

BaTiO₃ 세라믹의 마이크로파 소성 및 전기적 특성

배 강 · 김호기*

한국에너지기술연구소 에너지재료연구팀
*한국과학기술원 재료공학과
(1998년 8월 19일 접수)

Microwave Sintering Behavior and Electrical Properties of BaTiO₃ Ceramics

Kang Bai and Ho-Gi Kim*

Energy Materials Laboratory, Korea Institute of Energy Research
*Department of Materials Science and Engineering, KAIST
(Received August 19, 1998)

요 약

적외선 광온도계(IR optical thermometer)와 PID 온도조절기에 의해 소성온도와 시간을 정밀하게 조절할 수 있는 마이크로파 소성장치를 사용하여 BaTiO₃ 시편을 소성하였다. 또한 마이크로파 소성중에 광섬유 온도계(optical fiber thermometer)로 시편의 내부온도를 측정하여 같은 조건에서의 일반소성에 의한 시편과 소성특성을 비교한 결과, 소성시간에 따른 빠른 입성장속도와 큰 결정립경을 가졌으며, 온도에 따른 유전성질의 변화는 20~160°C의 측정범위에서 같은 경향을 보였다.

ABSTRACT

The microwave sintered BaTiO₃ samples were obtained by using the microwave sintering device, which can precisely control the sintering temperature and the sintering time by using IR optical thermometer and PID temperature controller. During microwave sintering, the internal temperature of samples were measured by the optical fiber thermometer to compare the sintering behaviors between microwave- and conventionally sintered ones. The former showed the faster rate of grain growth with sintering time, and the larger grain size than the latter. Also they showed the similar pattern of dielectric properties with temperature changes from 20°C to 160°C.

Key words : Microwave sintering, BaTiO₃ ceramics, Physical & Dielectric properties

1. 서 론

마이크로파를 물질에 인가하면 분극현상(polarization)에 의해 자체발열이 되며, 이는 전자, 원자(혹은 이온), 쌍극자, 공간전하의 네가지의 분극기구 중 주로 쌍극자,¹⁾ 이온²⁾에 의한 현상으로 알려져 있다. 마이크로파에 의한 발열은 기존의 방법에 비해 상당히 빠른 속도를 가지고 있는데, 이에 대한 원인으로서는 활성화 에너지의 감소,³⁾ 도약계수(jumping factor)의 증가⁴⁾에 기인한다고 설명하고 있으며, 현재 연구경향은 실험적으로 여러가지 세라믹 재료를 소성하는 기술개발이 추가 되고 있으며 소성거동에 대한 연구는 활발하게 행하여 지고 있지 않다. 마이크로파에 의한 소성 기구로는 빠른 승온속도^{5,6)} 및

물질 확산속도의 증가^{7,9)}로 설명하고 있으나 아직까지 정확하게 규명되어 있지 않다.

특히 Humphrey¹⁰⁾는 BaTiO₃ 세라믹에 대한 마이크로파를 이용하여 소성하였지만, 단열제로 상자형태의 질화규소를 사용하였으므로 BaTiO₃ 세라믹의 마이크로파에 의한 유전가열이라기 보다는 질화규소의 발열에 기인한 복사가열에 의한 것으로 판단된다. 또한 Aliout 등¹¹⁾은 일반적인 다중모드방식(multi-mode method) 대신에 TE₀₁₃ 모드의 단일모드방식(single mode method)에 의해 BaTiO₃ 세라믹을 소성하였다. 이는 마이크로파 주파수영역에서 BaTiO₃의 유전손실계수(dielectric loss factor)가 저온에서는 낮으나 일정 온도이상에서는 급격히 증가하는 관계로[13] 초기가열이 어렵고, 고온에

서는 온도조절이 어려우므로 쉽게 용융(melting)되는 점에서 기인한 것으로 판단된다.

본 연구에서는 소형 컴퓨터를 이용하여 마이크로파 출력을 전기적으로 정밀하게 조절할 수 있는 궤환(feed-back)방식의 마이크로파 소성장치를 설계 및 제작하여, BaTiO₃ 시편의 소성온도, 소성시간, 승온속도를 정밀하게 조절하였다. 따라서 마이크로파에 의한 소성기구 중 빠른 승온속도에 의한 영향을 배제하고 같은 조건에서의 급속소성법(fast firing 혹은 rapid sintering)에 의한 일반소성시편과의 물리적인 특성 및 미세구조를 비교하였으며, 이들 시편에 대한 유전성질의 변화를 살펴보았다.

2. 실험방법

2.1. 마이크로파 소성장치

마이크로파를 이용하여 세라믹을 소성하는 연구에는 두가지의 문제점을 가지고 있다. 첫째는 정밀한 온도조절을 위해서는 연속적으로 출력의 조절이 필요한 데 가정용 마이크로파 오븐에서와 같이 일정한 시간적인 간격을 두고 On-Off 하는 방식으로는 재료와 마이크로파의 상호작용을 정확히 알 수 없고 정확한 온도조절이 불가능하다는 문제점이 있다. 둘째로는 온도의 측정으로 마이크로파 전계하에서 일반적인 방법으로는 온도측정이 어려우므로 대부분의 연구에서 적외선 광온도계(IR optical thermometer)를 사용하여 시편의 표면온도를 측정하고 있으며 이 방법을 사용하기 위해서는 단열재에 구멍을 뚫어 온도를 측정하여야 하므로 이 부분의 열손실이 매우 커져서 측정된 부위의 표면온도는 시편의 내부온도에 비해 상당히 낮아지게 되는 문제점이다.

