

과잉 PbO 첨가 및 미분쇄에 의한 PZT 압전세라믹스의 미세구조제어와 소결특성 및 기계적 성질

전봉관 · 남효덕 · 김상태*

영남대학교 전자공학과, *기계공학과

(1995년 1월 20일 접수)

Effects of Excess PbO and Ball-Milling on the Microstructure, Sintering Behavior and Mechanical Properties of PZT Ceramics

Bong-Gwan Jeon, Hyo-Duk Nam and Sang-Tae Kim*

Dept. of Electronic Eng., and Mechanical Eng.,* Yeungnam Univ.

(Received January 20, 1995)

요 약

1차하소한 $Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3$ (PZT) 분말에 과잉의 PbO를 첨가하는 방법과 볼밀로 미분쇄하는 방법으로, 낮은 소결온도에서 PZT 세라믹스를 제조함과 동시에 그 미세구조도 제어하였다 얻어진 소결체로부터 과잉 PbO의 첨가와 미분쇄가 소결특성과 기계적 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 2.5 mm ϕ 의 지르코니아볼로 120시간 분쇄함으로써 평균입경 0.38 μm 의 미립 PZT 분말을 만들 수 있었으며, 이 분말에 과잉 PbO를 2 mol% 첨가한 경우 980°C의 소결온도에서도 치밀화가 이루어졌다. 한편 과잉 PbO 첨가는 치밀화에 큰 도움을 주는 반면에 결정립 성장에는 그다지 영향을 미치지 않았다. PbO의 첨가량이 증가함에 따라 비커스경도 값은 점차 감소하고 파괴인성은 증가하다가 그 첨가량이 1 mole%일 때 비커스경도는 최소치를, 파괴인성은 최대치를 나타내었으며, 소결시간이 길어짐에 따라 파괴인성은 점차 감소하였고 경도치는 증가하였다.

ABSTRACT

$Pb(Zr_{0.53}Ti_{0.47})O_3$ (PZT) ceramics having different microstructures were fabricated at low temperatures using calcined PZT powders with addition of excess PbO powder and/or ball milling. The effects of excess PbO and ball milling time on the microstructure, the sintering characteristic, and the mechanical properties of these ceramics were studied. Fine powders with average particle size of 0.38 μm could be obtained by ball milling with 2.5 mm ϕ zirconia balls for 120 hours. By the addition of 2 mol% of excess PbO to these powders, it was possible to obtain well-densified PZT ceramics at low sintering temperature of 980°C. Densification behavior of PZT was affected by the addition of excess PbO powder, while, grain growth was hardly affected by PbO addition. It was observed that Vicker's hardness decreased and fracture toughness increased with the increasing amount of PbO. At 1 mol% excess PbO, it was shown that the minimum values of hardness and maximum fracture toughness were achieved. In addition, with increasing sintering time, the fracture toughness decreased and the hardness increased.

Key word: PZT, Microstructure, Excess PbO, Ball milling, Low temperature sintering, Densification behavior, Mechanical property

1. 서 론

재료의 미세구조는 여러가지 측면에서 고찰될 수 있지만 다결정질인 경우 무엇보다도 입경과 입계에 의하여 큰 영향을 받는데, 이 중에서도 결함을 포함하고 있는

입계가 재료의 제반성질을 결정하는 중요한 요소가 된다¹⁾. PZT계 압전세라믹스도 다른 다결정질 세라믹스와 마찬가지로 미세구조가 전기적·기계적 특성에 영향을 미치는 중요한 요인이 된다^{2, 3)}. 한편 PZT 압전세라믹스의 경우 압전특성을 비롯한 전기적 특성은 말할 것도

없고 경도나 파괴인성 등의 기계적 제특성도 매우 중요한 반면, 이들 재료에 대한 기계적 특성과 미세구조와의 상관관계가 아직까지 명확하게 규명되지 않고 있는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3$ (PZT) 2성분계 압전세라믹스의 미세구조를 제어하고 이 미세구조가 소결체의 기계적 성질에 미치는 영향을 조사하고자 한다. 미세구조를 제어하기 위해 하소 후 과잉의 PbO를 첨가하는 방법⁶⁾과 불밀에 의해 하소분말을 미분쇄하는 방법⁸⁾을 채택하였다. 전자의 방법은 소결과정에서의 PbO 휘발을 보상해 줄 뿐만 아니라 용융온도가 낮은 PbO가 PZT의 소결온도를 낮추는 역할을 하고 이에 따른 소결체의 미세구조를 제어할 수 있으며, 후자의 방법은 원료 및 하소분말을 미세하게 함으로써 비표면적을 증가시켜 소결온도를 낮추고 동시에 미세구조를 제어할 수 있다는 점에 착안하였다. 이와같이 미세구조를 제어하면서 제작된 PZT 세라믹스에 대해 과잉 PbO의 첨가량 및 미분쇄시의 분쇄시간에 따른 미세구조 및 소결밀도 등 소결특성과 경도 H_v 및 파괴인성 K_{Ic} 등 기계적 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. PZT의 제조 및 특성측정

