Journal of the Korean Association of Crystal Growth
Vol. 10, No. 3 (2000) 233-238

Effect of Eu_2O_3 addition on hydrothermal stability of t-ZrO_2/Al_2O_3 composites

Deuk Yong Lee, Dae-Joon Kim*, Sung-Gab Choi and Myung-Hyun Lee

Department of Metallurgical and Materials Engineering, Daelim College of Technology, Anyang 431-715, Korea
**Materials Research Division, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 130-650, Korea*

(Received March 8, 2000)

Abstract t-ZrO_2/Al_2O_3 composites having a superior biocompatability and phase stability were prepared by adding 0~4 mol% of Eu_2O_3 and sintered for 1 h at 1600°C to evaluate phase stability, chromaticity, and mechanical properties of the composites. No tetragonal to monoclinic phase transformation was observed for the composites containing Eu_2O_3 after heat treatment for 20 h at 180°C under 3.5 MPa water vapor pressure condition. As Eu_2O_3 content increased, the color of the composites was changed from a slight white ivory to a light pink. The strength and the fracture toughness of the composites containing Eu_2O_3 were above 620 MPa and 7.6 MPa·$m^{1/2}$, respectively, when Eu_2O_3 was added up to 3 mol%.

t-ZrO_2/Al_2O_3 복합체 상 안정성에 대한 Eu_2O_3 첨가 효과

이득용, 김대준*, 최성갑, 이명현*

대림대학 금속재료과, 안양, 431-175
*KIST 재료연구부, 서울, 136-791

(2000년 3월 8일 접수)

요 약 생체적합성과 상 안정성이 우수한 t-ZrO_2/Al_2O_3 복합체에 Eu_2O_3을 0~4 mol% 첨가한 복합체를 1600°C 온도에서 1 시간 소결하여 상 안정성, 색상변화, 기계적 특성을 조사하였다. 180°C, 3.5 MPa의 수증기 압력 하에서 20 시간 열처리 후 X-선 회절법으로 관찰한 결과 Eu_2O_3가 첨가된 (Y,Nb,Eu)-TZP/Al_2O_3 복합체는 우수한 상 안정성이 유지되었다. Eu_2O_3의 양이 증가함에 따라 백색계통의 상아색에서 미색의 핑크색으로 서서히 변화하였다. Eu_2O_3가 3 mol%까지 첨가된 복합체의 경우 620 MPa, 7.6 MPa · $m^{1/2}$ 이상의 강도와 인성값이 관찰되었다.

1. 서 론

생체재료용 지르코니아는 생체 친화성 재료로 우수한 강도와 인성 때문에 고관절 골두(total hip replacement), 인공치아(dental teeth)등 신체 경조직 대체재료 (tissue materials)로 사용되어왔다[1-2]. 하지만, 100~400°C 온도의 저온에서 장시간 사용 시 정방정에서 단사정으로 상전이가 일어나는 저온열화 현상에 의한 기계적 물성 저하로 사용에 제약이 되어왔다[3]. 최근에 5가 산화물인 Nb_2O_5를 3가 산화물인 Y_2O_3와 함께 적절히 지르코니아에 첨가한 지르코니아 고용체((Y,Nb)-TZP)가 우수한 상 안정성을 보인다고 보고되었다[4-5]. 또한, Al_2O_3를 첨가하여 (Y,Nb)-TZP/Al_2O_3 복합체를 제조한 결과 결정립 가교, 균열편향, K_{res}/R-curve 등의 효과로 인하여 기계적 특성이 증진된다고 보고되었다[6-9].

우수한 생체 적합성, 상 안정성, 기계적 특성을 가진 (Y,Nb)-TZP/Al_2O_3 복합체는 소결 후 백색계통의 상아색 (slightly white ivory hue)을 발현하는데 인공치아로 사용되기 위하여는 재료의 물성 변화없이 자연치아의 색상에 맞도록 심미성을 조절하는 것이 요구된다[8]. 특히, 치과의사의 경우에는 재료의 특성보다는 재료의 색상만으로 구매여부를 결정하므로 심미성이 가장 중요시된다[1, 10]. Heimann과 Willmann [1]에 의하면 지르코니아에 희토류 원소나 천이 원소를 0.5 % 이하로 첨가시 지르코니아의 색상을 변화시킬 수 있다고 보고되었다. 따라서, 본 연구에서는 기개발된 (Y,Nb)-TZP 단미체와 (Y,Nb)-TZP/Al_2O_3 복합체 조성에 희토류 원소인 Eu_2O_3, Yb_2O_3, La_2O_3를 1~4 mol%까지 첨가하여($Y_{5.31-x}$,$Nb_{4.45}$,R_x)-TZP/Al_2O_3(x = 1, 2, 3, 4 mol%) 복합체를 제조하여 상 안정성과 색도 변화를 조사하였다.

