

BaTiO₃ 요입체에서 Cubic-Hexagonal 상전이에 따른 미세 조직 변화

이태현 · 이정아 · 김정주 · 조상희

경북대학교 무기재료공학과
(1995년 12월 8일 접수)

Microstructural Evolution of BaTiO₃ Ceramics during the Cubic-Hexagonal Phase Transformation

Tae-Heon Lee, Jung-A Lee, Jeong-Joo Kim and Saug-Hee Cho

Dept. of Inorg. Mater. Eng., Kyungpook Nat. Univ.

(Received December 8, 1995)

요 약

BaTiO₃ 세라믹스의 입방정과 육방정간의 상전이에 따른 미세조직 변화를 관찰하였다. 입방정을 육방정영역에서 열처리하는 경우, 시편 표면부터 육방정상이 생성되었고 반대로 육방정을 입방정영역에서 열처리하여 상전이 시킬 때는 입방정상이 시편의 중심부에서부터 생성되었다. 또한 이러한 상전이 과정 중에는 빠른 입성장과 더불어 불규칙적인 입계형태를 나타내었다. 그 외 낮은 성형압으로 소결체의 밀도가 낮은 육방정 시편을 제조한 경우에는 상대적으로 입방정으로의 상전이가 억제되었다. 이러한 결과들은 육방정의 표면에너지가 입방정보다 상대적으로 낮기 때문으로 해석되었다.

ABSTRACT

The microstructural evolution of BaTiO₃ ceramics during cubic-hexagonal phase transformation was investigated. In the case of phase transformation from cubic to hexagonal BaTiO₃, the hexagonal phase nucleated at the surface region of specimen. On the other hand, in the case of that from hexagonal phase to cubic, cubic phase was initiated at the center region of specimen. And fast grain growth and irregular grain boundary shape could be also observed during these transformation processes. Besides, low densified hexagonal BaTiO₃ specimen was made with low forming pressure. The phase transformation of these specimens toward cubic phase was relatively retarded comparing with dense hexagonal BaTiO₃ specimens. These results were explained that hexagonal BaTiO₃ had lower surface energy than cubic phase.

Key words: BaTiO₃, Cubic-hexagonal phase transformation, Surface energy

1. 서 론

BaTiO₃계 세라믹스는 높은 유전상수와 강유전적 특성 때문에 유전체, 압전체, PTCR용 소자등 다양한 응용 예를 가지며, 이러한 다양한 적용을 위해서는 재료연구에서 가장 기초가 되는 확고한 상평형 관계의 이해가 전제되어야 한다.

BaTiO₃ 화학양론 조성의 경우 상온 이상에서 세가지의 동질이상을 가지고 있는데 상온에서는 정방정으로 존재하며 120°C 이상에서는 입방정 그리고 1460°C 이상에서는 육방정 BaTiO₃로 상전이하는 것으로 알려져 있다¹⁾. 이 경우 유전적 특성은 정방정 BaTiO₃의 경우에는 강유전

체이지만 입방정 및 육방정 BaTiO₃의 경우에는 상유전체이다²⁾. 그런데 입방정과 정방정 사이에서의 상전이는 매우 빠르게 일어나기 때문에 제조 공정중 비록 입방정으로 존재하더라도 소자의 사용온도가 Curie 온도 즉, 120°C 이하이면 강유전체상인 정방정으로 쉽게 전이하기 때문에 큰 문제가 유발되지 않는다. 그러나 입방정과 육방정 사이의 상전이 기구는 명확히 알려져 있지 않지만 매우 느린 것으로 알려져 있어³⁾ 제조공정중 일단 육방정 BaTiO₃가 생성되면 상온에서도 육방정상이 유지되기 때문에, 제조공정시 소성온도가 너무 높게 되면 육방정 BaTiO₃가 생성되어 소자 사용온도에서도 낮은 물성치를 갖는 육방정이 잔류해 물성에 악영향을 미칠

수 있다. 또한 이러한 이유로해서 정량조성의 BaTiO₃ 액상으로부터는 육방정상이 먼저 생기기 때문에 정방정 BaTiO₃ 단결정을 성장 시키는 것이 불가능한 것으로 알려져 있다⁹⁾.

