

## Characteristics of $Al_2O_3/ZrO_2$ Ceramics by the Dispersion Process of $ZrO_2$ Particles

Sang Hum Youn, Jae Jun Kim, Kyu Hong Hwang,<sup>†</sup> Jong Kook Lee,\* and Hwan Kim\*\*

Division of Advanced Materials Engineering, Engineering Research Institute,  
Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea

\*Department of Advanced Materials, Engineering, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

\*\*Division of Materials Engineering, Seoul National University, Gwanak-gu 151-744, Korea

(Received July 11, 2005; Accepted July 20, 2005)

### $ZrO_2$ 입자의 분산방법에 따른 $Al_2O_3/ZrO_2$ 요입체의 특성

연상흠 · 김재준 · 황규홍<sup>†</sup> · 이종국\* · 김 환\*\*

경상대학교 신소재공학부

\*조선대학교 신소재공학과

\*\*서울대학교 재료공학부

(2005년 7월 11일 접수; 2005년 7월 20일 승인)

#### ABSTRACT

For the homogeneous dispersion of  $ZrO_2$  particles in  $Al_2O_3/ZrO_2$  ceramics, Zr-precursors were mixed with oxide  $Al_2O_3$  powders by chemical routes such as partial precipitation or partial polymerization of Zr-nitrate solutions. In case of the mechanical mixing of ultrafine  $Al_2O_3$  and  $ZrO_2$  oxide powders, relatively homogeneous dispersion was difficult to achieve so that the particle size and distributions of  $ZrO_2$  were relatively inhomogeneous after sintering at high temperature. But when the Zr-Y-hydroxide were co-precipitated to ultrafine  $Al_2O_3$  oxide powders followed by calcinations, homogeneous dispersion of nano-sized  $ZrO_2$  particles in  $Al_2O_3/ZrO_2$  composite ceramics were obtained. But because of the coalescence of dispersed  $ZrO_2$  particles, dispersed  $ZrO_2$  was grown up to more than 0.2  $\mu m$  (200 nm) when sintered at the temperature of higher than 1500°C. But when the sintering temperature was kept to lower than 1400°C by using nano-sized  $\alpha$ -alumina, the particle size of dispersed  $ZrO_2$  could be sustained below 0.1  $\mu m$ . But the coalescence of dispersed  $ZrO_2$  between  $Al_2O_3$  particles could not be avoided so that the mechanical properties were not enhanced contrary to the expectations. So Zr-polyester precursors were precipitated and coated to the surface of ultrafine  $\alpha$ -alumina powders by the polymerization of Ethylene Glycol with Citric Acid and Zirconium Nitrate. By this dispersion much more uniform dispersion of  $ZrO_2$  was achieved at 1450~1600°C of sintering temperature ranges. And due to especially discrete dispersion of  $ZrO_2$  between  $Al_2O_3$  particles, their mechanical strength was more enhanced than mechanical mixing or hydroxide precipitation methods.

**Key words :**  $Al_2O_3/ZrO_2$  composites,  $ZrO_2$  dispersion, Partial coprecipitation, Polymeric precursor method

### 1. 서 론

지르코니아 분산 알루미나 요입체(Zirconia-Toughened Alumina : ZTA)는 준안정 정방정(tetragonal)  $ZrO_2$  개재물의 응력유기 상변태 효과 및 일부 냉각과정 중 전이된 단사정(monoclinic) 개재물 주위에 생성되는 미세균열 효과 등, 주로 균열전파에 대한 저항성 증진에 의해 높은 인성을 달성하게 된다.<sup>1-4)</sup>

하지만 고용되지 않고 분산되어 존재하는  $ZrO_2$  입자가 알루미나 기지부(matrix)의 파괴 원인으로 작용하지 않도록, 즉 흠이 없도록 치밀화하여 강도를 더욱 향상시키는 것

