

소성온도가 도자기의 기계적 특성 및 접촉손상에 미치는 영향

정 연 길

미국표준연구소
(1998년 10월 22일 접수)

Effect of Firing Temperature on Mechanical Property and Contact Damage in Pottery

Yeon-Gil Jung

National Institute of Standards and Technology, U.S.A

(Received October 22, 1998)

요 약

소성온도의 변화에 따른 소지의 기계적 특성과 1200°C와 1300°C에서 소결한 소지 및 층상구조 도자기에서의 균열형태에 대한 고찰을 행하였다. 소지의 기계적 특성은 소결밀도의 증가 및 유리화의 진행에 따라 1300°C까지 증가하였으며, 층상구조의 계면에서는 새로운 중간층이 형성됨을 확인할 수 있었다. 헤르치안 압입법을 이용하여 압입 하중의 변화에 따른 손상형태를 관찰하였다. 낮은 온도(1200°C)에서 소결된 재료의 경우, 소지는 전형적인 준-소성 변형을 나타내었으며, 유약이 코팅된 층상구조에서는 코팅층에서의 cone 균열과 계면으로부터의 수직균열이 함께 관찰되었으며, 기지층에서의 준-소성 변형이 관찰되었다. 높은 온도(1300°C)에서 소결된 재료의 경우, 코팅층에서의 cone 형태의 균열만이 관찰되었으며, 이러한 균열은 압입하중의 증가에 따라 계면을 통과하여 진행되었다. 결국 소성온도 증가에 따른 주된 손상형태는 기지층의 준-소성 특성에서 코팅층의 파괴로 진행됨을 알 수 있었다.

ABSTRACT

A study is made of mechanical properties of unglazed matrix as a function of sintering temperature and crack patterns in layer structure pottery consisting of glaze and substrate, and in matrix, which is sintered at 1200°C and 1300°C respectively. The mechanical properties of matrix are increased due to density and vitrification to 1300°C. The interface of glazed bilayer reveals the reactive intermediate layer. Hertzian indentation testing is used to investigate the evolution of damage modes as a function of load. In the materials sintered at 1200°C, quasi-plastic deformation is developed at the matrix and the cone-like cracks initiate at the glazing top surface, and additionally, upward-extending transverse cracks initiate at the internal interface, with quasi-plastic deformation at the substrate; in the materials sintered at 1300°C, cone-like cracks just initiate at the glazing top surface, which pass through the interface with increasing of indentation load. Finally the dominant damage mode shifts from substrate quasi-plasticity to coating fracture with increasing sintering temperature.

Key words : Sintering, Mechanical property, Layer structure, Hertzian indentation, Damage mode

1. 서 론

도자기 산업은 출발물질인 점토의 우수한 가공성의 영향으로 14세기 이전부터 발전되었으며, 위생도기, 식기, 전기 절연체 등 세라믹 산업의 근간이 되어왔다.¹⁾ 그러나 미세구조 제어, 제조공정 개발, 조성분석 등과 같은 밀련의 연구에 대한 과학적 접근은 도자기 성분의 다양성 및 도자기 제품의 낮은 부가가치로 인하여 다른 연구

에 비해 소외되어왔다. 현대에 접어들면서 생활수준의 향상과 함께 도자기 산업에 대한 고정된 관점이 사라졌으며, 고부가가치 상품으로서 고강도 및 우수한 손상 저항성 등을 갖는 새로운 재료의 개발 및 연구의 필요성이 대두되었다.

지금까지의 도자기에 대한 연구는 강도기구에 대한 이론적 고찰²⁻⁶⁾ 및 알루미늄의 첨가량이 도자기 소지의 강도에 미치는 영향^{3,7-9)} 등이 주된 방향이었으며, 이외함

계 소지의 기공율이 강도에 미치는 영향에 대한 연구도 도자기와 관련되어서 이루어졌던 연구방향이었다.¹⁰⁾ 그러나 이러한 강도에 미치는 첨가제의 영향이나 기공율의 영향에 대한 연구만으로는 실제 도자가 사용되고 있는 실제 환경에서의 수명예측이나 도자기 산업에서 요구하는 새로운 기능의 발현이 기대되는 재료의 개발은 이루어지지기가 어렵다.

따라서 본 연구에서는 현재 사용되고 있는 소지성분을 사용하여 소결온도에 따른 소지의 기계적 특성변화를 고찰하고, 유약의 성분 및 유약으로 코팅된 소지(층상재료)의 계면에서 일어나는 현상을 소결온도에 따라 관찰하였다. 이와함께 실용용화에서 접하게 되는 접촉시 재료에 형성되는 손상형태를 관찰하기 위해 구형압자(sphere indenter)를 이용한 접촉실험으로 소결온도의 변화에 따른 손상형태(damage mode) 및 균열의 진행을 관찰하였다. 이러한 구형압자를 이용한 실험은 이론적으로 취성재료에서 사용된 Hertzian 파괴시험에 기초한 것으로,¹¹⁻¹⁶⁾ 이것은 최근에 제안되고 있는 인성 세라믹스에서 새로운 종류의 손상축적을 평가하기 위해 변형시킨 것을 사용하였다.

