

석고 몰드에서 용출된 Ca이 주입성형 알루미나 소결체의 미세구조 및 파괴인성에 미치는 영향

박재관 · 임동기 · 김인태 · 김윤호
한국과학기술연구원 정밀요업실
(1991년 10월 21일 접수)

Effects of Dissolved Ca from Plaster Mold During Slip Casting on the Microstructure and Fracture Toughness of Sintered Alumina

J.G. Park, D.G. Lim, I.T. Kim and Y.H. Kim

Fine Ceramics Lab., Korea Institute of Science and Technology

(Received October 21, 1991)

요 약

고순도 미립 알루미나 분말의 주입성형시 석고 몰드를 사용할 경우 석고로부터 용출된 미량의 Ca 이온이 소결체의 미세구조 및 파괴인성에 미치는 영향을 조사하였다. 1000 ppm의 MgO를 첨가한 고순도 Al₂O₃ 분말의 슬립을 알루미나 하소체 몰드에서 주입성형한 시편은 equiaxed grain으로 이루어진 매우 균일한 소결미세조직을 가졌으나, 석고 몰드를 사용할 경우 및 1000 ppm의 MgO와 100 ppm의 CaO를 첨가하여 알루미나 몰드에서 주입성형한 경우에는 상당수의 elongated grain을 포함한 비교적 불균일한 구조를 가졌다. 이로부터 석고 몰드를 사용하는 경우 주입성형과정에서의 CaO의 오염을 확인하였다. 알루미나 소결체의 파괴인성은 MgO와 CaO가 동시에 존재하는 경우가 MgO만이 존재하는 경우보다 더 높은 값을 가졌다. 이러한 CaO에 의한 기계적 특성의 증진은 입계파괴시 elongated grain에 의한 boundary에서의 crack deflection에 기인한 것으로 판단된다.

ABSTRACT

The effects of dissolved Ca ion from plaster mold during slip casting on the microstructure and fracture toughness of high-purity sintered alumina were investigated. When the alumina slip containing 1000 ppm MgO was casted on a calcined alumina mold, the sintered compact had a homogeneous microstructure with equiaxed grains. However, when the same slip was casted on a plaster mold, the sintered compact consisted of the mixture of equiaxed and elongated grains. This inhomogeneous microstructure was also observed in the sintered alumina doped with 1000 ppm MgO and 100 ppm CaO whose compact was prepared on the calcined alumina mold indicating that the inhomogeneity was caused by CaO. It was found that the specimen containing both MgO and CaO had higher fracture toughness than that containing MgO only. The enhanced fracture toughness by CaO is probably due to the crack deflection along the boundaries of the elongated grains.

1. 서 론

주입성형법은 복잡한 형상이나 대형의 전통 세라믹스 제조에 흔히 채택되어 왔다. 최근에는 분산제를 중심으로 한 유기재료의 개발에 따른 분산특성 제어기술의 진보에 힘입어 미세하고 입도분포가 좁은 고순도 분말을 주 대상으로 하는 파인 세라믹스 분야에서도 주입성형법은 밀도가 높고 균일한 성형체를 얻는 colloidal processing의 하나로서 새로운 중요성을 부여받고 있다¹.

주입성형 형틀로 널리 이용되고 있는 석고 몰드는 산성이나 강알칼리성의 슬립을 주입할 경우 부식에 의한 마모가 일어나 오염을 유발할 수 있으며, 이러한 오염을 방지하기 위해서는 몰드 내벽을 아르킨산 소다, 울리브유 등으로 처리하고 슬립의 pH를 중성이나 약알칼리성으로 조절하는 것이 바람직하다². 그러나 양성 산화물인 알루미나 분말의 수계 분산 특성은 일반적으로 중성 부근보다는 산성 또는 알칼리성 영역에서 양호하므로¹⁻³, 석고 몰드를 이용하여 주입성형할 경우 몰드로부터의

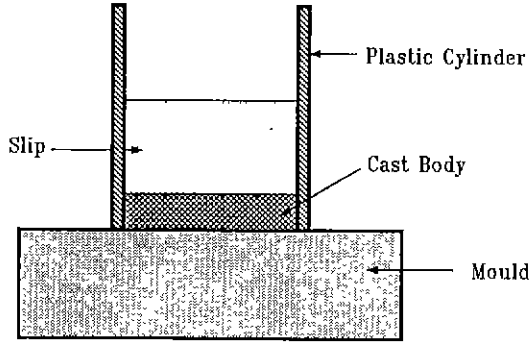


Fig. 1. A schematic illustration of slip casting.

