3,6,11-13)</sup> 소결 첨가제에 따라 strain energy와 charge valence condition이 달라지는 경우,<sup>14-16)</sup> 계면에 존재하는 이차상에 의하여 정상 입성장이 억제되는 상황에서 국부적인 이차상의 소멸로 그 부분의 입계 이동도가 증가하는 경우,<sup>17-19)</sup> 그리고 BaTiO<sub>3</sub>계 등에서 관찰된 바와 같이 쌍정에 의한 경우<sup>20)</sup> 등이 있다. 그러나 실제로 관찰되는 많은 경우의 비정상 입성장은 어느 한 가지 요소에 의한다고 보다는 여러 가지 요인이 복합적으로 작용하여 발생하는 것으로 생각된다.

액상 기지상에 분산되어 있는 고상 입자들의 성장은 작은 입자들이 액상속으로 용해한 후 액상을 통한 물질이동을 거쳐 큰 입자 표면에서 재석출하는 과정이다. 이 현상을 수학적으로 단순화하여 다룬 것이 LSW이론<sup>21,22)</sup>인데, 이에 따르면 입성장의 율속단계(rate determining step)가 액상을 통한 고상 원소의 확산인가 고상-액상간 계면에서의 반응인가에 따라 확산 지배기구와 계면반응 지배기구로 나누어진다. 각 경우에 대하여 입자 크기에 따른 성장속도식과 그에 따른 입도분포 변화를 산술적으로 계산할 수 있는데, 두 경우 모두 입도분포는 초기 입도분포와 관계없이 일정한(stationary) 상대분포를 나타낸 후 이를 유지하게 된다. 즉, 이 이론에 따르면 어떠한 경우에도 비정상 입성장은 일어날 수 없으며 계면반응 지배인가 혹은 확산 지배인가에 따라 상대 입도분포만이 약간 변하게 된다. 따라서 이 이론으로는 액상소결 과정에서 나타나는 비정상 입성장을 제대로 설명할 수 없는데 이는 계면에서 일어나는 현상에 대한 정확한 이해

가 없었기 때문에 믿어진다. 이에 따라 최근 박 등<sup>23)</sup>은 입성장 현상을 입계의 원자구조와 연계하여 설명한 바 있다.

## 2. 액상 내에서의 고상 입자 성장

고상-액상간 계면에서 용해-재석출에 의하여 고상 입자가 성장하여 나가는 과정은 과냉에 의하여 액상 내에서 결정성장이 이루어지는 과정과 성장 현상 그 자체에는 전혀 차이가 없다. 액상 속에서 결정이 성장하여 나가는 과정에 대해서는 결정성장에서 자세히 다루어진 바<sup>24)</sup> 있으며, 따라서 이를 입성장에 적용하면 더욱 정확하게 입성장 과정을 분석할 수 있을 것이다. 액상 속에서 결정이 성장하는 경우, 계면에서 나타나는 현상은 고상-액상간 계면의 구조와 밀접하게 관련되어 있다. 고상-액상간 계면은 원자적으로 평탄한(singular or smooth) 경우와 액상으로부터 고상으로의 전이가 몇 원자층에 걸쳐 점진적으로 나타나는 원자적으로 거친(diffuse or rough) 경우로 나누어진다. 각 경우에 대하여 고상-액상간 계면에서 원자가 흡탈착되는 과정은 전혀 달라지게 된다.

먼저 Fig. 1의 (a)와 같이 입자의 모양이 구형을 띠는 경우, 입자는 원자적으로 거친 계면을 갖는다(Fig. 1(b)). 이 때 계면에는 무수히 많은 kink site가 존재하므로 원자의 흡탈착에 따른 추가적인 계면에너지의 변화는 없다. 따라서 계면에서 이루어지는 용해-재석출 과정은 액상을 통한 고상 원자의 확산 과정에 비해 상대적으로 빠르게 나타나게 될 것이며, 결국 입성장 거동은 물질의 확산에 의하여 지배를 받게 될 것이다. 이를 도식적으로 나타내면 Fig. 1의 (a)와 같