2.1. PbO의 첨가량과 분쇄시간을 달리한 PZT 제작

고순도의 PbO , ZrO_2 , TiO_2 및 Nb_2O_5 산화물을 사용하여 $[\text{PbO}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3 + 0.5 \text{ mol\% Nb}_2\text{O}_5]$ 의 조성이 되도록 조합하여 10시간 습식혼합하였는데, 이 때 사용한 불은 10 mm ϕ 의 부분안정화지르코니아불이었고 용기는 폴리에틸렌포트이었다. 탈수건조한 시료를 탈수 증 일 어날 수 있는 비중차에 의한 입도분리를 보상하기 위하여 몰탈로 다시 분쇄한 후 850°C에서 2시간 하소함으로써 PZT 분말을 합성하였다. 하소분말에 다시 PbO를 0.5 mol%(이하 P-5), 1.0 mol%(P-10), 2.0 mol%(P-20) 가한 것 및 과잉 PbO를 가하지 않은 것(P-0)으로 4종류의 분말을 준비하였다. 이들 분말에 대해 불밀시간을 달리한 미분쇄효과를 알기 위해 2.5 mm의 부분안정화 지르코니아불을 사용하여 각 시료를 6, 24 및 120시간 불밀 하였는데, 이때 분말과 아세톤과 불의 중량비는 1 : 2 : 4 로 하였다.

이 분말들을 건조한 후 5 wt%의 PVA를 5 wt% 첨가 하여 조린한 다음 98 MPa의 압력으로 15 mm의 시편을 제작하여 이를 880~1180°C의 온도범위에서 50°C 간격으로 2시간 공기중에서 소결하였다. 한편 과잉의 PbO를 1 mol% 첨가한 P-10 시편에 대해서는 1080°C의 온도에

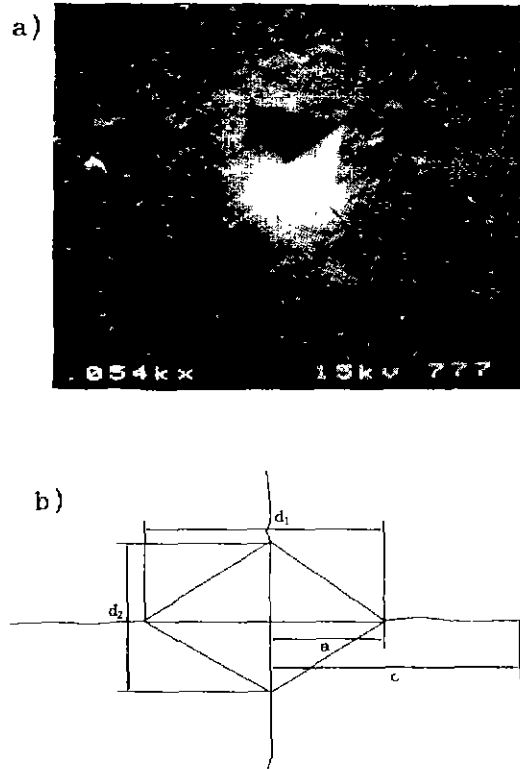


Fig. 1. (a) Typical SEM micrograph of the indentation trace. (b) Crack and indented trace in PZT by micro-Vickers indenter.

서 1~5시간 소결함으로써 소결시간에 따른 영향도 조사하였다.

2.2. 소결특성 및 기계적 특성

축정시편의 소결특성을 측정하기 위하여 아르키메데스법으로 소결밀도를 측정하고 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 시편의 미세구조를 관찰하는 한편, 신형교차법(line intercept method)으로 결정립의 크기를 계산하였다.

기계적 특성을 조사하기 위하여 조건을 달리한 각 시험편의 표면을 다이아몬드분말을 사용하여 미세연마한 후 비커스경도(Vicker's hardness) H_v 는 대면각이 136°인 피라밋형 다이아몬드로 표면을 압입하여 생긴 Fig. 1과 같은 압입자국의 표면적으로 하중을 나눈 값⁹⁾

$$H_v = 1.854 \times P/d^2 \quad (1)$$

로부터 구하였는데, 여기서 $d = (d_1 + d_2)/2$ 이다.

한편 파괴인성치는 경도계를 이용하여 5~20 kg의 하중으로 압입함으로써 Fig. 1과 같이 압입자의 네 모퉁이에 균열을 발생시켰다. 이때 발생한 균열상태를 광학현미경으로 측정된 균열의 길이와 하중치를 이용하여 파괴인성을 측정하는 방법인 압입파괴법(indentation fracture method: IF 법)으로 파괴인성 K_{IC} 를 측정하였다.

Evans¹⁰⁾와 Anstis¹¹⁾는 각각 파괴인성과 균열길이 사이에 다음과 같은 관계가 존재한다는 것을 밝혀내었다.

$$K_{IC} = 1.36 \cdot A \cdot E^{0.4} \cdot a^{-0.7} \cdot P^{0.6} \cdot (c/a)^{-1.5} \quad (2)$$

$$K_{IC} = 1.47 \cdot A' \cdot E^{0.5} \cdot a^{-0.5} \cdot P^{0.5} \cdot (c/a)^{-1.5} \quad (3)$$

여기서 E는 각 재료의 Young's modulus, P는 압입 하중, a는 압입자극의 크기로 대각선길이의 반이며 c는 균열의 길이이다. A와 A'는 보정상수로써 Evance와 Anstis는 DT법(double torsion)과 DCB법(double cantilever beam method)으로 구한 파괴인성과 비교하여 A와 A'를 각각 0.013과 0.026으로 결정하여 식(2)과 식(3)는 식(4)과 식(5)로 수정하였고, JIS¹²⁾에서는 SENB 법(single edge notched beam method)을 이용하여 A와 A'를 0.018과 0.025로 결정하여 파괴인성 K_{IC} 를 구하는 식을 식(6)과 같이 수정하였다.