Ca의 오염을 피하기 어려울 것으로 예상된다. 알루미늄의 소결시 Ca는 미량이라 하더라도 알루미늄의 입계에 상당한 농도로 편석(segregation)되고⁴⁻¹⁴⁾, 이에 따라 기계적 성질에도 상당한 영향을 미치는 것으로^{6,12)} 알려져 있다.

본 연구에서는 투광성 알루미늄 세라믹스에 응용되고 있는 고순도 미립 알루미늄 분말의 주입성형에 있어서, 주입성형용 몰드로 석고와 알루미늄 하소체를 사용함으로써 석고 몰드로부터의 Ca 오염 여부를 확인하고 그 오염이 소결체의 미세구조 및 파괴인성에 미치는 영향을 알아보았다. 또한 CaO를 첨가한 조성물의 슬립을 알루미늄 하소체에 주입성형한 시편에 대한 결과와 함께 검토하였다.

2. 실험방법

고순도 미립 Al_2O_3 분말[AKP30, Sumitomo, Japan]과 GR급 시약 MgO [S.P.C., Japan] 및 $CaCO_3$ [Junsei, Japan]를 원료로 사용하여 $Al_2O_3 : MgO : CaO$ 의 비율이 무게비로 각각 100 : 0.1 : 0, 100 : 0.1 : 0.01, 100 : 0 : 0.01이 되도록 칭량하였다. 각각의 조성물을 Al_2O_3 분말 기준 35 wt%의 증류수와 함께 polyethylene jar에 넣고 소량의 분산제 Darvan-C[R.T. Vanderbilt, USA]를 첨가하여 분산시킨 후 알루미늄 볼과 함께 24시간 밀링하여 슬립을 제조하였다. 슬립을 비커에 옮기고 magnetic stirrer로 교반하면서 결합제인 PVA 수용액을 소량 가한 후 24시간 숙성시켰다.

주입성형은 석고판 또는, AKP30 Al_2O_3 분말의 성형체를 1000°C에서 2시간 동안 하소하여 얻은 알루미늄판 위에 올려 놓은 플라스틱 원통속에 슬립을 부어 일정시간 유지함으로써 이루어졌다(Fig. 1). 성형된 시편들을 필요한 크기로 절단하여 가공하고 건조시킨 후 공기 분

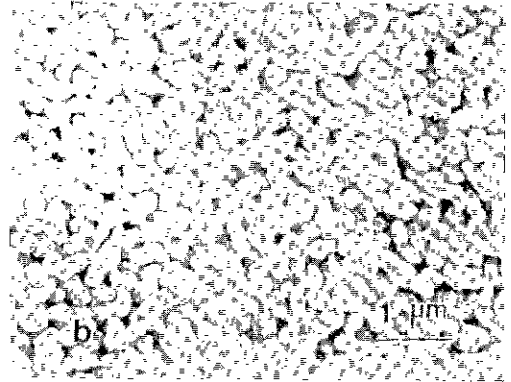
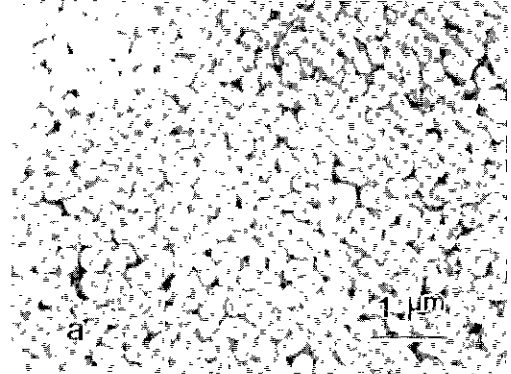


Fig. 2. SEM micrographs of as-cast surfaces of 1000 ppm MgO doped Al_2O_3 slip casted on (a) a plaster mold and (b) a calcined alumina mold.