2. 실험방법

2.1. 출발원료 및 제조

본 연구에서 사용된 출발원료로는 한 종류의 백자소지와 소지의 코팅을 위한 두 종류의 유약을 사용하였으며, Table 1에서 자세한 조성분포를 나타내었다. 각각의 물질들은 Table 2에서 나타내었으며, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 물비를 제외한 다른 특성들이 유사한 조성성분을 선택하였다. 성형체의 제조는 습식 혼합분쇄를 통해 얻어진 건조분말을 유발에 분쇄한 후 bar 형태의 steel die를 사용하여 일정압력으로 성형하였다. 성형된 소지는 1000°C에서 2시간 동안 일차 소결하여 다공질 소결체를 제조하였으며, 이러한 소지의 일차 소결은 유약의 코팅 시 적당한 강도를 소지에 부여하고, 재 소결시 소결 수축율을 줄이기 위해 도자기 제조공정에서 필수적인 제조공정이다. 일차 소결된 소지는 담금법(dipping method)을 이용하여 유약을 소지표면에 코팅 시킨 후 각각 1200°C, 1250°C, 1300°C, 1350°C에서 2시간 동안 소결시켰다. 승

Table 2. Characteristics of Substrate and Coating Materials in This Study (means and standard deviation)

Material	Thermal expansion coeff. ($10^{-6}/\text{K}$)	Mean particle size (μm)	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ mole ratio
Substrate	4.97 [†]	20.0 \pm 7	6.01
Coating (I)	9.16 ^{**}	5.9 \pm 0.5	7.65
Coating (II)	9.17 ^{**}	5.5 \pm 0.4	10.61

[†]Temperature range; 25~1000°C.

^{**}Temperature range; 25~800°C.

온속도는 5°C/min으로 하였으며, 이러한 승온속도는 열응력 및 수축을 제어할 위해 도자기 제조공정에서 매우 중요한 요소이다.

2.2. 특성평가

소결온도의 변화에 따른 소지의 밀도 및 기공율은 ASTM C2D에 의거한 Archimedes 법에 의해 측정하였으며, 소결과정에서 형성되는 상변화를 분석하기 위해 X-선 회절기(Geigerflex Diffractometer, Rigaku, Japan)를 사용하였다. 소결온도의 변화에 따른 소지의 미세구조를 전자현미경(JSM-5200, Japan)을 이용하여 파단면에 대해 관찰하였다. 소지와 코팅층(유약층) 사이의 계면에서 형성되는 조성변화는 EPMA(JAX-8600, Jeol, Japan)를 사용하여 1300°C에서 제조된 층상재료의 계면에서의 Ca^{2+} 변화로 관찰하였으며, 소결온도의 변화에 따른 계면층의 두께변화는 소결온도에 따라 광학현미경(Leica, Reichert Metaplan 2, Germany)을 이용하여 측정하였다. 소지 및 층상재료의 강도는 연마된 시편으로 만능시험기(Shimadzu Model: AGS-5000, Type 1)를 사용하여 4점 곡강도 시험법으로 구하였다.

소지 및 층상재료의 접착손상은 구형의 tungsten carbide(WC) 압자를 만능시험기(Instron 1122, Canton, MA, U.S.A)에 고정시킨 후 일정속도로 하중을 가하여 관찰하였다.^{17,18)} 또한 압자크기($r=1.54-5.54 \text{ mm}$) 및 압입하중을 변화시키면서 소결온도의 변화에 따른 소지의 압입 응력-변형(indentation stress-strain) 곡선을 구하였다. 일정한 하중(P)을 시험편의 표면에 가한

Table 1. Chemical Composition of Substrate and Glaze Materials in Terms of Oxide Percent of the Main Element by Wet Process (wt%)

Material	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	MnO
Substrate	66.90	21.00	1.01	0.32	0.77	1.55	3.22	0.10	0.01	0.02
Coating (I)	59.30	13.20	0.54	1.32	10.70	1.36	3.94	0.02	1.00	0.01
Coating (II)	58.70	9.37	0.24	0.35	9.49	1.01	2.56	0.05	0.01	0.02