$$K_{IC} = 0.035 \cdot E^{0.4} \cdot a^{-0.7} \cdot P^{0.6} \cdot (c/a)^{-1.5} \quad (4)$$

$$K_{IC} = 0.019 \cdot E^{0.5} \cdot a^{-0.5} \cdot P^{0.5} \cdot (c/a)^{-1.5} \quad (5)$$

$$K_{IC} = 0.026 \cdot E^{0.5} \cdot a^{-0.5} \cdot P^{0.5} \cdot (c/a)^{-1.5} \quad (6)$$

이 압입파괴법은 시편의 형태나 크기에 제한되지 않는다는 큰 장점이 있어서 현재 널리 사용되고 있으며 본연구에서도 이 방법을 택하였다. 한편 SEM을 이용하여 압입한 시험편에서 균열의 전파양상도 관찰하였다.

3. 결과 및 토의

3.1. 분말의 특성

Fig. 2는 하소한 PZT 분말을 다시 직경 2.5 mm ϕ 의 부분안정화 지르코니아볼로 6시간 분쇄한 분말(이하 보통분쇄법) 및 120시간 분쇄한 분말(이하 미분쇄법)의 입도분포를 나타낸 것이다. 보통 분쇄법에서의 분말의 평균 입경이 약 0.98 μ m인 반면 미분쇄분말의 입경은 0.38 μ m이었고 그 중 0.2 μ m 이하의 입자도 다량 포함되어 있음이 확인되었다. 이와 같이 하소분말의 입경과 입도분포가 현저히 다르므로 인해 소결특성 및 기계적 특성에 중요한 영향을 미친다는 사실은 3.2.절 및 3.3. 절에서 논의되겠다.

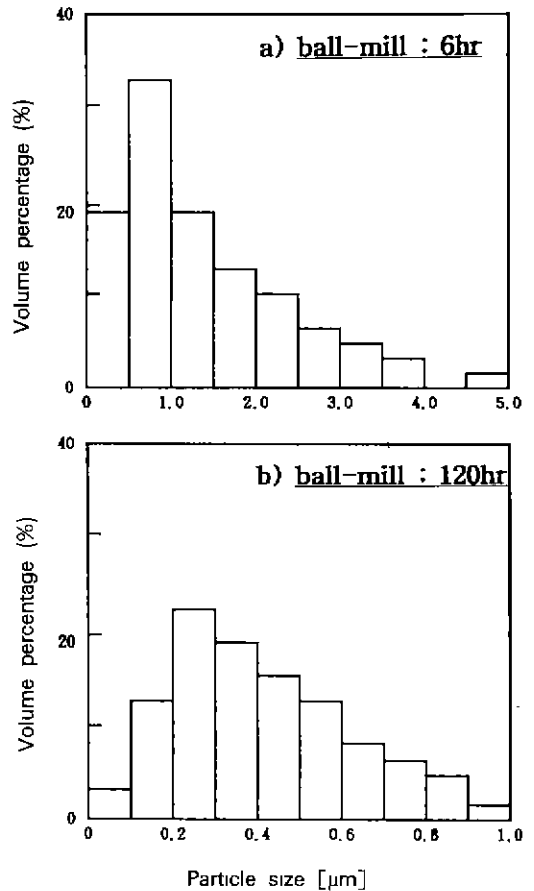


Fig. 2. Particle size distribution of calcined PZT powders.

3.2. 소결특성

얻어진 소결체에 대해 상분석을 시행하였는데, Fig. 3은 PbO의 첨가량을 달리하여 1080°C에서 소결한 시편의 XRD 패턴을 나타낸 것이다. P-20의 시료에서 약간의 PbO 상이 남아 있을 뿐 PbO의 첨가량에 관계없이 모두 단일상이 나타났음을 보여주고 있다.

Fig. 4는 과잉 PbO를 첨가하지 않은 시료(P-0)에 대해 분말시간을 변화시켰을 때의 소결밀도의 변화를 나타낸 것이다. 여기에서 $[PZT]_{b,6}$ 은 6시간 분쇄한 분말을 소결한 시료이고(보통 분쇄법), $[PZT]_{b,120}$ 은 120시간 분쇄한 분말을 소결한 시편(미분쇄법)을 나타낸 것이다. 한편 $[PZT]_f$ 는 원료분말의 영향을 알아보기 위하여 ZrO_2 의 입도가 아주 미세한 것을 사용하여 $[PZT]_{b,6}$ 와 같은 공정으로 제작한 시편을 나타낸 것이다. 그림에서 $[PZT]_{b,120}$ 와 $[PZT]_f$ 가 $[PZT]_{b,6}$ 에 비하여 약 100°C 낮은 소결온도에서 소결밀도의 포화치에 도달하게 되나 소결온도가

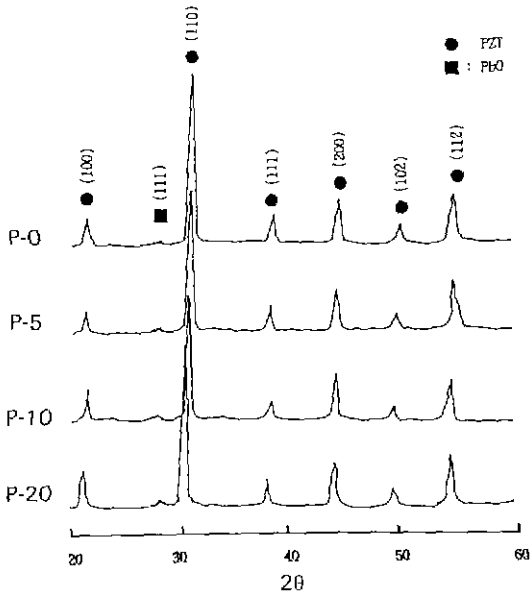


Fig. 3. XRD patterns of PZT ceramics sintered at 1080°C.