2.2.1. 마이크로파 소성장치의 구성 및 부품

본 연구에서 사용한 마이크로파 소성에 사용한 궤환방식의 소성장치에 대한 간단한 구성도를 Fig. 1에 수록하였다. 이는 마이크로파 소성장치의 핵심인 마이크로파 발생장치(generator: 미국 Cober Electronics사, S6F)와 전달부의 부품인 유도기(circulator: 미국 Ferrite Components사), 흡수기(dummy load: 미국 Ferrite Components사), 정합기(stub tuner: 미국 Ferrite Components사) 및 자체 설계, 제작한 다중모드(multimode)방식의 가열로(applicator)로 구성되어 있으며, 모든 부품은 마이크로파 출력이 큰 관계로, 최대 10 kW까지 견딜 수 있는 제품을 사용하였다.

또한 실험중 시편의 표면온도를 측정하여 마이크로파 출력을 제어하기 위하여 적외선 광온도계(미국 Raytek사, HTCFL, Thermalert 3), PID 온도조절장치(한영전자, HY-P100), 입력신호의 측정 및 제어 신호의 출력을 위한 D/A 변환기(digital analog converter) 및 A/D 변환기(analog-digital converter)로는 Data Acquisition Board(미국 Data Translation사, DT 2501A)를 소형 컴퓨터에 연결하고, 이를 다시 마이크로파 발생장치에 연결하여 궤환회로(feed-back)방식으로 출력을 조정하여 온도, 시간 및 승온속도를 조절코자 했다.

2.2.2. 가열로의 설계 및 제작

본 연구에서는 자체적으로 설계, 제작한 스테인레스제의 2중구조 가열로를 사용하였는데, 대형 가열로(600×600×600 mm)는 마이크로파의 누설을 방지하기 위한 목적으로 전면에 문을 부착하였으며, 마이크로파 흡수제가 첨가된 밀봉용 고무를 문주위에 부착하였다. 또한 시편을 소성하기 위한 소형가열로(250×250×250 mm)는 전면에는 시편의 장입을 위하여 탈착식의 뚜껑을 부착하여 도파관의 크기에 맞게 대형가열로 안에 중심을 맞춰 장치하였다. 또한 시편의 온도측정을 위한 직

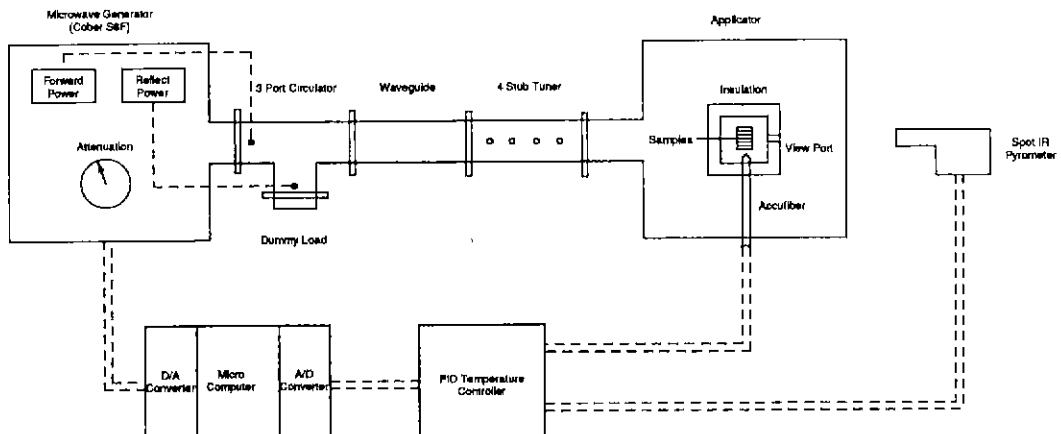


Fig. 1. Schematic diagram of microwave sintering equipments for BaTiO₃ ceramics.

경 20 mm의 구멍을 두 가열로의 중심을 맞추어 뚫었다.

2.2. 시편 내외부 온도 측정

마이크로파 소성과정중 시편의 내외부에는 온도차이가 발생하게 된다. 이를 측정하기 위하여 2.2.1.항에서 설명한 마이크로파 소성장치의 적외선 광온도계와 함께 광섬유 온도계(optical fiber thermometer: 미국 Accufiber사 M10)를 사용하여 내부온도를 측정하였는데, 이는 시편에 구멍을 뚫고 사파이어 단결정으로 제작된 탐침(probe)을 시편의 내부에 삽입시켜 방사되는 적외선을 광섬유를 통하여 전용의 온도지시기로 전달하여 온도를 측정하는 장치로 본 실험에서는 두 온도계에 의한 시편의 내외부온도를 측정하여 외부온도에 의한 실험결과를 내부온도로 환산하고자 하였다.

2.3. 시편 준비

본 실험에서 사용한 시편의 제조 및 측정의 순서도는 Fig. 2와 같다. 본 실험에서는 대표적인 BaTiO₃계 분말(일본 Fuji Titan사 BT-100G)을 사용하였으며, 이 분말을 적량의 지르코니아 불과 함께 폴리에틸렌병에서 24시간 혼합 및 분쇄한 후, 결합제로서 PVA를 2% 첨가하여 6시간 혼합하였다. 이를 충분히 건조하여 80 mesh의 체로 구상화한 후, 일축 가압기(uniaxial press)로 직경 15 mm의 원판형 시편을 성형한 후, 다시 이를

정수압 가압기(cold isostatic press)로 2,000 kg/m²의 압력을 가하였다. 이를 소형 전기로를 사용하여 100°C/hr의 속도로 600°C까지 상승시킨 후, 3시간을 유지하여 결합제를 제거하였다.