2. 실험 방법

ZrO_2(Tosoh Inc., Tokyo, Japan), Y_2O_3(Aldrich Inc., 99.99 %, USA), Nb_2O_5(Aldrich Inc., 99.9 %, USA), Eu_2O_3(Aldrich Inc., 99.9 %, USA), Yb_2O_3(Aldrichi Inc., 99.9 %, USA), La_2O_3(GFS Chemicals, 99.99 %, USA)을 출발물질로 사용하여 4.45 mol%의 Nb_2O_5 조성을 고정시키고 5.31 mol%의 Y_2O_3 만을 1 mol%씩 감소시키면서 희토류 원소를 1 mol%씩 증가시켜($Y_{5.31-x}$,$Nb_{4.45}$,R_x)-TZP (x = 1, 2, 3, 4 mol%)를 준비하였다. 혼합된 분체를 폴리에틸렌 병에 지르코니아 볼과 함께 에탄올을 매체로 하여 24시간 습식 혼합하여 제조하였다. 건조된 혼합 원료분말을 1100°C에서 4시간 하소한 다음 attrition mill을 이용하여 지르코니아 볼과 에탄올을 매체로 하여 480 rpm의 속도로 2시간 분쇄하였다. ($Y_{5.31-x}$,$Nb_{4.45}$,R_x)-TZP/Al_2O_3(x = 1, 2, 3, 4 mol%) 복합체의 경우에는 건조된 분말에 2.8 μm Al_2O_3 입자(Sumitomo, Japan)를 부피비로 20 vol% 첨가한 후 지르코니아 볼과 에탄올을 매체로 하여 24 시간 습식 혼합하였다. 건조된 분말은 100메쉬 체에서 체조립하여 과립을 얻었으며 1차 성형 후 140 MPa의 압력으로 정수압 성형하였다. 성형체는 6°C/min의 속도로 900°C까지 승온시킨 후 3°C/min의 속도로 1600°C까지 승온하여 1 시간 유지한 후 로냉하였다.

소결체 시편의 겉보기 밀도는 아르키메데스 방법을 이용하여 측정하였으며 미세구조는 소결시편의 표면을 자동연마기로 1 μm까지 연마한 후 소결온도보다 50°C 낮은 온도에서 12 분간 에칭 후 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였다. 결정립 크기는 SEM 사진으로부터 linear intercept 방법으로 측정하였다[11].

연마한 시편들은 연마 중 발생할지 모를 잔류응력을 제거하기 위하여 1200°C 온도에서 2 시간 열처리하였다. 시편의 강도값은 이축강도 실험법으로[12] 측정하였다. 이축강도 실험을 위한 측정 지그의 제일 위에 존재하는 steel ball은 직경 12.7 mm로 crosshead와 만나는 부분이고, 그 밑의 top plate는 경화강으로 제작된 3개의 직경 1.6 mm의 원통형 실린더들은 하중이 시편에 직각으로 전파되도록 고안되었다. 바닥부분에 있는 bottom plate는 시편이 수평을 유지하면서 정중앙에 위치할 수 있도록 12 mm의 직경에 120° 각도마다 위치하는 3개의 3.175 mm 크기의 steel ball들이 존재하여 그 위에 시편을 위치할 수 있도록 제작되었다. 시편의 두께마다 stress rate가 23 MPa/s가 되도록 crosshead speed를 ASTM F394-78 규격의 표준 그래프에 의거 결정하고, 만능시험기기(Instron, Model 4465, UK)를 이용하여 시편을 이축강도 지그 위에 위치한 후 시편과 지그 사이에 하중이 균일하게 전파되도록 폴리에틸렌 필름을 위치한 후 파단하여 이축강도를 결정하였다[12]. 파괴인성은 indentation-strength 방법으로 측정하였다[13-14]. 원판형 소결체 중심부에 비커스 압흔체를 이용하여 균열의 길이가 압흔체 대각선의 길이보다 2.5배가 넘는 490 N의 하중으로 압흔한 후 수분에 의한 균열 전파를 방지하기 위하여 실리콘 오일를 도포하였다. 압흔한 시편들은 이축강도 측정법과 같은 방식으로 파단한 후 Chantikul 등이[13] 제안한 식을 이용하여 파괴인성값을 계산하였다. 파괴인성값 결정시 강도와 탄성계수의 비는 시편 표면에 Knoop 압흔체를 이용하여 압흔체 모서리 부분에 균열이 발생하지 않는 하중의 조건에서 압흔한 후 압흔체의 대각선의 길이를 측정하여 Marshall 등이[14] 제안한 식에 의거 결정하였다.

