

BaTiO₃에서 이차 비정상 입성장과 (111) 쌍정판

김재석 · 이종봉 · 허태무 · 이호용 · 김도연*

선문대학교 공과대학 재료금속공학부

*서울대학교 재료공학부 재료미세조직 창의연구단
(1999년 8월 23일 접수)

Secondary Abnormal Grain Growth and (111) Twin Boundaries in BaTiO₃

Jae-Suk Kim, Jong-Bong Lee, Tae-Moo Heo, Ho-Yong Lee and Doh-Yeon Kim*

Division of Metallurgical and Materials Engineering, Sunmoon University, Chungnam, Asan 336-840, Korea.

*School of Materials Science and Eng., and Creative Research Center for Microstructure Science of Materials,
Seoul National University, Seoul, 151-742, Korea

(Received August 23, 1999)

초 록

BaTiO₃를 공융온도(1332°C)이상에서 소결하였을 때, 소결 온도가 증가함에 따라 비정상 입성장이 연속적으로 두 번 일어났다. 첫 번째 비정상 입성장은 일반적인 소결에서와 같이, excess TiO₂를 함유한 BaTiO₃ 분말 성형체의 액상소결 중에 일어났다. 비정상 입성장이 완료된 후에 70 μm 크기의 균일한 입자로 구성된 소결 시편을 1365°C에서 다시 열처리하였을 때, 예외적으로 큰 몇 개의 입자가 다시 나타났고, 수 mm의 크기까지 성장하였다. 이러한 두 비정상 입성장을 일차 비정상 입성장과 이차 비정상 입성장으로 나누어 볼렀다. 거의 모든 이차 비정상 입자들은 (111) double twin 또는 single twin을 포함하고 있으며, 기지상 입자들은 각진 모양을 하고 있었다. 이차 비정상 입자 내부에는 항상 twin이 있어, 이차 비정상 입성장이 twin-plane re-entrant edge (TPRE) 성장기구로 일어났다는 것을 제시하였다.

ABSTRACT

Two serial abnormal grain growths were observed to occur in BaTiO₃ above the eutectic temperature of 1332°C. The first one occurred during liquid-phase sintering of a BaTiO₃ powder compact containing a small amount of excess TiO₂, as in the conventional sintering. When the sintered sample, which consisted of 70 μm size grains after the completion of the abnormal grain growth, was annealed again at 1365°C, some exceptionally large grains appeared and grew to several millimeters. We call these two abnormal grain growths primary (PAGG) and secondary abnormal grain growth (SAGG), respectively. Almost all the secondary abnormal grains contained (111) double or single twins and the shape of matrix grains was angular. The presence of the twins in the abnormally large grains may suggest that the twin-plane re-entrant edge (TPRE) growth mechanism was operative for the SAGG.

Key words : Abnormal grain growth, (111) Double twin, Twin-plane re-entrant edge (TPRE), BaTiO₃

1. 서 론

비정상 입성장이란 정상 입도 분포를 가지는 분말 성형체의 소결 중에 소수의 특정 입자들만이 빠르게 성장하여 결과적으로 이중 입도 분포(bimodal distribution of grain size)를 나타내는 현상을 말한다. 이러한 비정상 입성장 현상은 Mn-Zn ferrite,¹⁾ Al₂O₃,²⁾ BaTiO₃,³⁾ ZnO-Bi₂O₃⁴⁾ 등에서 관찰되었으며, 그 원인으로는 초기분말의 넓은 입도 분포,⁵⁾ 불균일한 치밀화,⁶⁾ 미량 액상의 분포 불균일,⁴⁾ 입계 특성의 이방성,⁹⁾ 그리고 입성장을 억제하

