

PbO 첨가에 따른 (65)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-(35)PbTiO₃ 세라믹스에서 비정상 입성장

이호용* · H. M. Chan · M. P. Harmer

*선문대학교 재료금속공학부
미국 Lehigh 대학교
(1998년 3월 30일 접수)

Abnormal Grain Growth Induced by Excess PbO in (65)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-(35)PbTiO₃ Ceramics

Ho-Yong Lee*, H. M. Chan and M. P. Harmer

*Division of Metallurgical and Materials Engineering, Sunmoon University,
Chungnam, Asan 336-840, Korea
Materials Research Center, Lehigh University, Bethlehem, PA 18015-3195, USA
(Received March 30, 1998)

요 약

과량으로 첨가된 산화납이 (65)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-(35)PbTiO₃(mol%) 세라믹스의 입 성장에 미치는 영향을 조사하였다. (65)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-(35)PbTiO₃ 조성에 과량의 산화납(3과 8 mol%)을 첨가하여 1200°C에서 소결한 경우에 비정상 입 성장이 관찰되었다. 120시간 열처리한 후에는 비정상 입자가 1 mm 이상으로 성장하였으며 3 mol% PbO가 첨가된 시편에서는 비정상 입자들이 시편표면의 90% 이상을 덮었다. 비정상 입자들의 단위면적당 숫자는 3 mol% PbO가 첨가된 시편에서 더 많았고 그 크기는 8 mol% PbO가 첨가된 시편에서 더 큰 것으로 관찰되었다. 그러나 과량의 산화납이 첨가되지 않은 시편에서는 비정상 입 성장이 관찰되지 않았다. 과량의 산화납이 첨가된 시편에서 관찰된 비정상 입 성장은 첨가된 산화납에 의해 생긴 액상으로 입자의 계면특성이 거친 계면에서 평활 계면으로 전이하여 입자성장기구가 계면반응 지배기구로 바뀌어서 일어났다고 생각된다.

ABSTRACT

The effect of excess PbO (0, 3, and 8 mol%) on grain growth of relaxor ferroelectric (65)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-(35)PbTiO₃ (mol%) ceramics has been investigated. When the (65)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-(35)PbTiO₃ samples containing excess PbO (3 and 8 mol%) were sintered at 1200°C with atmospheric powder (lead zirconate), abnormal grain growth occurred. After the sintering for 120 h, the abnormal grains grew up to about 1 mm and covered almost all of the sample surface, especially in the sample with excess 3 mol% PbO. The number of abnormally grown grains per unit area was higher in the sample with excess 3 mol% PbO, but their size was bigger in the sample with excess 8 mol% PbO. In the samples without excess PbO, however, the abnormally grown grains were not observed. The abnormal grain growth in the samples with excess PbO was explained to result from the change of interface characteristics from rough interface to smooth interface by addition of excess PbO.

Key words : (65)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-(35)PbTiO₃, Excess PbO, Abnormal grain growth

1. 서 론

Relaxor ferroelectric 재료인 Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (PMN)과 normal ferroelectric 재료인 PbTiO₃(PT)는 서로 고용체((1-x)PMN-xPT)를 형성하고 그 고용체는 우수한 전기

기계적 특성(electromechanical properties)을 보인다고 알려져 있다.^{1,2)} PMN(Curie 온도: -10°C)에 PT(Curie 온도: 490°C)가 첨가되면 고용체의 유전상수가 최대가 되는 온도(T_m)가 증가하고 따라서 상온에서의 유전상수도 증가하게 된다. PT의 농도 즉, x가 증가하면 고용체의 전왜변위