현재 이들 육방정 BaTiO₃의 경우에는 환원분위기에서 소결하거나 Mn, Fe, Cr, 등을 첨가하는 경우, 보다 낮은 온도에서도 쉽게 관찰되는 것으로 알려져 있다⁵⁻¹⁰⁾. 특히 K.W. Kirby등¹¹⁾은 상평형도를 제안하는 실험도중 단순한 공정변수에 따라서는 입방정과 육방정 BaTiO₃ 사이의 상전이 정도가 달라지는 것을 관찰한 바 있지만 이에 대한 정확한 원인 규명은 불충분한 상태이다. 결국 많은 관심과 연구로 그 기구가 잘 규명되어 있는 입방정과 정방정간의 상전이와 비교해 보면 상대적으로 입방정과 육방정의 상전이에 관해서는 상전이 온도 뿐만 아니라 상전이 거동에 대한 확실한 기구도 밝혀져 있지 않으며 이에 대한 연구 또한 매우 부족한 실정이다.

본 연구에서는 BaTiO₃계에서 입방정과 육방정간의 상전이 과정을 미세조직 변화에 초점을 두고 관찰하였다. 먼저 소결체를 육방정으로 제조한 다음 입방정 영역에서 열처리하여 조직변화를 관찰한 후 이와는 반대로 입방정 소결체를 육방정 영역에서 열처리한 조직과 서로 비교하였다. 아울러 정형압력이 상전이 거동에 미치는 효과도 동시에 고찰하였다.

2. 실험 공정

본 실험의 시편 제조 공정은 일반적인 산화물 혼합 방법을 따랐으며 원료 분말은 시약급의 BaCO₃(Duksan Pharmaceutical Co., Ltd.)과 TiO₂(Toho Titanium Co., Ltd.)를 사용하였다. 먼저 이들 시약을 Ba_{1+0.05}TiO₃의 조성이 되도록 칭량하였다. BaO-TiO₂계의 상태도³⁾에 따르면 이와 같이 BaO 성분이 과량으로 첨가된 경우가 TiO₂가 과량으로 첨가된 경우에 비해 보다 낮은 온도에서 용이하게 육방정상 BaTiO₃를 형성시킬 수 있다. 이들 혼합 분체들을 20시간 동안 습식으로 혼합한 다음 입방정상 및 육방정상 각 상의 안정영역인 1200°C와 1500°C에서 1시간 동안 각각 하소하였다. 이들 하소 분체는 다시 습식으로 각각 20시간 동안 미분쇄하였다. 모든 혼합 및 미분쇄과정에서는 에탄올을 용매로 사용하였으며 폴리프로필렌통에서 지르코니아볼을 이용함으로써 불순물의 혼입을 억제하여 분쇄효과를 높였다. 이들 분체에 결합제로 10 wt% PVA 수용액을 5 wt% 첨가한 후 100 mesh체로 체조립하였고 성형은 11.3 mm φ 원통형 금형에서 가성형한 후 126 MPa의 압력으로 정수압 성

형하였다. 이 성형체들을 600°C, 6시간동안 공기중에서 가열하여 성형체내에 포함된 결합제를 제거하였다.

먼저 1500°C에서 하소하여 육방정상의 분체로 제조된 성형체는 소결을 1500°C에서 10시간 동안 행하였고 냉각후 입방정상 영역인 1400°C에서 열처리 시간을 변화시켰다. 다음으로 1200°C에서 하소한 분체를 성형한 경우는 1400°C에서 20시간 동안 소결하여 입방정 소결체를 제조한 다음 다시 육방정상 영역인 1500°C에서 열처리 하였다. 이외에 1200°C에서 하소한 분체의 경우 18 MPa, 54 MPa, 90 MPa 그리고 126 MPa등으로 성형압이 서로 다른 성형체를 제조한 후 1500°C에서 1시간동안 각각 소결한 다음 로냉한 시편도 동시에 제작하였다.

