

하소분체의 입도조절에 따른 BaTiO₃ 요업체의 비정상 입성장거동

이태현 · 김정주 · 김남경 · 조상희

경북대학교 무기재료공학과
(1994년 8월 8일 접수)

Abnormal Grain Growth Behaviors of BaTiO₃ Ceramics with Controlling of Particle Size Distribution of Calcined Powder

Tae-Heon Lee, Jeong-Joo Kim, Nam-Kyoung Kim and Sang-Hee Cho

Department of Inorganic Materials Engineering, Kyungpook National University
(Received August 8, 1994)

요 약

BaTiO₃ 계에서 하소분체의 입도 분포를 변화시킬 때 나타나는 비정상 입성장 거동을 조사하였다. 하소분체의 입도 분포는 하소온도를 달리하거나, 분급과정 및 재분쇄를 이용하여 조절하였다. 하소분체의 정규입도분포가 넓어지게 되면 비정상 입성장의 seed 입자의 분율이 상대적으로 증가되어 소결체에서는 정상적인 입성장 거동을 나타내었다. 이는 seed 입자들이 소결도중 빠른 입 성장에 의해 쉽게 서로 만나게 되고 이에 따라 빠른 시간 내에 비정상 입성장 단계에서 정상 입성장 단계로 이행되기 때문으로 추정되었다.

ABSTRACT

Abnormal grain growth behavior of BaTiO₃ ceramics with controlling of particle size distribution of calcined powder was investigated. The particle size distribution was controlled by changing the calcining temperature or by using of classification and regrinding process. With broadening of the normalized size distribution in calcined powder, it showed a normal grain growth behavior in sintered body due to an increase of volume fraction of seed grain in the calcined powder. It was supposed that the seed grains could easily contact each other for the rapid grain growth during sintering process and resulted in fast switching-over from abnormal to normal grain growth stage.

Key words: Abnormal grain growth, Particle size distribution, Seed grain normal grain growth

1. 서 론

BaTiO₃ 세라믹스는 대표적인 강유전체 재료로 유전체, 압전체 및 PTC 소자 등의 넓은 응용분야를 가지고 있으며¹⁻¹¹⁾ 이들 소자의 물성은 소결조직에 따라 크게 달라지는 것으로 알려져 있다³⁻⁵⁾. 특히, BaTiO₃ 세라믹스는 소결과정 중 쉽게 비정상 입성장이 유발되는 계⁶⁻⁸⁾로 이러한 비정상 입성장이 일어나게 되면 조직의 불균일 및 커다란 입자 속에 포획된 기공 등의 원인으로 대부분의 경우 재료의 기계적 특성이나 전기적 특성에 악영향을 미치는 것으로 알려져 있다^{3,4,9-11)}. 현재 이러한 비정상 입성장의 원인으로서는 원료분말의 넓은 입도분포¹²⁻¹⁴⁾, twin lamella의 형성¹⁵⁻¹⁷⁾, 그리고 기공 등의 제

이상이 소결과정 중 불규칙하게 소멸될 때 일부 입계의 이동이 선택적으로 빨라짐으로써 나타나는 것¹⁸⁾으로 제안되고 있지만 현재까지 뚜렷한 원인규명이 불충분한 형편이다.

한편, R.J. Brook¹⁸⁾은 소결조직상에서 입자 내부에 포획된 기공등 제이상의 존재 여부를 비정상 입성장의 근거로 제안한 바 있지만 대부분의 경우 소결 조직상에서 크게 성장한 입자에 대한 평균입자의 크기비를 근거로 행해지고 있다. M. Hillert¹²⁾의 경우에는 '최대입자 크기/평균입자크기' 값이 2 이상 되는 것, J.E. Burke¹⁹⁾은 1.5~3 이상의 값을 나타내는 것으로, 그리고 S.K. Kurtz 등²⁰⁾은 이론적 계산을 통해 $e(1.73)$ 를 그 경계값으로 추정한 바 있다. 이와같이 소결조직에서의 입자크기

비가 입성장거동의 판단근거가 된다면 초기 원료분말의 입도분포 또한 비정상 입성장거동과 관련이 있을 것이고 이를 근거로 하소분체의 입도분포가 넓어질수록 소결과정에 쉽게 비정상 입성장 거동을 보이는 것으로 알려져 있다¹²⁻¹⁴⁾. G.R. Choi¹³⁾은 Mn-Zn ferrite system에서 장시간 분쇄를 행하면 입도분포가 넓어지면서 평균입자보다 15배 이상 큰 입자들이 비정상 입성장의 seed 입자로 작용하여 비정상 입성장이 유발되는 것으로 보고한 바 있다. 이런 측면에서 비정상 입성장거동을 억제하기 위해 하소분체의 입도분포를 좁히려는 노력이 있어 왔다¹⁴⁾.

그러나 이와는 반대로 비정상 입성장거동을 제어하기 위해 하소분체에 인위적으로 매우 큰 입자를 첨가하여 오히려 입도분포를 넓히려는 시도도 여러 계에서 있어 왔다^{10,21,22)}. 이러한 입도조절을 위한 실험은 대부분 인위적으로 고온에서 가열하거나 고온용융을 통해 평균입경보다 매우 큰 입자를 제조하고 이를 다시 하소분체에 첨가하는 것으로 공정이 비교적 간편하고 비정상 입성장 억제 효과가 뚜렷하게 나타나는 것으로 알려져 있다²¹⁾. D.H. Hennings 등¹⁰⁾은 ZnO계에서 평균 입경(0.5 μm)보다 각각 8.6, 12 그리고 24배 큰 입자를 비정상 입성장의 seed 입자로 이용하여 인위적으로 첨가함으로써 균일한 소결체 미세조직 및 전기적 특성을 제어할 수 있었다. 특히 BaTiO₃ 계에서는²¹⁾ 10배 이상 굵은 입자를 seed 입자로 5% 첨가함으로써 BaTiO₃ system에서 비정상 입성장거동을 완전히 억제할 수 있었다.