(electrostrictive strain)가 증가하여 x 가 0.15보다 작은 경우는 우수한 전왜특성(electrostrictive properties)을 보이게 된다. PMN-PT 계에는 lead zirconate titanate (PZT) 계에서와 같이 정방정(tetragonal) 상과 능면체정(rhombohedral) 상의 경계인 morphotropic phase boundary (MPB)가 있고 $(1-x)$ PMN- x PT 고용체의 압전특성은 MPB 조성에서 최대가 된다. PMN-PT 계에서 MPB는 x 가 약 0.35되는 조성에 있다고 알려져 있고⁵⁾ MPB 조성의 (0.65) PMN- (0.35) PT 고용체의 압전특성은 PZT의 압전특성과 비교할 수 있거나 더 우수하다고 알려져 있다. 따라서 MPB 조성의 (0.65) PMN- (0.35) PT 고용체는 사용온도가 140~200°C 이하인 경우에 액츄에이터(actuator)와 센서(sensor) 응용에 PZT를 대체할 수 있을 것으로 기대되고 있다.

압전재료에서 압전특성은 결정 방향에 따라 변하는 이방성을 보이므로 입자가 무질서하게 배열해 있는 다결정체보다 단결정에서 우수한 압전특성을 기대할 수 있다. 최근에는 액상법(liquid flux method)으로 제조된 PMN-PT 단결정은 소결법으로 제조된 다결정 재료보다 2배 이상의 우수한 압전특성을 보인다고 보고되었다. 그러나 액상법으로 PMN-PT 단결정을 제조하는 경우에는 휘발성이 강한 산화납의 휘발로 실제 응용할 수 있는 크기의 PMN-PT 단결정을 제조하기 어렵다고 알려져 있다. 이와 같이 일반적인 단결정 성장법인 액상법으로 단결정을 성장시키기 어려운 경우에는 용융과정을 이용하지 않고 다결정체에서 입성장을 이용하여 단결정을 성장시키는 방법 즉, 고상 단결정 성장법이 시도되고 있다. 고상 단결정 성장법은 비정상 입성장 현상을 이용하여 다결정체에서 소수의 입자만을 성장하게 하거나 단결정 seed를 이용하여 다결정체에서 용융과정을 거치지 않고 단결정을 성장시키는 방법이다.⁶⁻¹¹⁾ 최근에는 이러한 고상 단결정 성장법으로 BaTiO₃와 Mn-Zn ferrite계에서 수 cm의 단결정을 성장시켰다고 보고되어,⁶⁻¹¹⁾ 액상법으로 단결정을 성장시키기 어려운 재료에 고상 단결정 성장법을 적용해 보려는 시도가 계속되고 있다. 이러한 고상 단결정 성장법의 개발로 단결정 형태로 응용이 기대되는 세라믹 재료에서 비정상 입성장 현상에 대한 이해의 필요성은 더욱 높아졌다.

PMN-PT와 다른 Pb계 페로브스카이트 재료의 소결에서 휘발성이 강한 산화납의 휘발은 소결중에 pyrochlore 상을 만들고 치밀화를 방해한다. 따라서 소결중 산화납의 휘발을 억제하는 것이 필요하고 이것은 분위기 분말(atmospheric powder)을 이용하거나 원료분말에 미리 과량의 산화납을 넣는 것을 통해 이루어진다. Guha 등은 PMN-PT 계에 과량의 산화납이 첨가되면 용융점이 886°C인 산화납이 소결중에 녹아서 액상을 형

성하고 그 액상은 치밀화를 촉진시킨다고 보고하였다.¹²⁾ 그리고 2 wt% 이상의 과량의 산화납이 첨가되면 비정상 입성장도 일어난다고 보고하였다.¹²⁾ 그러나 Guha 등은 PMN-PT계에서 과량의 산화납이 첨가되면 비정상 입성장이 일어난다는 사실만 보고하였고 비정상 입자들이 어떻게 성장하는지와 비정상 입성장의 원인에 대해서는 보고된 것이 없다. 본 연구에서는 고상 단결정 성장법으로 단결정 제조가 기대되는 MPB 조성의 (65) Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃- (35) PbTiO₃(mol%) 세라믹스에서 과량의 산화납을 첨가하여 비정상 입성장을 유도하고 비정상 입자들의 성장거동을 조사하였다. 그리고 첨가된 과량의 산화납의 영향을 조사하여 PMN-PT계에서 비정상 입성장 현상에 대한 원인에 대해서도 조사하였다.