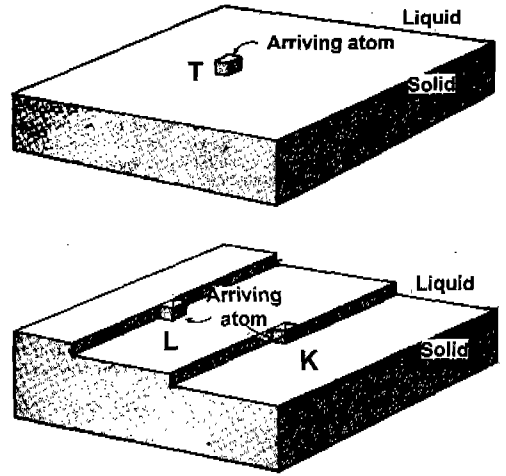


Fig. 2. Atomsically smooth solid/liquid interfaces[24].

다. 크지도 줄지도 않는 입계반경을  $r^*$ 라고 하면 이 값보다 작은 반경을 갖는 입자들은 모두 녹고 큰 반경을 갖는 입자들은 모두 자란다. 따라서 입자들 간의 물질 이동이 활발하게 일어나며 정상상태가 되면 LSW이론의 확산 지배기구로부터 예상되는 입도분포를 갖게 된다.

반면에 Fig. 2와 같이 원자적으로 매끈한 계면을 갖고 있을 경우에는 흡착되는 원자의 위치에 따라 결합의 수가 달라진다. Terrace(Fig. 2의 T)나 ledge(Fig. 2의 L)에 부착될 경우에는 끊어진 결합의 수가 증가하며 그에 따라 계면에너지도 증가하게 될 것이고, Fig. 2의 K와 같이 kink site에 부착될 경우에만 추가적인 계면에너지의 증가가 없다. 다시말해, 흡착된 원자가 다시 탈착되지 않고 남아있을 확률은 kink, ledge, terrace의 순서로 급속히 감소하게되며 따라서 평탄한 계면을 가진 고상 입자의 성장 속도는 결국 kink site의 빈도에 의해 결정될 것이다.

거친 계면을 지닌 입자가 액상 내에서 성장할 때 입자의 성장 속도는 그 성장구동력에 비례한다고 알려져 있다.<sup>24)</sup> 한편, 평탄한 계면을 갖는 고상 입자가 성장하는 방법으로는 표면에 전위나 쌍정과 같은 kink site가 존재하는 경우와 표면에서 2차원적인 핵을 형성하는 경우로 나눌 수 있다. 먼저 입자 표면에 Fig. 3의 (a)처럼 나선 전위에 의해 ledge가 표면에 존재하는 경우, 그 위에 같은 속도로 원자가 달라붙게 되면 전위를 중심으로 ledge가 말리면서 정상상태에서는 같은 간격의 ledge가 형성된다(Fig. 3(b)). 이때 ledge 사이의 간격은

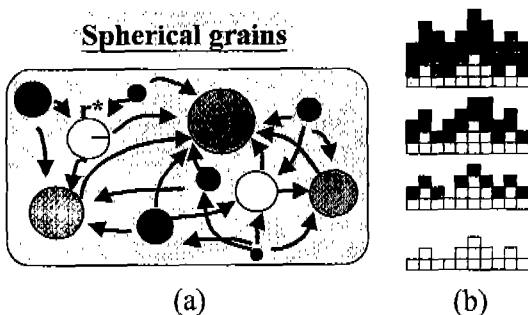


Fig. 1. Schematics of (a) the grain growth behavior and (b) the interfacial structure of a system consisting of the spherical grains.

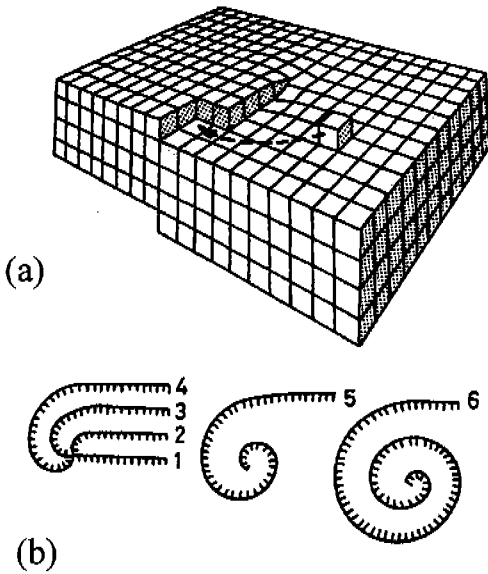


Fig. 3. Spiral growth; (a) A screw dislocation terminating in the solid/liquid interface showing the associated ledge. Addition of atoms at the ledge causes it to rotate with an angular velocity decreasing away from the dislocation core so that a growth spiral develops as shown in (b)[24].