본 실험에서는 모델제로 BaTiO₃ 계를 선택하였고 인위적인 seed 입자의 첨가없이 일반적인 요업체 공정에 필히 도입되는 실험의 공정변수 즉, 하소온도, 분급, 그리고 분쇄과정을 제어하는 경우 나타나는 하소분체의 입도분포 변화를 조사하고 이를 소결체내의 입성장과 관련시켰다.

2. 실험방법

본 실험의 시편제조공정은 일반적인 산화물 혼합방법을 따랐으며 원료분말은 시약급의 BaCO₃(Duksan Pharmaceutical Co., Ltd.), 그리고 TiO₂(Toho Titanium Co., Ltd.)를 사용하였다.

먼저 이들 시약을 BaTi_{1.01}O₃의 조성이 되게 칭량한 후 20시간 동안 습식으로 혼합하였다. 일반적으로 BaTiO₃ 계에서는 TiO₂ 량이 화학량론적 조성에서 과잉으로 첨가되는 경우에는 비정상 입성장이 쉽게 유발되는 것으로 알려져 있다⁹⁾. 이들 혼합분체를 1200, 1300, 1350 그리고 1400°C에서 각각 1시간 하소하였다. 각각의 하소분체들

은 다시 습식으로 20시간 동안 미분쇄하였다. 혼합 및 미분쇄는 에탄올을 용매로 하였으며 폴리프로필렌통에서 지르코니아볼을 이용하여 불순물의 혼입을 최대한 억제하였다.

한편 1350°C에서 하소하여 미분쇄한 하소 분체의 경우 분산매내에서 자연침강에 의한 분급을 행하였다. 이때 분산매는 에탄올을 사용하였고 분급과정을 3회 반복하여 실시하였으며 이때 분급시간은 구형의 입자로 가정하여 stock의 침강법칙²³⁾을 이용하여 결정하였다. 또한 분급하여 아랫쪽에 가라앉은 굵은 입자들의 일부는 다시 알루미늄아 유발에서 1시간동안 재분쇄하여 입도를 조절한 분체도 제조하였다.

이들 각각의 제조된 분체는 결합제로 10 wt% PVA 수용액을 5 wt% 첨가한 후 100 mesh 체로 체조립하였다. 성형은 지름 1 cm의 원통형 mold에서 98 MPa의 압력으로 가압 성형하였으며 500°C에서 6시간 공기중에서 가열하여 성형체 속에 포함된 결합제를 소각하였다. 소결은 1350°C에서 30 min 동안 동일하게 행하였으며 이때 승온속도는 5°C/min으로 하였고 소결 후 노냉하였다.

소결체의 미세조직을 관찰하기 위해서 각 시편을 다이아몬드 톱으로 절단한 후 절단면을 800, 1000, 1200, 2000번의 연마지와 0.3 μm의 알루미늄아 paste를 이용하여 연마한 후 1250°C에서 10 min 간 열부식하였다. 소결체의 미세조직은 금속현미경을 이용하여 관찰하였다.

한편, 하소온도를 달리하거나, 분급과정 그리고 재분쇄과정을 거친 각각의 하소분체는 X선 회절분석을 행하였고, 레이저 회절 입도분석기(Malvern Master sizer

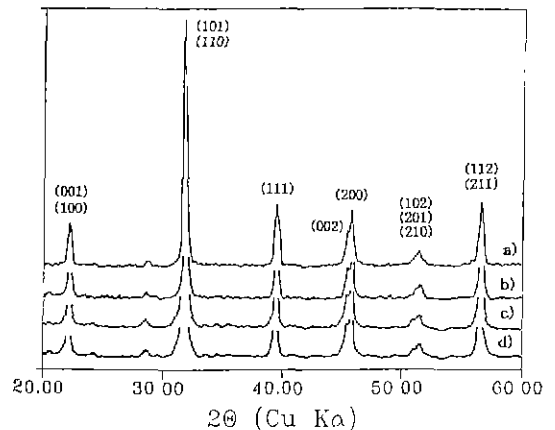


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of BaTi_{1.01}O₃ powder calcined at a) 1200°C, b) 1300°C, c) 1350°C, and d) 1400°C for 1 hr.

E)를 이용하여 입도분포를 측정하였다. 또한 주사현미경(SEM)을 이용하여 하소분체의 형태 및 크기를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 BaTiO₃ 분체의 하소온도를 1200, 1300, 1350 그리고 1400°C 로 각각 변화시켰을 때의 X선 회절형태를 나타낸 그림이다. 이때 하소온도는 모두 1시간으로 고정하였으며 하소 후 20시간 습식 재분쇄과정을 거쳤다. 그림에 나타난 바와 같이 하소온도 변화에 따른 특별한 X선 회절형태의 변화는 관찰되지 않았으며 2θ 부근의 회절피크는 TiO₂ 과량의 첨가에 의해 생성된 Ba₆Ti₁₇O₄₀ 상²¹⁾의 (402), (600) 면의 회절피크로 추정되었다.