이 활용에 매우 중요한 관건이 되고 있다.<sup>5-8)</sup> 이를 위해 미리 제조되어진  $Al_2O_3$ 와  $ZrO_2$  분말의 기계적 혼합보다는 두 성분의 화학적 공침이나 고분자혼합법 등에 의해  $Al_2O_3/ZrO_2$  복합체를 제조하는 경우 더욱 미세하고 균일한 분산을 이룰 수 있다고 생각된다. 하지만 하소시 알루미나의 입성장 속도가 빨라  $ZrO_2$ 가  $Al_2O_3$  입내에 존재하기도 하고, 화학적분산법의 최대 단점인 전구체로부터의 큰 감량 등의 문제 때문에 아직은  $Al_2O_3$ 와  $ZrO_2$  분말의 기계적혼합법에 의해 제조되므로 획기적인 기계적 성질의 향상을 기하기가 어렵다는 문제가 있다.<sup>9,10)</sup>

따라서 기지부인  $Al_2O_3$ 는 감량이 없는 상용 분말을 그대로 사용하고 분산되는  $ZrO_2(Y_2O_3)$ 만 침전법이나 고분자전구체법을 사용하여 분산시킴으로써, 전구체로부터의 감량도 작으면서 미세한  $ZrO_2$ 가  $Al_2O_3$  입자의 주위에 균일하게 분산되게 하기 위한 방안을 검토하여 보고자 하

<sup>†</sup>Corresponding author : Kyu Hong Hwang  
E-mail : khhwang@gsnu.ac.kr  
Tel : +82-55-751-5329 Fax : +82-55-758-1987

였다. 특히 고분자전구체법(Polymeric precursor method)<sup>7,8)</sup> 즉 Pechini process는 양이온과 citric acid와 같은 hydroxyl carboxylic acid간에 chelate가 형성되는 것을 이용하게 되므로, 공정이 약간 복잡하고 최종 산화물에 영향을 주는 많은 실험 변수를 가지긴 하지만, 고분자 전구체 사이에 산화물이 미세하게 분산된 형태로 형성되기 때문에 미세한 1차 입자를 얻을 수 있다는 장점이 있다.<sup>11,12)</sup>

본 연구에서는 분산되는 지르코니아만을 침전법 및 고분자전구체법을 이용하여 Zr-Y-hydroxide 형태로 지지상인 알루미늄 분말 표면에 부착 분산시켜 균질한 분산과 입성장 억제를 유도하여 보고자 하였다.

## 2. 실험 방법

지지상인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우 상용의 이소결성 알루미늄(Sumitomo : AES-11(0.4 μm))와 이와 비교하기 위하여 저온 소결용 고순도 알루미늄(Taimei Chemicals : TM-DAR(0.18 μm))의 두 종류를 출발원료로 하였다. 분산되는 정방정 ZrO<sub>2</sub>의 경우 ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O에 3 mole%의 Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 및 10 mole%의 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O 조성의 수용액을 출발 원료로 하였다.

먼저 상용 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말의 응집 제거와 균질한 분산을 위하여 1시간동안 증류수를 용매로 attrition milling을 행하였다. 이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 정방정 ZrO<sub>2</sub>가 10 vol%의 조성이 되도록 ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O와, 이를 기준으로 3 mol%의 yttrium nitrate 및 10 mole%의 Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O가 첨가된 슬러리-금속염용액의 혼합수용액을 제조하였다.

침전법에 의해 정방정 ZrO<sub>2</sub> 입자를 분산시키려는 경우가 혼합수용액에 1:1 NH<sub>4</sub>OH를 적하 교반시켜 알루미늄 분말 주위에 Zr-Y-Al-hydroxide가 침전 분산되도록 하였다. 분말-침전혼합물을 Acetone-Toluene-Acetone 순으로 2차 세척하여 입자간 약한 응집을 유도하고, 이를 110°C에서 24시간 건조 후 600~1200°C에서 2시간 하소하였다.