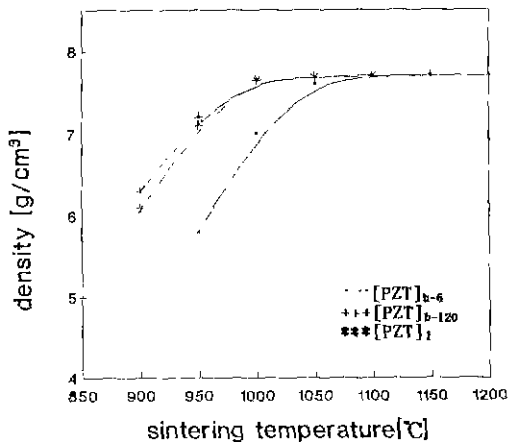


Fig. 4. Sintered density as a function of sintering temperature.

높아짐에 따라 시편의 종류에 관계 없이 비슷한 소결 밀도치가 됨을 알 수 있다. 이는 소결의 구동력인 표면 자유에너지(surface free energy)가 분말의 비표면적에 비례하기 때문에 비표면적이 큰 미분쇄법의 경우가 표면자유에너지가 증가하는데 기인한다. 다시 말하면 $[PZT]_{b-120}$ 와 $[PZT]_1$ 가 $[PZT]_{b-6}$ 에 비하여 분말의 입경이 작기 때문에 비표면적이 증가하게 되고 따라서 낮은 온도에서도 소결이 가능하게 된 것이다.

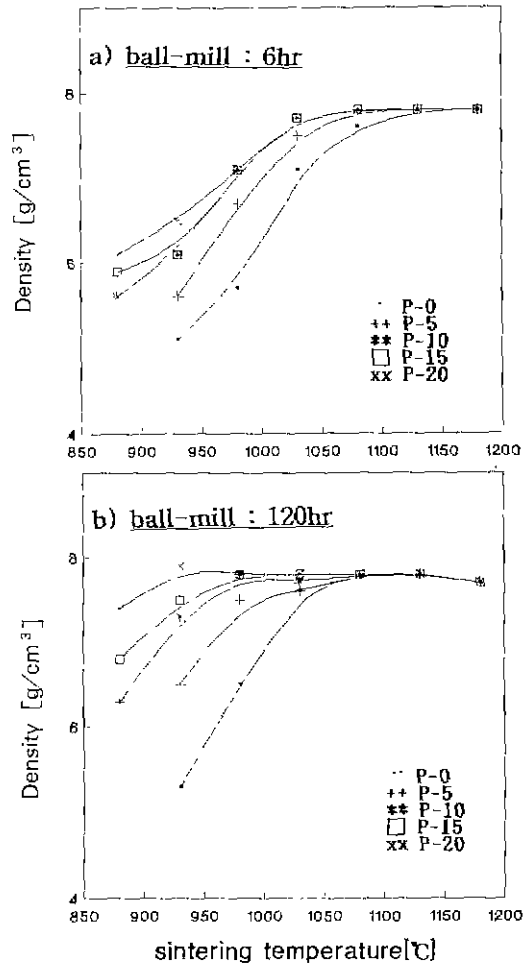


Fig. 5. Sintered density as a function of sintering temperature for the samples with the different ball-mill time.

Fig. 5는 과잉 PbO 첨가량을 달리하면서 소결온도에 따른 소결밀도를 나타낸 것이다. Fig 5(a)와 (b)를 비교해보면 PbO의 첨가량이 많을수록 낮은 온도에서의 소결 밀도가 컸으며 PbO의 첨가효과는 보통분쇄법에 의한 것 (a)보다 미분쇄법(b)의 경우가 더욱 뚜렷이 나타났다. 과잉 PbO를 2 mol% 첨가한 P-20를 예로 들면 보통분쇄법의 경우 1000°C의 소결온도에서도 치밀화가 일어나지 않았지만 미분쇄법의 경우 약 930°C의 소결온도에서 이미 고밀도 7.7 g/cm³가 얻어지면서 거의 포화치에 이르렀다. 한편 분쇄시간을 달리함으로써 얻어진 분말의 입도가 소결밀도에 미치는 영향은 PbO를 가하지 않은 P-0에서보다는 PbO를 첨가한 P-20의 경우에서 보다 명