마이크로파 소성은 두께 12 mm의 ZrO₂-Y₂O₃계 단열재로 시편을 넣을 수 있는 25×25×25 mm의 공간을 만든 후, 이를 두께 25 mm의 Al₂O₃-SiO₂계 단열재로 다시 둘러쌓아 전면에 직경 10 mm의 구멍을 뚫어 시편의 표면온도를 적외선 광온도계로 측정하였다. 이들 시편을 넣은 정육면체 형태의 단열재 상자를 가열로에 넣고 시편의 표면온도를 실험의 기준으로 삼았다. 또한 모든 실험에서 같은 양의 BaTiO₃ 시편을 사용하여 시편에 의한 마이크로파 흡수가 일정하게 하여 실험의 일관성을 갖게 하였으며 몰라이트 대화합(segger)을 세장을 쌓아 여분의 마이크로파 에너지를 흡수할 수 있게 하였다. 또한 냉각속도에 따른 특성변화를 없애기 위해 냉각시에도 승온과 같은 일정으로 냉각하였다.

일반 소성은 교온용 튜브로(아전산업 M103)와 직류 전동기와 정전압 장치(HP E3611A)로 구성된 이송속도 조절장치를 사용하여 급속소성¹³⁾을 행하였다. 이는 튜브의 위치에 따라 온도차이가 발생하는 점을 이용, 이송속도를 조절하여 원하는 승온속도를 얻는 방법으로 갑작스런 열충격에 의해 시편이 파괴되는 것을 막기 위해 시편을 700°C되는 지점에서 5분 정도 방치한 후, 튜브 중심으로부터 12 cm의 지점까지는 낮은 속도로, 온도변화가 적은 12 cm의 지점에서 중심까지는 빠른 속도로 움직여 원하는 승온속도를 얻었다. 또한 마이크로파 소성과 같이 냉각속도에 따른 특성변화를 없애기 위해 승온

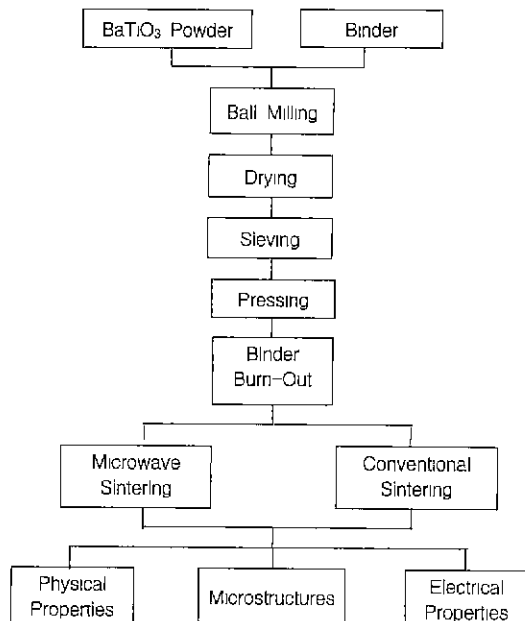


Fig. 2. Flow chart for BaTiO₃ ceramics preparations and characterization.

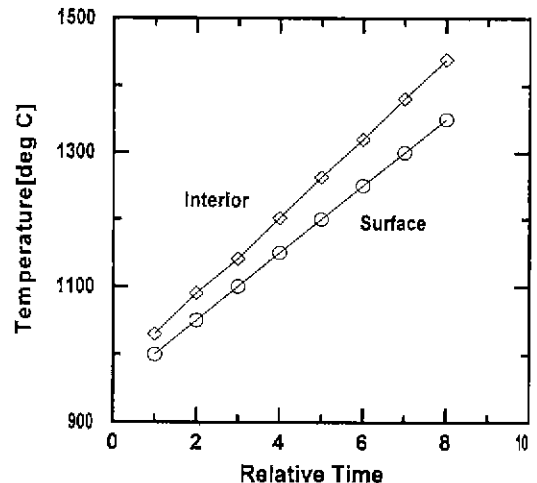


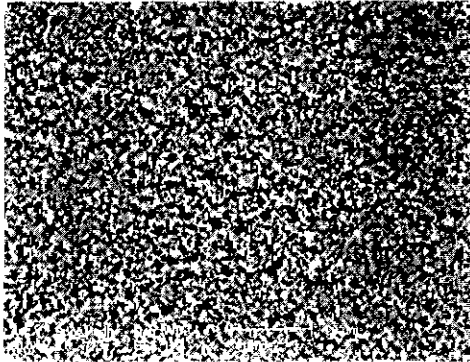
Fig. 3. Temperature differences between surface and interior of BaTiO₃ samples during microwave sintering.

시와 같은 속도로 시편을 반대로 움직였다. 그리고 예비 실험을 통하여 초기밀도와 결정립경이 비슷한 소성온도 (마이크로파 소성 1232°C, 일반소성 1439°C)를 결정하여 각각의 온도에 소성시간을 변화시켜 시편을 얻었다.