고분자 분산법의 경우 attrition milling된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말 슬러리에 먼저 ethylene glycol(Junsei, RG) 용액을 혼합하였다. 이 슬러리에 citric acid(Junsei, RG)가 미리 첨가되어 용해된 Zr-Y-Al-NO<sub>3</sub> 금속염 수용액을 혼합하여 혼합수용액을 제조하였다. 이때 citric acid는 첨가된 금속염 양이온에 대해 몰비를 1:5로 하였으며 빠른 용해를 위해 80°C로 가열하였다. 알루미늄과 혼합된 ethylene glycol 슬러리를 80°C로 가열된 citric acid 용액에 EG/CA의 몰비가 5가 되도록 균질하게 혼합한 다음 140°C에서 1시간 유지하여 polyesterization 반응과 함께 gellation을 유도하였다. 이렇게 얻어진 괴상의 수지를 300~350°C에서 최종적으로 탄화시킨 다음, 막자 사발로 가볍게 분쇄 후 에탄올을 용매로 24시간 ball milling하였다. Milling후 건조된 탄화물 입자를 100 mesh 체에 통과시켜 600~1200°C로 공기 중에서 하소하였다.

기계적 혼합법에 의한 정방정 ZrO<sub>2</sub> 분산은 Zr-Y-Al-NO<sub>3</sub> 금속염 수용액만의 침전에 의해 제조된 분말을 알루미늄 분말(AES-11)과 24시간 ball milling하여 제조하였다.

이렇게 혼합된 분말에 결합제(0.2 wt% PVA + 0.2 wt% PEG)를 첨가하여 2시간 attrition milling한 후 회전 진공 증발기에서 감압 건조하여 성형용 과립 분말을 제조하였다. 이를 250 MPa에서 1분간 정수압성형을 행한 후 1450~1600°C에서 2시간 소결하였다.

소결된 시편을 아르키메데스법(KSL 3114)을 이용하여 밀도를 측정하였으며 4점 곡강도시험은 UTM(LR30K, LLRD Instrument, England)을 이용하여 cross head speed 0.5 mm/min support span 30 mm, inner span 10 mm로 측정하였다. 파괴인성은 Vickers Indenter(FV-7e, Future-Tech)를 사용하여 압입후의 압입부와 Crack의 진행 길이를 측정하여 Niihara식<sup>13)</sup>을 이용하여 K<sub>IC</sub>를 구하였다. 소결체의 미세구조는 thermal etching후 연마면을 주사전자현미경(XL 30S, Philips)으로 관찰하였으며 분말의 형상을 TEM(XL 30S, Philips)으로 관찰하였다.

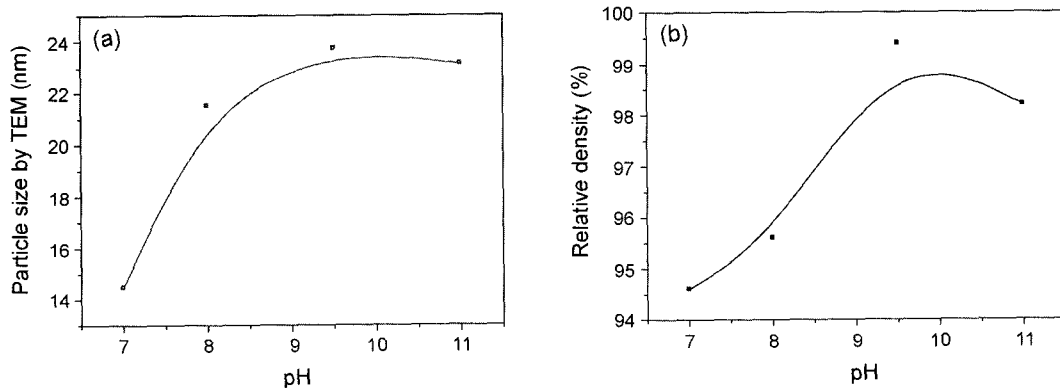


Fig. 1. (a) Primary particle size of precipitated Zr-Y-hydroxide and (b) the sintered densities of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(AES-11)/10 vol%ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) specimens fired at 1600°C for 2 h as a function of precipitation pH of Zr-Y-hydroxide.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> 복합 분말의 특성