2. 실험방법

MPB 조성인 (65) PMN- (35) PT (mol%) 분말을 만들기 위해서 Columbite precursor법을 이용하였다. 이 방법에서는 원하지 않는 pyrochlore상(Pb₃Nb₂O₇)의 생성을 억제하기 위해서 먼저 magnesium niobate(MgNb₂O₆)를 합성하고 다음에 lead oxide(PbO)와 titanium oxide(TiO₂)를 섞고 하소하였다. 하소된 (65) PMN- (35) PT (mol%) 분말과 적당량의 산화납을 섞어 과량의 산화납을 포함하는 조성의 분말을 제조하였다. 과량의 산화납이 첨가되지 않은 (65) PMN- (35) PT (mol%) 조성, 3 mol%의 산화납이 첨가된 (3) PbO- (97) [(65)PMN-(35)PT] (mol%) 조성과 8 mol%의 산화납이 첨가된 (8) PbO- (92) [(65)PMN-(35)PT] (mol%) 조성을 각각 0PbO, 3PbO와 8PbO 시편으로 정하였다.

Magnesium carbonate hydroxide(MgCO₃(Mg(OH))₂)와 niobium oxide(Nb₂O₅) 분말을 에탄올에서 불밀링하고 1100°C에서 4시간 동안 하소하였다. 하소된 magnesium niobate는 lead oxide(PbO)와 titanium dioxide(TiO₂) 분말과 섞어 다시 불밀링하고 850°C에서 4시간 동안 하소하였다. 하소된 0PbO 조성의 분말을 PbO 분말과 다시 불밀링하여 3PbO와 8PbO 조성의 분말을 만들었다. 일축가압성형으로 분말 성형체(직경 15 mm, 높이 3 mm)를 만들고 다시 200 MPa의 압력으로 냉간 정수압하였다. 분말성형체는 이종의 알루미늄이나 도가니 안에서 백금판위에 올려놓고 1200°C에서 30시간 동안 소결하였다. 소결은 튜브로에서 산소를 흘리면서 하였고 가열과 냉각속도는 4°C/min으로 하였다. 소결중 산화납의 휘발을 억제하기 위해서 시편주위에 분위기 분말(atmospheric powder)로 lead zirconate(PbZrO₃ (PZ)) 분말을 두었다. 그리고 30시간 소결후의 열처리하는 소결할 때와 같은 조건으로 온도를 1200°C로 올려서 30시간

동안 열처리하고 다시 온도를 내리는 과정으로 하였다. 그리고 이러한 반복적인 열처리 과정을 통하여 120시간 까지 열처리하였다. 각 30시간 열처리 후에 분위기 분말을 새로운 PZ 분말로 교체하여 시편에서 산화납의 휘발을 억제하였다. 열처리후에 미세조직 관찰을 위해 소결시편들을 미세연마하였고 20HNO_3 - 0.5HF - $79.5\text{H}_2\text{O}$ (vol%) 용액으로 화학에칭하였다. 광학현미경과 주사전자현미경을 이용하여 화학에칭된 표면과 열처리 시편 표면에서 미세조직 관찰을 하였다. 입자의 평균크기는 linear intercept법(average equivalent diameter)의 1.5 배)으로 하였고 기공율은 미세연마된 면에서 전체면적에 대한 기공의 면적비로 하였다. 하소된 분말과 열처리 시편들에서 페로브스카이트 상의 생성과 안정성을 확인하기 위해서 XRD를 이용하여 상분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 1200°C 에서 30시간 동안 소결된 0PbO 시편의 미세조직이다. 소결체의 상대밀도는 약 98%이고 평균 입자크기는 약 $12\ \mu\text{m}$ 이었다. 지금까지 PMN-PT계에서 보고된 연구결과와 같이 비정상적으로 크게 자란 입자들은 관찰되지 않았다. 그리고 소결체를 120시간까지 열처리하여도 평균입자크기는 증가하였으나 비정상 입자는 관찰되지 않았다.