시편의 상 안정성 실험은 180°C 온도와 3.5 MPa 수증기 압력 하에서 20 시간 유지시킨 후 X-선 회절분석기를 이용하여 27°~37° 사이에서 측정을 하였으며, 단사정 상분율(X_m)은 Garvie와 Nicholson이[15] 제안한 방법인 $X_m = (I_{m(111)} + I_{m(11-1)})/(I_{m(111)} + I_{m(11-1)} + I_{t(111)})$에 의거 결정하였다. 색(color)은 일반적으로 명도, 색상, 채도등 색의 3요소로 이해된다. Eu_2O_3 첨가에 따른 색상변화는 측색기(chroma meter, CR-200, Minolta Co., Ltd., Japan)를 이용하여 시편마다 3번씩 측정하였으며, 1976년에 정한 Commission Internationale de l'Eclaiage(CIE) 표색방식으로 L*a*b* 색공간(color space)를 이용하여 표시하였다[10]. L*a*b* 표색계에서 명도를 L*, 색상과 채도를 나타내는 색도(밝기이외의 성질)를 a*와 b*로 나타낸다. 색도도(a* - b* 평면도)란 색입체의 수평방향 단면도에 해당하는 것으로 a*와 b*는 색도와 색의 방향을 나타낸다. a*는 적색방향, -a*는 녹색방향, b*는 황색방향, -b*는 청색방향이다. 원점으로부터의 거리는 채도(C*)로 $C^* = [(a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2}$으로 표시되었다. 채도값이 클수록 색이 또렷하고 작아질수록 색은 칙칙해지고 원점으로 갈수록 무채색으로 된다. 따라서, 본 연구에서는 L* - C*와 a* - b* 색좌표로 색을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

(Y,Nb)-TZP의 5.31 mol% Y_2O_3 양을 감소시키면서 희토류 산화물(R_2O_3, R = Yb, Eu, La)을 4 mol%까지 첨가하여 1600°C에서 1시간 소결하여($Y_{5.31-x}$,$Nb_{4.45}$,R_x)-TZP를 제조하였다. (5.31 - x) mol%의 Y_2O_3 대신에 희토류 산화물의 양(x)이 0~4 mol%로 증가함에따라 La_2O_3이 1 mol% 이상 혹은 Yb_2O_3가 4 mol% 첨가된 소결체들은 냉각시 급격한 상변태에 의한 부피팽창으로 인하여 파괴되는 현상이 관찰되었다. Zr^{+4} 보다 이온 크기가 큰 3가 양이온을 첨가한 경우의 t-ZrO_2의 안정화는 Zr^{+4}의 이온반경이

Table 1
Ionic radius and ionic radius difference at 8-coordinate

ion	ionic radius (r_R^{+3})	△ r (r_R^{+3} - r_{Zr}^{+4})
Yb^{+3}	0.98	0.14
Y^{+3}	1.015	0.175
Eu^{+3}	1.07	0.23
La^{+3}	1.18	0.34