지르코니아 분말을 침전에 의해 제조하는 경우 Fig. 1(a)에서 보듯이 가급적 pH가 낮을수록 하소 후 1차 입자의 크기가 작아지게 된다. 그러나 알루미늄 분말과 같이 침전시키는 경우 알루미늄의 분산성이 pH가 높을 때가 더 우수하므로 최종적인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> 복합체의 치밀화 정도는 Fig. 1(b)에서 볼 수 있듯이 pH가 9.5일 때가 가장 높은 값을 보여줌을 알 수 있다. 또한 900°C 1시간 하소 후 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> 복합분말의 TEM 사진을 보면 침전시킨 pH에 큰 상관없이 20~30 nm의 크기의 지르코니아 입자가 알루미늄 입자 주위에 응집되어 분포함을 볼 수 있다(Fig. 2(b)). 즉 알루미늄 입자 주위에의 균질한 지르코니아 입자의 부착이라기보다는 지르코니아 침전물 자체의 응집 형태로 존재함을 알 수 있다.

더욱이 TEM 관찰과 BET 값으로부터 구한 지르코니아 입자의 크기가 하소 온도의 증가에 따라 1차 입자의 입성장은 크게 일어나지 않지만 응집에 의한 2차 입자로의 변화가 급격히 일어나는 것을 알 수 있다. 따라서 900°C에서의 하소에 의해서 25 nm 정도 크기의 1차 입자를 갖는 ZrO<sub>2</sub> 분말을 제조할 수 있지만 Fig. 2에서 보듯이 지르코니아 일차입자간의 응집이 심하게 생성되기 때문에 이의 제거가 최종적인 나노 입자의 분산을 크게 좌우하리라 생각된다.

#### 3.2. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> 복합체의 소결 특성

Fig. 3에는 이렇게 제조된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/10 vol% ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 복합체의 소결에 의한 상대밀도와 수축율의 변화를 나타내었다. 기지재료로 사용한 이소결성 알루미늄(AES-11)에

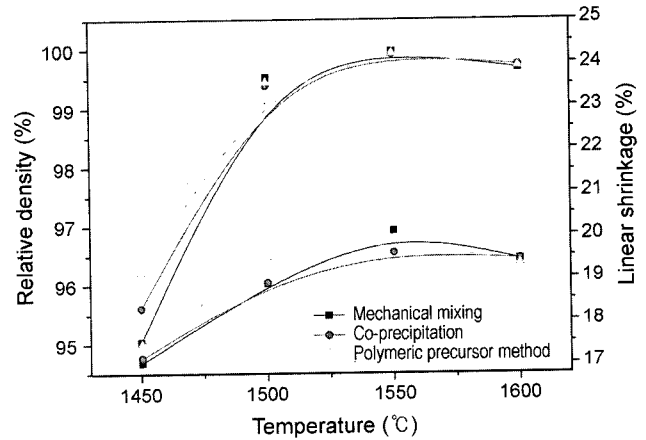


Fig. 3. Relative density and linear shrinkages of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/10-vol%ZrO<sub>2</sub> sintered body as a function of sintering temperature.

미리 하소된 3Y-TZP 분말을 기계적으로 혼합한 경우에 비해 공침법으로 지르코니아를 분산 복합시키는 것이 저온에서는 약간 소결밀도가 높았지만 치밀화를 위해서는 1550°C 이상의 고온이 필요함에는 별 차이가 없음을 알 수 있다.

그러나 Fig. 4에서 보듯이 기계적혼합법이나 공침법에 의해 ZrO<sub>2</sub>를 분산시킨 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> 복합체의 미세구조에 비해 Pechini process에 의해 지르코니아가 분산된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> 복합체의 경우 크기도 작고 매우 균질한 ZrO<sub>2</sub> 분포를 나타내었다. 즉 1550°C에서 소결하는 경우 치밀화는 거의 비슷한 정도로 나타났지만 분산되는 지르코니아의 분포와 크기는 기계적혼합법보다는 공침법, 공침법보다는 고분자전구체법이 더 우수함을 알 수 있다. 이는 초기 원료 상태에서의 지르코니아의 분산이 소결체에서의 분