Fig. 2의 a), b), c) 그리고 d)는 1200, 1300, 1350 그리고 1400°C 에서 각각 하소한 분체를 20시간 재분쇄하였을 때 나타나는 하소분체의 주사현미경 사진이다. 하소온도에 따라서 입자크기 및 입자형태에 차이를 보여 주고 있다. 하소온도가 1200, 1300°C 인 경우에는 입자크기는 사진상에서 균일하게 보이며 입자형태는 구형에 가까운

형태를 나타내었다. 그러나 1350, 1400°C 에서 하소한 분체의 경우에는 1μm 이하의 작은 입자들 외에도 5μm 이상 매우 큰 입자가 상당량 존재하며, 이들의 입자형태 또한 매우 불규칙하였다. 이는 하소온도가 높아짐에 따라 하소중에 성장한 분체들이 분쇄과정중 일부 파쇄되어 나타난 현상으로 믿어진다.

Fig. 3에 위와 동일한 하소분체들을 laser 회절법으로 입도분포를 측정된 결과를 나타내었다. 그림에서 나타난 바와 같이 BaTiO₃ 하소분체의 크기분포는 하소온도에 관계없이 전반적으로 이중분포(bimodal distribution)를 갖고 있음을 알 수 있었다. 이는 일반적으로 ball mill 하여 분쇄한 하소분체들이 대수정규분포(log-normal distribution)를 갖는 것²³⁾과는 매우 대조적인 현상이라 할 수 있다. 그러나 하소온도가 높아질수록 커다란 입자의 생성이 활발해짐에 따라 전반적으로 대수정규분포로 변화하는 경향이 있는 것으로 추정되지만 여전히 이중분포를 유지하고 있다. 이렇게 하소온도에 관계없이 모든 하소분체가 이중분포를 나타내는 것은 하소도중 twin lamella가¹⁵⁻¹⁷⁾ 형성되면서 이들 특정한 입자들만 빠르게 입성장하여 나타난 현상으로 추측하였다.

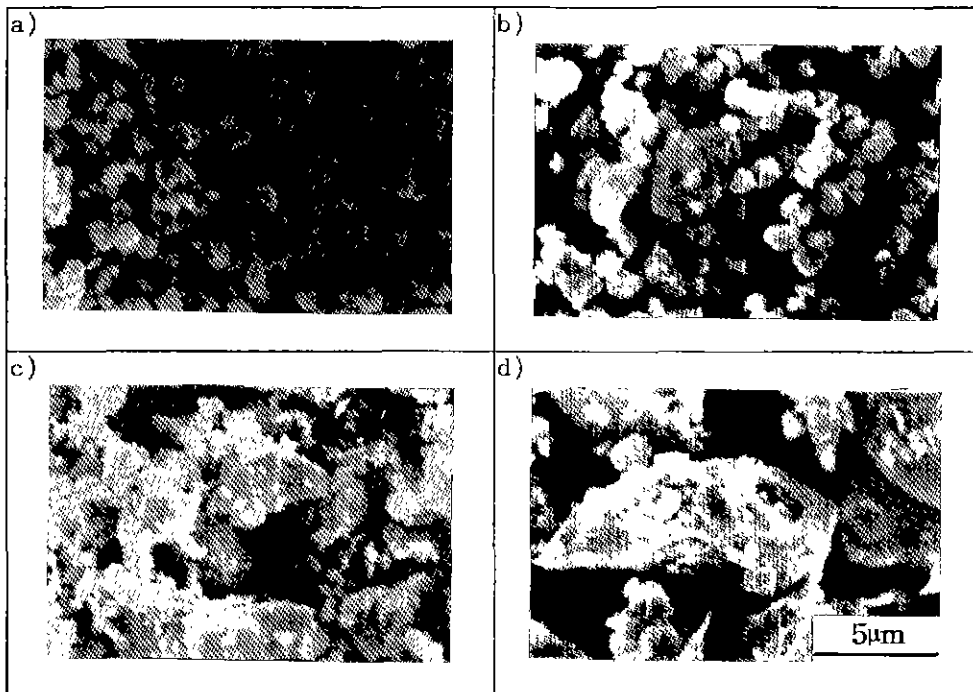


Fig. 2. SEM photographs of BaTi_{1.0}O₃ powder calcined at a) 1200°C, b) 1300°C, c) 1350°C, and d) 1400°C for 1 hr.