후 표면을 금(gold)으로 증착하여 접착반지름(a)을 측정하였으며, 이러한 방법으로 압입응력($P_0 = P/\pi a^2$)을 압입변형(a/r)에 대해 나타내었다.^{17,19,20} 표면아래에서 형성되는 손상을 측정하기 위해 연마된 두 시험편의 각 면을 접합시켜 하나의 시험편으로 제조하였다.^{20,21} 제조된 접합시험편에 $r=3.18$ mm의 구형압자를 사용하여 접합계면에 일정하중을 가한 후, 접합시험편을 아세톤으로

분리하여 표면아래에서 형성된 손상을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 기계적 특성

Fig. 1은 초기 소결온도(1000°C) 및 유약을 코팅 후 재소성한 각 온도에서의 소지에 대한 밀도 및 기공율의

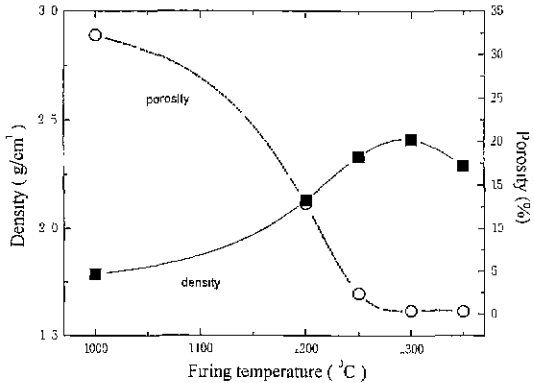


Fig. 1. Effect of firing temperature on bulk density and apparent porosity. Solid line indicate density change and dot line indicate porosity change.

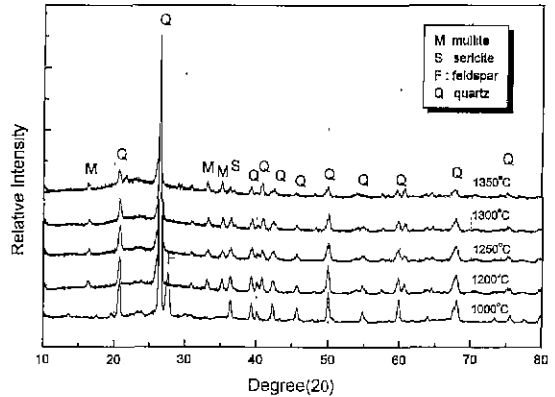


Fig. 2. X-ray diffraction spectra of matrix as a function of firing temperature. M is mullite, Q is quartz, F is feldspar and S is sericite.

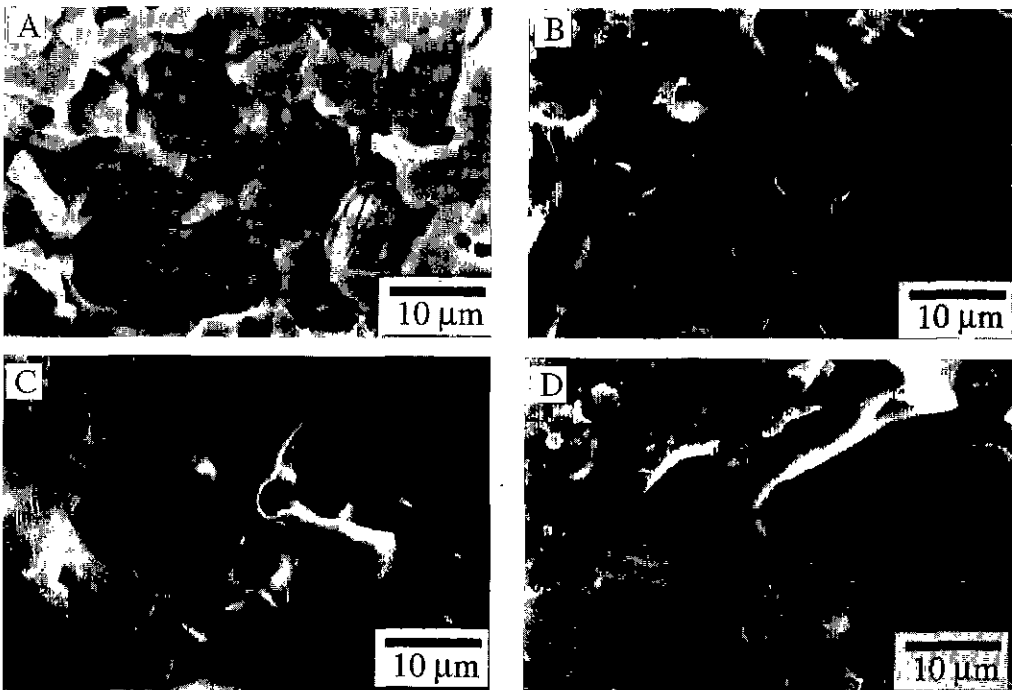


Fig. 3. SEM photographs of fracture surface of matrix as a function of firing temperature. (A) 1200°C, (B) 1250°C, (C) 1300°C and (D) 1350°C.