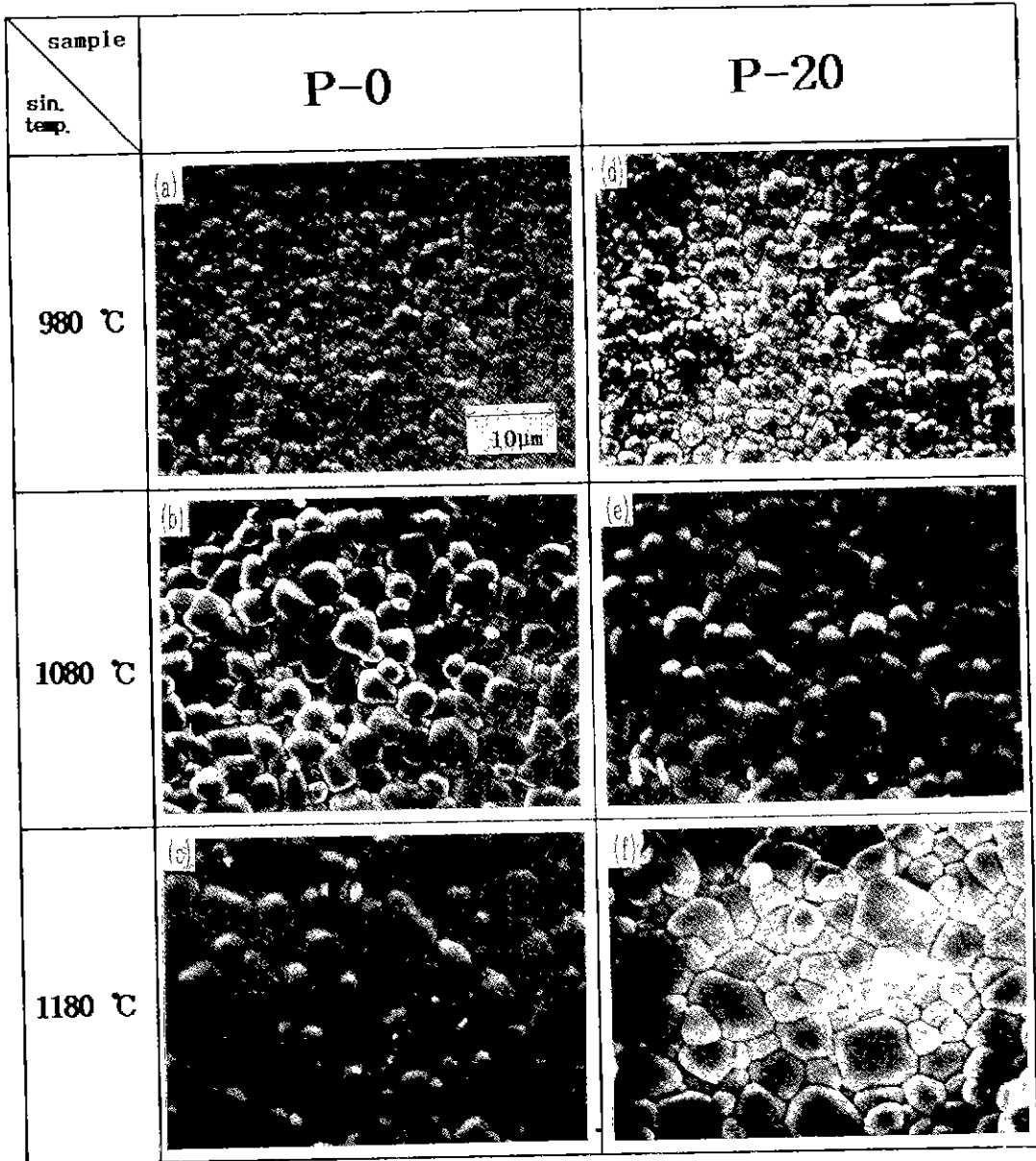


Fig. 6. SEM micrographs of specimens prepared by excess PbO method.

확하게 나타났다.

Fig. 6은 PbO의 첨가량을 달리한 P-0 분말과 P-20 분말을 980, 1080 및 1180℃ 에서 소결한 시편의 SEM 사진이다. 이 사진으로부터 과잉 PbO의 첨가 유무에 관계없이 소결온도가 높아짐에 따라 결정립이 성장한다는 사실과 P-20의 경우에는 결정립이 충분히 성장하기 전인 980℃ 에서도 이미 치밀화가 일어난다는 사실을 알

수 있다.

Fig. 7은 과잉 PbO의 첨가량을 달리했을 때 소결온도의 변화에 따른 소결체의 결정립의 크기변화를 나타낸 것인데, 전반적으로 소결온도가 높아짐에 따라 결정립의 크기가 커짐을 볼 수 있다. 한편 PbO의 첨가효과를 볼 때 낮은 소결온도에서는 결정립이 비슷하다가 소결온도가 높아짐에 따라 P-20의 경우가 P-0의 경우에 비해

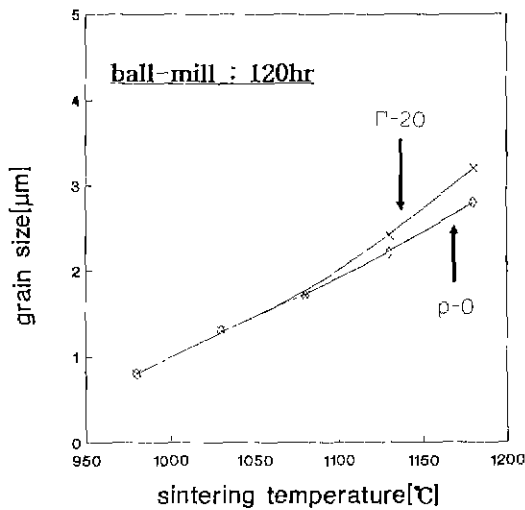


Fig. 7. Grain size as a function of sintering temperature.