각각의 시편들의 성분분석은 소결체들을 분쇄한 후 X-선 회절 분석을 행하였으며 육방정 BaTiO₃의 체적 분율은 (103)번의 회절 피크를 이용하였고 검량곡선과 비교하여 결정하였다. 검량 곡선은 1200°C에서 1시간 동안 하소한 입방정상으로 제조된 BaTiO₃로 이루어진 하소 분체에 1500°C에서 1시간 동안 하소한 육방정상 BaTiO₃ 하소분체를 체적비 0%, 30%, 50%, 70% 그리고 100% 첨가하여 균일하게 혼합한 후 X-선 회절 분석을 통하여 구하였다. 한편 소결체의 미세 조직을 관찰하기 위해서 각 시편을 다이아몬드 톱으로 절단한 후 절단면을 800, 1000, 1200 그리고 2000번의 연마지와 0.3 μm의 알루미나분말을 이용하여 최종 연마한 후 수방울의 HF가 포함된 10% HCl 수용액으로 화학 부식하였다. 미세조직의 관찰은 광학 현미경 및 주사 전자현미경을 통해 이루어졌다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 BaO를 5 mol% 과량 첨가한 BaTiO₃ 혼합 분

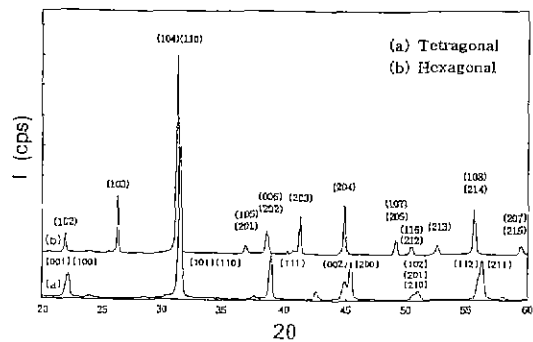


Fig. 1. X-ray diffraction of BaTiO₃ powders calcined at (a) 1200°C, (b) 1500°C for 1 h.

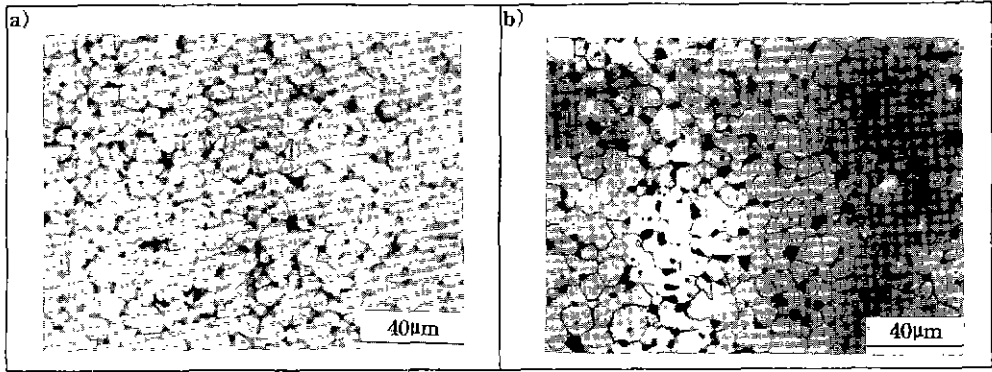


Fig. 2. Microstructures of BaTiO₃ specimens (a) calcined at 1200°C for 1 h. and sintered at 1400°C for 20 h., (b) calcined at 1500°C for 1 h. and sintered at 1500°C for 10 h.

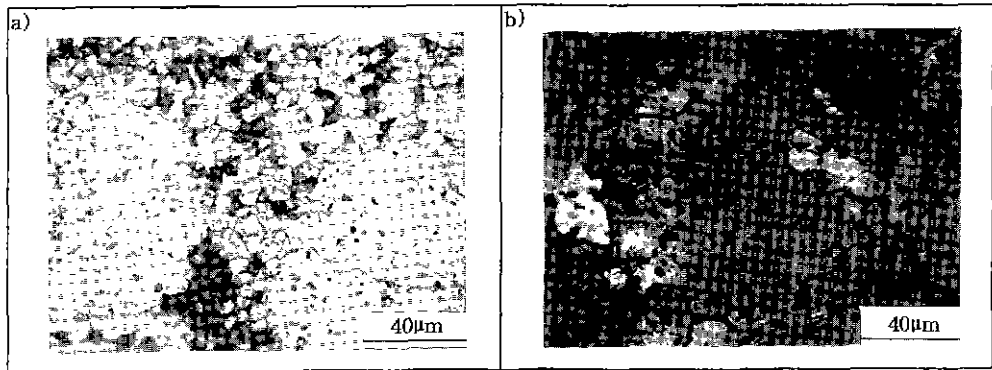


Fig. 3. Microstructures of BaTiO₃ specimens calcined at 1200°C, sintered at 1400°C and heat treated at 1500°C (a) for 0 min. (b) 5 min.