Fig. 2는 1200°C 에서 30시간 동안 소결된 3PbO 시편의 미세조직이다. Fig. 2(A)에서는 0PbO 시편의 미세조직(Fig. 1)과는 달리 평균입자크기가 약 $450\ \mu\text{m}$ 이 되는 비정상적으로 크게 성장한 입자들이 관찰되었다. 그리고 단위 면적당 비정상 입자들의 개수는 약 $110\text{개}/\text{cm}^2$ 이었다. 정상입자들만이 있는 부분(Fig. 2(B))에서는 소결체의 상대밀도와 입자들의 평균크기는 0PbO 시편과

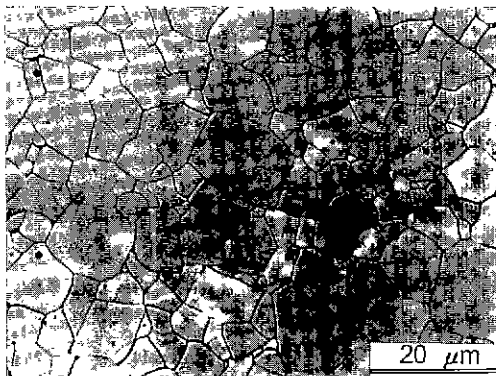


Fig. 1. Microstructure of polished and chemically etched plane of a 0PbO sample sintered with PbZrO_3 at 1200°C for 30 h in oxygen.

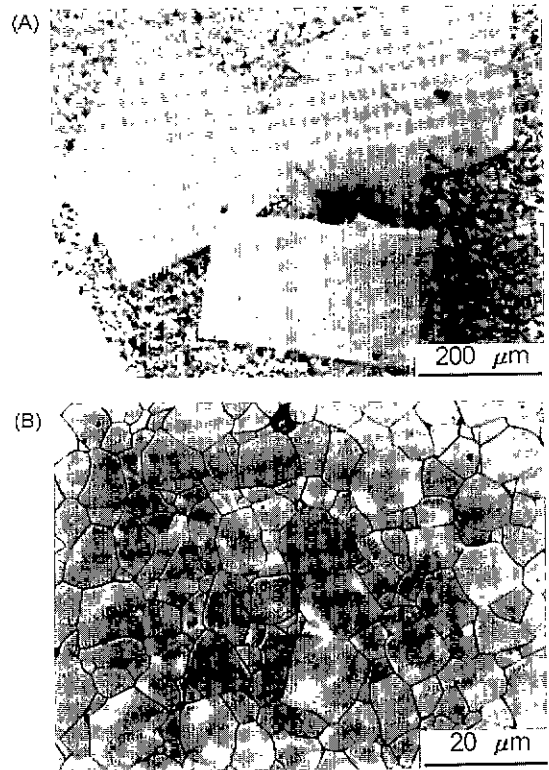


Fig. 2. Microstructures of polished and chemically etched planes of a 3PbO sample sintered with PbZrO_3 at 1200°C for 30 h in oxygen; (A) abnormally grown grains and (B) normally grown grains.

비슷하였다.

3PbO 와 8PbO 시편을 120시간까지 열처리하였을 때, Fig. 3과 같이 비정상 입자들은 계속 성장하여 3PbO 시편에서는 평균입자크기가 약 $650\ \mu\text{m}$ 까지, 8PbO 시편에서는 약 $800\ \mu\text{m}$ 까지 되었다. 단위 면적당 비정상 입자들의 개수는 3PbO 시편에서 약 $110\text{개}/\text{cm}^2$ 이었고 8PbO 시편에서는 약 $50\text{개}/\text{cm}^2$ 이었다. 그리고 단위 면적당 비정상 입자들의 개수는 열처리 시간에 무관하게 일정하였다.