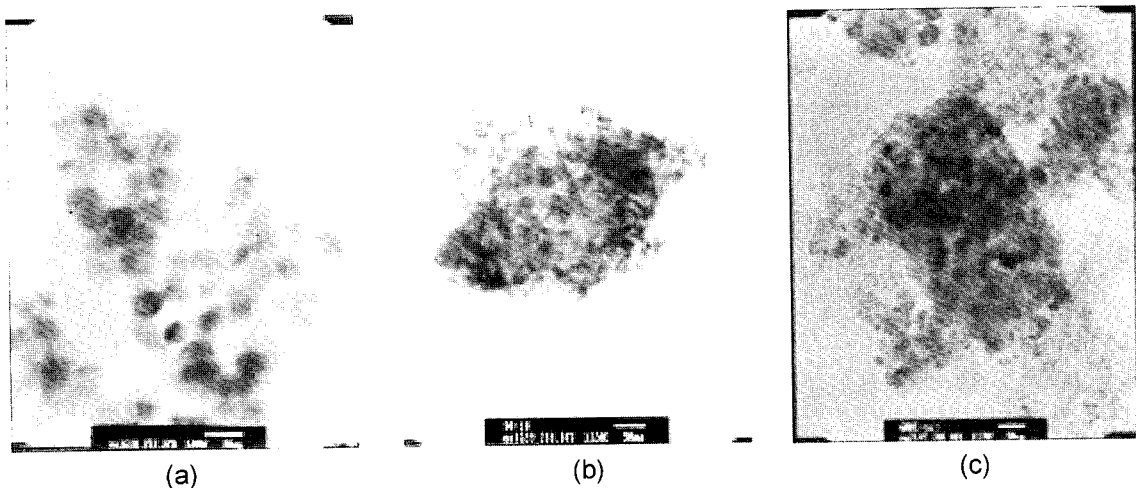
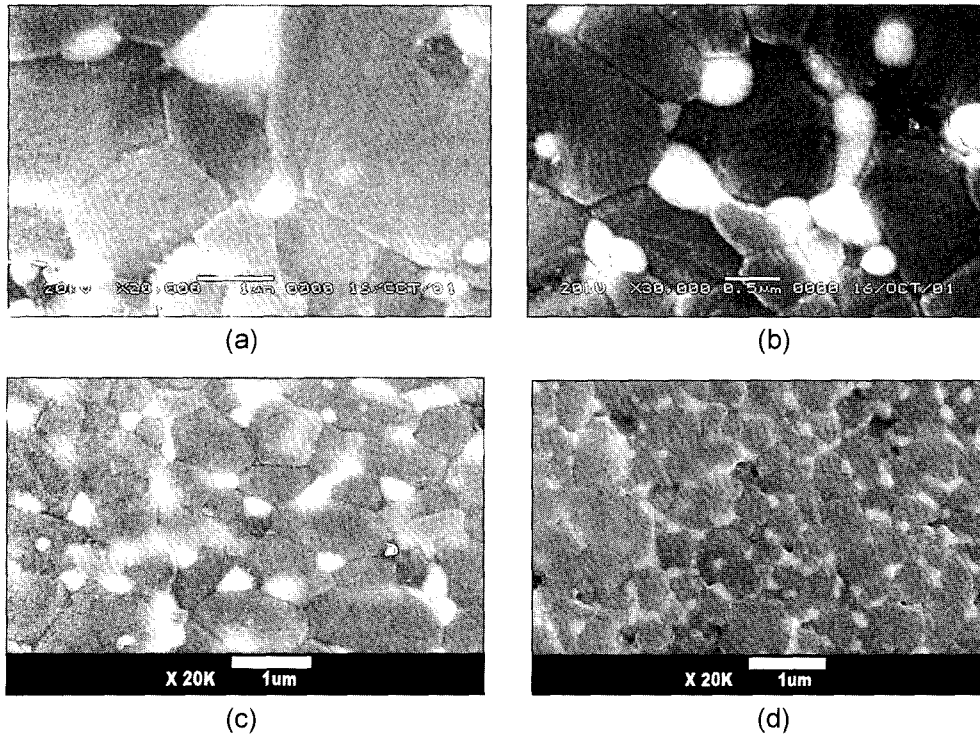