체를 1200°C 및 1500°C에서 각각 1시간 동안 하소한 분체의 X-선 회절 분석을 행한 결과이다. (a)는 1200°C에서 하소한 분체의 경우로 정방정상 그리고 (b)는 1500°C에서 하소한 분체로 육방정상 BaTiO₃로 확인되었다. 1200°C에서 하소한 분체의 경우 하소 도중에는 입방정이 생성되었겠지만 상온으로 냉각 도중 큐리 온도를 지나면서 입방정에서 정방정으로 빠른 상전이를 하기 때문에 X-선 분석에서는 정방정상으로 나타나게 되었다. 반면 1500°C에서 하소한 분체는 냉각 도중 고온상인 육방정상에서 입방정상으로의 상전이가 상대적으로 늦기 때문에 상온에서도 육방정상으로 존재할 수 있기 때문으로 믿어진다. 한편 BaO의 과량 첨가로 야기된, 제이상인 Ba₂TiO₇의 회절 피이크는 관찰되지 않았는데, 이는 그 생성량이 미량이기 때문으로 추측된다.

Fig. 2에는 위의 하소 분체들을 소결한 시편들의 미세조직을 나타내었다. (a)는 1200°C에서 하소된 분체를 1400°C에서 20시간 동안 소결하여 하소 및 소결 도중

입방정상 영역에 계속 존재시킨 시편의 미세조직이며 반면 (b)는 1500°C에서 하소한 분체를 1500°C에서 10시간 동안 유지하여 육방정상으로만 소결시킨 시편의 미세조직이다. 각각의 사진에서 알 수 있듯이 이들 두 시편의 평균입자크기는 각각 10.6±0.8 μm과 12.3±0.5 μm, 그리고 기공율은 각각 7.2±0.5%, 7.3±0.6%로 나타났으며 기공 이외에는 제이상이나 비정상 입자성장이 일어나지 않는 전형적인 세라믹의 미세구조를 가지고 있었다. 한편 이들 각각의 소결시편에 대해서 X-선 회절 분석을 행하였는데 1400°C 소결 시편의 경우 정방정 그리고 1500°C 소결 시편의 경우 육방정상으로 각각 평가되어 초기 분체의 상과 동일하였다.

Fig. 3은 Fig. 2(a)에 나타낸 것과 동일한 입방정상영역에서 소결한 시편을 육방정상이 안정한 온도인 1500°C에서 시간을 달리하며 열처리한 시편의 미세 조직이다. (a)는 열처리 온도까지 가열한 다음 유지 시간 없이 바로 냉각(4분 열처리)한 시편의 미세조직으로 10 μm 정도의

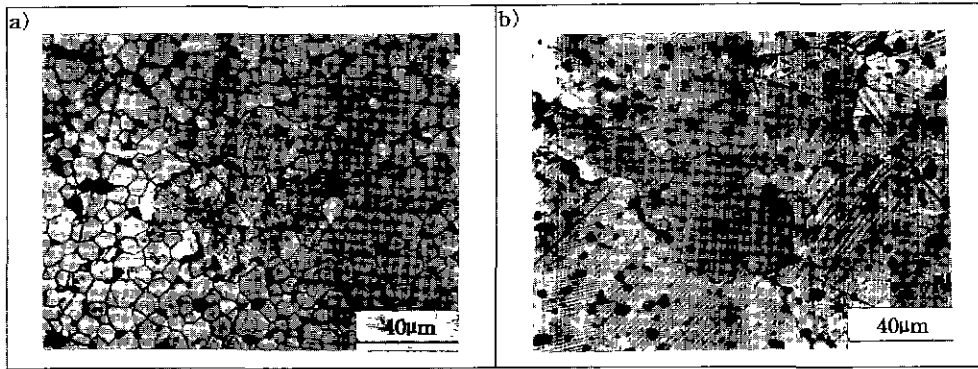


Fig. 4. Microstructures of BaTiO₃ specimens calcined, sintered at 1500°C and heat treated at 1400°C (a) for 0 min. (b) for 30 min.