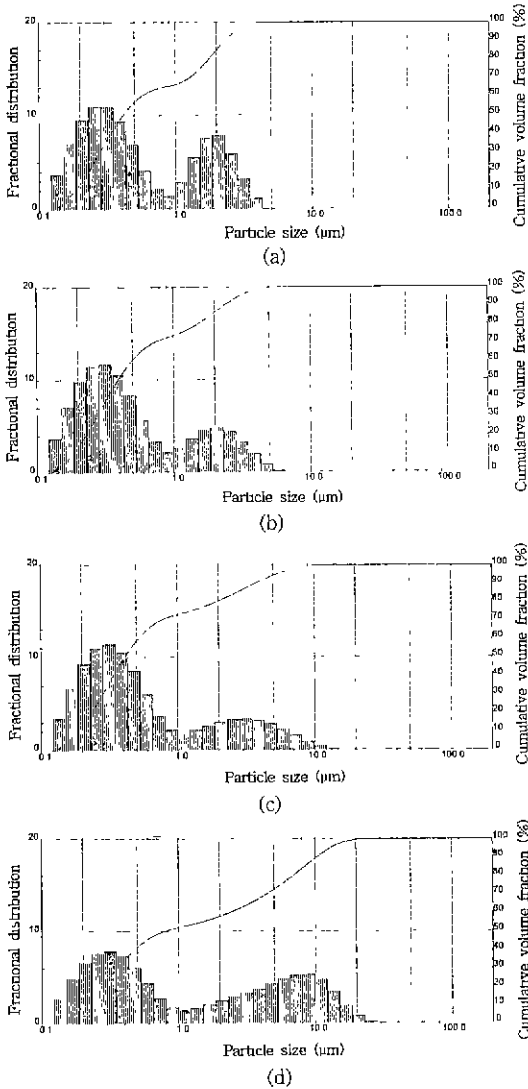


Fig. 3. Particle size distributions of $\text{BaTi}_{1.01}\text{O}_3$ powder calcined at a) 1200°C , b) 1300°C , c) 1350°C , and d) 1400°C for 1 hr.

또한, 하소온도가 각각 1200, 1300 그리고 1350°C 인 분체가 평균입경은 0.41, 0.39 그리고 $0.41\ \mu\text{m}$ 로 비슷한 값을 나타내었다. 이는 하소온도가 높아질수록 큰 입자의 양은 많아지지만 이들 커다란 입자가 재분쇄 도중 상대적으로 쉽게 파쇄되고 전체적으로는 평균입경에 커다란 변화가 나타나지 않은 것으로 생각되었다. 반면 하소온도가 1400°C 로 더욱 높아지게 되면 과도한 입성장에 의하여 분쇄 도중 충분한 파쇄가 일어나지 못하여 평균입경이 $0.79\ \mu\text{m}$ 로 2배 정도 증가한 것으로 추정되었다.

Fig. 4에는 위의 하소분체를 각각 1350°C 에서 30분간 공기 중에서 소결하였을 때의 소결체 미세조직을 나타내었다. Fig. 4의 a)는 1200°C 에서 하소한 분체의 소결 조직으로 수 μm 의 작은 입자 이외에도 $30\ \mu\text{m}$ 이상으로 성장한 커다란 입자가 동시에 관찰되고 또한 커다랗게 성장한 입자 내부에 미세한 기공들이 포획되어 있어 전형적인 비정상 입성장 거동을 나타내는 것으로 평가되었다. Fig. 4의 b)는 1300°C 에서 하소한 분체의 소결 조직인데 1200°C 에서 하소한 경우와 비슷한 거동을 나타내었다. 반면, 하소온도가 1350°C 와 1400°C 로 증가할수록 Fig. 4의 c)와 d)에서 보여지는 바와 같이 커다란 비정상 입자는 사라지고 전반적으로 균일한 미세조직을 갖고 있음을 알 수 있었다. 한편 1350°C 에서 하소한 분체의 소결조직인 Fig. 4의 c)에서는 대부분이 $10\ \mu\text{m}$ 정도의 큰 입자로 구성되어 있고, 이들 입자들 사이에 존재하는 $1\ \mu\text{m}$ 이하의 미세한 입자의 분율은 2% 정도로 그 양이 미미해지는 것을 알 수 있었다. 그러나 하소온도가 1400°C 로 높아지게 되면 Fig. 4의 d)에 나타난 바와 같이 입자크기가 전체적으로 균일한 정상 입성장 거동을 나타내었다.

일반적으로 소결체에서 비정상 입성장 거동은 소결 과정을 통해 계속 유지되는 것은 아닌 것으로 알려져 있다¹⁾. 즉, Fig. 5의 a)와 b)에 모식적으로 나타난 바와 같이 소결의 임의 시점에서 입자크기분포가 이중분포가 되는 비정상 입성장 거동을 보이다가도 장시간 소결을 행하면 작은 입자가 모두 소멸되고 큰 입자들끼리 서로 만나게 되면서 이중분포에서 정상적인 분포로 이행하게 된다. 따라서 비정상적으로 성장하는 입자의 양이 많을수록 빠른 시간내에 서로 만나게 될 것이고 빠른 시간내에 정상적인 입성장거동을 나타낼 것이다.

Fig. 6은 하소분체의 누적입도분포를 각각 평균입경으로 나누어 표준화해서 나타낸 것으로 하소온도가 높아질수록 표준화된 입도분포가 넓어지며 평균입경보다 상대적으로 큰 입자의 분율이 크게 증가함을 알 수 있었다. 비정상 입성장거동을 나타내는 1200°C 나 1300°C 하소분체의 경우 평균입경의 약 10배 정도를 나타내는 $4\ \mu\text{m}$ 이상의 입자가 전체의 약 1%와 4% 정도를 차지하여 이 정도 양의 굵은 입자로는 비정상 입성장거동을 충분히 제어하지 못하였는데 이는 D.H. Hennings 등²¹⁾의 결과와 유사하였다. 그러나 1350°C 와 1400°C 하소분체의 경우에는 평균입경보다 10배 이상 큰 입자들이 존재하지만 그 양이 각각 10%와 17%로 대단히 많기 때문에 소결 과정에 이미 이들 굵은 입자들이 작은 입자를 소모하면서 빠르게 성장하다가 서로 접하게 되면서 입계이동속도가