구동력의 증가와 더불어 감소하여 결정의 성장 속도는 구동력의 제곱에 비례하는 것으로 알려져 있다.<sup>24)</sup>

그러나 고상 입자의 표면에 나선 전위와 같은 kink site가 존재하지 않으면 입자가 성장하기 위해서는 2차원 핵생성이 일어나야 한다. 이를 위해서는 수반되는 계면에너지의 증가를 상쇄할만한 충분한 구동력이 요구되는데, 이 때의 결정 성장 속도는 구동력에 따라 지수적으로 증가하는 것으로 알려져 있다.<sup>24)</sup> 이는 임계구동력 이하에서는 2차원 핵생성이 거의 불가능하다는 것을 의미한다. 위에서 설명한 세 가지 경우에 대하여 구동력과 결정의 성장 속도 간의 관계를 도시하면 Fig. 4와 같다. 나선 전위나 2차원 핵생성의 경우에 성장 속도의 상한은 거친 계면의 성장 속도가 되는데, 이것은 나선 전위나 2차원 핵의 밀도가 충분히 커서 표면이 거친 계면에 가까워졌다는 것이며 이를 kinetic roughening<sup>25)</sup>이라 부른다.

### 3. 2차원 핵생성에 의한 비정상 입성장

결정 성장의 구동력 크기는 주로 과냉각도에 의해 결정되는데 비해, 액상소결 중의 입성장 구동력은 입

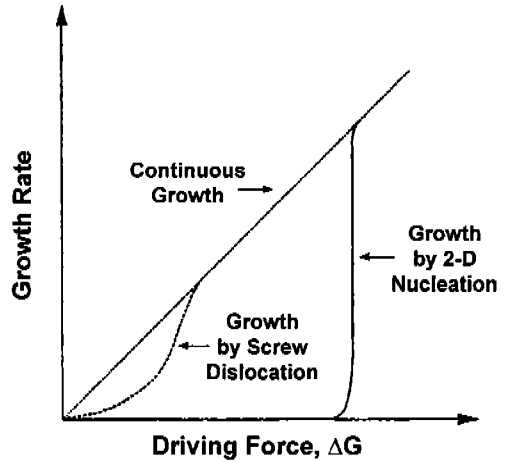


Fig. 4. The influence of driving force ( $\Delta T$ ) on growth rate for atomically rough interfaces (continuous growth) and smooth interfaces (growth by 2-D nucleation and on screw dislocation)[24].

자들 간의 크기 차로 인한 용해도 차이와 연계된다. 고상 입자들이 액상 속에 분산되어 있는 경우, 입자 반경  $r$ 인 입자가 받는 성장 혹은 용해의 구동력은 Gibbs-Thomson 식으로부터 다음과 같다.

$$\Delta G = -2\sigma V_m \left( \frac{1}{r^*} - \frac{1}{r} \right) \quad (1)$$

여기서  $\sigma$ 는 고상-액상간 계면에너지,  $V_m$ 은 고상의 몰당 부피이고  $r^*$ 는 녹지도 크지도 않는 즉, 액상과 평형을 이루는 고상 입자의 임계반경이다. 앞서 언급한 바와 같이 2차원 핵생성이 일어나기 위해서는 식 (1)의 값이 임계치를 넘어야만 한다. 이를 위해서는  $r$ 과  $r^*$ 의 차이, 즉, 성장하려는 입자와 임계반경 간의 크기 차이가 충분히 커야만 한다. 여기에서 실제로는 임계반경의 크기가 더 중요하데, 이는 이 값이 특정한 값보다 크게 되면 아무리 큰 입자가 존재한다고 해도 입성장이 일어날 수 없기 때문이다. 이 값을 문턱임계반경(threshold critical radius),  $r_{tr}^*$ 로 정의하며 그 물리적인 의미는 무한히 큰 입자가 2차원 핵생성을 위한 최소한의 구동력을 받게되는 임계반경 값이다. 비정상 입성장이 일어나려면 평균 입자들보다 약간 큰 입자들의 성장이 억제되면서 훨씬 큰 입자들만이 선택적으로 자랄 수 있어야 하는데, 2차원 핵생성에 의해 입성장이 일어나면 이 조건이 만족되며 이를 위해서는 초기 분말의 입경이 충분히 작아서  $r_{tr}^*$ 보다