위기하에서 1600°C-2시간의 조건으로 소성하였는데 승온 및 냉각속도는 분당 약 25°C로 하였다. 성형체의 입자 충전상태는 SEM으로 관찰하였으며 기공크기 및 분포는 Mercury Porosimeter[Autopore II 9920, Micromeritics, USA]로 측정하였다. 소결시편의 미세구조는 diamond wheel에서 연마한 후 diamond paste로 polishing하고, 1500°C에서 10분 동안 thermal etching한 후 SEM을 통하여 관찰하였다. 파괴인성은 Vickers 경도 시험기에서 10 kg의 하중으로 압침(indentation)한 결과로부터 Evans *et al.*¹⁴⁾의 식을 통하여 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 성형특성

Fig. 2는 1000 ppm의 MgO를 첨가한 Al_2O_3 슬립을 석고 몰드 또는 알루미늄 몰드에서 주입성형하였을 때의 성형체 표면의 입자 충전상태로서, 몰드 종류에 관계없이 응집이 거의 없는 1차입자의 균일한 충진을 이루고 있

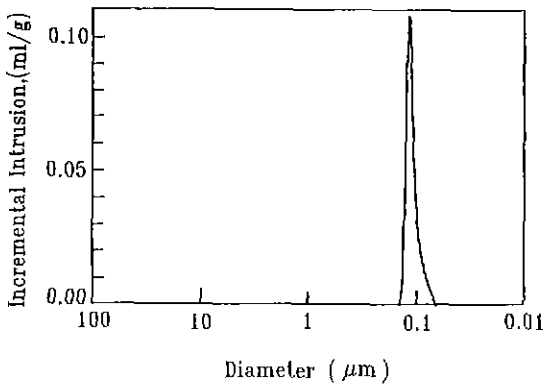


Fig. 3. Pore size frequency distribution in slip-cast bodies.

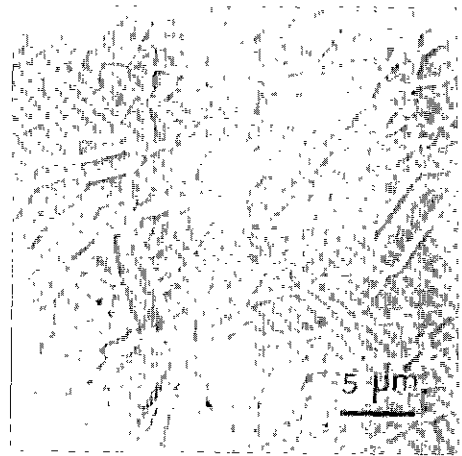


Fig. 5. Microstructure of 1000 ppm MgO and 100 ppm CaO doped Al_2O_3 specimen formed by casting on a calcined alumina mold.

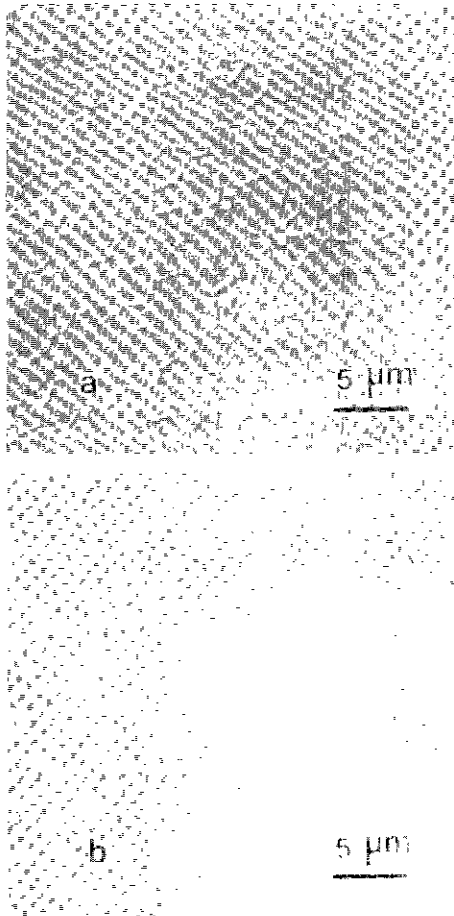


Fig. 4. Microstructure of polished and thermally etched surfaces of 1000 ppm MgO-doped Al_2O_3 specimens formed by slip casting on (a) a calcined alumina mold for 2 min and (b) a plaster mold.