는 이차상의 불균일한 분포⁷⁾ 등이 제시되었다. BaTiO₃계에서 비정상 입성장은 액상 형성 온도 이상에서 액상이 불균일하게 분포해 소수 입자들의 성장만을 촉진하거나 또는 기지상의 평균 입자 크기보다 매우 큰 입자들이 성형체에 있는 경우에 비정상 입성장이 유발된다고 보고되었으나 그 원인은 아직 명확하게 밝혀져 있지 않다.^{8,10)}

최근에 Yoo 등은 BaTiO₃ 성형체의 위 부분에 SiO₂를 용침시킨 후에 열처리하였을 때 SiO₂가 용침해 들어간 부분에서는 빠른 입성장이 일어났고 빠르게 성장한 입자들은 대부분 (111) double twin을 포함하는 것을 관찰하

였다.¹⁰ SiO₂가 첨가되지 않은 BaTiO₃ 성형체의 아래 부분에서는 시편 위 부분에 비하여 평균 입자 크기가 작았고 (111) double twin을 갖는 입자들의 비율도 아주 적었다. 그리고 그 시편을 더 열처리하였을 때 시편 위 부분의 (111) double twin을 가지는 입자들이 시편 아래 부분의 입자들을 소멸시키면서 연속적으로 성장하는 것을 관찰하였다. 이러한 결과는 SiO₂ 첨가제가 (111) double twin의 생성을 촉진하고, (111) double twin을 가지는 입자들이 double twin을 가지지 않는 입자들보다 상대적으로 아주 빠르게 성장한다는 것을 보여주는 것이다. 액상 소결체에서 고상 입자가 각진 모양을 가지는 경우에는 입자성장이 계면반응 지배 기구(interface-reaction controlled growth or lateral growth)로 일어나서 고상 입자 표면의 결함에 영향을 받는다.¹² 각진 입자가 (111) double twin을 포함하는 경우에는 고상 입자 표면에 요각이 만들어지고 그 요각에서는 이차원 핵생성이 유리하여 (111) double twin을 갖는 입자들은 (111) double twin을 가지지 않는 입자들보다 상대적으로 빠르게 성장할 수 있다. Yoo 등은 (111) double twin을 가지는 입자들의 빠른 성장을 twin plane re-entrant edge (TPRE) 성장기구로 설명하였다.¹¹

본 연구에서는 Yoo 등의 실험과 달리 SiO₂ 등과 같은 인위적인 첨가물 없이도 액상 생성 온도 이상에서 BaTiO₃가 (111) double twin을 가진 입자들에 의해서 비정상 입성장이 일어날 수 있는지를 조사하였다. 그리고 액상 형성 온도 이상에서 소결된 BaTiO₃ 소결체에서 (111) double 또는 single twin을 가지는 입자의 분률과 (111) double twin의 두께 등을 측정하였다. (111) twin boundary를 가지는 입자가 성장하는 조건에서 고상 입자의 모양을 관찰하여 (111) twin boundary를 가지는 비정상 입자의 성장을 TPRE 성장기구로 설명하였다.