변화를 나타내고 있다. 밀도는 1300°C에서 최대값을 나타낸 후 다시 감소하는 경향을 나타내고, 기공율은 밀도와 반대되는 경향을 나타내었으며 1300°C 이후에는 변화하지 않았다. 이와 같은 현상은 겔보기 기공율이 거의 영이 되는 유리화 온도(T_v) 및 체적 밀도가 최대값을 나타내는 온도(T_d)와 관련되어 나타나는 현상이다.^{22,23)} 일반적으로 겔보기 기공율이 영에 가까워지면 폐쇄기공들이 임여의 열원에 의해 팽창(bloating)됨으로 소지의 밀도는 감소하게 된다. 초기 소결온도에서는 미반응 feldspar를 관찰할 수 있었으며, 소결온도의 증가에 따라 mullite 상은 증가하는 경향을 나타내었고 quartz의 양은 감소하는 경향을 나타내었다(Fig. 2). 그리고 mullite 상은 1200°C부터 관찰되었다(Fig. 2). 소결온도의 증가에 따른 치밀화의 진행 및 mullite 상의 증가는 소지의 강도증가에 주요한 역할을 하게 된다. Fig. 3에서는 소결온도에 따른 파단면의 미세구조를 나타내었다. 기공은 1200°C와 1250°C 사이에서 급격히 감소되는 치밀화 거동이 일어나며, 이후에는 유리화 현상이 주로 일어남을 알 수 있다.

유약이 코팅된 시험편의 소성시 코팅층(유약층)과 기지층(소지층)사이의 계면에서는 두 층간의 성분이 계면

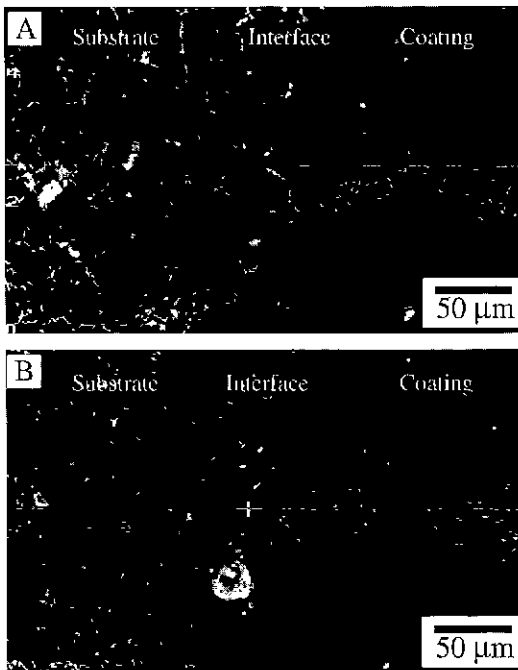


Fig. 4. Element distribution by EPMA showing diffusion of Ca^{2+} through the interface. (A) firing at 1300°C with composition I and (B) firing at 1300°C with composition II in Table 1.

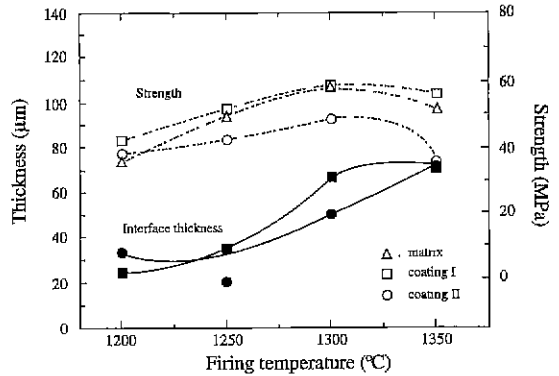


Fig. 5. Effect of firing temperature on interface thickness and fracture strength of layer structure pottery. Solid line indicates thickness change and dot line indicates strength change. Triangle(Δ) symbolizes matrix strength. Square(\square) represents composition I and circle(\circ) represents composition II in Table 1.

을 통해 확산되어 새로운 중간층이 형성되게 되며, 이때 형성된 중간층의 조성변화를 유약의 알칼리 성분(Na, K, Ca) 중 기지층의 성분과 가장 많은 차이를 나타내는 Ca^{2+} 에 대해 mapping하였으며, Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서는 밀도가 최대값을 나타내는 소결온도에서 제조된 층상재료에 대해 Ca^{2+} 의 변화를 관찰하였으며, 연속적인 성분변화를 관찰할 수 있었으며 이로써 중간층 생성을 확인할 수 있었다. 소결온도에 따른 중간층의 두께변화 및 층상재료의 강도변화를 Fig. 5에서 나타내었다. 중간층의 두께는 소결온도가 증가함에 따라 점차적으로 증가되었지만 층상재료의 강도는 최대 밀도값을 나타내는 1300°C에서 최대값을 나타내었으며, 중간층의 두께가 최대값을 나타내는 1350°C에서는 다시 감소하는 경향을 나타내었다. 이로써 층상재료의 강도에 영향을 미치는 주된 요소는 중간층의 생성에 의한 강도증진 보다는 치밀화에 의한 기공율의 감소 및 유리화의 경향이 라는 것을 알 수 있었다.