소결 또는 열처리 중에 PMN-PT 시편에서 산화납이 휘발되면 페로브스카이트 상이 pyrochlore상($\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$)으로 분해된다고 알려져 있다. 본 연구에서는 PMN-PT 시편들을 장시간 열처리하였기 때문에 열처리중 페로브스카이트 상이 pyrochlore 상으로 분해되었을 가능성이 있어 X-선 회절을 이용하여 상분석을 하였다. Fig. 4는 하소된 0PbO 분말과 1200°C 에서 120시간 동안 열처리된 0PbO , 3PbO 와 8PbO 시편들에서 행한 X-ray 회절 분석 결과이다. 1200°C 에서 120시간 동안 열처리된

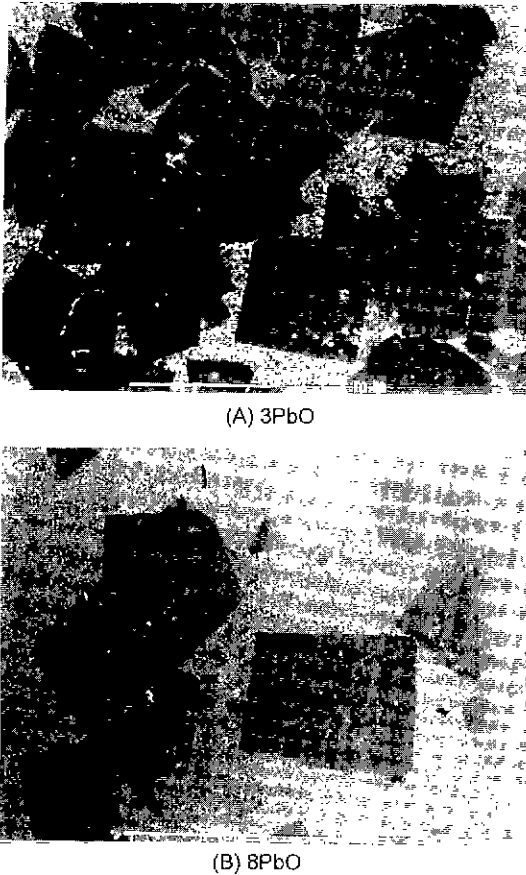


Fig. 3. Microstructures of polished and thermally etched planes of (A) 3PbO and (B) 8PbO samples sintered with PbZrO₃ at 1200°C for 120 h in oxygen.

모든 시편들에서 페로브스카이트 상의 분해가 관찰되지 않았다. 이것은 본 실험에서 열처리중에 산화납의 휘발이 효과적으로 억제되었기 때문으로 생각한다.

최근에 박 등은 액상에 분포하는 고상 입자의 비정상 입성장은 각진(faceted) 입자의 고상/액상 계면이 갖는 계면반응의 특성에 의해 발생하는 정상적인 입자 조대화 양상중의 하나라고 주장하였다.^{13,14)} 각진 입자의 평탄 계면(singular interface)은 이차원 핵생성(two dimensional nucleation)이나 나선 전위와 같은 kink 발생원(kink-generating source)을 통하여 계면반응 지배기구로 성장한다고 알려져 있다. 이차원 핵생성으로 고상 입자가 성장하는 경우에는 이차원 핵생성의 임계구동력이 존재해서 임계구동력 이하를 받는 고상입자는 성장이 억제되고 임계구동력 이상을 받는 제한된 수의 고상 입자들만이 성장할 수 있게 된다. 나선 전위에 의해 고상이 성장하는 경우에는 나선 전위에 의한 계면반