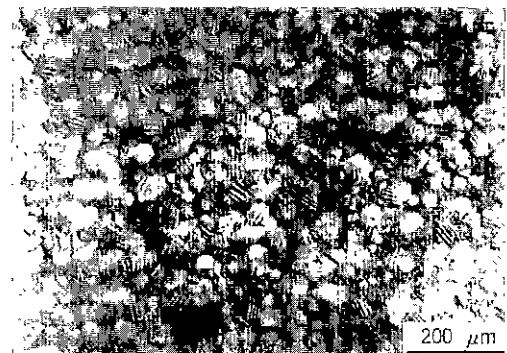
2. 실험 방법

순도가 99.5%이고, 평균 입자크기와 Ba/Ti 비가 각각 1 μm와 0.997인 BaTiO₃ 분말을 사용하여 시편을 제조하였다. 사용한 분말에서 불순물들은 SrO(0.15 wt%), P₂O₅(0.1 wt%)와 SO₃(0.1 wt%) 등이었고, SiO₂ 함량은 200 ppm 이하이었다. BaTiO₃ 분말을 Nalgene 통에 에탄올과 지르코니아 불과 같이 넣고 24시간 불밀링하였다. 불밀링 후에 건조와 체가름을 하고, 1 MPa의 압력으로 일축 가압 성형하여 정사각형의 성형체(20×20 mm, 높이 2 mm)를 만들고 다시 200 MPa의 압력으로 냉간 정수압 성형을 하였다. 성형체를 1300°C 이상의 온도에서 공기 중에서 소결하였다. 소결 후 (111) twin plane의 관찰을 쉽게 하기 위해 모든 소결 시편들을 95N₂-5H₂ (vol%)

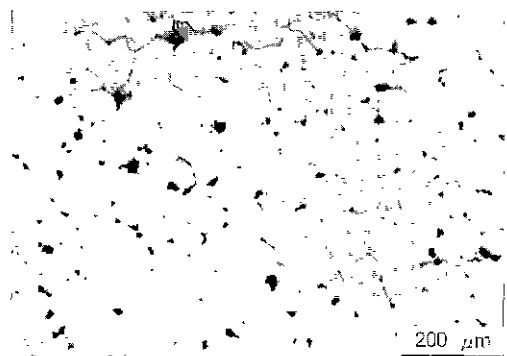
분위기에서 1100°C에서 5 시간 동안 환원 열처리하였다.¹³ 모든 열처리의 가열과 냉각 속도는 4°C/min로 하였다. 열처리된 시편들은 다이아몬드 액을 이용하여 0.25 μm 까지 미세 연마하였다. 미세 연마된 면을 95H₂O-5HCl (vol%) 용액을 이용하여 화학 에칭하고,¹⁴ 광학현미경과 SEM(Scanning Electron Microscopy, JSM-6400, JEOL Std. Japan)을 이용하여 미세구조를 관찰하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

Fig 1은 BaTiO₃ 분말 성형체를 1300°C(Fig. 1(A))와 1355°C(Fig. 1(B))에서 각각 1 시간 소결한 시편의 미세 구조이다. Fig. 1(A)는 평균 입자크기가 약 2 μm인 작은 기지상 입자들과 약 35 μm인 비정상 입자들로 이루어진 미세조직을 보여준다. 이러한 이중 입도 분포는 BaTiO₃-Ba₆Ti₁₇O₄₀ 상태도에서 공융 액상 형성 온도 (1332°C)¹⁵ 이하인 1300°C에서 비정상 입성장이 일어났다는 것을 보여 준다. 이 결과는 본 실험에서 사용한 분말에 있는 불순물과 과량의 Ti가 액상 형성 온도를 1300°C 이하로 낮추었기 때문인 것으로 생각된다.¹⁶⁻¹⁸ 1355°C에서



(A)



(B)

Fig. 1. Microstructures of BaTiO₃ samples sintered at (A) 1300°C and (B) 1355°C for 1 h in air

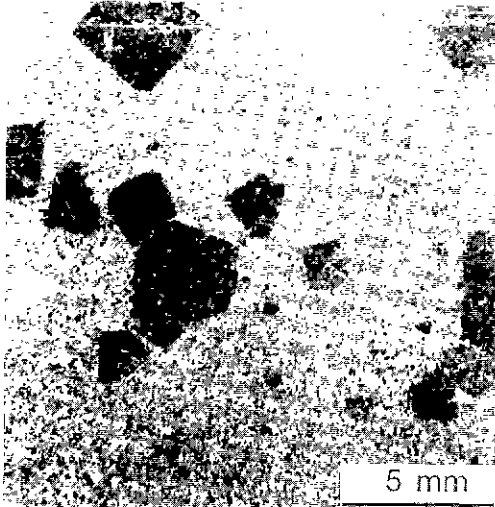


Fig. 2. Overall microstructure of a BaTiO_3 sample sintered at 1365°C for 15 h in air.