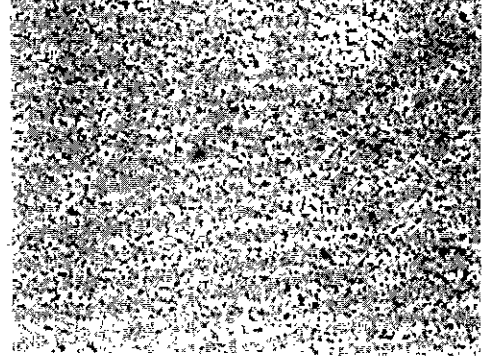
2.4. 특성측정

소성된 시편은 Archimedes방법에 따라 상대밀도

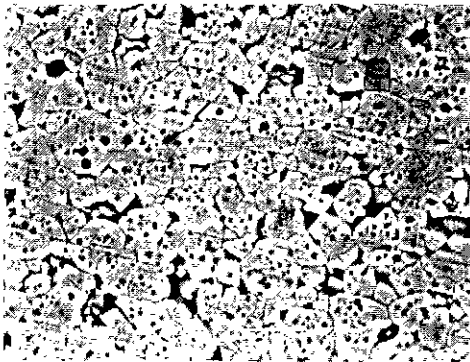
(relative density)를 계산하였으며, 시편의 미세구조는 소성시편을 절단하여 SiC 연마지와 diamond paste로 연마한 후, 1250°C 전후에서 약 30분간 thermal etching 하여 주사전자 현미경을 사용하였으며, 결정립경은 단선 분석법(linear intercept method)에 의해 측정된 후 Mendelson Methods¹⁹⁾에 따라 1.56을 곱하여 평균결정립경을 결정하였다. 또한 소성된 시편의 유전특성을 측



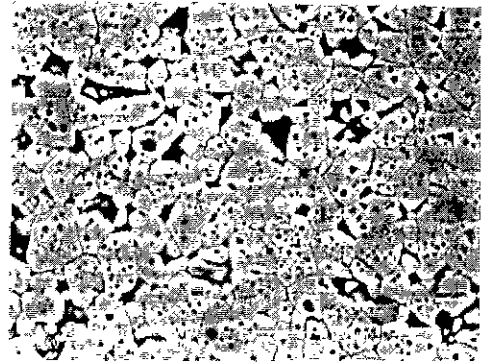
(a) 0 minute



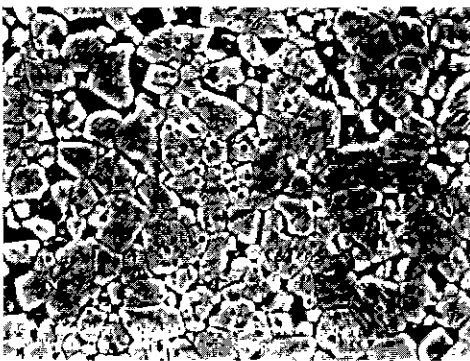
(b) 0.5 minute



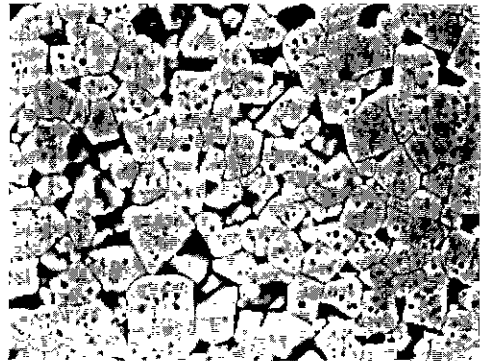
(c) 1 minute



(d) 5 minutes



(e) 10 minutes



(f) 30 minutes

Fig. 4. SEM photographs of BaTiO₃ samples by microwave sintering at 1232°C for given time of 50°C/min. heating rate.

정하기 위하여 임피던스 분석기(impedance analyser: HP-4192C)와 소형로를 사용하여 20~160°C의 온도범위에서 1 KHz 주파수에 대한 유전상수 및 손실정점(loss tangent: $\tan \delta$)을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 시편 내외부의 온도측정

Fig. 3은 마이크로파 소성중에 시편의 표면온도와 내부온도의 관계를 나타낸 것으로 온도가 증가할 수록 차이가 커짐을 알 수 있다. 이는 시편의 표면온도와 주변의 대기온도와의 차이가 커짐에 따라 열손실이 커지는 현상에서 기인한다고 설명할 수 있으며, 이 온도차이의 크기는 시편을 둘러싸고 있는 단열재의 단열성능에 좌우된다고 할 수 있다. 또한 이들의 값 중에서 시편의 표면온도는 적외선 광온도계로 측정한 값으로 일정온도에