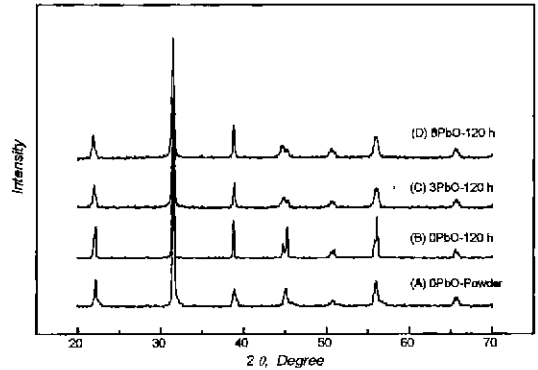


Fig. 4. X-ray diffraction peaks of (A) powder of 0PbO composition, (B) 0PbO sample (no excess PbO), (C) 3PbO sample (excess PbO of 3 mol%) and (D) 8PbO sample (excess PbO of 8 mol%): The three samples were sintered at 1200°C for 120 h in oxygen.

응은 계면에 걸린 성장 구동력의 제곱에 비례하는데 이 경우 큰 입자의 이동도가 작은 입자의 이동도에 비하여 크게 됨으로 정상 입자성장에서의 입도분포를 벗어나 상대적으로 빠른 성장을 하는 비정상 입성장이 가능하게 된다. 이렇게 제한된 수의 고상 입자들만이 성장하게 되면 비정상 입성장이 발생하게 된다. 이 이론은 액상에 분포하는 고상입자의 비정상 입성장은 지금까지 필수적이라고 생각이 되던 불균일한 액상의 분포, 용질원자의 계면 편석과 2차상에 의한 계면이동 억제 등과 같은 2차요인 없이도 순수한 계면의 특성에 의해서 비정상 입성장이 발생할 수 있음을 보여주었다.^{13,14)}

Fig. 5는 1200°C에서 열처리한 0PbO 시편의 표면을 보여 주는 주사현미경 사진이다. Fig. 5(A)는 PZ 분말을 분위기 분말로 이용하여 1시간 소결한 시편의 표면이고, Fig. 5(B)는 소결할 때는 시편주위에 1g의 PbO 분말을 넣은 작은 백금 도가니와 PZ 분말을 같이 두고 15시간 동안 열처리한 시편의 표면이다. Fig. 5(A)에서 PZ 분위기 분말과 같이 소결한 0PbO 시편 표면에서는 입자 표면이 둥근 면과 모서리로 이루어져 있다. 그러나 Fig. 5(B)에서 PbO 분말과 같이 열처리된 시편의 표면에서는 입자들이 각진 면과 모서리로 이루어진 육면체의 모양을 가졌다. 그리고 입자 표면에 많은 양의 액상이 관찰되었는데 이것은 용융점이 886°C인 산화납이 열처리에 증발하여 시편 표면에 공급되어 입자 표면에 액상이 생성되었고 이 액상에 의해 입자 모양이 각진 육면체로 바뀐 것으로 생각된다. Fig. 5에서 알 수 있듯이 0PbO 시편에서는 입자 표면이 둥근 모양을 가져 거친 계면(rough interface)이나 과량의 산화납이 첨가되어 입자표면이 액상으로 덮이게 되면 고상/액상 계면이 평