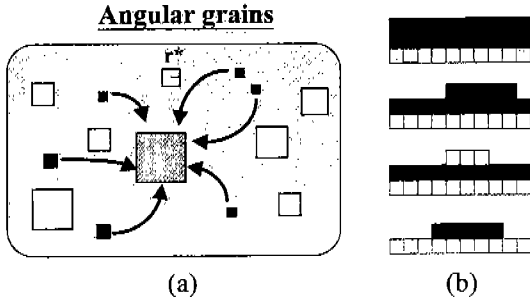


Fig. 5. Schematics of (a) the grain growth behavior and (b) the interfacial structure of a system consisting of the angular grains.

작은 임계반경을 가져야만 한다.

이와 같이 2차원 핵생성 모델에 의해 입성장이 일어나는 상황을 모식적으로 나타내면 Fig. 5의 (a)와 같다. 원자적으로 편평한 계면을 가진 각진 입자가 액상으로부터 성장하려면 임계반경보다 훨씬 큰 반경을 가져야 하며, 이때의 물질 이동은 임계반경 이하를 갖는 입자들로부터 아주 큰 소수의 입자들로부터 일어나게 된다. 즉, 앞서 소개했던 확산 지배기구와는 달리, 임계반경보다 큰 입자 크기를 갖는다고 해도 구동력이 비교적 작은 입자들은 성장할 수 없다. 이와 같이 2차원 핵생성에 의해 입자가 성장하는 과정은 원자적으로 볼 때 Fig. 5의 (b)와 같을 것으로 추정된다. 먼저 임계치 이상의 구동력을 받는 입자의 표면에 안정된 2차원 핵이 생성되면 이 핵에 의해 제공되는 kink site에 의해 한 원자층이 생성되고 다시 그 위에 2차원 핵이 생성되는 연속 과정을 통해 입성장이 이루어진다.

LSW 이론의 계면 반응에 의한 입성장에서는 임계반경보다 작은 입자들로부터 임계반경보다 큰 모든 입자들로 골고루 물질 이동이 일어난다. 그러므로 다른 입자보다 훨씬 큰 입자가 존재한다 하더라도 비정상 입성장은 발생하지 않을 것으로 예상되는데 이는 모사 실험 결과에서도 확인되었다.<sup>26,27)</sup> 반면에 특정한 계면의 이동도만을 인위적으로 증가시키거나 한 입자의 이동도만을 증가시킨 경우에는 비정상 입성장이 발생<sup>28,29)</sup>하였다.

액상소결체 내의 고상 입자 모양은 액상의 조성이나 온도 등에 의해 영향을 받는다. NbC-Fe계는 각진 입자로 구성된 미세조직을 보이는데 여기에 붕소를 첨가하면 각진 NbC 입자가 둥글게 변한다. 그 미세