Fig. 2. The particle shape of precipitated ZrO<sub>2</sub>; (a) ZrO<sub>2</sub> only, (b) precipitated ZrO<sub>2</sub> with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders at pH 9.5., and (c) pechini-processed (polymeric precursor method) ZrO<sub>2</sub> particles adsorbed to Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Fig. 4.** SEM micrographs of  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{AES-11})/10 \text{ vol}\% \text{ZrO}_2$  composites sintered at  $1550^\circ\text{C}$  for 2 h. (a) mechanically mixed  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{AES-11})$  with pre-precipitated  $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ , (b)  $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$  was partially precipitated to  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{AES-11})$ , (c)  $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$  was dispersed by polymerization method in  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{AES-11})$ , and (d)  $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$  was dispersed by polymerization method and sintered at  $1450^\circ\text{C}$ .

산 양상과 크기와 밀접한 관계가 있기 때문으로 생각된다.

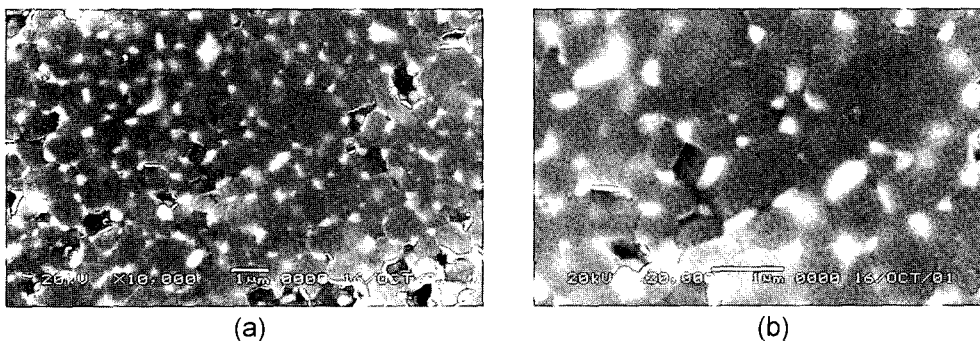
### 3.3. 초미립 $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{TM-DAR})/\text{ZrO}_2$ 의 소결특성

이렇게 공침이나 고분자전구체법에 의해 분산되는  $\text{ZrO}_2$  입자의 크기가 기계적혼합법에 비해 미세하고 균질한 분포를 보이지만 높은 소결온도에 의해  $0.5 \mu\text{m}$ 까지 성장하므로 소결온도를 낮출 필요가 있다. 이를 위해 이소결성 알루미늄( $\text{AES-11}$ ) 대신 저온소결용 초미립 알루미늄( $\text{TM-DAR}$ )에 같은 방법으로  $\text{ZrO}_2$ 를 공침 분산시킨  $\text{Al}_2\text{O}_3/$

$10 \text{ vol}\% \text{ZrO}_2$  복합체의 소결에 의한 상대밀도와 수축율의 변화와 미세조직의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 기지 재료로 사용한 이소결성 알루미늄( $\text{AES-11}$ )에 비해 입자 크기가 작아 특히  $1450^\circ\text{C}$  이하의 온도에서 빠른 치밀화를 보여주지만 낮은 성형성에 기인하는 높은 소결수축율을 보여주고 있다.

### 3.4. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 복합체의 기계적 특성

Fig. 6에는 기계적혼합법, 공침법, 고분자전구체법에 의



**Fig. 5.** SEM micrographs of  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{TM-DAR})/10 \text{ vol}\% \text{ZrO}_2$  composites sintered at  $1450^\circ\text{C}$  for 2 h.