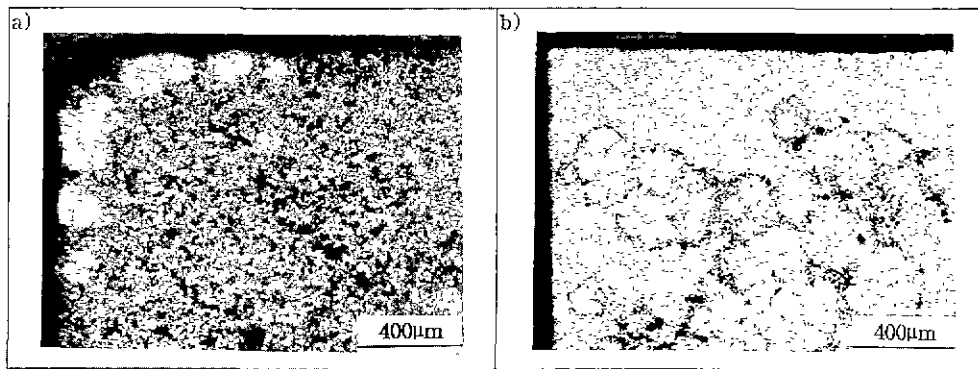


Fig. 5. Microstructure of low magnification of BaTiO₃ specimens (a) calcined at 1200°C, sintered at 1400°C for 20 h., and heat treated at 1500°C for 0 h. (b) calcined 1500°C, sintered at 1500°C for 10 h., and heat treated at 1400°C for 30 min.

작은 입자들 이외에 100 µm 이상 커다랗게 성장한 입자들을 관찰할 수 있다. 그리고 (b)는 5분 열처리한 경우인데 대부분 커다란 입자로 구성되어 있으며 계면 부분들은 복잡한 지그재그 모양을 보이고 있으며 입계의 빠른 이동으로 인한 기공들의 입자내 포획현상도 관찰되고 있다. 따라서 이 입자들의 크기가 100 µm 이상임을 고려할 때 5분간의 열처리동안 약 10배의 입자크기로 빠르게 성장되었음을 알 수 있다.

한편 Fig. 4에는 Fig. 2(b)에 나타난 것과 동일한 육방정상 시편을 입방정상이 안정한 온도인 1400°C에서 열처리 시간을 변화시켰을 때의 미세 조직들을 나타내었다. (a)는 0분 동안 열처리한 것으로 여기에서도 커다란 입자가 생성되었으며 이들 입자에는 다양한 분역 패턴이 존재하고 있다. 이러한 분역 존재는 이 커다란 입자가 정방정상임을 의미하며 열처리 도중 육방정상이 입방정상으로 상전이되었음을 나타내고 있다. 그리고 (b)는 30

분 동안 열처리한 것으로 Fig. 3에서 나타난 입방정상에서 육방정상으로의 상전이와 마찬가지로 빠른 입성장과 함께 복잡한 지그재그 모양의 계면 부분을 볼 수 있다.

육방정과 입방정간의 상전이 과정에서 Fig. 3과 4에서 각각 나타난 바와 같이 모두 빠른 입성장, 입계모양의 불규칙성, 입계통과현상(boundary crossing) 등이 보이고 있다. 이러한 미세구조 특성과 BaTiO₃계의 육방정과 입방정 사이에 조성변화없이 결정 구조만 차이가 나는 것을 고려할 때 육방정과 입방정 사이의 상전이는 Massive 상변태 거동¹²⁾과 유사한 것으로 추정된다.

Fig. 5는 Fig. 3과 Fig. 4에 나타난 각각의 시편들의 저배율 사진들로 (a)는 입방정상을 1500°C에서 0분 열처리했을 경우이다. 입방정상에서 육방정상을 석출시킬 경우 육방정상은 표면부분부터 생성되는 것을 알 수 있다. 반면에 (b)는 육방정상을 1400°C에서 30분 동안 열처리하여 입방정을 형성시키는 경우로 입방정상은 시

편의 중심부분부터 형성되고 있다. 특히 Fig. 5에 나타난 미세조직에서는 열처리전의 조직들에 비하여 상대적으로 기공율이 증가된 것으로 나타나고 있는데 상전이 도중 발생된 각 상들의 부피변화에 의해 연마 및 에칭 도중에 보다 쉽게 시편손상이 유발되었기 때문으로 추정된다. 또한 사진에 나타내지는 않았지만 입방정시편의 경우, 1500°C에서 20분 이상 열처리를 하게 되면 시편전체가 완전히 육방정으로 상전이가 되며, 육방정 시편 역시 1400°C에서 1시간 이상 열처리하게 되면 완전히 입방정상으로 상전이 하였다.