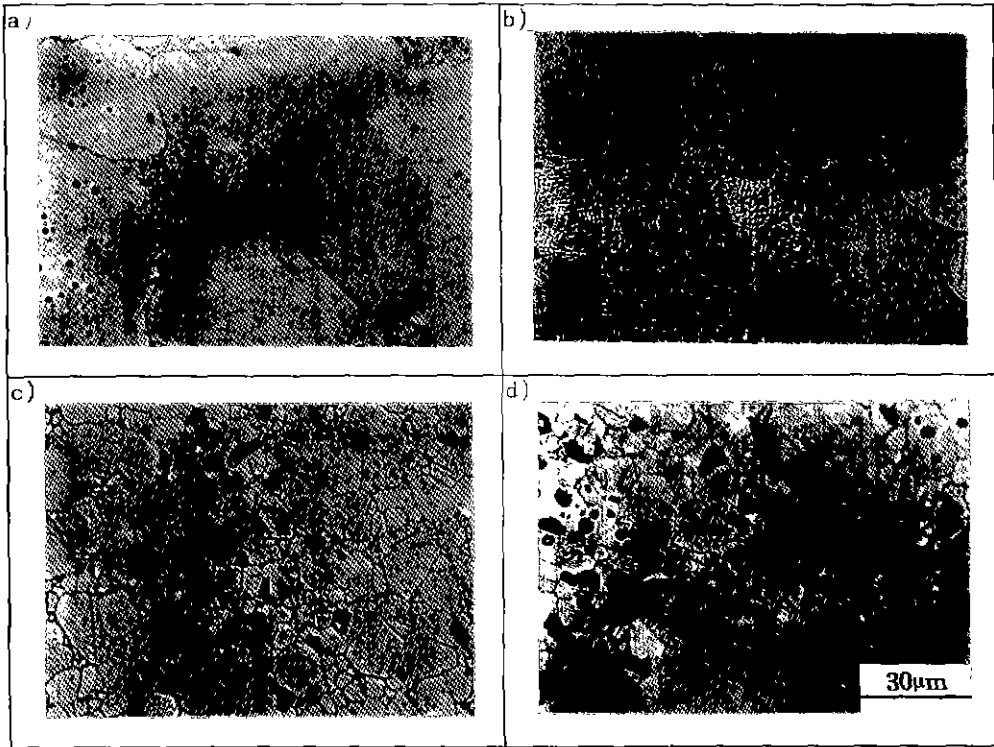


Fig. 4. Microstructures of BaTi_{0.99}O₃ specimens sintered at 1350°C for 30 mins with powder calcined at a) 1200°C, b) 1300°C, c) 1350°C, and d) 1400°C for 1 hr.

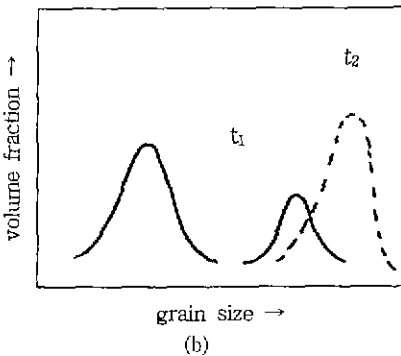
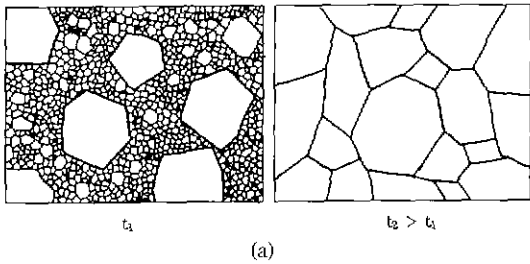


Fig. 5. Schematic diagrams of abnormal grain growth behavior.

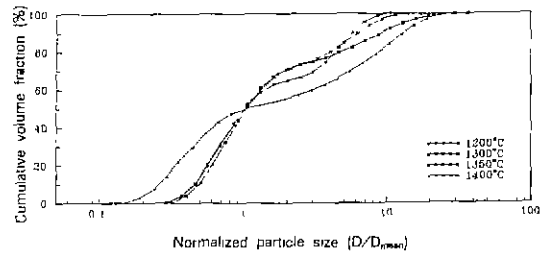


Fig. 6. Normalized particle size distributions of BaTi_{0.99}O₃ calcined powder with the various calcining temperature.

급격히 저하되어 정상 입성장 거동을 나타내는 것으로 생각되었다. 이는 하소온도를 높일수록 소결체에서 비정상적으로 성장할 수 있는 핵의 갯수가 증가되고 소결시 정상적인 입성장 단계로 이행되는 시점이 빨라지는 것을 암시하고 있다.

한편 비정상 입성장거동을 나타내지 않는 1350°C 나 1400°C 하소분체에서도 인위적으로 굵은 입자를 제거 즉, 하소분체내에 존재하는 비정상 입자의 seed 입자의