음을 보여주고 있다.

Fig. 3은 1000 ppm의 MgO를 첨가한 알루미나 주입성형체의 가공 후 기공크기 분포 측정결과로서, 몰드의 종류나 주입 유지 시간대별 착육층 부위에 관계없이 모두 동일한 결과를 나타냈다. 건조된 성형체의 상대밀도도 모두 60%의 일정한 값을 가졌다.

3.2. 소결 미세구조

부식에 의한 오염이 예상되는 석고 몰드와, 몰드로부터의 오염이 배제된다고 볼 수 있는 알루미나 허소체 몰드에서 각각 2분 동안 주입성형한 1000 ppm의 MgO 첨가 Al_2O_3 소결체의 미세조직을 Fig. 4에 실었다. Fig. 4로부터 알루미나 몰드에서 주입성형한 소결체는 대체적으로 equiaxed grain으로 이루어진 매우 균일한 미세구조를 갖고 있는 반면에 석고 몰드를 사용한 소결체에서는 grain의 형태와 크기가 일정하지 않으며 facet plane을 가진 다소 길쭉해진(elongated) grain이 상당수 존재하는 균일도(homogeneity)가 낮은 미세구조를 갖고 있음을 알 수 있다.

한편 1000 ppm의 MgO와 100 ppm의 CaO를 동시에 첨가한 Al_2O_3 슬립을 알루미나 몰드에서 주입성형하였을 때의 소결 미세구조는 Fig. 5와 같으며, CaO를 첨가하지 않고 석고 몰드에서 주입성형한 경우의 소결 미세조직(Fig. 4(b))과 매우 유사함을 알 수 있다. 따라서 석고 몰드를 사용하는 경우, 몰드로부터 용출된 Ca에 의한 오염이 발생함을 알 수 있다. 이때 용출된 Ca의 양은 석고 몰드를 사용한 시편의 미세구조(Fig. 4(b))와 100 ppm의 CaO를 첨가한 미세구조(Fig. 5)가 비슷한 사실로

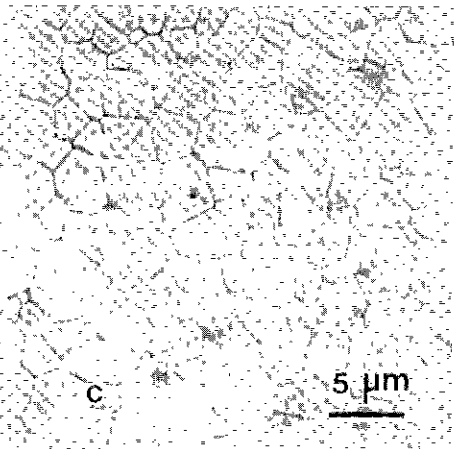
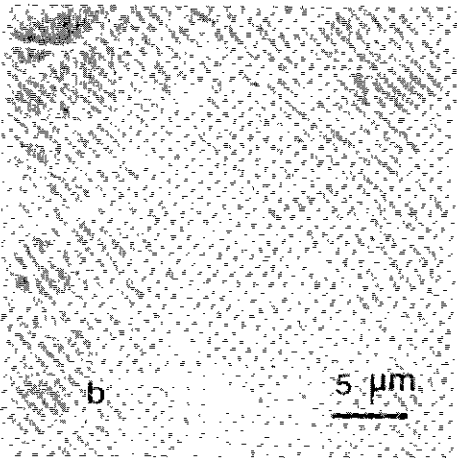
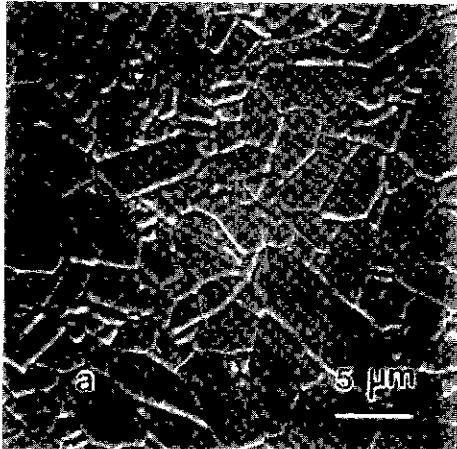