Fig. 6은 1200°C에서 하소한 후 1500°C에서 소결한 시편들의 성형압에 따른 소결 밀도와 소결체내에 존재하는 입방정상-육방정상의 체적 분율을 나타낸 것이다. 그림에서 나타난 것처럼 성형압이 18 MPa, 54 MPa, 90 MPa, 그리고 126 MPa로 증가할수록 소결밀도 또한 84.2%, 87.0%, 88.6%, 그리고 89.1%로 증가하였다. 그러나 소결체내의 육방정상의 체적 분율은 성형하지 않은 분체

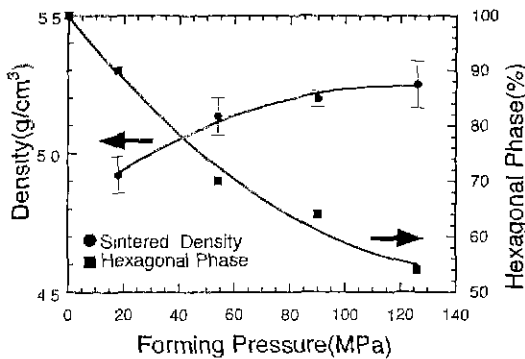


Fig. 6. Variation of density and volume fraction of hexagonal phase with various forming pressure.

의 경우 100%를 나타내었고 소결체의 밀도증가에 따라 90%, 70%, 64% 그리고 54%로 점차적으로 감소하였다. 결국 성형압을 증가시켜서 시편의 밀도를 증가시킬수록 입방정상의 양이 증가되고 있다. 여기서 입방정상의 존재는 두가지 가능성을 가지고 있다. 첫째로는 하소분체의 상인 입방정이 소결도중 모두 육방정으로 상전이하지 못해 잔류한 경우이고 다음으로는 소결도중에는 모두 육방정으로 변화되었다가 냉각도중 입방정 영역을 거치면서 상전이되어 생성될 수도 있다. 그런데 앞에서 언급한 바와 같이 1500°C에서 20분 이상 열처리하게 되면 시편전체가 모두 육방정으로 전이하는 것으로 보아 이 경우와 같이 1시간 정도 소결하게 되면 모두 육방정으로 변화한 것으로 추정되어 소결체에서의 입방정 존재는 냉각도중 생성된 입방정으로 믿어진다. 이로써 소결체 밀도 증가는 시편의 표면적의 감소를 의미하며, 표면적이 감소할수록 육방정상의 안정성도 상대적으로 감소되는 것으로 고려될 수 있다.

Fig. 7은 1200°C에서 하소한 분체를 18 MPa과 126 MPa의 압력으로 성형하여 1500°C에서 1시간 소결한 후로 냉한 시편의 미세 조직을 저배율로 시편 단면 전체를 관찰한 것이다. 사진상에서 흰색 반점으로 나타나는 부분은 입방정상이며 검게 나타나는 부분은 육방정상이다. (a)는 성형압이 18 MPa인 경우로 입방정상은 시편 전면적으로 치밀한 부분에만 일부 존재하는 반면 성형압을 126 MPa로 한 경우는 (b)에 나타낸 바와 같이 입방정상의 체적 분율이 상당히 증가되었으며 중심부의 밀집 정도가 크게 나타나고 있다.

결국 육방정-입방정 상전이시에는 빠른 입성장과 동시에 지그재그 형태의 계면을 나타내는 이외에 특히 육방정의 경우는 시편 표면부, 그리고 입방정은 시편중