1 시간동안 소결한 후(Fig. 1(B))에는 비정상 입성장에 의해 작은 기지상 입자들이 모두 없어지고 약 $70\ \mu\text{m}$ 의 비정상 입자들만으로 이루어진 미세조직으로 변화되었다. 1355°C 에서 1시간 동안의 소결로 비정상 입성장은 완료되었고, 50시간까지 열처리하여도 정상 입성장을 할 뿐 비정상 입자와 같은 불균일한 미세구조는 관찰되지 않았다.

소결온도를 1355°C 에서 10°C 를 올려서 1365°C 에서 소결하였을 때는 1355°C 에서 관찰되지 않았던 급격한 미세구조 변화가 관찰되었다. Fig. 2는 1365°C 에서 15시간 소결한 시편의 미세조직으로 1355°C 에서 소결한 시편과 달리 새로운 비정상 입자들이 나타났다. 수 mm의 비정상 입자들은 1300°C 에서 관찰된 비정상 입성장이 완전히 끝난 후에 다시 나타났기 때문에, 1365°C 에서 관찰된 거대 비정상 입자들은 BaTiO_3 에서 온도가 증가함에 따라 비정상 입성장이 두 번 일어난다는 것을 보여 준다. 따라서 1300°C 에서 관찰된 비정상 입성장은 일차 비정상 입성장(primary abnormal grain growth (PAGG))으로 부르고, 1365°C 에서 다시 일어난 것은 이차 비정상 입성장(secondary abnormal grain growth (SAGG))이라고 볼 수 있다. Fig. 2에서 단위 면적당 이차 비정상 입자의 개수는 약 $8.5/\text{cm}^2$ 이었고, 이차 비정상 입자의 평균 크기는 약 $3\ \text{mm}$ 이었다. 기지상 입자의 크기는 약 $100\ \mu\text{m}$ 로 측정되어 이차 비정상 입자는 기지상 입자보다 평균적으로 30배 이상 컸다.

Fig. 3(A)는 1365°C 에서 15시간 소결한 시편에서 관찰된 이차 비정상 입자를 보여준다. 이차 비정상 입자는 주위의 기지상 입자들보다 수십 배 이상 크고, 그 내부

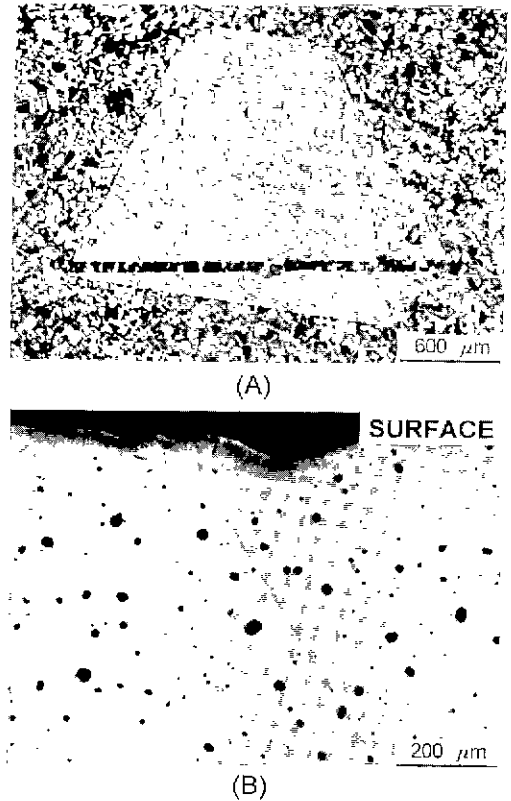


Fig. 3. Microstructures showing a (111) double twin in a secondary abnormal grain of the BaTiO_3 sample sintered at 1365°C for 15 h: twin shape (A) at the surface and (B) on a vertical cross section of (A).