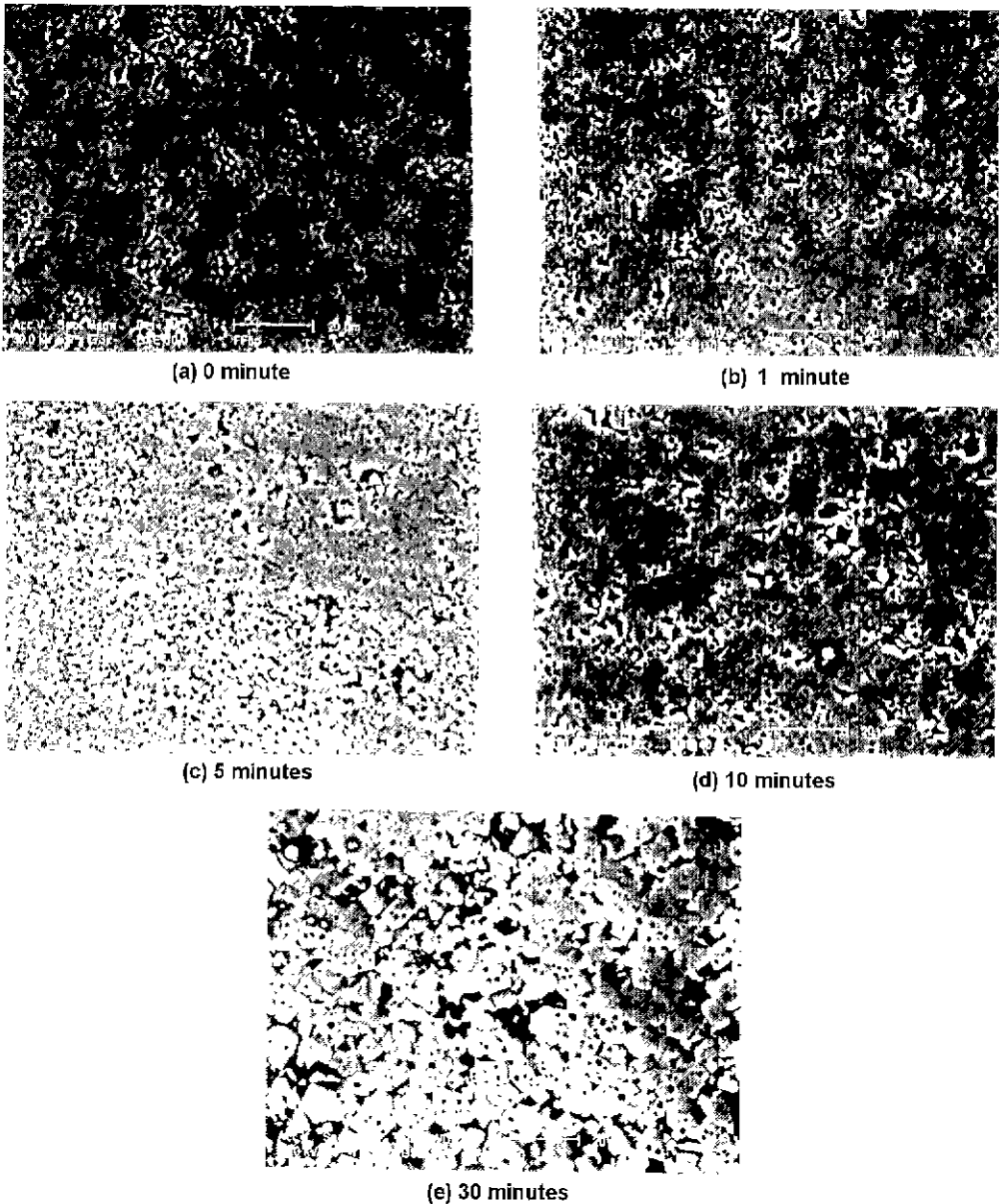


Fig. 5. SEM photographs of BaTiO₃ samples by conventional sintering at 1439°C for given time of 50°C/min. heating rate.

서의 시편의 정확한 방사율(emissivity)을 모르기 때문에, 절대적인 값이 아니고 실험기준온도로 사용하기에 가능한 상대적인 온도라고 할 수 있다. 그러나 시편내부의 온도는 측정장비의 탐침에 흑체(black body)에 준하는 기준물질(reference)이 코팅되어 있고, 측정시 약 20분의 충분한 시간을 주어 평형상태를 만들었기 때문에 비교적 정확한 온도라고 판단된다.

3.2. 소성시간 변화시험

소성시간을 변화시킨 마이크로파 소성시편의 미세구조를 Fig. 4에, 일반 소성시편의 미세구조를 Fig. 5에 각각 나타내었다. 또한 소성시간에 따른 두종류 소성시편의 상대밀도의 변화를 Fig. 6에, 결정립경의 변화를 Fig. 7에, 그리고 상대밀도와 결정립경의 관계를 Fig. 8에 각각 나타내었다.

이들 그림에서 보듯이 두종류의 소성시편 모두가 소성시간이 증가할수록 상대밀도와 결정립경이 비슷한 경향으로 증가함을 알 수 있으며 결정립경의 경우에는 마이크로파 소성시편이 일반 소성시편 보다 변화의 폭이 커지는 것을 알 수 있는데, 이는 마이크로파 소성이 일반소성에 비해 높은 입자성장속도를 갖는 것이라 판단된다

또한 Fig. 6에서 보듯이 두가지 소성방법에 대한 치밀화 속도가 비슷하지만 일반소성시편이 마이크로파 소성시편에 비해 높은 밀도를 갖는 것은 마이크로파 소성은 도가 상대적으로 낮은 점에서 기인한다고 볼 수 있다. 한편 Fig. 8에서 보듯이 마이크로파 소성시편이 같은 밀

도에서 큰 결정립경을 갖는 것으로 나타났으며, 이는 마이크로파 소성에서의 입자성장이 활발하다는 것을 의미한다.