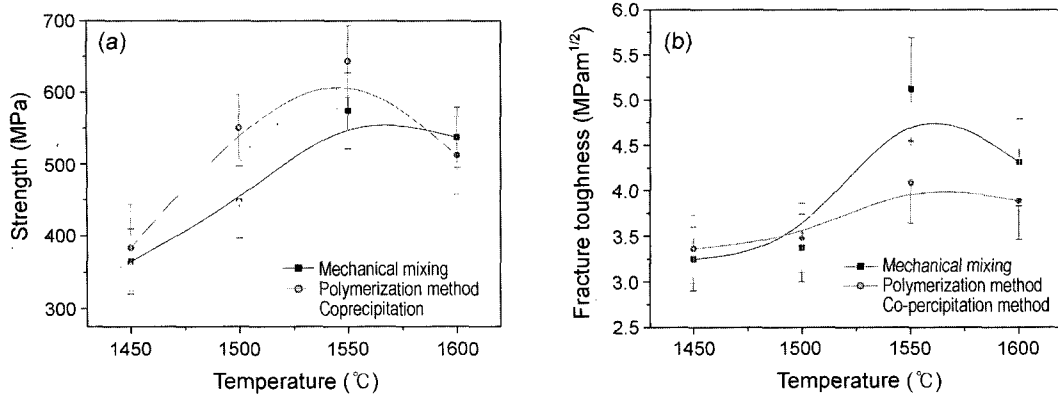


Fig. 6. (a) Bending strength and (b) fracture toughness of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/10 vol%ZrO<sub>2</sub> composite as a function of sintering temperature.

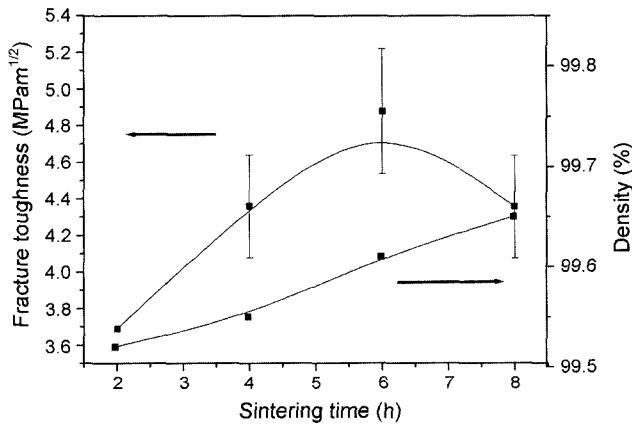


Fig. 7. The fracture toughness of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(TM-DAR)/ZrO<sub>2</sub> composite sintered at 1500°C as a function of sintering time.

해 제조된 복합체의 파괴강도 및 파괴 인성을 나타내었다. 휨강도의 경우 기계적혼합법이나 공침법에 비해 고분자전구체법(Pechini process)에서 가장 높은 값을 나타내는데 이는 ZrO<sub>2</sub>의 분산이 잘 이루어졌고 분산된 ZrO<sub>2</sub> 입자가 보다 미세하기 때문으로 생각된다.

하지만 파괴인성의 경우 Pechini process는 모상인 알루미늄의 입계성장 억제에 의해 강도증진을 유도할 수는 있으나 인성 증진을 위해 첨가한 지르코니아의 입계 크기가 임계 크기 이하가 되면서 균열 전파시 Bridging을 감소시켜 인성은 급격하게 감소하는 것으로 사료된다.

Fig. 7에는 저온소결용 초미립 알루미늄 분말로부터 공침법에 의해 제조된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> 복합체를 소결온도에서 열처리 시간을 증가시키는 경우의 밀도 및 인성 변화를 나타내었다. 열처리에 의해 큰 폭의 밀도 및 인성 증가를 볼 수 있는데, 치밀화의 증가가 기계적 물성의 향상에 매우 중요함을 알 수 있다.

아울러 열처리 시간의 증가에 의해 분산되는 ZrO<sub>2</sub>의 입자크기가 증가하면 인성이 증가하는 것으로부터 분산상

의 임계크기 효과가 존재함을 알 수 있다.<sup>4)</sup>

#### 4. 결 론

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 소결체에서 분산되는 ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 입자의 분산법을 달리하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 침전법에 의해 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 표면에 분산된 ZrO<sub>2</sub> 입자는 알루미늄의 높은 소결온도로 인해 sub-micron 크기로 입성장을 하면서 응집이 되었지만 기계적혼합법에 비해 균질하고 작은 입자 크기를 보여주어 기계적혼합법보다 높은 파괴 인성을 나타내었다.