에서 뚜렷하게 (111) double twin이 관찰되었다. 입자 표면(Fig. 3(A))에서 (111) double twin의 두께 즉, (111) 면사이의 거리는 약 $65\ \mu\text{m}$ 로 측정되었다. (111) double twin에서 두 (111) 면사이의 수직 거리 즉, (111) double twin의 실제 두께를 측정하기 위해서 Fig. 3(A)의 이차 비정상 입자를 (111) double twin과 수직을 이루는 면으로 잘랐다. Fig. 3(A)의 (111) double twin에 수직인 단면(Fig. 3(B))에서 측정된 두 (111) 면사이의 거리가 (111) double twin의 실제 두께가 되므로, Fig. 3(A)의 이차 비정상 입자의 (111) double twin의 실제 두께는 약 $60\ \mu\text{m}$ 으로 측정되었다. 1355°C 에서 1시간 소결한 시편과 같이 이차 비정상 입성장이 일어나지 않은 시편들에서도 (111) double twin을 가지는 입자가 관찰된다(Table 1 참고). 그러나 일차 비정상 입자의 내부에서 관찰되는 (111) double twin은 이전 연구들에서^{19,20)} 보고된 것과 같이 그 두께가 약 $2\ \mu\text{m}$ 정도로 측정되어 Fig. 3의 이차 비정상 입자의 (111) double twin에 비하여 그 두께가 약 1/30배 이하로 얇았다.

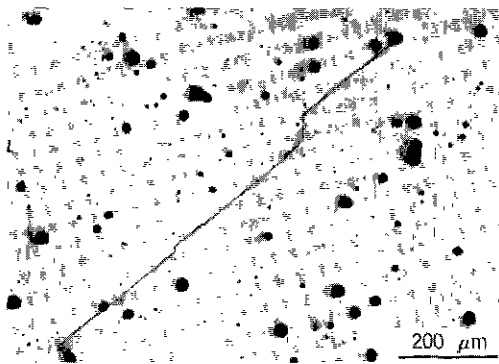


Fig. 4. Microstructure displaying thickness change of a (111) double twin in a secondary abnormal grain in the sample sintered at 1360°C for 15 h in air.

이차 비정상 입자 내부에서 관찰되는 (111) twin boundary는 대부분 Fig. 3과 같이 직선적이고, (111) double twin의 두께도 일정하다. 그러나 일부는 Fig. 3과는 달리 (111) double twin이 일정한 두께를 가지지 않고 (111) double twin의 두께가 이차 비정상 입자내부에서 불연속적으로 변하는 것도 관찰되었다. Fig. 4에서 (111) double twin은 계단 모양을 하고 있으며, 끝 부분에서는 두 (111) 면이 붙어서 소멸하였다. 이러한 것은 (111) double twin을 가지는 입자가 이차 비정상 입성장을 할 때, (111) double twin의 두께가 변할 수 있다는 것을 보여 주는 것이다 일반적으로 이차 비정상 입성장이 일어나지 않은 조건에서 소결된 경우에는 입자내부에 (111) double twin의 두께는 변하지 않고 일정하게 유지되는 것으로 알려져 있다.^{19,20)} 따라서 이차 비정상 입자에서만 관찰되는 (111) double twin의 두께 변화는 이차 비정상 입성장의 특징으로 관찰되었다.

Table 1은 1355°C와 1365°C에서 소결된 시편에서 (111) double twin이나 single twin을 가지는 입자들의 분율을 보여 준다. 1355°C와 1365°C에서 소결된 시편의 기지상 입자들(이차 비정상 입자)의 각 측정된 분율은 비

Table 1. Measured Fractions (%) of Grains Containing (111) Double Twin, (111) Single Twin, and No Twin in the BaTiO₃ Sampled Annealed at 1355°C or 1365°C for 15 h

Annealing Temperature	Double Twin	Single Twin	No Twin
1355°C / Matrix Grains	3	11	86
1365°C / Matrix Grains	3	16	81
1365°C Secondary Abnormal Grains	42	32	26