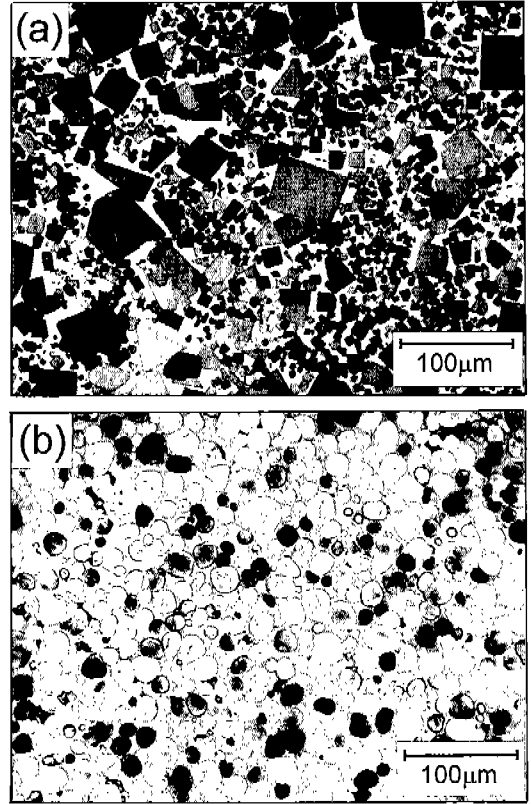


Fig. 6. Microstructures of the (a) 70NbC-30Fe and (b) 67NbC-3B-30Fe(in wt.%) specimen sintered at 1450 °C for 1 h.

조직을 보면, 각진 입자의 경우에는 Fig. 6의 (a)처럼 비정상 입성장을 보이는데 반해서 입자가 둥글 때는 Fig. 6의 (b)와 같이 정상 입성장을 보인다. 입자의 모양에 따라 입도분포가 바뀌는 것은 입자 모양에 따라 계면구조가 변하면서 입성장기구가 바뀌었기 때문이다. 이와 같이 각진 입자를 지닌 계에서만 비정상 입성장이 관찰되는 것은 각진 계의 입성장기구가 2차원 핵생성에 의해 일어난다는 증거이다.

박 등<sup>23)</sup>은 2차원 핵생성에 의한 입성장기구를 확인하기 위하여 WC-Co 계에서 모델 실험을 한 바 있다. 그 결과에 의하면 초기 분말의 평균 입경이 0.85 μm 인 것을 소결하였을 때에는 Fig. 7과 같이 비정상 입자들이 관찰되었다. 이에 반해서 평균 입경이 5.48 μm로 굵은 초기 분말을 사용하였을 경우에는 Fig. 8과 같이 오랜 시간을 열처리하여도 거의 입성장이 이루어지지 않았으며 비정상 입자도 관찰되지 않았다. 이것은 초기 분말의 입경이 문턱임계반경 보다 커서

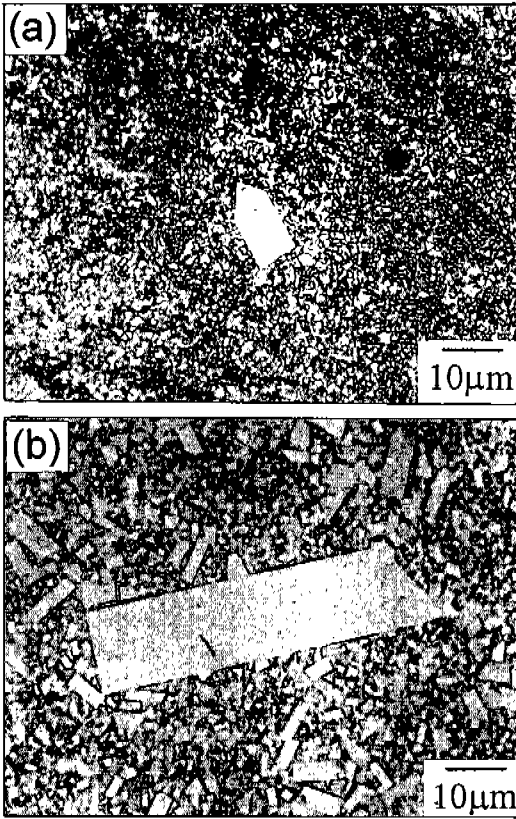


Fig. 7. Microstructures of the WC-15 wt.% Co specimens prepared from a 0.85- $\mu\text{m}$  WC powder sintered at 1500 °C for (a) 5 min and (b) 2 h[30].