3.2. 접촉손상

Fig. 6에 각 소결온도에서 제조된 소지 시험편들의 압입 응력-변형 곡선을 나타내었다. 1200°C에서 소결된 시험편은 준-소성 거동과 같은 비선형 특성을 나타내고 있으며, 1250°C 이상에서는 소결온도의 변화에 대한 압입 응력-변형 특성의 변화는 나타내지 않았으며 취성특성을 나타내고 있다. 단지 높은 응력영역에서는 조금의 비선형 특성을 나타내고 있다. 이러한 압입 응력-변형 특성은 소결온도에 따른 소지의 치밀화 경향과 일치하고 있으며, 소지의 파단면 미세구조에서 관찰된 것과 같이

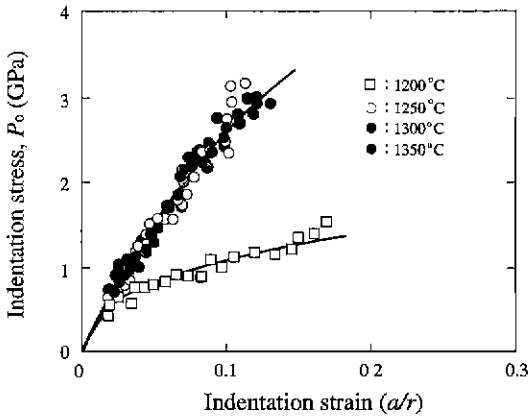


Fig. 6. Indentation stress-strain curves: 1200°C, 1250°C, 1300°C and 1350°C. Data point are experimental results, representing individual indentations on 8-12 polished specimens of each materials, in air, at a crosshead speed 0.2 mm/min.

1250°C 이상에서는 치밀화의 진행보다는 유리화의 진행에 의한 밀도증진 및 폐쇄기공의 팽창에 의한 밀도감소가 일어남으로 1250°C 이상에서는 압입 응력-변형 곡선의 변화는 관찰되지 않는다. 압입 응력-변형 곡선에서 나타나는 준-소성 특성 및 취성 특성에 대한 관찰을 위해 계면접합(bonded-interface) 시험편을 이용하여 접촉표면과 표면아래에서 형성되는 손상형태를 압입하중 $P=1000\text{ N}$ 을 사용하여 1200°C 및 1300°C에서 소결된 소지에 대해 관찰하였으며, Fig. 7에 나타내었다. 상대적으로 낮은 밀도를 갖는 소지(Fig. 7A) 표면에서는 준-소성변형을 관찰할 수 있었으며, 이러한 표면의 준-소성변형은 표면아래의 준-소성변형으로 확장되어 나타났다. 표면아래에서 형성된 준-소성 변형은 표면아래에 형성되는 매우 높은 전단응력에 의한 약한 입계의 전단파괴로 미세균열이 형성 및 기공의 붕괴에 의해 나타나게 된다.^{24,25)} 이러한 손상형태는 다른 다공성 세라믹 복합체에서도 보고되고 있다.²⁵⁾ 치밀한 소지(Fig. 7B)에서는 잘 발달된 cone 형태의 균열을 나타내고 있으며, 이러한 균열형태는 유리나 미세하고 균일한 미세구조를 갖는 재료에서 관찰되는 것으로 전형적인 취성거동을 나타내고 있음을 확인할 수 있다.

소지에서의 접촉손상이 유약을 코팅시킨 층상재료의 표면아래에서의 접촉손상에 미치는 영향을 고찰하고자 1200°C와 1300°C에서 제조된 층상재료에 대한 접촉손상을 관찰하였으며, Fig. 8, Fig. 9 그리고 Fig. 10에서 나타내었다. Fig. 8에서는 압입하중의 변화($P=250\text{ N}$, 500 N , 1000 N)에 따른 1200°C에서 소결한 층상재료의