슷하였다. 약 3%의 기지상 입자들만이 (111) double twin을 가지고 있었으며, 약 10%의 기지상 입자들이 (111) single twin을 가지고 있었고, 대부분의 입자들은 어떤 twin도 가지고 있지 않았다. 그러나 1365°C에서 소결된 시편에서 이차 비정상 입자들은 약 42% 정도가 (111) double twin을 가지고, 32% 정도는 (111) single twin을 가지는 것으로 관찰되었다. 이러한 측정값들은 이차원 연마면 위에서 얻어진 것이므로 이차원 cutting problem을 고려하면 대부분의 이차 비정상 입자들은 (111) double twin이나 single twin을 가지고 있다고 할 수 있다. 기지상 입자들에 비하여 이차 비정상 입자에서 (111) twin을 갖는 입자의 분율이 급격히 증가한 것은 이차 비정상 입성장과 (111) twin boundary가 직접적인 관련이 있음을 보여 준다.

Fig. 5는 1365°C에서 15시간 소결한 시편의 표면 미세구조이다. 1355°C에서 1시간 소결한 시편을 미세 연마한 다음에 1365°C에서 15시간 소결하고 소결 전에 연마되었던 면에서 관찰한 미세구조이다. Fig. 5에서 이차 비정상 입성장이 일어나는 조건에서 고상 입자들은 모두 면이나 모서리가 매우 각진 모양을 가진다는 것을 알 수 있다. 그리고 고상 입자들 사이에서 액상도 분명히 관찰된다 이러한 조건에서 고상 입자는 계면반응지배 기구로 성장했다는 것을 알 수 있고, 고상 입자의 표면에 결함이 존재하는 경우에 고상 입자의 성장에 큰 영향을 준다는 것을 보여 준다.

입성장 구동력에 따른 성장 속도를 (A) 확산지배 성장(diffusion controlled growth or continuous growth), (B) 표면에 결함이 없는 각진 입자의 계면반응지배 성장(interface-reaction controlled growth or lateral growth)와 (C) twin-plane re-entrant edge (TPRE) 성장기구에 의한 계면반응지배 성장을 도식적으로 Fig. 6에 나타내었다.²¹⁾ Fig. 6에서 확산지배 성장의 경우는 성장속도가 성장 구

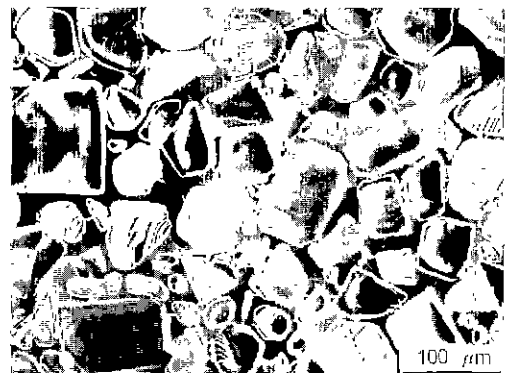


Fig. 5. Shape of BaTiO₃ grains in the sample sintered at 1365°C for 15 h.

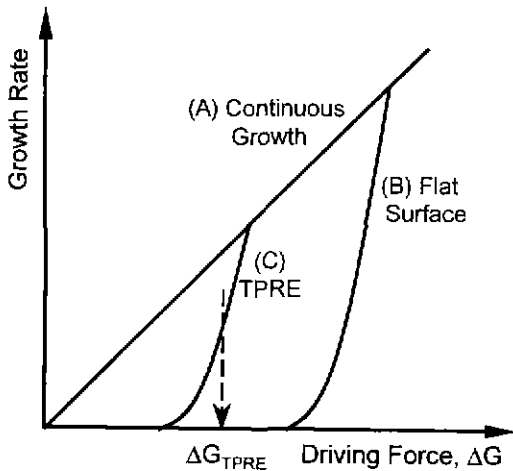


Fig. 6. Schematic showing the variation of growth rate with driving force for (A) continuous growth, (B) and (C) lateral growths by two-dimensional nucleation on flat surface and on twin-plane re-entrant edge (TPRE).