Fig. 6. SEM photographs of 1000 ppm MgO-doped Al_2O_3 specimen, formed by casting on a plaster mold for 5 min, showing the Ca contamination gradient. The part was formed (a) during the first 1 min, (b) during the time between 1 and 2 min, and (c) between 3 and 5 min.

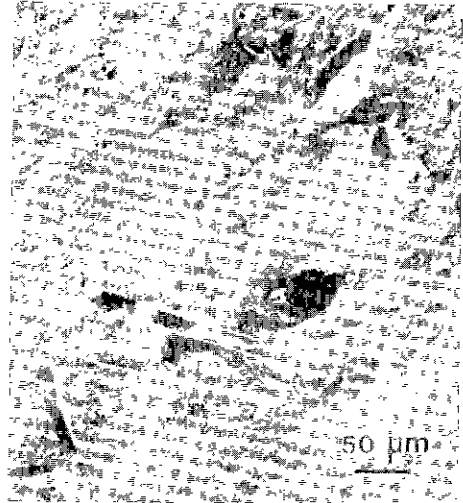


Fig. 7. Microstructure of fracture surface of 100 ppm CaO-doped Al_2O_3 specimen, formed by casting on a calcined alumina mold, showing platelike grains.

미루어 볼 때 100 ppm 정도로 추정된다.

석고 몰드에서 장시간 동안 주입성형한 경우 소결체의 미세구조는 성형체의 경우와는 달리 주입 유지 시간대별 형성 부위에 따라 상당한 차이를 나타내었다. 1000 ppm MgO 첨가 Al_2O_3 슬립을 주입 유지 후 1분 이내, 1~2분 및 3~5분 사이에 형성된 부위의 소결 미세구조는 Fig. 6 과 같다. Fig. 6에서 주입초기에 형성된 부위일수록 즉 석고 몰드 내벽에 가까운 부위일수록 Ca의 오염 정도가 심하여 elongated grain이 잘 발달한 불균일한 미세조직을 가지는 반면에, 주입 후 3분 이상의 시간이 지난 후에 형성된 부위는 거의 오염되지 않아 균일도가 매우 양호한 미세구조를 갖고 있음을 알 수 있다.

한편 MgO를 첨가하지 않고 CaO 100 ppm만을 첨가한 Al_2O_3 슬립을 알루미나 몰드에서 주입성형한 시편의 소결 미세구조(Fig. 7)에서는 다수의 기공이 존재하였고 수십 내지 수백 μm 의 크기로 비정상적으로 성장한 flat boundary를 가진 platelike grain¹⁵⁾들이 다수 존재하였다. 이러한 platelike grain은 일부 undoped Al_2O_3 나 소량의 규산염계 액상이 첨가된 Al_2O_3 소결체에서 형성되는 것으로 알려져 있는데¹⁵⁻²⁰⁾, 그 flat boundary는 액상으로 wetting되어 있음이 확인되었고¹⁹⁾, 최근에는 일정한 조건을 만족시키는 두 양이온으로 이루어진 액상이 그러한 flat boundary의 형성에 필수적이라는 실험결과가 보고 되었다¹⁵⁾.