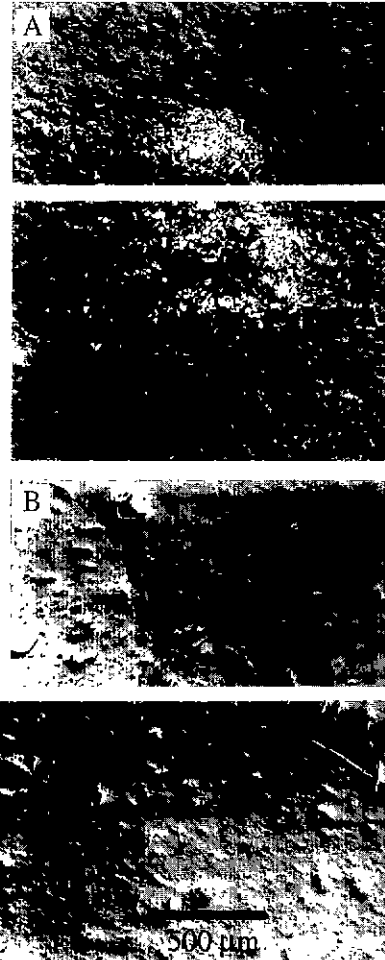


Fig. 7. Half-surface(upper) and section(lower) views of Hertzian contact damage of matrix with WC sphere, $r=3.18\text{ mm}$, load $P=1000\text{ N}$: firing temperature (A) 1200°C and (B) 1300°C.

접촉파괴를 나타내었다. 유약조성의 변화에 따른 접촉 표면 및 표면아래에서의 접촉손상의 차이는 관찰되지 않았으며, Fig. 8의 접촉손상은 Table 1의 첫 번째 조성의 유약(coating I)으로 코팅한 층상재료에 대한 것을 나타내었다. Hertzian 압입시 표면에서 완전한 ring 형태의 균열이 형성되는 하중(P_c)은 200~250 N의 범위이므로 낮은 하중 $P=250\text{ N}$ 에서도 cone 형태의 균열이 형성된다. 이와 함께 계면으로부터의 수직균열이 형성됨을 관찰할 수 있다. 또한 미약하지만 기지층에서의 준-소성 변형도 관찰할 수 있다. 압입하중의 증가에 따라 코팅층에서는 다중 cone 균열의 형성 및 수직균열의 발달을 관찰할 수 있으며, 계면으로 진행되는 cone 균열은 계면에서 저지되어 더 이상의 진행은 관찰되지 않

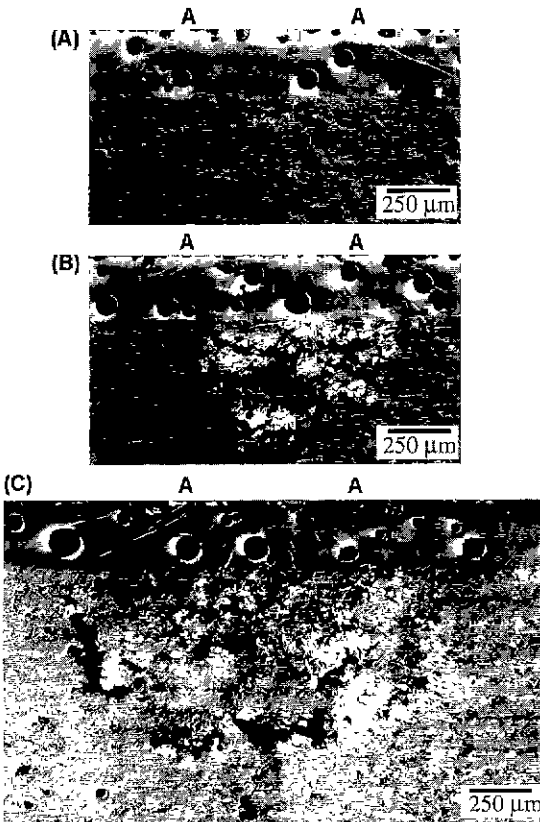


Fig. 8. Hertzian contact damage with WC sphere, $r=3.18$ mm, firing temperature 1200°C , load $P=(A)$ 250N, (B) 500N and (C) 1000N. Composition of glaze material is coating I in Table I.

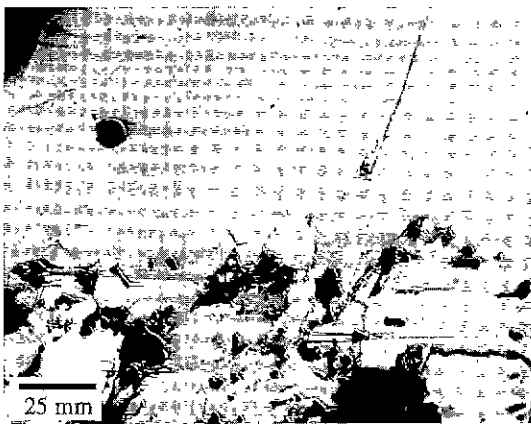


Fig. 9. Higher magnification view of the interface of Fig. 8C.