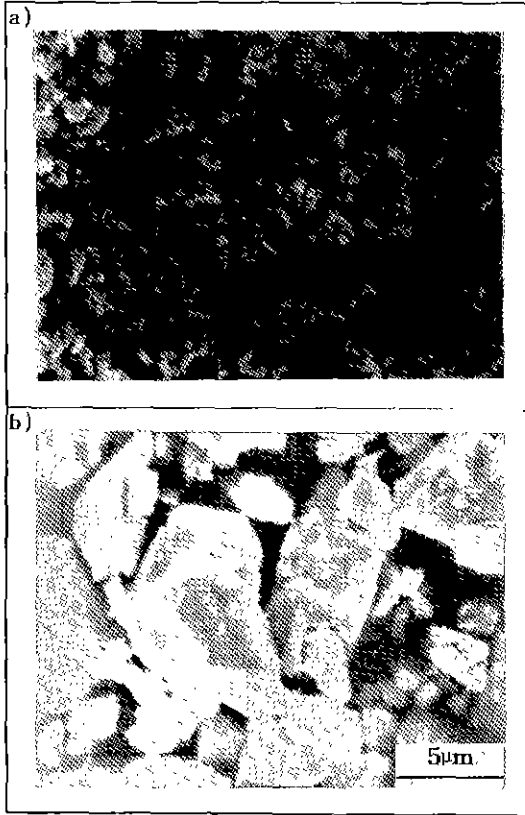


Fig. 7. SEM photographs of $BaTi_{1.01}O_3$ powder calcined at $1350^\circ C$ for 1 hr and classified into a) fine particles and b) coarse particles.

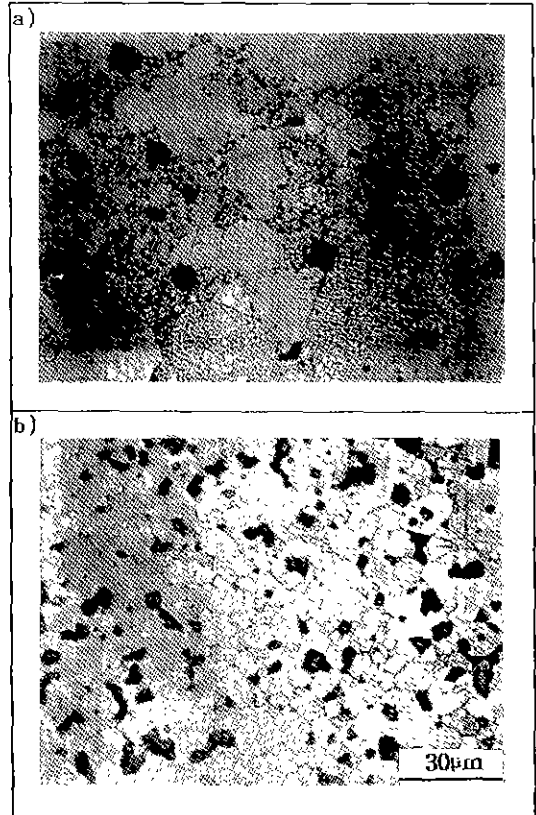


Fig. 9. Microstructures of $BaTi_{1.01}O_3$ specimens sintered at $1350^\circ C$ for 30 min with powder calcined $1350^\circ C$ for 1 hr and classified into a) fine particles and b) coarse particles.

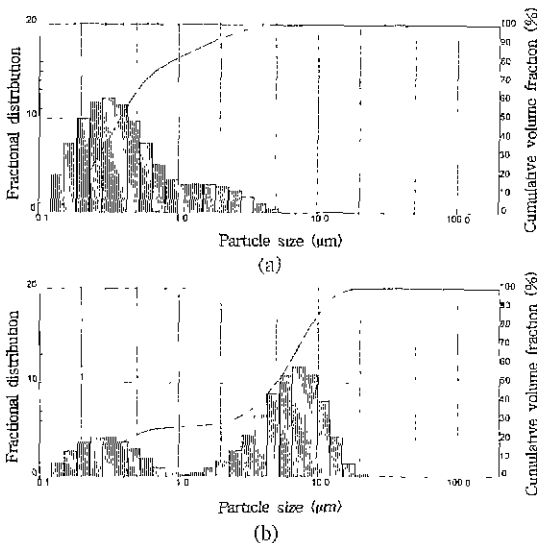


Fig. 8. Particle size distributions of $BaTi_{1.01}O_3$ powder calcined at $1350^\circ C$ for 1 hr and classified into a) fine particles and b) coarse particles.

갯수를 감소시키게 되면 소결체에서 비정상 입성장거동을 관찰할 수 있을 것으로 예상되었다. 이에 따라 $1350^\circ C$ 하소분체를 Stokes의 법칙²⁾을 이용하여 분급한 후 하소분체의 굵은 입자의 분율을 제어한 경우의 하소분체의 주사현미경 사진을 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7의 a)는 분급하여 윗쪽의 미세한 입자를 채취한 경우로 전체적으로 하소분체가 $5\mu m$ 이하의 크기를 갖는 것으로 생각되었다. Fig. 7의 b)는 아랫쪽에 가라앉은 굵은 입자만을 채취한 경우인데 상당량이 $5\mu m$ 이상의 큰 입자들로 이루어져 있음을 알 수 있었다.

Fig. 8은 분급을 행한 각각의 하소분체를 laser 회절법으로 입도분포를 측정된 것이다. 분급하여 미세한 입자만을 채취한 경우에는 Fig. 8의 a)에 나타난 바와 같이 하소분체의 평균입경은 분급 전의 $0.41\mu m$ 에서 $0.38\mu m$ 로 약간 작아졌지만 분급하여 굵은 입자만을 채취한 경우에는 Fig. 8의 b)에 나타난 것처럼 하소분체의 평균