Flat boundary의 형성기구에 대해서는, Al_2O_3 의 표면

에너지의 이방성에 기인한 Ca의 선택적인 입계 편석이나 액상의 선택적인 입계 wetting에 따른 계면간의 이동도 (mobility) 차이가 입성장에 심한 이방성을 낳게 된다는 속도론적(kinetic) 모델이 제시된 바 있다^{17,19)}. 그러나, flat boundary를 포함한 모든 계면에서의 액상의 존재가 확인됨으로써²⁰⁾, 액상 중의 양이온들이 고액 계면(solid-liquid interface)에의 흡착에 있어서 전기적 중성(charge neutrality)을 유지시키고 strain energy를 감소시키게 되는 계면은 열역학적으로 안정성이 유지되는 반면 그렇지 못한 계면들은 불안정하게 됨에 따라 입성장의 방향성이 야기된다는 열역학적(thermodynamic) 모델이 새롭게 제기되고 있다^{15,20)}.

첨가에 의한 100 ppm의 CaO와 출발 Al₂O₃에 불순물로 포함되어 있는 40 ppm의 Si이 존재하는 본 연구의 Al₂O₃에서는, 소결과정의 초기에 Ca와 Si가 주로 (0001) basal plane의 입계에 편석되고 치밀화와 입성장이 진행됨에 따라 그 농도는 증가되며 밀봉도 이상이 되면 grain 내의 수용능력을 초과하게 되어 액상을 형성하게 되는데, 고액 계면의 basal plane은 Ca와 Si의 흡착에 의하여 전기적 중성이 유지되고 strain energy가 감소되므로 열역학적으로 안정하게 되어, 시편내의 국부적인 밀도가 임계밀도 이상이 되는 지역에서 pore drag 효과를 증가하는 입성장의 구동력이 작용함으로써 시작되는 비정상 입성장 과정에서 flat boundary를 형성한다고 볼 수 있다.

한편 미량의 Ca, Si 등을 포함하는 Al₂O₃에 MgO가 첨가되는 경우, 기존의 속도론적 입장에서는 MgO가 계면간의 이동도 차이를 감소시킴으로써 입성장의 이방성이 줄어들어 균일한 미세구조를 갖게 되는 것으로 설명하고 있다^{17,19)}. 열역학적 관점에서는 MgO에 의하여 Al₂O₃의 입계 에너지의 이방성이 크게 감소됨으로써 계면간의 열역학적 안정성이 비슷하게 되어 입성장의 이방성이 줄어드는 것으로 보고 있으며, MgO가 계면 에너지의 이방성을 감소시키는 mechanism으로는 입계에 고루 편석되는 Mg이 Al₂O₃ grain의 표면구조를 spinel (MgAl₂O₄)과 유사한 등방성에 가까운(pseudo-cubic) 구조로 변화시키는 것을 상정하고 있다²¹⁾.

본 연구에 있어서, 석고 몰드로부터의 오염이나 첨가에 의한 소량의 CaO와 함께 1000 ppm의 MgO가 포함된 Al₂O₃ 소결체에서는, MgO에 의하여 platelike grain의 형성이 억제되는 등 미세구조가 균일해지지만, platelike grain의 초기 형태라 할 수 있는 크기가 작은 facet plane을 가진 소위 platelet grain¹⁵⁾ 내지는 elongated grain이 다수 존재하는, MgO만이 존재하는 경우보다는

균일도가 낮은 미세구조를 가졌다(Fig. 4, 5, 6). CaO와 MgO가 동시에 존재할 때 나타나는 이와 같은 미세구조는, CaO와 불순물 SiO₂로 이루어진 액상에 의한 계면간의 열역학적 안정성의 차이가 MgO에 의하여 완전히 해소되지는 않음으로써 야기되는 것으로 판단된다. 즉, platelet grain의 facet plane은 platelike grain의 flat boundary와 그 기본 성격이 유사한 것으로 판단된다. 따라서 Fig. 4(b)와 Fig. 5에 보여진 불균일한 미세구조는 MgO 및 CaO의 불균일한 분포에 따른 결과가 아닌 CaO 존재시 일어나는 알루미늄 계면간의 열역학적 안정성 차이에 따른 것으로 결론지을 수 있다.