았다. 결국 압입하중의 증가에 따라 cone 균열의 밀도는 증가하지만 균열의 크기는 제한성을 가지고 있음을

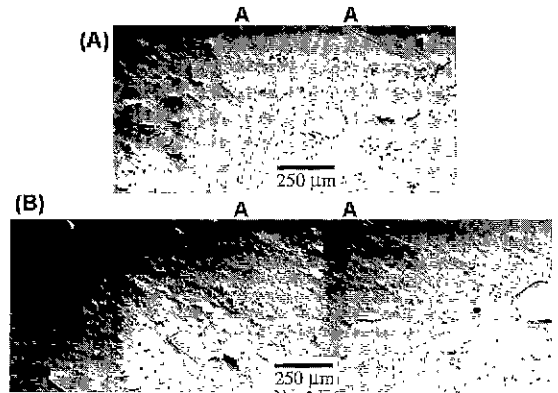


Fig. 10. Hertzian contact damage with WC sphere, $r=3.18$ mm, firing temperature 1300°C , load $P=(A)$ 500N and (B) 1000N. Composition of glaze material is coating I in Table I.

알 수 있었다. 기지층에서는 압입하중의 증가에 따라 준-소성 변형의 범위가 넓어지고 손상의 정도가 점차 심각해짐을 알 수 있다. Fig. 9에서는 Fig. 8C의 계면을 확대하여 나타내었으며, 코팅층에 비해 상대적으로 낮은 강성(stiffness)을 갖는 기지층에서의 미세결함을 관찰할 수 있으며, 수직균열이 높은 강성 및 보다 단단한 코팅층으로 발달됨을 확인할 수 있다. 또한 기지층에서 매우 심한 손상이 형성되었지만 계면에서의 박리현상은 관찰되지 않았으며, 층상재료의 강한 계면결합을 알 수 있다.

Fig. 10에서는 압입하중($P=500$ N, 1000 N)에 따른 층상재료의 접촉손상을 나타내었으며, 1300°C 에서 소결된 층상재료의 경우 코팅층에서 완전한 ring 균열이 나타나는 하중(P_c)은 300~400 N 범위로 250 N의 압입하중에서는 균열형성에 대한 증거를 관찰할 수 없었다. 역시 1300°C 에서 제조된 층상재료에서도 유약조성에 따른 접촉손상의 변화는 관찰되지 않았으며, 첫 번째 유약조성(coating I)을 사용한 층상재료에 대한 접촉손상을 나타내었다. 1200°C 에서 제조된 층상재료에서 관찰된 접촉손상과는 달리 cone 균열만이 형성되었다. 이러한 cone 균열은 압입하중의 증가에 따라 계면을 통과하여 진행하게 되며, 기지층에서는 준-소성 변형에 대한 증거를 관찰할 수 없었고 계면에서의 박리현상도 관찰되지 않았다. 이러한 cone 형태의 균열은 일반적으로 취성 재료에서 관찰할 수 있는 현상으로 소결온도의 증가에 따른 소지 및 층상재료에서의 손상형태가 준-소성 거동에서 취성거동으로 전위됨을 알 수 있었다. 또한 접촉손상의 형성에 있어서 코팅층의 조성 및 성분 보다는 기지층이 갖는 물성이 우선적으로 영향을 미침을 알 수 있었다.

4. 결 론

소결온도에 따른 도자기 소지의 기계적 특성 및 유약을 코팅한 층상재료에서의 접촉손상에 대한 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

소결온도의 증가에 따라 1300°C까지는 밀도의 증가, 기공률의 감소, 강도의 증가를 확인할 수 있었으며, 그 이상의 온도에서는 밀도의 감소가 나타났으며 강도저하에 직접적인 원인을 알 수 있었다. 소결온도의 증가에 따라 코팅층과 기지층 사이의 중간층 두께는 증가되었지만 중간층의 두께변화는 강도에 미치는 영향을 미치는 않음을 알 수 있었다. 미세구조의 관찰로 소지의 강도에 미치는 치밀화 및 유리화의 영향을 알 수 있었다.

소성온도의 변화에 대한 압입-변형 곡선은 소지가 갖는 밀도 및 소지의 유리화에 의해 준-소성 특성(1200°C) 및 취성 특성(1250°C)으로 구분되어서 나타났으며, 계면결합 시험편을 이용한 소지에 대한 접촉손상의 관찰로 소성온도에 의한 기계적 특성변화 및 손상특성 상호간의 연관성을 알 수 있었다.

유약으로 코팅된 소지(층상재료)에서의 접촉손상 변화는 압입하중의 증가에 따라 두 가지 형태의 접촉손상(준-소성 특성; 1200°C 및 취성 특성; 1300°C)이 뚜렷이 분리되어 나타났으며, 접촉손상의 형성은 코팅층의 영향보다는 기지층이 갖는 물성에 영향을 받음을 확인할 수 있었다.