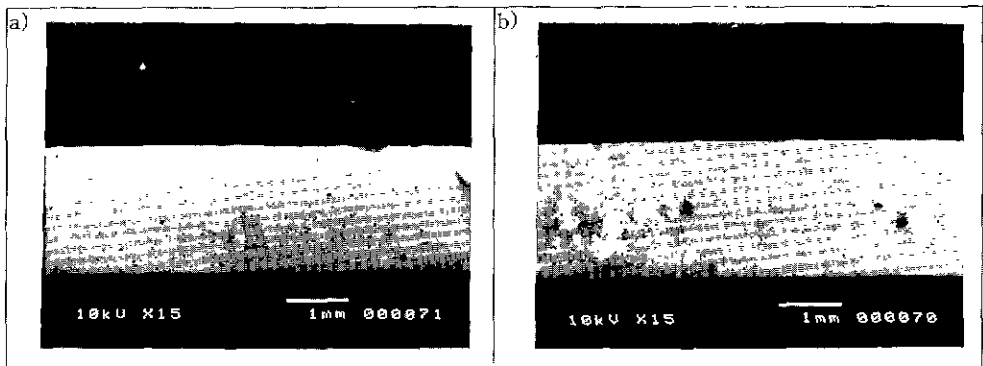


Fig 7. SEM photographs of BaTiO₃ specimens calcined at 1200°C and sintered at 1500°C for 1 h. The forming pressure was (a) 18 MPa (b) 126 MPa.

심부에서 존재하려는 경향을 가지며 이와 더불어 육방정의 안정화는 시편의 밀도가 낮아 표면적이 넓어질수록 증가하는 것으로 나타났다.

이상의 결과에서 관찰된 바와 같이 육방정상이 시편 표면부를 선호하는 이유를 여러가지로 추정해 볼 수 있다. 먼저, 입방정조직에서 육방정상이 생성되는 경우를 고려하면 육방정상(밀도: 5.8 g/cm³)의 부피가 입방정상(밀도: 6.0 g/cm³)보다 상대적으로 크기 때문에, 입방정 시편 내부에 육방정이 생성될 때는 육방정에 압축응력이 유발되어 상전이가 억제될 수 있기 때문에 육방정은 쉽게 응력이 해소될 수 있는 시편 표면부에 우선적으로 생성될 수 있다는 가설이다. 그러나 반대로 Fig. 5의 (b)에 나타낸 바와 같이 육방정상 시편에서 입방정상이 생성되는 경우는 오히려 입방정상에 인장응력이 걸려 시편 중심부에도 입방정상 생성을 억제할 수 있기 때문에 이러한 가정의 타당성은 약해지게 된다.

두번째로는 소결 및 열처리 도중 열원으로부터의 거리가 서로 다르기 때문에 시편내부와 표면부에 온도구배가 생길 수 있다는 가설이다. 그러나 열처리 도중 시편 표면부가 먼저 열과 접하게 되어 항상 시편 표면부 해당온도의 안정상이 생성되어야 하기 때문에 이 또한 본 실험의 결과를 설명하는 데는 무리가 있다.

한편 D.E. Rase 등³⁾에 따르면 육방정 BaTiO₃를 850°C에서 35 MPa의 정수압을 가한 상태로 3일간 유지하였을 때 입방정으로 변태된 것을 보고 입방정을 육방정 BaTiO₃의 고압상으로 보고한 바 있으며 이를 근거로 다음의 가설을 세울 수 있다. 즉, 소결시편의 경우는 표면에너지의 영향으로 시편 중심부가 압축응력을 받고 있는 바 이에 따라 고압상인 입방정이 시편 중심부 그리고 저압상인 육방정상이 시편 표면부에 생성될 수 있다는 것이다. 그러나 분체의 경우 소결체에 비하여 상대적으로 곡률반경이 작아 중심부에 미치는 압축응력이 크게 되어 오히려 입방정상의 존재가 검출되어야 함에도 그렇지 못하기 때문에 이 가설 또한 타당성이 떨어진다.

마지막으로는 육방정상이 입방정에 비해 표면에너지가 상대적으로 낮다는 가설이다. 즉, 육방정상의 표면에너지가 상대적으로 낮다면 계 전체의 에너지를 낮추기 위해 시편표면부에 쉽게 육방정으로 존재할 수 있게 되고 더구나 분체와 같이 표면적이 넓은 경우는 더 쉽게 육방정상으로 존재할 수 있다. 이러한 예는 고온상인 정방정상이 저온상인 단사정보다 표면에너지가 낮기 때문에 미립의 분체로 제조하는 경우 상온에서도 고온상인 정방정상을 존재할 수 있게한 ZrO₂의 단사정과 정방정

사이에서도 관찰된다^{13,14)}.

결국 위의 여러 가정들을 검토해 본 결과 입방정보다 육방정의 표면 에너지가 상대적으로 더 작기 때문에 육방정상이 시편의 표면부에 생긴다는 마지막 가설이 본 실험결과를 가장 적합하게 설명해 주는 것으로 믿어진다. 아울러 입방정의 경우가 저온상인 정방정보다 표면에너지가 더 낮다는 보고¹⁵⁾를 참고하면 BaTiO₃계에서 표면 에너지는 정방정, 입방정, 그리고 육방정으로 고온상이 될수록 낮아지는 경향을 가지는 것으로 보여진다.