동력에 일정하게 비례한다. 그러나 각진 입자의 계면반응 지배 성장은 입성장 구동력이 임계값 이상일 때에만 일어나서 입성장 속도가 성장 구동력에 일정하게 비례하지 않는다. 표면에 결함이 없는 각진 입자의 경우(B)에는 이차원 핵생성 기구(two-dimensional nucleation)로 입성장이 일어나기 때문에 이차원 핵생성의 임계 구동력 이하에서는 입성장이 일어날 수 없으나 임계 구동력을 넘으면 급격한 입성장이 일어난다. 각진 입자가 (111) double twin을 포함하는 경우에는 입자 표면에 요각이 형성되고, 그 요각에서는 평면(flat surface)에서 보다 이차원 핵생성의 활성화 에너지(activation energy)가 작다. 따라서 표면에 결함이 없는 각진 입자가 성장할 수 없는 작은 구동력(ΔG_{TPRE} in Fig. 6)에서도 (111) twin boundary를 포함하는 각진 입자는 성장할 수 있게 된다. 그러므로 표면에 결함이 없는 각진 입자와 (111) double twin과 같은 결함을 포함하는 각진 입자가 공존하는 경우에는 어떤 구동력 하에서는 결함을 포함하는 각진 입자만이 성장하고 표면에 결함이 없는 각진 입자는 소멸하게 된다. 따라서 본 실험에서 관찰된 이차 비정상 입성장은 각진 모양을 가지는 $BaTiO_3$ 입자가 (111) double twin과 같은 결함을 가지는 경우에 결함을 가지는 다른 입자들보다 상대적으로 빠르게 성장하여 일어났다고 생각된다.

3. 결 론

$BaTiO_3$ 의 소결 중에 액상 생성 온도 이상에서 일차 비정상 입성장과 이차 비정상 입성장이 두 번에 나누어 일

어났다. 일차 비정상 입성장은 기존의 연구 결과에서 보고된 바와 같이 액상 형성과 같이 일어났고, 수 μm 의 작은 입자들은 수 십 μm 의 일차 비정상 입자들로 빠르게 대체되었다. 일차 비정상 입성장이 완결된 미세조직은 균일한 입도 분포를 보였고 소결시간을 증가시켜도 균일한 입도 분포가 계속 유지되었다. 소결온도를 높여 $1365^\circ C$ 에서 열처리하였을 때에는 일차 비정상 입성장이 종료되어 균일한 미세조직에서 새로운 비정상 입성장이 나타났고 수 mm 크기까지 계속 성장하였다. 이러한 비정상 입성장은 일차 비정상 입성장이 끝난 후에 다시 일어나서 이차 비정상 입성장이라고 명명하였다.

이차 비정상 입성장이 일어나는 조건에서 교상 입자는 각진 모양을 가지고 있었고 교상 입자사이에서 액상도 관찰되었다. 그리고 일차 비정상 입자들과는 달리 대부분의 이차 비정상 입자들은 수십 μm 두께의 (111) double twin이나 (111) single twin boundary를 포함하는 것으로 관찰되었다. 이차 비정상 입자 내에서 (111) double twin은 두께가 계단식으로 변하는 것이 관찰되어 이차 비정상 입자의 성장 중에 (111) double twin의 두께가 변할 수 있음을 알 수 있었다. 이러한 결과들은 표면에 결함이 없는 각진 입자와 (111) twin boundary를 포함하는 각진 입자가 공존하는 경우에 (111) twin boundary가 만드는 요각에서 이차원 핵생성이 촉진되어 (111) twin boundary를 포함하는 입자만이 빠르게 성장하여 이차 비정상 입성장이 일어났다는 것을 보여 주는 것이다.