여기서 소성기구의 속도에 대하여 좀더 자세히 살펴보면, 일반적으로 등온소성(isothermal sintering)에서의 치밀화 속도(densification rate)는 식 (1)과 같이 표현할 수 있다.¹⁴⁾

$$\frac{\Delta L}{L} = K \cdot t^{1/n} \tag{1}$$

여기서, $\Delta L/L$ 은 소성수축율, K는 상수, t는 등온에서의

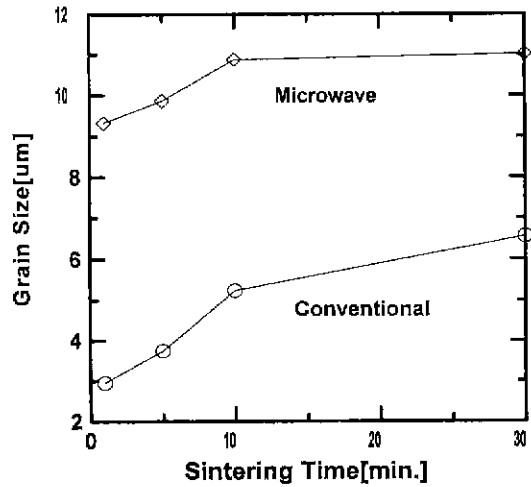


Fig. 7. Grain size changes as a function of sintering time at given sintering temperature (microwave: 1232°C, conventional : 1439°C).

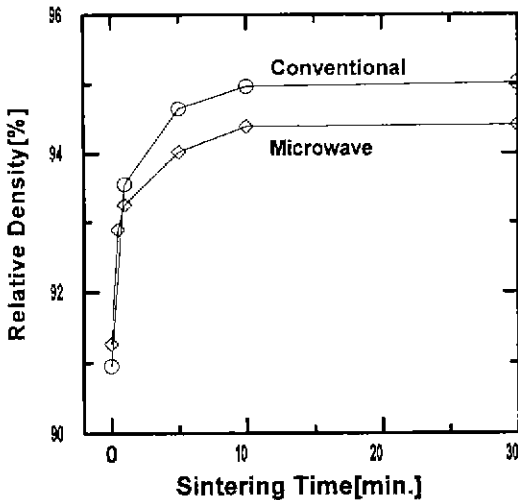


Fig. 6. Density changes as a function of sintering time at given sintering temperature (microwave: 1232°C, conventional: 1439°C).

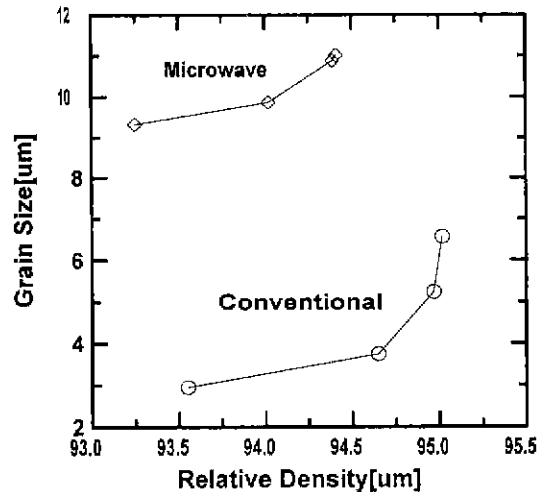


Fig. 8. Relationship between grain size and density of the sintered BaTiO₃ samples.

유지시간, n 은 물질 이동기구에 따른 수치로, 1은 점성 유동(viscous flow), 2는 격자확산(lattice diffusion), 3은 입계확산(grain boundary diffusion)에 의한 물질이동을 나타낸다.

또한 입성장속도(grain growth rate)는 식 (2)와 같이 표현 할 수 있다.¹⁵⁾

$$D^n - D_0^n = k \cdot t \quad (2)$$

여기서 D_0 는 입자성장이 시작될 때의 결정립경, D 는 t 시간 후의 결정립경, k 는 상수, t 는 등온에서의 유지시간, n 은 물질 이동기구에 따른 수치로 치밀화속도와 같다. 또한 $D \gg D_0$ 일 경우 $D^n = kt$ 가 되어 식 (1)과 같은 형식이 되며, n 값은 log-log plot을 이용하여 $\log D$ 와 $\log t$ 의 기울기로 부터 구할 수 있다. 그러나 Kim 등¹⁶⁾이 지적한 바와 같이, 실제의 경우에서 초기 입경이 크거나 또는 승온도중 빠른 입자성장이 일어나면 $D \gg D_0$ 의 가정이 맞지 않게 되므로, 이 수식은 오류를 범하게 된다.

본 실험의 경우에는 치밀화속도에 대한 n 값은 마이크로파 소성이 142.9, 일반소성이 145.5이며, 입자성장속도에 대해서는 마이크로파 소성이 18.9 일반소성이 4.1으로 나타났으며, 이는 마이크로파 소성과 일반소성의 치밀화속도가 비슷한 반면 입자성장속도는 마이크로파 소성이 크다는 것이며, 각기 다른 기구에 의해 소성이 진행된다는 것을 의미한다. 또한 식 (1), 식 (2)가 어느 정도 열적 평형이 이루어진 일반적인 소성을 근거로 하였기 때문에 승온속도가 빠른 본 실험에서는 매우 큰 값이 나왔다고 판단된다.

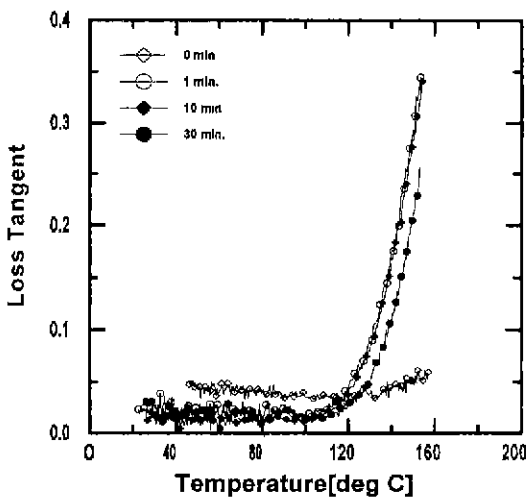


Fig. 9. Loss tangent changes as a function of the measurement temperature of BaTiO₃ samples by microwave sintering at 1232°C for given time of 50°C/min. heating rate.