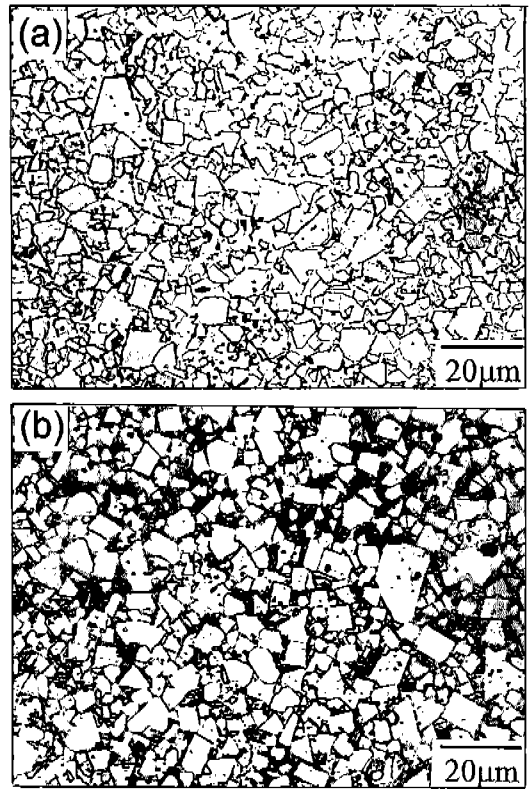


Fig. 8. Microstructures of the WC-15 wt.% Co specimens prepared from a 5.48- $\mu\text{m}$  WC powder sintered at 1500 °C for (a) 10 min and (b) 20 h[30].

2차원 핵생성에 필요한 구동력을 제공하지 못했기 때문이다. 이와 같이 입자 크기가 큰 초기 분말을 사용하였을 때 입성장이 일어나지 않는 것은 이 계의 입성장이 2차원 핵생성 기구를 통하여 일어난다는 것을 보여주는 것이다. 한편, Fig. 7의 (a)에서 관찰되는 작은 기지상의 입자들도 Fig. 7의 (b)에서처럼 조금씩 자란 것을 관찰할 수 있다. 이것은 2차원 핵생성으로는 설명될 수 없는데, 이는 고상 입자의 표면에 존재하는 결함들에 의하여 kink site가 제공되어 임계구동력 이하를 받는 입자들도 성장한 것으로 믿어진다.

결정 성장에서 흔히 관찰되는 kink site로는 나선 전위를 들 수 있다. WC 입자 내부에도 전위들은 자주 관찰되며 이들 중의 일부는 표면에 수직하게 존재하여 임계구동력 이하에서도 입성장을 일으킬 것으로 예상된다. 입자 표면에 나선 전위가 충분히 많을

경우에는 임계반경보다 큰 모든 입자들이 소결 초기부터 성장하여 임계반경이 쉽게 문턱임계반경을 넘어서게 될 것으로 예상된다. 따라서 나선 전위의 밀도가 높으면 2차원 핵생성에 의한 입성장이 발생하기 어렵게 된다. 한편, 나선 전위의 밀도가 비교적 낮은 경우에는 구동력이 작은 임계반경 근처의 입자들은 나선 전위에 의한 입성장을 보이는 반면, 2차원 핵생성에 필요한 구동력 이상을 받는 큰 입자들은 2차원 핵생성에 의하여 더 빠르게 성장하게 될 것이다. 즉, 입자 크기에 따라 성장의 주요 기구가 나선 전위에 의한 성장으로부터 2차원 핵생성에 의한 성장으로 바뀌면서<sup>30)</sup> 입도분포는 비정상 입도분포를 나타낼 것으로 믿어진다.

Kink site로는 앞에서 언급한 나선 전위 외에도 칼날 전위<sup>31,32)</sup>나 쌍정<sup>33)</sup> 혹은 두 입자간의 접촉에 의한 임계<sup>34)</sup>가 알려져 있다. 앞에서 언급했던 것처럼 각진 입자 계에서 2차원 핵생성에 의해 비정상 입성장이

일어나려면, 먼저 2차원 핵생성의 에너지 장벽에 의하여 정상 입성장이 억제된 상태에서, 계의 초기 입계반경이 문턱입계반경 보다 작아야 하며 동시에 입계구동력 이상을 갖는 큰 입자가 존재하여야 한다. 어떤 계에서는 입자의 모양이 각진 경우에도 정상 입성장을 보이는 예가 있는데<sup>35,36)</sup> 이것은 입자들 안에 존재하는 여러 가지 kink site 때문인 것으로 생각할 수 있다. 입자 내부에 존재하는 결함들은 분말의 제조 시나 ball milling, 성형과 같은 공정 중에도 쉽게 발생할 수 있다. 이들에 의해 제공되는 kink site는 작은 구동력 하에서도 입성장을 일어나게 하며, 결국 계의 입계반경을 증가시켜서 쉽게 문턱입계반경을 넘어서게 만들 것이다. 이는 실제적으로 비정상 입성장의 발생이 억제됨을 의미한다.