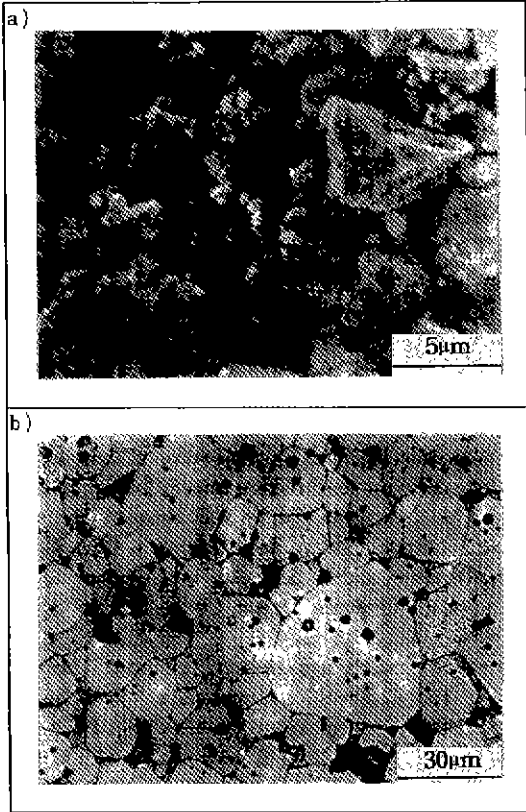


Fig. 10. a) SEM photograph of regrinded coarse particles BaTi_{1.01}O₃ powder calcined at 1350°C for 1 hr.
 b) Microstructure of BaTi_{1.01}O₃ specimens sintered 1350°C for 30 mins with regrinded coarse particles.

입경의 경우 5.01 µm로 분급 전에 비해서 상당히 증가하였다는 것을 알 수 있었다. 또한 분급하여 미세한 입자만을 채취한 경우 입도분포는 분급 전의 이중분포(bimodal distribution)에서 1 µm 이하의 미세한 입자가 상대적으로 많아지면서 대수 정규분포(log-normal distribution)로 바뀔 것을 알 수 있었다. 굵은 입자를 채취한 경우에도 1 µm 이상의 입자가 상대적으로 많아지지만 그 분포는 여전히 이중분포를 유지하고 있는데 이는 분급과정중 큰 입자 주위에 부착된 작은 입자를 충분히 제거하지 못했기 때문으로 믿어진다. 그런데 분급을 행하여 미세한 입자를 구한 경우 1200°C 하소분체와 비교해 보면 입도분포의 형태는 바뀌었지만 4 µm 이상의 굵은 입자를 어느 정도 제거해 줌으로써 평균입경보다 10배 이상 굵은 입자의 양이 전체의 약 1% 정도로 1200

°C 하소분체와 거의 일치하였다. 또한 분급하여 굵은 입자만을 채취한 경우에는 가장 큰 입자가 평균입경의 4배 정도를 나타내어 상대적으로 입도분포가 매우 좁아진 것을 알 수 있었다.

Fig. 9는 분급하여 미세한 입자와 굵은 입자로 분리한 분체를 1350°C 에서 30 min 동안 소결하였을 때 나타나는 소결체 미세조직이다. Fig. 9의 a)는 미세한 입자를 채취하여 소결하였을 때 나타나는 소결조직으로 비정상 입성장 거동을 보이고 있음을 알 수 있었다. 이러한 사실은 비정상 입성장 거동에 있어 하소분체의 입자모양이나 입도분포 형태보다는 비정상 입자의 seed 입자가 될 수 있는 굵은 입자의 크기와 양이 동시에 중요하다는 것을 의미하고 있다. 그러나 굵은 입자만으로 이루어진 하소분체를 소결하였을 때는 Fig. 9의 b)에 나타난 것처럼 전체적으로 균일한 입자크기를 나타내었다. 이 경우는 원료분체에 존재하는 굵은 입자의 양이 상대적으로 많아지면서 분체의 평균입경이 증가하고 입도분포가 좁아짐으로써 비정상 입성장의 seed 입자 역할을 할 수 있는 평균입경보다 굵은 입자가 존재하지 않았기 때문으로 생각되었다.

Fig. 10은 1350°C 하소분체를 분급하여 굵은 입자만을 골라낸 것을 다시 재분쇄 하였을 때의 하소분체의 주사현미경사진과 소결체 미세조직이다. Fig. 10의 a)는 하소분체의 주사현미경사진으로 재분쇄 전의 하소분체의 주사현미경사진인 Fig. 7 b)와 비교해 보았을 때 재분쇄에 의하여 굵은 입자들이 상당량 파괴되었음을 알 수 있었다. Fig. 10의 b)는 재분쇄한 1350°C 하소분체의 소결조직이다. 재분쇄 전 하소분체의 소결조직인 Fig. 6의 b)와 비교했을 때 30 µm 이상의 굵은 입자가 존재하고 입자내 기공이 다수 포획되는 비정상 입성장을 관찰할 수 있었다. 이 또한 평균입경이 감소함에 따라 비정상 입자의 seed 입자로 작용할 수 있는 상대적으로 굵은 입자가 출현하기 때문으로 믿어진다.