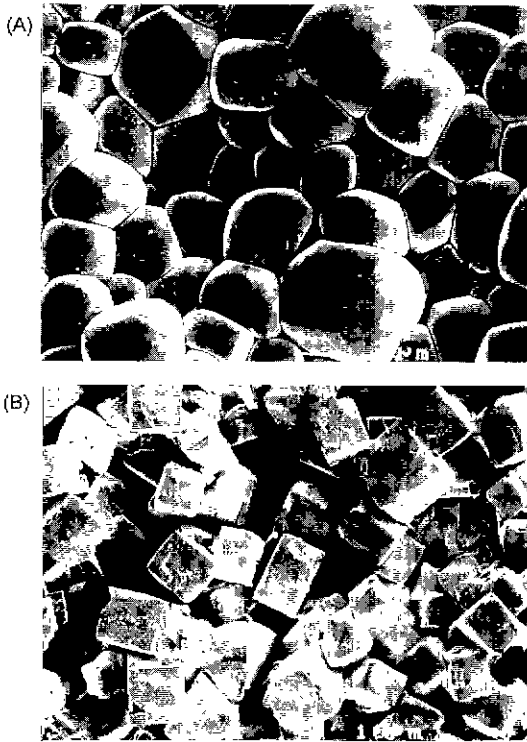


Fig. 5. Grain morphologies of 0PbO samples sintered at 1200°C in oxygen (A) for 1 h with PbZrO₃ and (B) for 15 h with PbZrO₃ and PbO.

활 계면(smooth interface)으로 바뀌는 것을 알 수 있었다. 이러한 계면특성의 변화는 PMN-PT계에서 입성장 기구(grain growth mechanism)를 변화시킬 수 있기 때문에 과량의 산화납이 첨가된 시편과 첨가되지 않은 시편에서 입성장이 다른 기구로 일어날 수 있다. 즉, 거친 계면(rough interface)으로 이루어진 과량의 산화납이 첨가되지 않은 시편(0PbO 시편)에서는 입성장이 확산 지배기구(diffusion-controlled process)로 일어날 것이고, 평활 계면(smooth interface)으로 이루어진 과량의 산화납이 첨가된 시편(3PbO와 8PbO 시편)에서는 계면 반응 지배기구(interface-reaction controlled process)로 입성장이 일어날 것이다. 박 등이 제시한 것과 같이 비정상 입성장 현상은 각진(faceted) 입자 즉, 평활 계면(smooth interface)으로 이루어진 입자의 고상/액상 계면이 갖는 계면반응의 특성에 의해 발생하는 정상적인 입자 조대화 양상중의 하나이기 때문에, 확산 지배기구로 입성장이 일어난 0PbO 시편에서는 비정상 입성장이 일어날 수 없었고 계면반응 지배기구로 입성장이 진행된 3PbO와 8PbO 시편에서만 비정상 입성장이 일어날 수 있었다고 생각한다. 따라서 과량의 산화납이 첨가

된 시편에서 관찰된 비정상 입성장은 첨가된 산화납이 소결온도에서 액상을 만들고 고상/액상 계면도 거친 계면에서 평활 계면으로 바뀌어 입자 성장기구를 계면반응 지배기구로 전이시켜 일어났다고 생각한다. 그러므로 과량의 산화납의 첨가로 인한 계면특성 변화가 과량의 산화납이 첨가된 PMN-PT 시편에서 관찰된 비정상 입성장의 원인이 되었다고 생각한다.

4. 결 론

과량의 산화납이 첨가된 (65)PMN-(35)PT 세라믹스에서 입자모양이 각지게(faceted) 바뀌고 비정상 입성장이 일어나는 것을 관찰하였다. 그러나 산화납이 첨가되지 않은 시편에서는 비정상적으로 큰 입자는 관찰되지 않았고 입자는 등근 모양이었다. 이렇게 산화납이 첨가된 시편에서만 비정상 입성장이 일어난 것은 첨가된 과량의 산화납이 소결중에 액상을 형성하고 액상/고상의 계면을 평활 계면으로 바꾸어 결과적으로 입자성장기구를 계면반응 지배기구로 변화시켜 비정상 입성장이 일어났다고 생각한다.