REFERENCE

- W.M. Carty and U. Senapati, "Porcelain-Raw Materials, Processing, Phase Evolution and Mechanical Behavior," *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**(1), 3-20 (1998).
- S.C. Sanc and R.L. Cook, "Effect of Grinding and Firing Treatment on the Crystalline and Glass Content and the Physical Properties of Whiteware Bodies," *J. Am. Ceram. Soc.*, **34**, 145 (1951).
- L. Mattyasovszky-Zsolnay, "Mechanical Strength of Porcelain," *J. Am. Ceram. Soc.*, **40**, 299-306 (1957).
- N. Yamamoto, "Mechanical Strength of Porcelain," NGK Review, No. 25, 17-22 (1962).
- S.I. Warshaw and R. Silica, "Comparison of Strength of Triaxial Porcelains Containing Alumina and Silica," *J. Am. Ceram. Soc.*, **50**(7), 337-342 (1967).
- R.C. Bradt, "A High-Tech Approach to a Traditional Ceramic-The Toughness of Porcelain," pp. 15-22 in proceedings of International Symposium on Fine Ceramics Arita 86 (1986).
- C.R. Austin, H.Z. Schofield and N.L. Haldy, "Alumina in Whiteware," *J. Am. Ceram. Soc.*, **29**(12), 341-354 (1946).
- S.K. Khandelwal and R.L. Cook, "Effect of Alumina Additions on Crystalline Constituents and Fired Properties of Electrical Porcelains," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **49**(5), 522-526 (1970).
- Y. Kobayashi, O. Ohira, Y. Ohashi and E. Kato, "Strength and Weibull Distribution of Alumina Strengthened Whiteware Bodies," *Yogyo Kyokaiishi*, **95**(9), 887-892 (1987).
- M.S. Oral, E.M. Sallam and P.F. Messer, "Fracture-Initiating Flaw in Whitewares Containing Quartz," *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.*, **82**, 31-36 (1983).
- F.C. Frank and B.R. Lawn, "On the Theory of Hertzian Fracture," *Proc. Roy. Soc. Lond.*, **A299**(1458), 291-306 (1967).
- H. Hertz, *Hertz's Miscellaneous Papers*: Chaps. 5 and 6. Macmillan, London, U.K., 1896.
- F.C. Roesler, "Brittle Fracture near Equilibrium," *Proc. Phys. Soc. Lond.*, **B69**(433), 981-992 (1956).
- F.B. Langitan and B.R. Lawn, "Effect of a Reactive Environment on the Hertzian Strength of Brittle Solids," *J. Appl. Phys.*, **41**(8), 3357-3365 (1970).
- B.R. Lawn and T.R. Wilshaw, "Indentation Fracture: Principles and Applications," *J. Mater. Sci.*, **10**(6), 1049-1081 (1975).
- T.R. Wilshaw, "The Hertzian Fracture Test," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **4**(10), 1567-1581 (1971).
- F. Guiberteau, N.P. Padture, H. Cai and B.R. Lawn, "Indentation Fatigue: A Simple Cyclic Hertzian Test for Measuring Damage Accumulation in Polycrystalline Ceramics," *Philos. Mag.*, **A68**(5), 1003-1016 (1993).
- H. Cai, M.A. Stevens Kalceff and B.R. Lawn, "Deformation and Fracture of Mica-Containing Glass-Ceramics in Hertzian Contacts," *J. Mater. Res.*, **9**(3), 762-770 (1994).
- D. Tabor, *Hardness of Metals*. Clarendon, Oxford, U.K., 1951.
- M.V. Swain and B.R. Lawn, "A Study of Dislocation Arrays at Spherical Indentations in LiF as a Function of Indentation Stress and Strain," *Physica Status Solidi*, **35**(2), 909-923 (1969).
- F. Guibertau F, N.P. Padture and B.R. Lawn, "Effect of Grain Size on Hertzian Contact in Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(7), 1825-1831 (1994).
- A.W. Norris, D. Taylor and I. Thorpe, "Range Curve: An Experimental Method for the Study of Vitreous Pottery Bodies," *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, **78**, 102-108 (1979).
- Y. Kobayash, O. Ohira, Y. Ohashi and E. Kato, "Effect of Firing Temperature on Bending Strength of Porcelain for Tableware," *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**(7), 1801-1806 (1992).
- B.A. Latella, B.H. O'Connor, N.P. Padture and B.R. Lawn, "Hertzian Contact Damage in Porous Alumina Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**(4), 1027-1031 (1997).
- B.R. Lawn, N.P. Padture, H. Cai and F. Guiberteau, "Making Ceramics 'Ductile'," *Science*, **263**, 1114-1116 (1994).