입경이 약간 커지만 그 차이는 심하지 않음을 볼 수 있다. Fig. 5에 의하면 과잉 PbO가 치밀화에는 큰 영향을 미치게 되나 Fig. 6 및 7에 의하면 PbO의 첨가가 결정립 성장에는 큰 영향을 미치지 않음을 볼 수 있다. 즉, 본 실험의 보통 분쇄법 P-0의 경우에는 입성장과 치밀화가 동시에 일어나고 있으나 미분쇄법 P-20 경우에는 입성장이 충분히 일어나지 않은 낮은 소결온도에서도 치밀화가 진행되어 서브마이크로 입경의 치밀한 세라믹스를 얻을 수 있었다.

3.3. 기계적 특성

3.3.1. 과잉 PbO 첨가에 따른 경도와 파괴인성

120시간 분쇄한 시편 [PZT]_{b-120}에 대해 경도와 파괴인성을 측정하였다. 시험편을 압입자로 압입을 한 경우 압입자의 각 모서리에서는 균열이 발생하게 되는데, Fig. 1(a)는 압입된 시편의 전형적인 SEM 사진으로 압흔의 네 모서리에서 균열이 발생하여 나가는 것을 뚜렷이 보여주고 있다. 식(1)에 의하여 이와 같은 압입자극의 표면적으로 하중을 나눔으로 비커스경도를 구하였는데, Fig. 8은 이와 같이 구한 PbO 첨가량의 변화에 따른 비커스경도의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 비커스경도는 PbO의 첨가량이 증가함에 따라 그 값이 점차 감소하여 PbO의 첨가량이 1 mol%일 때 최소치를 나타내었다가 1 mol%보다 더 많아지면 오히려 경도값이 증가하는 경향을 보였다.

또 Fig. 1(b)에서와 같이 발생한 균열의 길이와 압입자

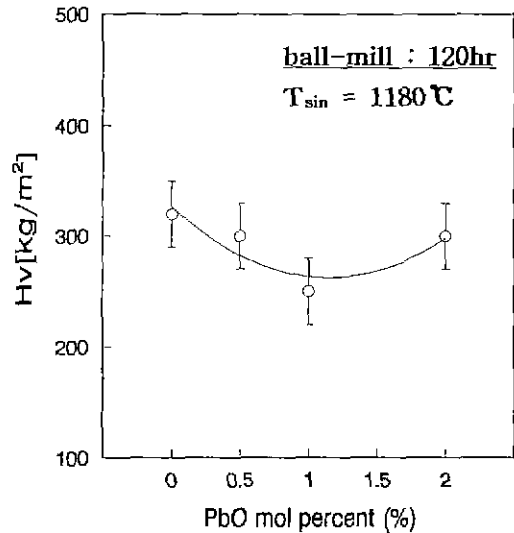


Fig. 8. Micro-Vicker's hardness as a function of PbO content

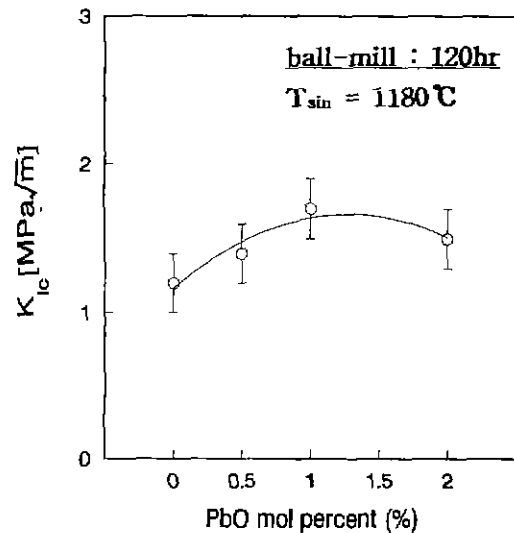


Fig. 9. Fracture toughness as a function of PbO content.

증심으로부터 모서리까지의 표면거리를 이용하여 식(6)을 이용하여 파괴인성을 측정하였다. Fig. 9는 PbO의 첨가량의 변화에 따른 파괴인성의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 파괴인성은 PbO의 첨가량이 증가함에 따라 그 값이 점차 증가하다가 PbO의 첨가량이 1 mol%보다 더 많아지면 오히려 파괴인성은 감소하는 경향을 보이게 된다.