PMN-PT와 다른 Pb계 페로브스카이트 세라믹스의 소결에서 페로브스카이트 상의 분해를 억제하고 치밀화를 촉진하기 위해서 많은 경우에 원료분말에 과량의 산화납을 넣는 방법을 이용한다. 그러나 이전의 연구에서 밝혀진 것과 같이 첨가된 과량의 산화납은 액상을 형성하여 치밀화를 촉진시킬 뿐만 아니라, 본 연구에서 밝혀진 것과 같이 입자의 계면특성을 바꾸고 비정상 입성장을 유발시킨다. 그러므로 Pb계 페로브스카이트 세라믹스의 소결에서 페로브스카이트 상의 분해를 억제하고 치밀화를 촉진하기 위하여 원료분말에 과량의 산화납을 넣는 경우에는 일어날 수 있는 계면 특성 변화와 비정상 입성장의 유발, 비정상 입성장에 의한 미세조직 변화와 그와 관련된 물성의 변화에 대한 고려가 필요하다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 한국학술진흥재단의 공모과제 연구지원에 의해서 이루어진 것으로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. J. Kelly, M. Leonard, C. Tantigate and A. Safari, "Effect of Composition on the Electromechanical Properties of (1-x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-xPbTiO₃ Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 957-64 (1997).
2. Y. Yamashita, "Relaxor Materials (Past, Present and Future)," pp. 184-86 in Proceedings of the 6th US-

- Japan Seminar on Dielectric and Piezoelectric Ceramics, 1993.
3. K. Uchino, "Electrostrictive Actuators: Materials and Application," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **65**, 647-52 (1986).
 4. S.M. Pilgrim, M. Massuda, J.D. Prodey and A.P. Ritter. "Electromechanical Properties of Some Pb ($Mg_{1/3}Nb_{2/3}$)O₃-PbTiO₃-(Ba,Sr)TiO₃ Ceramics: I," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 1964-69 (1992).
 5. S.W. Choi, T.R. Shrout, S.J. Jang and A.S. Bhalla, "Dielectric and Pyroelectric Properties in the Pb ($Mg_{1/3}Nb_{2/3}$)O₃-PbTiO₃ System," *Ferroelectrics*, **100**, 29-38 (1989).
 6. S. Matsuzawa and S. Mase, "Method for Producing a Single Crystal of Ferrite," U. S. Patent # 4,339,301 (1981).
 7. K. Kugimiya, K. Hirota and K. Matsuyama, "Processing for Producing Single-crystal Ceramics," U. S. Patent # 4,900,393 (1990).
 8. N. Yamamoto and S. Matsuzawa, "The Solid-phase Epitaxial Growth Method," pp. 39-44 in *Fine Ceramics*, Ed. by S. Saito, Elsevier Pub., New York, 1988.
 9. M. Imaeda, Y. Kozuka and S. Matsuzawa, "Discontinuous Grain Growth and the Grain Boundary in a Solid-state Reaction Growth Method for Ferrite Single Crystals," pp. 13-18 in *Grain Boundary Controlled Properties of Fine Ceramics*, Ed. by K. Ishizaki, K. Niihara, M. Isotani and R. G. Ford, Elsevier Applied Sci., 1992.
 10. T. Yamamoto and T. Sakuma, "Preparation of BaTiO₃ Single Crystals by Sintering," pp. 209-215 in *Proc. 2nd Japan International SAMPE*, Dec. 11-14, 1991.
 11. T. Yamamoto and T. Sakuma, "Fabrication of Barium Titanate Single Crystals by Solid-state Grain Growth," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 1107-1109 (1994).
 12. J.P. Guha, D.J. Hong and H.U. Anderson, "Effect of Excess PbO on the Sintering Characteristics and Dielectric Properties of Pb($Mg_{1/3}Nb_{2/3}$)O₃-PbTiO₃-based Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, C-152-C-154 (1988).
 13. Y.J. Park, N.M. Hwang and D.Y. Yoon, "Abnormal Growth of Faceted (WC) Grains in a (Co) Liquid Matrix," *Metall. Trans. A*, **27A**, 2809-18 (1996).
 14. Y.J. Park, "Abnormal Growth of Faceted Grains in Liquid Matrix," Ph. D. Thesis, Korea Advanced Institute of Science and Technology (1995).