4. 결 론

하소온도를 달리한 BaTiO₃ 하소분체는 하소온도에 관계없이 이중분포(bimodal distribution)를 나타내었으며 하소온도가 높아질수록 입도분포가 넓어지며 아울러 평균입경보다 10배 이상 큰 입자의 분률이 증가하였다. 또한 하소온도를 높일수록 소결조직은 정상 입성장거동으로 이행되었다. 이는 하소온도를 높일수록 하소분체의 입도분포는 넓어짐에 따라 비정상적으로 성장할 수 있는 seed 입자의 갯수가 증가하여 빠른 시간내 정상적인

입성장 단계로 이행할 수 있기 때문으로 생각되었다. 한편, 고온에서 하소한 분체도 분급과정을 통해 평균입경보다 10배 이상 큰 입자의 분율을 저하시키거나 반대로 재분쇄를 통해 굵은 입자를 과쇄하여 seed 입자의 갯수를 조정하면 소결조직에서 비정상 입성장거동을 관찰할 수 있었다. 즉, 하소분체에 존재하는 굵은 입자의 양을 조절함으로써 비정상 입성장에서 정상 입성장으로 이행하는 시간을 변화시킬 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 산하 재료계면 공학연구센터의 지원으로 이루어진 것으로 관계 제위 여러분께 감사드립니다.

REFERENCES

1. W. Heywang, and H. Thomann, "Positive Temperature Coefficient Resistors," pp. 29-47, in *Electronic Ceramics*, Ed. by B.C.H. Steele, Elsevier Applied Science, London, and New York, 1991.
2. Laurel Sheppard, "Process Continues in Capacitor Technology," *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, **72**(3), 44-57 (1993).
3. Detlew Hennings, "Barium Titanate Based Ceramic Materials for Dielectric Use," *Int. J. High Technology Ceramics* **3**, 91-111 (1987).
4. G.H. Jonker and A.L. Stuijts "Controlling the properties of electroceramic materials through their microstructure," *Philips tech. Rev.*, **32**, 79-95, 1971, No. 3/4.
5. Kyoichi Kinoshita and Akihiko Yamaji, "Grain-size effects on dielectric properties in barium titanate ceramics," *J. Appl. Phys.*, **47**(1), 371-373 (1976).
6. W.D. Kingery et al., *Introduction to Ceramics*, 2nd Edition, pp. 448-513 John-Wiley & Sons, Inc., New York, 1976.
7. Yoshihiro Matsuo and Hiromu Sasaki, "Exaggerated Grain Growth in Liquid-Phase Sintering of BaTiO₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**, 471 (1971).
8. D. Kolar, "Discontinuous Grain Growth in Multiphase Ceramics," pp. 529-545 in *Ceramic Transactions Vol. 7, Sintering of Advanced Ceramics* Ed. by C.A. Handwerker et al., The American Ceramic Society, Inc., Columbus, Ohio, 1990.
9. P. Chantikul, S.J. Bennison, and B.R. Lawn, "Role of Grain Size in the Strength and R-curve Properties of Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(8), 2419-2427 (1990).
10. Detlew F.K. Hennings, Ruediger Hartung, and Piet J.L. Reijnen, "Grain Size Control in Low-Voltage Varistors," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(3), 645-648 (1990).
11. S.J. Bennison, "Grain Growth," pp. 304-312 in *Ceramics and Glasses, Vol. 4 Engineered Materials Handbook* Ed. by S.R. Lampman etc., ASM International, 1991.
12. M. Hillert, "On the Theory of Normal and Abnormal Grain Growth," *Acta Metall.*, **13**(3), 227-238 (1965).
13. G.R. Chol, "Influence of Milled Powder Particle Size Distribution on the Microstructure and Electrical Properties of Sintered Mn-Zn Ferrites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**(1), 34-39 (1971).
14. T.R. Gattuso, and H.K. Bowen, "Processing of Narrow Distribution Alumina," pp. 644-655, in *Advances in Ceramics Vol. 10, Structure and Properties of MgO and Al₂O₃ Ceramics*, Ed. by W.D. Kingery, The American Ceramic Society, Inc., Columbus, Ohio, 1984.
15. H. Oppolzer, and H. Schmelz, "Investigation of Twin in BaTiO₃ Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(6), 444-446 (1983).
16. Helmut Schmelz and Helmut Thomann, "Twinning in BaTiO₃ Ceramics," *cfi/Ber. DKG* **61** (1984) Nr. 4/5.
17. H. Schmelz, "Anomalous Grain Growth in BaTiO₃ ceramics," pp. 341-347 in *Science of Ceramics Vol. 12*, Ed. by P. Vincenzini, Grafiche Galeati, Imola, 1984.
18. R.J. Brook, "Pore-Grain Boundary Interactions and Grain Growth," *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**(1), 56-57 (1969).
19. J.E. Burke, "Grain Growth," pp. 681-700 in *Ceramic Microstructure* Ed. by R.M. Fulrath etc., John-Wiley & Sons, Inc., New York, 1968.
20. S.K. Kurtz, F.M.A. Carpay, "Microstructure and Normal Grain Growth in Metals and Ceramics. Part 1. Theory," *J. Appl. Phys.*, **51**(11), 5725-5744 (1980).
21. Detlew F.K. Hennings, R. Janssen, and P.J.L. Reynen, "Control of Liquid-Phase-Enhanced Discontinuous Grain Growth in Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(1), 23-27 (1987).
22. D. Hennings, "Control of Microstructure with Seed Grains," pp. 1947-1952 in *Ceramics Today-Tomorrow's Ceramics*, part B *Materials Science Monographs*, 66B Ed. by P Vincenzini, Elsevier Science Publishing Company, Inc., New York, 1991.
23. J.S. Reed, *Introduction to the Principle of Ceramic Processing*, pp. 255-276, 82-103, John-Wiley & Sons, Inc., New York, 1988.
24. T. Negas, R.S. Roth, H.S. Parker, and D. Minor, "Subsolidus Phase Relations in the BaTiO₃-TiO₂ System," *J. Solid State Chem.*, **9**, 297-307 (1974).