2. 고분자전구체법(Pechini process)에 의해 매우 미세하고 균질한 지르코니아의 분산을 이룰 수 있어 침전법이나 기계적혼합법보다 높은 파괴강도 값을 나타내었다. 그러나 치밀화 과정은 분산상의 역할보다는 주로 기지상인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 소결에 좌우되어 소결체의 치밀화나 인성의 증가에는 별 영향이 없음을 확인할 수 있었다.

3. 저온소결용 초미립 알루미늄 분말에 침전법으로 분산된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> 복합체는 낮은 소결온도에 의해 분산되는 ZrO<sub>2</sub>의 입자크기를 크게 낮출 수 있었지만 큰 소성수축 등에 의한 결합에 의해 강도 등의 기계적 물성은 낮은 값을 보여 주었다. 그러나 소결시 열처리 시간의 증가에 의해 치밀화가 증가하고 분산되는 ZrO<sub>2</sub>의 입자크기가 증가하면서 큰 폭의 인성 증진을 기할 수 있었다

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 연구비지원(2000-1-30100-008-3)에 의해 이루어졌음에 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. A. G. Evans, "Perspective on the Development of High-

- Toughness Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73** [2] 187-206 (1990).
2. R. M. McMeeking and A. G. Evans, "Mechanics of Transformation Toughening in Brittle Materials," *ibid*, **65** 242-46 (1982).
  3. S. J. Bennison and B. R. Lawn, "Flaw Tolerance in Ceramics with Rising Crack-Resistance Characteristics," *J. Mater. Sci.*, **24** 3169-73 (1989).
  4. A. H. Heuer, "Alloy Design in Partially Stabilized Zirconia," in *Advances in Ceramics*, Vol. 3, Science and Technology of Zirconia I, pp. 98-115, Edited by A. H. Heuer, *et al.*, The American Ceramic Society, Inc. (1981)
  5. N. Claussen, "Fracture Toughness of  $Al_2O_3$  with an Unstabilized  $ZrO_2$  Dispersed Phase," *J. Am. Ceram. Soc.*, **59** 457-58 (1976).
  6. P. Z. Cai, D. J. Green, and G. L. Messing, "Constrained Densification of Alumina/Zirconia Hybrid Laminates, I: Experimental Observations of Processing Defects," *ibid*, **80** [7] 1863-67 (1997).
  7. E. N. S. Muccillo, "Preparation of  $Gd_2O_3$ -Doped  $ZrO_2$  by Polymeric Precursor Techniques," *Mat. Lett.*, **53** 353-58 (2002).
  8. L. Tai and P. A. Lessing, "Modified Resin-Intermediate Processing of Perovskite Powder : Part 1 : Optimization of Polymeric Precursors," *J. Mat. Res.*, **7** 502 (1992).
  9. K. Niihara, "New Design Concept of Structural Ceramics-Ceramic Nocomposites," *Ceram. Soc. Jpn.*, **99** 10 (1991).
  10. S. Moreau, M. Gervais, and A. Douy, "Formation of Metastable Solid Solution in the  $ZrO_2$ -Rich Part of the System  $ZrO_2$ - $Al_2O_3$ ," *Solid State Ionics*, **101-103** [1] 625-31 (1997).
  11. J. Y. Kim, K. H. Hwang, and H. Kim, "Effect of Metastable Tetragonal  $ZrO_2$  Phase on the Mechanical Properties in  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  System(in Korea)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **21** [2] 149-55 (1984).
  12. M. J. Cho, K. H. Hwang, and J. K. Lee, "Fabrication of  $Al_2O_3/ZrO_2$  Ceramics by the Polymerization Dispersion Process," *ibid*, **41** [4] 284-88 (2004).
  13. K. Niihara, M. Morena, and D. P. H. Hasselman, "Evaluation of  $K_{IC}$  of Brittle Solids by the Indentation Method with Low Crack-to-Indent Ratios," *J. Mat. Sci. Lett.*, **1** 13-6 (1982).