4. 결 론

본 연구에서는 BaTiO₃ 세라믹스의 입방정과 육방정상 사이의 상전이 과정에서 미세조직 변화를 관찰하였다. 이러한 상전이 도중에 빠른 입계 이동과 불규칙한 입계를 나타내었으며 BaTiO₃ 세라믹스의 두상은 조성이 동일하고 결정구조만 변화된 것을 고려할 때 두상간 상전이는 Massive 상전이로 추정하였다. BaTiO₃ 입방정상-육방정상 상전이과정 중 고온상인 육방정상은 시편의 표면부에 존재하며 저온상인 입방정상은 시편의 중심부에 존재하였다. 그리고 성형 압력을 변화시켜 소결 밀도에 따른 상전이 정도를 고찰한 결과 밀도가 낮을수록 즉, 표면적이 클수록 육방정상의 안정화가 도모되었다. 이와같은 현상은 육방정상의 표면에너지가 입방정보다 상대적으로 낮기 때문으로 추정하였다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 산하 재료계면공학 연구센터의 지원으로 이루어진 것으로 관계제외 여러분께 감사드립니다.

REFERENCES

1. B. Jaffe, W.R. Cook and H. Jaffe, Piezoelectric Ceramics, chap. 5, Academic Press, London and New York, (1971)
2. W.D Kingery *et al.*, Introduction to Ceramics, 2nd Edition, chap. 18, John-Wiley & Sons, Inc., New York, (1976).
3. D.E. Rase and R. Roy. "Phase Equilibria in the System BaO-TiO₂," *J. Am. Ceram. Soc.*, **38**(3), 102-113 (1955).
4. T. Yamamoto and T. Sakuma, "Fabrication of Barium Titanate Single Crystals by Solid-State Grain Growth," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(4), 1107-1109 (1994).

5. M. Wakamatsu *et al.*, "Influence of Firing Atmosphere on the Cubic-Hexagonal Transition and the Chemical State of Titanium in BaTiO₃," *Yogyo-kyokai-Shi*, **95**, 1181-1185 (1987).
6. H. Arend and L. Kihlberg, "Phase Composition of Reduced and Reoxidized Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**(2), 63-65 (1969).
7. F. Kulscar, "A Microstructure study of Barium Titanate Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **39**(1), 13-17 (1956).
8. W.W. Malinofsky and H. Kedesdy, "Barium Iron Oxide Isomorphs of Hexagonal and Tetragonal BaTiO₃," *J. Am. Chem. Soc.*, **76**(6), 3090-3091 (1954).
9. J.G. Dickinson and R. Ward, "Some New Compounds Having the Hexagonal Barium Titanate Structure," *J. Am. Chem. Soc.*, **81**(8), 4109 (1959).
10. F. Ren, S. Ishida, and S. Mineta, "Effect of Manganese Addition on Phase Stability of Hexagonal BaTiO₃," *J. Ceram. Soc. Jap.*, **102**(1), 105-107 (1994).
11. K.W. Kirby and B.A. Wechsler, "Phase Relations in the Barium Titanate-Titanium Oxide System," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(8), 1841-1847 (1991).
12. M. Hillert, "Thermodynamics of the Massive Transformation," *Metall. Trans.*, **15A**(3), 411-419 (1984).
13. T. Sato, S. Ohtaki, and M. Shimada, "Transformation of Yttria Partially Stabilized Zirconia by Low Temperature Annealing in Air," *J. Mat. Sci.*, **20**, 1466-1470 (1985).
14. H.F. Holmes, E.L. Fuller Jr. and R.B. Gammage, "Heats of Immersion in the Zirconium Oxide-Water System," *J. Phys. Chem.*, **76**(10), 1497-1502, (1972).
15. B.D. Begg, E.R. Vance, D.J. Cassidy, J. Nowotny and S. Blairs, "Particle Size Effects on the Room Temperature Structure of Barium Titanate," Grain Boundaries and Interfacial Phenomena in Electronic Ceramics, Ceramic Transactions Vol. 41, 169-176 (1994).