3.3. 온도에 따른 유전특성의 변화

Fig. 9은 소성시간을 변화시킨 마이크로파 소성시편의 1 kHz 주파수에서 측정온도에 따른 손실정점의 변화를, Fig. 10은 이 시편의 유전상수의 변화를 나타낸 것으로, 아주 짧은 소성시간의 시편을 제외하고는 비교적 기공의 양이 일정하기 때문에 손실정점의 온도변화 특성은 각 시편에서 유사한 경향을 나타내었다.

또한 Fig. 11은 소성시간을 변화시킨 일반 소성시편의 1 kHz 주파수에서 측정온도에 따른 손실정점의 변화를, Fig. 12는 이 시편의 유전상수의 변화를 나타낸 것으로, 일반 소성의 경우에서도 마이크로파 소성의 경우와 마찬가지로 소성시간이 기공의 양에는 큰 영향을 주지 못하였으므로, 손실정점의 변화는 각 시편에서 유사하였다. 한편 소성시간의 증가로 결정립경을 변화시켰기 때문에 큰 결정립경을 갖는 시편이 높은 유전상수와 날카로운 피크를 보인다.

일반적인 BaTiO₃의 경우 110°C 부근의 상변화시 손실정점의 증가가 관찰되고¹⁷⁾ 20~110°C 사이의 온도에서는 10% 이하의 손실정점값을 보이는데, 특히 소성이 덜된 시편을 제외하고 소성시간이 비교적 짧은 시편의 경우에는 미세구조에서 보듯이 많은 기공 때문에 손실정점이 다른 시편에 비하여 크게 나타난 것을 알 수 있는데, 이는 기공의 증가에 따른 공기와 유전체 사이의 계면면적의 증가로 설명할 수 있다.¹⁸⁾ 또한 유전상수의 온도변화에 따른 특성 측정시, 일반적으로 결정립경이 클수록 큰 유전상수의 값과 경사가 급한 피크를 나타내는데, 이는 Kinoshita 등의 연구¹⁹⁾와 같은 결과이며, 소성시간이 긴 시편의 경우

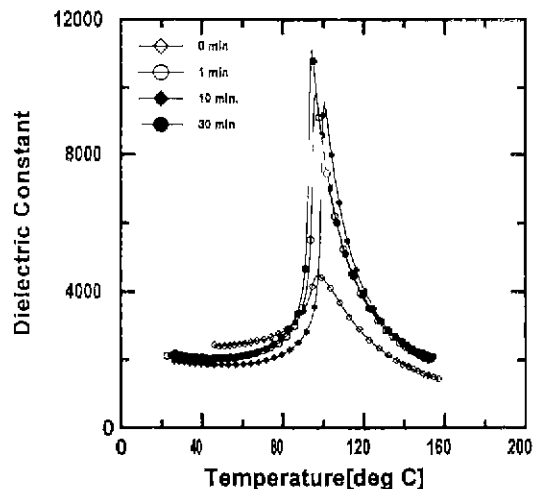


Fig. 10. Dielectric constant changes as a function of the measurement temperature of BaTiO₃ samples by microwave sintering at 1232°C for given time of 50°C/min. heating rate.

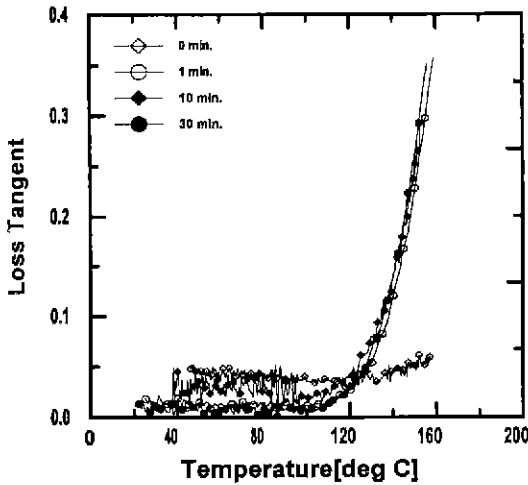


Fig. 11. Loss tangent changes as a function of the measurement temperature of BaTiO₃ samples by conventional sintering at 1439°C for given time of 50°C/min. heating rate.

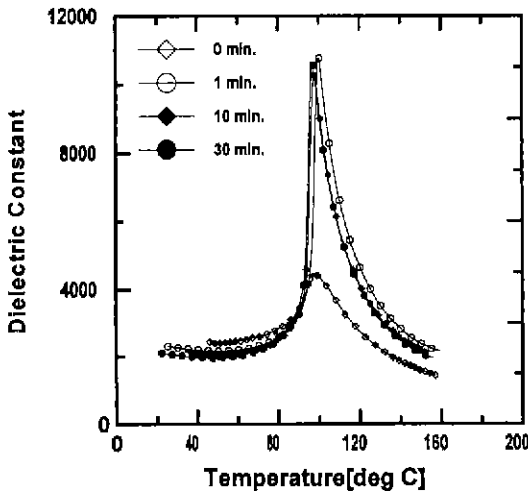


Fig. 12. Dielectric constant changes as a function of the measurement temperature of BaTiO₃ samples by conventional sintering at 1439°C for given time of 50°C/min. heating rate.