3.3. 파괴인성

Al₂O₃에 1000 ppm의 MgO를 첨가한 조성, 1000 ppm의 MgO와 100 ppm의 CaO를 함께 첨가한 조성, 그리고 100 ppm의 CaO만을 첨가한 조성의 슬립을 알루미늄 몰드에서 주입성형하여 얻은 시편의 소결체에 대하여 파괴인성을 측정된 결과 각각 2.7, 3.0, 3.3 MPa·m^{1/2}의 값을 가졌다. 이때 파괴인성치의 표준편차는 모두 0.1 MPa·m^{1/2} 이내였다. 즉, Al₂O₃-MgO계, Al₂O₃-MgO-CaO계, Al₂O₃-CaO계의 순으로 파괴인성이 증가하였다.

알루미늄의 파괴 특성에 있어서 rod-shaped grain으로 이루어진 소결체의 파괴인성이 equiaxed grain으로 이루어진 경우에서 보다 더 높게 보고된 바 있으며²²⁾, 이러한 파괴인성의 증가는 rod-shaped grain의 boundary에서의 crack deflection에 의한 것으로 해석되고 있다²³⁾. Deflection은 rod-shaped grain의 축에 수직인 [0001] 방향의 cleavage-resistant plane의 발달에 기초하여 일어난다²⁴⁾

본 연구결과에 있어서도 Al₂O₃-CaO계에서는 platelike grain이 잘 발달하여 flat boundary에 수직인 방향으로의 coplanar crack extension이 억제됨으로써 입계에서의 crack deflection이 일어나, equiaxed grain들로 이루어진 Al₂O₃-MgO계에서의 파괴인성보다도 더 높은 값을 갖게 되는 것으로 판단된다. 또한 equiaxed grain과 platelet grain으로 이루어진 Al₂O₃-MgO-CaO계에서의 facet plane도 crack deflection에 기여함으로써 파괴인성을 증가시키는 것으로 판단된다.

한편 비교적 다량인 500~2000 ppm의 CaO와 2000 ppm의 MgO를 포함하고 있는 다결정 알루미늄의 파괴 거동에 있어서는, Ca의 입계 편석이 계면 에너지를 감소시키고 crack tip에서의 응력 완화에 필요한 전위의 이동을 방해하며, 입계의 2차상 입자들이 microcrack nucleation site가 되므로, 입계의 Ca 농도가 높을수록 입계

파괴(intergranular fracture)에 대한 저항성이 낮아지는 것으로 보고된 바 있다⁶⁾. 따라서 100 ppm의 CaO에 의하여 파괴인성이 증진된 본 연구의 결과는 crack deflection에 의한 인성 효과가 Ca의 입계 편석에 의한 인성 감소 효과를 능가하고 있음을 나타낸다.

4. 결 론

고순도 미립 알루미늄 분말의 주입성형에 있어서 석고 몰드와 알루미늄 몰드를 비교 사용함으로써 석고 몰드를 이용할 경우 몰드로부터 용출된 미량의 Ca이 소결체의 미세구조 및 파괴인성에 미치는 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1000 ppm의 MgO를 첨가한 고순도 Al₂O₃ 분말의 슬립을 알루미늄 하소체 몰드에서 주입성형한 시편은 equiaxed grain으로 이루어진 매우 균일한 소결미세조직을 가졌으나, 석고 몰드를 이용한 경우, 몰드로부터 Ca 오염으로 인하여, MgO 이외에 100 ppm의 CaO를 첨가하여 알루미늄 몰드에서 주입성형한 경우와 매우 유사한, 상당수의 elongated grain을 포함한 비교적 불균일한 구조를 가졌다.