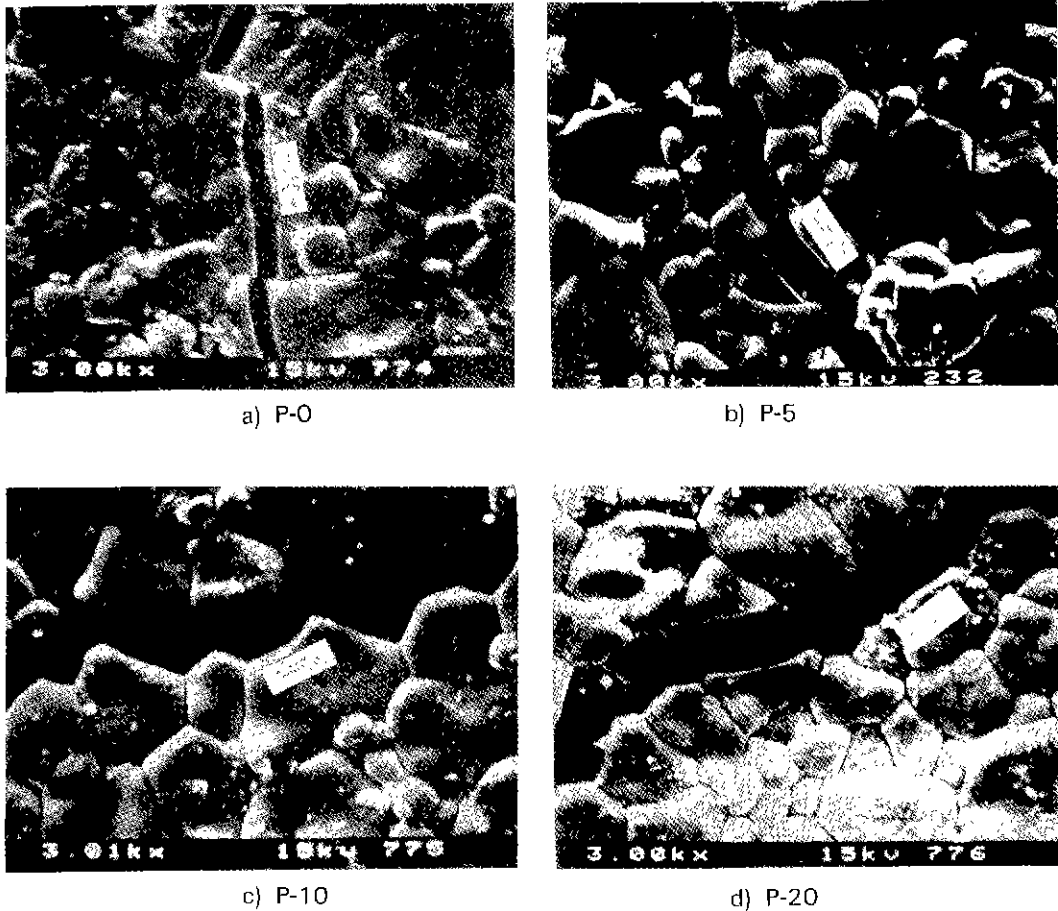


Fig. 10. SEM micrograph showing the crack path in the samples with the different amounts of PbO.

과잉 PbO 첨가량에 따른 경도 및 파괴인성의 변화를 보다 자세히 알기 위해서 SEM으로 파괴관찰을 행하였다. Fig. 10은 과잉 PbO 첨가량의 변화에 따른 균열진전양상의 변화를 보여주는 SEM 사진이다. 그림에서 보여주는 바와 같이 P-0의 경우는 균열의 진전이 거의 직선적으로 이루어지는 입내파괴(transgranular fracture)의 형태를 이루고 있으나, PbO 첨가량이 많아지면 증가된 PbO로 인해 입계의 액상형성으로 균열이 결정립계를 따라 진행되는 입계파괴(intergranular fracture)의 거동이 증가한다. 따라서 PbO의 첨가량이 증가함에 따라 입내파괴로부터 입계파괴로 진전되어 굴곡이 심한 형태로 균열이 진행해 가다가, P-10 즉 PbO의 첨가량이 1 mol% 보다 많아지게 되면 균열이 진전될 때 굴곡이 일어나는 횡수가 줄어드는 경향을 보이고 있다. 따라서 Fig. 9에서 P-10이 파괴인성의 최대값을 갖게 되는 이유

는 균열굴곡이 가장 많아 균열진전 구동력을 감소시켜 재료의 파괴인성을 증가시키는 효과를 나타내기 때문이라 생각된다.

3.3.2. 소결시간에 따른 경도와 파괴인성

Fig. 11은 P-10 시료에 대해 소결온도를 1080°C로 고정하고 소결시간을 변화시켰을 때 소결시간에 따른 비커스경도를 나타내는 곡선이다. 소결시간 5시간 범위 내에서 경도치는 소결시간이 경과함에 따라 증가하였고 그 값은 310~340 kg/mm²의 범위를 나타내었다. 한편 소결시간에 따른 소결밀도를 별도로 측정해 보았는데, 같은 시간의 범위 내에 소결시간이 길어짐에 따라 밀도가 증가하였다. 이로서 소결시간이 길어짐에 따라 치밀화가 잘 되고 따라서 경도치도 증가하였다고 사료된다.

한편 같은 P-10 시료에 대해 소결시간을 1~5시간으로 변화시키면서 소결시간에 따른 파괴인성을 측정하여 Fig.

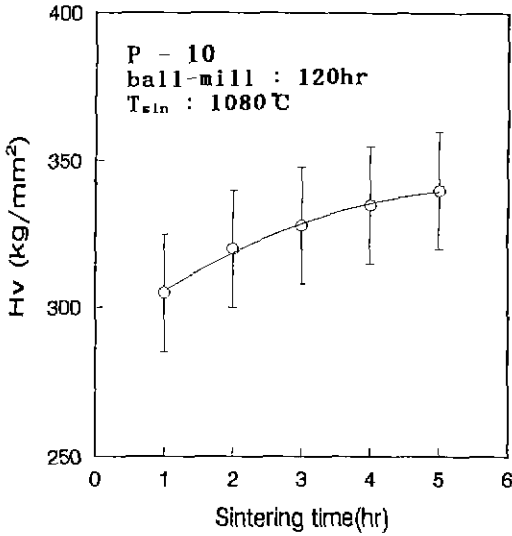


Fig. 11. Micro-Vicker's hardness as a function of sintering time.