REFERENCES

1. G. R. Chol, "Influence of Milled Powder Particle Size Distribution on the Microstructure and Electrical Properties of Sintered Mn-Zn Ferrite," *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**(1), 1241-44 (1971).
2. S. J. Bennison and M. P. Harmer, "Microstructural Studies of Abnormal Grain Growth Development in Al_2O_3 ," pp. 929-938 in *Materials Science Monographs*, Vol. 16, Ceramic Powders, Ed. by P. Vincenzini. Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, Netherlands, 1983.
3. D. F. K. Hennings, R. Janssen and P. J. S. Reynen, "Control of Liquid-Phase-Enhanced Discontinuous Grain Growth in Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(1), 23-27 (1987).
4. J. Wong, "Sintering and Varistor Characteristics of ZnO- Bi_2O_3 Ceramics," *J. Appl. Phys.*, **51**(8), 4453-59 (1989).
5. U. Seeker and H. E. Exner, "Exaggerated Grain Growth in Cemented Carbides due to Inhomogeneous Milling," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(2), C31-C32 (1987).
6. C. A. Bateman, S. J. Bennison and M. P. Harmer, "Mechanism for the Role of Magnesia in the Sintering of Alumina Containing Small Amount of a Liquid Phase,"

- J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(7), 1241-44 (1989).
7. M. Hillert, "On the Theory of Normal and Abnormal Grain Growth." *Acta. Metall.*, **13**(3), 227-38 (1965).
 8. D. Hennings, "Recrystallization of Barium Titanate Ceramics," *Sci. Ceram.*, **12**, 405-409 (1984).
 9. C. J. Ting, C. J. Peng, H. Y. Lu and S. T. Wu, "Lanthanum-Magnesium and Lanthanum-Manganese Donor-Acceptor-Codoped Semiconducting Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(2), 329-34 (1990).
 10. D. Kolar, "Discontinuous Grain Growth in Multiphase Ceramics," pp. 529-545 in *Ceramic Transaction*, Vol. 7, *Sintering of Advanced Ceramics*. Ed. by C. A. Handwerker, J. E. Blendell and W. A. Kaysser. *American Ceramic Society, Westerville, OH*. 1990.
 11. Y. S. Yoo, H. Kim and D. Y. Kim, "Effect of SiO₂ and TiO₂ Addition on the Exaggerated Grain Growth of BaTiO₃," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **17**, 805-11 (1997)
 12. D. A. Porter and K. E. Easterling, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, pp 199-203, *Chapman and Hall, London*. 1980.
 13. R. C. DeVries, "Lowering of Curie Temperature of BaTiO₃ by Chemical Reduction," *J. Am. Ceram. Soc.*, **43**(4), 226 (1960).
 14. F. Kulcsar, "A Microstructure Study of Barium Titanate Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **39**(1), 13-17 (1956).
 15. K. W. Kirby and B. A. Wechsler, "Phase Relations in the Barium Titanate-Titanium Oxide System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 1841-47 (1991)
 16. C. Eastman, C. A. Elyard and D. Warren, "The Effect of Silica Addition on the Semi-Conducting Properties of Doped Barium Titanates," *Proc. British Ceram. Soc.*, **18**, 77-85 (1970).
 17. Y. Matsuo and H. Sasaki, "Exaggerated Grain Growth in Liquid-Phase Sintering of BaTiO₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**, 471 (1971).
 18. L. A. Xue and R. J. Brook, "Promotion of Densification by Grain Growth," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 341-44 (1989).
 19. H. Schmelz, "Twining in BaTiO₃ Ceramics," *Ceram. Forum Int., Ber. Dtsch. Keram. Ges.*, **61**(4/5), 199-204 (1984).
 20. H. Oppolzer and H. Schmelz, "Investigation of Twin Lamellae in Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(6), 444-47 (1983).