소결 알루미늄의 파괴인성은 1000 ppm의 MgO와 100 ppm의 CaO가 동시에 존재하는 경우가 MgO만이 존재하는 경우보다 더 높은 값을 가졌는데, 이러한 CaO에 의한 파괴인성의 증진은 CaO에 의하여 형성되는 elongated grain의 입계에서의 crack deflection mechanism에 의한 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 1989년도 과학기술처 특정연구개발 사업비 지원에 의하여 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. 齊藤勝義, ファインセラミックスの形成と有機材料, シェムン, 東京, 1985, pp. 180-190
2. A Bleier, "Colloidal Properties of Alumina"; pp. 41-48 in Alumina Chemicals/Science and Technology Handbook/edited by L.D. Hart, The American Ceramic Society, Inc., Westerville, Ohio, 1990.
3. A.S. Rao, "Electrokinetic Behavior of Commercial Alumina Powders in Dilute Dispersions": pp. 517-523 in Advances in Ceramics, Vol. 21, The American Ceramic Society, Inc., Westerville, Ohio, 1987.
4. H.L. Marcus and M.E. Fine, "Grain Boundary Segregation in MgO-Doped Al₂O₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **55** (11), 568-570 (1972).
5. R.I. Taylor, J.P. Coad, and R.J. Brook, "Grain Boundary Segregation in Al₂O₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**(12), 539-540 (1974).
6. A.W. Funkenbusch and D.W. Smith, "Influence of Calcium on the Fracture Strength of Polycrystalline Alumina," *Metall. Trans.*, **6A**, 2299-2301 (1975).
7. P. Nanni, C.T.H. Stoddart, and E.D. Hondros, "Grain Boundary Segregation and Sintering in Alumina," *Mat. Chem.*, **1**, 297-320 (1976).
8. R.I. Taylor, J.P. Coad, and A.E. Hughes, "Grain-Boundary Segregation in MgO-Doped Al₂O₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**(7-8), 374-375 (1976).
9. W.C. Johnson, "Grain Boundary Segregation in Ceramics," *Metall. Trans.*, **8A**, 1413-1422 (1977).
10. W.C. Johnson and R.L. Coble, "A Test of the Second-Phase and Impurity-Segregation Models for MgO-Enhanced Densification of Sintered Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**(3-4), 110-114 (1978).
11. D.R. Clarke, "Grain-Boundary Segregation in an MgO-Doped Al₂O₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**(5-6), 339-341 (1980).
12. R.S. Jupp, D.F. Stein, and D.W. Smith, "Observations on the Effect of Calcium Segregation on the Fracture Behaviour of Polycrystalline Alumina," *J. Mat. Sci.*, **15**, 96-102 (1980).
13. P.E.C. Franken and A.P. Gehring, "Grain Boundary Analysis of MgO-Doped Al₂O₃," *J. Mat. Sci.*, **16**, 384-388 (1981).
14. A.G. Evans and E.A. Charless, "Fracture Toughness Determination by Indentation," *J. Am. Ceram. Soc.*, **59** (7-8), 371-372 (1976).
15. H. Song and R.L. Coble, "Origin and Growth Kinetics of Platelike Abnormal Grains in Liquid-Phase-Sintered Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(7), 2077-2085 (1990)
16. H.P. Cahoon and C.J. Christensen, "Sintering and Grain Growth of Alpha-Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **39**(10), 337-344 (1956).
17. S.J. Bennison and M.P. Harmer, "Effect of MgO Solute on the Kinetics of Grain Growth in Al₂O₃," *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**(5), C-90-C-92 (1983).
18. W.A. Kaysser and M. Sprissler, "Effect of a Liquid Phase on the Morphology of Grain Growth in Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(5), 339-343 (1987).
19. C.A. Bateman, S.J. Bennison, and M.P. Harmer, "Mechanism for the Role of Magnesia in the Sintering of Alumina Containing Small Amounts of a Liquid Phase," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(7), 1241-1244 (1989).
20. H. Song and R.L. Coble, "Morphology of Platelike Abnormal Grains in Liquid-Phase-Sintered Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(7), 2086-2090 (1990).
21. H. Song: private communication.

22. R.W. Davidge and G. Tappin, "The Effect of Temperature and Environment on the Strength of Two Polycrystalline Aluminas," *Proc. Br. Ceram. Soc.*, **15** (1970).
23. K.T. Faber and A.G. Evans, "Crack Deflection Processes, II. Experiment," *Acta Metall.*, **31**, 577 (1983).
24. A.G. Evans and Y. Fu, "Mechanical Behavior of Alumina: A Model Anisotropic Brittle Solid"; pp. 697-719 in *Advances in Ceramics*, Vol. 10, The American Ceramic Society, Inc., Columbus, Ohio, 1984.