나선 전위나 2차원 핵생성과 같은 계면반응에 의해 입성장이 일어날 경우, 입도분포는 초기 입도분포와 평균입경, kink site의 밀도 등에 따라 달라지게 될 것이다. 또한 LSW 이론의 계면반응 지배기구와 달리 입도분포도 시간에 따라 달라지게 된다. 따라서 산술적으로는 그 분포를 예측할 수 없고 numerical한 방법으로부터 입도분포를 추정할 수 있는데, 최근 강등<sup>37)</sup>은 컴퓨터 모사 실험을 통하여 2차원 핵생성이 우세할 경우 비정상 입성장이 발생함을 확인하였다. 그 결과에 따르면 나선 전위의 밀도가 높아서 주로 나선 전위에 의해서 성장이 일어날 경우에는 비정상 입성장이 나타나지 않은 반면, 2차원 핵생성에 의한 경우에는 비정상 입도분포를 나타내었다. 이것은 계면반응 지배기구일 경우에도 나선 전위 등에 의해 성장이 주도되는 경우에는 비정상 입성장이 억제될 수 있다는 것을 보여주고 있다. 결국 많은 각진 계에서도 비정상 입성장이 실제로 일어나지 않는 이유는 상대적으로 kink site의 밀도가 높거나 2차원 핵생성을 위한 문턱입계반경이 너무 작아서 2차원 핵생성이 발생하기 어렵기 때문으로 판단된다.

#### 4. 결 론

이상에서 살펴본 바와 같이 액상소결 중에 일어나는 입성장 거동은 고상 입자의 모양과 깊이 관련되어 있다. 입자의 형상이 둥근 계에서는 입자의 성장이 입자들 간의 확산 지배에 의해 일어나며 입도분포는 LSW 이론에서 제시된 확산 지배기구의 정상

입도분포를 나타낸다. 반면, 입자 모양이 각진 계에서는 계면반응에 의해 입성장이 일어나며 나선 전위와 같은 kink site에 의해 입성장이 일어나거나 2차원 핵생성에 의해 입성장이 일어난다. 2차원 핵생성에 의해 입성장이 일어나기 위해서는 초기 분말의 평균 입경이 충분히 작아야만 하며 이때는 상대적으로 훨씬 큰 소수의 입자들만이 성장할 수 있기 때문에 비정상 입성장이 일어나게 된다. 2차원 핵생성에 의한 입성장은 지금까지 제안된 불균일한 액상의 분포, 용질 원자의 계면 편석, 2차상에 의한 계면이동 억제 등의 2차 요인 없이 순수한 계면의 특성에 의해서도 비정상 입성장이 발생할 수 있음을 보인 것이다.

지금까지 비정상 입성장은 기계적 강도를 저하시키거나 소결체의 최종 밀도를 저하시켜서 그 억제 방법이 주로 거론되어 왔다. 그러나 해결책은 언제나 실험적인 시도와 경험에 의한 것이었고 따라서 계가 달라지거나 조건이 바뀌면 새로운 해결책이 요구되었다. 이것은 입성장기구를 정확하게 이해하지 못하였기 때문으로, 근원적인 해결을 위해서는 정확한 기구의 제시가 필수적이다. 각진 계에서의 2차원 핵생성에 의한 입성장기구를 적극적으로 활용한다면, 원료 분말의 선택과 처리 공정의 개선을 통하여 원하는 물성을 지닌 재료를 디자인할 수 있을 것이다. 더 나아가 비정상 입성장을 응용한 새로운 공정 방법의 개발도 기대해 볼 수 있을 것이다.