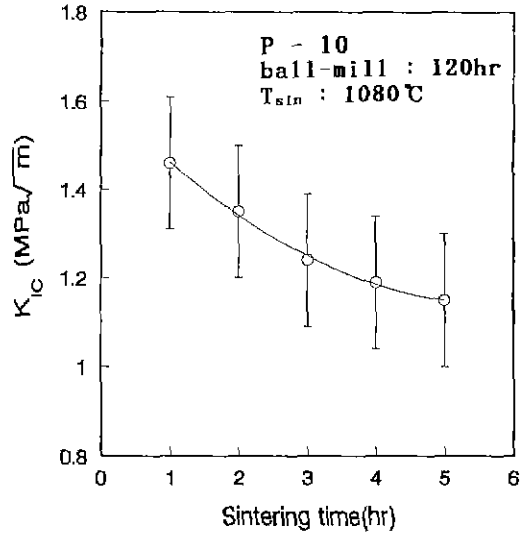


Fig. 12. Fracture toughness vs sintering time.

12에 나타내었다. Fig. 12에서 볼 수 있는 바와 같이 파괴인성은 1.5~1.2 MPa√m 범위에서 소결시간이 길어짐에 따라 파괴인성치는 점차 감소하였다.

소결시간 변화에 따른 파괴인성 변화를 보다 자세히 알기 위해서 각 시편들에서의 미세조직과 파괴균열의 전파양상을 SEM으로 관찰하여 본 결과 소결시간이 길어짐에 따라 결정립의 크기는 점점 커지면서 비교적 치밀하고 균일한 조직을 보였다. 또 균열은 소결시간이 길어짐에 따라 입계파괴에서 입내파괴 형태로 변화하였다. 따라서 소결시간이 길어짐에 따라 결정립이 성장하고 조직이 치밀하게 변하여 경도치는 증가하였으며 동시에 입내파괴로 인해 균열굴곡의 정도가 감소하여 파괴인성치는 감소하게 된다고 사료된다.

4. 결 론

1. 하소한 PZT 분말을 120시간 미분쇄함으로써 평균 입경 0.38 μm의 미분말을 만들 수 있었으며, 이와 같은 미분말을 사용함으로써 과잉 PbO를 2 mol% 첨가한 경우 980°C의 소결온도에서도 치밀화가 이루어졌다.

2. 과잉 PbO를 첨가해도 입성장에는 큰 영향을 미치지 않으면서 치밀화에 도움을 주게 됨으로 이 방법은 결정립이 작고 치밀한 세라믹스를 얻기에 적합한 방법이다.

3. PbO의 첨가량이 증가함에 따라 비커스경도 값은 점차 감소하고 파괴인성은 증가하다가 첨가량이 1 mol%

일 때 비커스경도는 최소치를, 파괴인성은 최대치를 나타내었다. 이와 같은 PbO의 첨가량의 변화에 따른 파괴인성의 변화기구는 균열굴곡현상으로 해석된다.

4. 소결시간이 길어짐에 따라 파괴인성은 1.5~1.2 MPa√m 범위에서 점차 감소하였고, 경도치는 310~340 kg/mm²으로 증가함을 보였는데, 이는 소결시간이 길어짐에 따른 조직의 치밀화와 균열굴곡의 감소현상에 의한 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 '92년도 한국과학재단 핵심전문연구과제 연구비(과제번호: 921-0600-027-2) 지원에 의해 수행된 것의 일부로서 이에 당국에 감사드립니다.

REFERENCES

1. K. Okazaki, "Mechanical Behavior of Ferroelectric Ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **63**(9), 1150-1157 (1983).
2. S.S. Chiang, M. Nishioka, R.M. Fulrath and J.A. Pask, "Effect of Processing on Microstructure and Properties of PZT Ceramics," *J. Am. Ceram. Bull.*, **60**(4), 484-489 (1981).
3. A.I. Kingon and J.B. Clark, "Sintering of PZT Ceramics: II, Effect of PbO Content on Densification Kinetics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(4), 256-260 (1983).

4. T. Yamamoto, R. Tanaka, K. Okazaki and T. Ueyama, "Microstructure of PZT Ceramics Synthesized by Partial Oxalate Method," *Jpn. J. Appl. Phys., Supplement* **28-2**, 67-70 (1987).
5. Takahashi, "Effects of Impurity Doping in Lead Zirconate Titanate Ceramics," *Ferroelectric*, **41**, 143-156 (1982).
6. B.M. Song, D.Y. Kim, S. Shirasaki and H. Yamamura, "Effect of Excess PbO on the Densification of PLZT Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(5), 833-836 (1989).
7. A.H. Webster, T.B. Weston and N.F.H. Bright, "Effect of PbO Densification on the Piezoelectric Properties of Lead-Zirconia Titanate Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**(5), 491 (1981).
8. S. Tashro, Y. Tsuji and H. Igarashi, "Sintering of Sub-micron $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Nb}, \text{Fe}, \text{W})\text{O}_3$ Powders and Dielectric Properties of the Ceramics Fabricated Therefrom," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **96**(5), 579-84 (1988).
9. 한국공업규격, "비커스경도 실험방법", KS B 0811 (1983).
10. A.G. Evans and E.A. Charales, "Fracture Toughness Determined by Indentation," *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 371 (1976).
11. G.R. Anstis, P. Chantikul, B.R. Lawn and D.B. Marshall, "A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I. Direct Crack Measurement," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, 533 (1981).
12. JIS R 1607 (1991)