에 미세구조에서 보듯이 큰 결정립경로 인하여 상변이온도에서 날카로운 피크를 보였고, 소성시간이 비교적 짧은 시편의 경우에는 작은 입자 크기로 인하여 낮은 유전상수와 완만한 피크를 나타내는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

2.45 GHz 마이크로파를 사용한 다중모드가열기

(multimode applicator)에서 BaTiO₃를 마이크로파 소성한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 소형 컴퓨터, 적외선 광온도계(optical thermometer) 및 PID온도 조절기를 폐환(feed back)방식으로 연결하여 마이크로파 발생장치(generator)의 출력을 전기적으로 조절하여, 원하는 소성온도, 소성시간 및 승온속도를 얻을 수 있었다.

2. 적외선 광온도계와 광섬유 온도계(optical fiber thermometer)를 이용하여 BaTiO₃ 시편의 마이크로파 소성중, 시편의 표면온도와 내부온도를 측정할 수 있었다.

3. 소성시간이 길어짐에 따라 상대밀도 및 결정립경이 증가하는 일반소성에 의한 시편과 비슷한 결과를 얻었으나, 결정립경의 변화폭이 약간 컸으며, 특히 같은 밀도의 시편에서 결정립경이 상당히 컸다.

4. 온도에 따른 1kHz에서의 손실정접(loss tangent)는 일반소성에서와 같이 측정온도에 따라 서서히 증가하는 경향을 보였으며, 유전상수(dielectric constant)도 일반소성에서와 같이 큐리온도에서 날카로운 피크를 보였으며, 특히 결정립경이 증가할수록 피크의 높이 및 기울기가 증가하는 경향을 보였다.

위의 결과에서 마이크로파 소성은 비온도성 인자(non-thermal effect)에 의해 소성이 촉진되고, 일반소성에 비해 치밀화속도는 비슷한 반면, 입성장속도가 빠르다고 할 수 있다.

REFERENCES

1. W.H. Sutton, "Microwave Processing of Ceramic Materials," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **68**(2), 376-386 (1989).
2. J.H. Booske, R.F. Cooper and Ian Dobson, "Mechanisms for Nonthermal Effects on Ionic Mobility during Microwave Processing of Crystalline Solids," *J. Mat. Res.*, **7**(2), 495-501 (1992).
3. M.A. Janney and H.D. Kimrey, "Diffusion-Controlled Processes in Microwave-Fired Oxide Ceramics," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol 189, "Microwaves Processing of Materials (IV)," *Mat Res. Soc.*, 215-228 (1990).
4. J.D. Katz, R.D. Blake and V.M. Kenkre, "Microwave Enhanced Diffusion?" *Ceram. Trans.* Vol. 21, "Microwaves: Theory and Application in Materials Processing," *Am. Ceram. Soc.*, 95-105 (1991).
5. Y.L. Tian, D.L. Johnson and M.E. Brodwin, "Ultrafine Microstructure of Al₂O₃ Produced by Microwave Sintering," *Ceram. Trans.*, **1**, 925 (1988).
6. Y. Fang, D.K. Agrawal, D.M. Roy and R. Roy, "Rapid Sintering of Hydroxy-apatite Ceramics by Microwave Processing," *Ceram. Trans.*, **21**, 349-356 (1991).
7. T.T. Meek, R.D. Blakc, J.D. Katz, J.R. Bradberry and M.H. Brooks, "Cation Diffusion in Glass Heated Using 2.45 GHz Radiation," *J. Mat. Sci. Lett.*, **7**, 928-

- 931 (1988).
8. M.A. Janney and H.D. Kimrey, "Diffusion-Controlled Processes in Microwave-Fired Oxide Ceramics," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **189**, 215-228 (1990).
 9. J.D. Katz, R.D. Blake and V.M. Kenkre, "Microwave Enhanced Diffusion?" *Ceram. Trans.*, **21**, 95-106 (1991).
 10. K.D. Humphrey, "Microwave Sintering of BaTiO₃ Ceramics," MS Thesis, Univ. of Missouri-Rolla (1980).
 11. M. Aliouat, L. Mazo and G. Desgardin, "Microwave Sintering of Oxides," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **189**, 229-236 (1990).
 12. H. Mostaghaci and R.J. Brook, "Fast-Firing of Non Stoichiometric BaTiO₃," *J. Brit. Ceram. Soc.*, **80**(5), 148-149 (1981).
 13. M.I. Mendelson, "Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**(11-12), 494 (1978).
 14. J. Daniels and K.H. Hardtl, *Philips Res. Rep.*, **31**, 489-543 (1976).
 15. G.C. Nicholson, "Grain Growth in Zinc Oxide," *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**(4), 214-5 (1986).
 16. D.Y. Kim and H. Yamamura, "Grain Growth of PLZT Ceramics during Hot Pressing," *Ceramic International*, **12**, 81-84 (1986).
 17. B. Jaffe, W.R. Cook and H. Jaffe, "Piezoelectric Ceramics," Academic Press (1971).
 18. R.C. Buchanan, "Ceramic Materials for Electronics," Dekker Inc New York (1986).
 19. K. Kinoshita and A. Yamaji, "Grain-Size Effects on Dielectric Properties in Barium Titanate Ceramics," *J. Appl. Phys.*, **47**(1), 371-373 (1976).