#### 참 고 문 헌

1. W. Ostwald: Z. Phys. Chem., **34** (1900) 495.
2. K. Y. Eun: The Abnormal Grain Growth and the Effects of Ni Substitution on Mechanical Properties in Sintered WC-Co Alloys, Ph. D. Thesis, KAIST, (1983).
3. D. Kolar: Sintering of Advanced Ceramics (Ceramic Transactions, Vol. 7), C. A. Handwerker, J. E. Blendell and W. A. Kaysser (Ed.), American Ceramic Society, Westerville, (1990) 529.
4. G. R. Choi: J. Am. Ceram. Soc., **54** (1971) 34.
5. U. Seeker and H. E. Exner: J. Am. Ceram. Soc., **70** (1987) C31.
6. D. F. K. Hennings, R. Janssen, and P. J. L. Reynen: J. Am. Ceram. Soc., **70** (1987) 23.
7. M. Schreiner, T. Schmitt, E. Lassen, and B. Lux: Powder Metal. Inter. **16** (1984) 180.
8. R. E. Mistler and R. L. Coble: J. Am. Ceram. Soc., **51** (1968) 237.

9. C. J. Chen and J. M. Wu: *J. Mater. Sci.*, **24** (1989) 2871.
10. S. J. Bennison and M. P. Harmer: *Ceramic Powders (Material Science Monographs, Vol. 16)*, P. Vincenzini (Ed.), Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, (1983) 929.
11. C. Kooy: *Science of Ceramics, Vol. 1*, G. W. Stewart (Ed.) Academic Press, New York, (1962) 21.
12. J. Wong: *J. Appl. Phys.*, **51** (1980) 4453.
13. S. I. Bae and S. Baik: *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** (1993) 1065.
14. H. Song and R. L. Coble: *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** (1990) 2077.
15. M. F. Yan and D. W. Johnson, Jr.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **61** (1978) 342.
16. B. Hoffmann, D. Hennings, and M. Klerk: *Materials Science Monographs, Vol. 14*, D. Kolar, S. Pejovnik, and M. M. Ristic (Ed.), Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, (1981) 349.
17. M. Hillert: *Acta Metall.*, **13** (1965) 227.
18. J. E. Burke: *Ceramic Fabrication Processes*, W. D. Kingery (Ed.) MIT Press, Cambridge, (1958) 120.
19. J. E. Burke and S. Prochazka: *Sintering-Theory and Practice (Materials Science Monographs, Vol. 14)*, D. Kolar, S. Pejovnik, and M. M. Ristic (Ed.), Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, (1982) 335.
20. Y. -S. Yoo, H. Kim and D. -Y. Kim: *J. Europ. Ceram. Soc.*, **17** (1995) 805.
21. I. M. Lifshitz and V. V. Slyozov: *J. Phys. Chem. Solids*, **19** (1961) 35.
22. C. Wagner: *Z. Electrochem.*, **65** (1965) 581.
23. Y. J. Park, N. M. Hwang and D. Y. Yoon: *Metall. Trans.*, **27A** (1996) 2809.
24. D. A. Porter and K. E. Easstring: *Phase Transformations in Metals and Alloys*, Van Nostrand Reinhold Co., New York, (1981) 198.
25. P. Bennema: *Handbook of Crystal Growth, Vol. 1, part A*, D. T. J. Hurle (Ed.), Elsevier Science Publishers, Netherlands, (1993) 477.
26. C. V. Thompson, H. J. Frost and F. Spaepen: *Acta Metall.*, **35** (1987) 887.
27. D. J. Srolovitz, G. S. Grest and M. P. Anderson: *Acta Metall.*, **33** (1987) 2233.
28. A. D. Rollett, D. J. Srolovitz and M. P. Anderson: *Acta Metall.*, **37** (1989) 1227.
29. M. F. Yan: *Mater. Sci. Eng.*, **48** (1981) 53.
30. 박영준: 액상기지에 분포하는 각진 입자의 비정상 성장, 한국과학기술원 공학박사 학위논문, (1995).
31. E. Bauser and H. Strunk: *Thin Solid Films*, **93** (1982) 185.
32. F. C. Frank: *J. Cryst. Growth*, **51** (1981) 367.
33. G. A. Chadwick: *Metallography of Phase Transformations*, Crane, Russak and Co., New York, (1972).
34. 전재용: NbC-Fe 계의 입자형상과 비정상 입성장, 서울대학교 공학석사 학위논문, (1994).
35. R. Warren: *Journal of the Institute of Metals*, **100** (1972) 176.
36. R. Warren and M. B. Waldron: *Powder Metall.*, **15** (1972) 166.
37. M. K. Kang, N. M. Hwang and D.-Y. Kim: unpublished work.