8 배위를 갖는 형석구조를 이루기에는 작으므로 첨가된 큰 이온크기를 갖는 양이온들이 7 배위를 하는 Zr^{+4}와의 치환에 의하여 내부응력을 감소시키고 3가 양이온 첨가에 따른 도입된 산소공공들이 Zr^{+4} 이온 주위에 위치하여 Zr^{+4}의 평균배위수를 8 보다 작게함으로 상 안정성을 유지한다고 보고되었다[16-17]. (Y,Nb)-TZP는 Y_2O_3와 Nb_2O_5의 양이온 ordering에 의한 scheelite 구조를 형성하고 3가와 5가 양이온들의 첨가에 의하여 산소공공의 수를 제어하므로 내부응력을 감소시켜 상 안정성을 유지한다고 보고되었다[4-9]. 본 실험에서는 안정화제인 Y_2O_3 대신에 희토류 양이온들을 첨가하였는 바, Y_2O_3와 이온크기가 비슷한 양이온은 상 안정성이 유지되었으나 Y_2O_3 보다 작거나 어느 이상 큰 양이온들은(Y,Nb,R)-TZP의 상 안정성을 저해하는 것이 관찰되었다. Table 1에 도시된 것처럼 이온 반경의 크기는 $Zr^{+4} < Yb^{+3} < Y^{+3} < Eu^{+3} < La^{+3}$ 순으로 첨가된 이온반경이 가장 작은 Yb^{+3}(0.98 Å)은 Zr^{+4}(0.84 Å) 보다 0.14 Å 만큼 크다[18]. Zr^{+4} 보다 양이온 크기가 작은 경우에는 내부응력을 완화시켜 주지 못하여 입방정과 정방정 상의 안정화도를 오히려 낮추는 역할을 한다고 보고되었다[19-20]. 이온크기가 가장 큰 La^{+3}를 첨가했을 경우에는 La_2O_3-ZrO_2 상태도에 나타난 것처럼 La^{+3}은 정방정 지르코니아의 격자내에 고용량이 극히 적으며 0.5 mol%가 첨가된 경우에도 pyrochlore 상이 관찰된다고 보고되었다[18, 21]. La^{+3}처럼 이온 크기가 큰 경우에는 지르코니아의 격자구조 내에 고용되어 안정화 시키기 보다는 규칙화된 $A_2B_2O_7$ 구조인 pyrochlore 상을 형성한다고 보고되었는 바[20], La_2O_3이 ZrO_2에 고용한계를 넘으므로 과포화 상태인 La^{+3} 이온에 의해 격자내 내부응력을 증가시켜 정방정에서 단사정 상으로 상 전이를 촉진시키므로 냉각시 파괴가 일어난 것으로 추정된다. La^{+3} 이온처럼 Zr^{+4}와의 이온 크기차가 2.39 Å의 임계 크기보다 [18, 21] 큰 이온이 ZrO_2 격자 내에 고용되는 경우에는 내부응력의 완화도가 감소하거나 다른 규칙화된 상으로 전이에 의하여 안정화가 감소하는 것으로 추정된다. Yb_2O_3의 경우에도 ZrO_2에 고용한계가 2~3 mol%로 4 mol%이상의 경우에는 고용한계를 초과하여 내부응력을 증가시켜 상 전이를 촉진시키고 이온크기가 내부응력을 완화시키기에는 충분치 않아 소결체의 파괴가 일어난 것으로 사료된다[18].

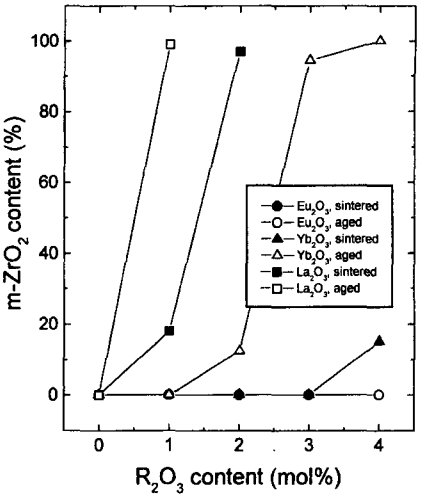

Fig. 1. m-ZrO_2 content of (Y,Nb,R)-TZP/Al_2O_3 composites containing various amounts of R_2O_3. The specimens were sintered for 1 h at 1600°C and subsequently aged for 20 h at 180°C under 3.5 MPa water vapor pressure.

소결체를 180°C 온도와 3.5 MPa의 수증기 압력하에서 20시간 열처리 후 X-선 회절분석기를 이용하여 단사정을 측정한 결과가 Fig. 1에 나타나 있다. Table 1에서처럼 Y_2O_3와 이온 크기가 비슷한 Eu_2O_3가 첨가된(Y,Nb,R)-TZP의 경우에는 소결 후나 열처리 후에도 우수한 상 안정성이 유지되었다. 하지만, Y_2O_3 보다 이온 크기가 작거나 임계크기보다 큰 Yb_2O_3나 La_2O_3이 각각 첨가된 경우에는 ZrO_2 격자내의 고용력 감소와 내부응력의 증가로 인하여 Fig. 1에서처럼 열처리 후에 급격한 상 전이가 발생하였다.

La_2O_3의 경우에는 소결체가 파괴되어 기계적 특성조사가 불가능하였으며 Yb_2O_3가 1 mol% 첨가된 (Y,Nb,Yb)-TZP 단미체의 이축강도와 인성값은 각각 370 MPa, 6.5 MPa·$m^{1/2}$로 매우 낮은 강도값을 보였다. 또한, Yb_2O_3나 La_2O_3이 첨가된 (Y,Nb,R)-TZP는 내부응력의 증가로 인한 상 불안정화로 인하여 생체구조재료로써 사용하기에는 부적합한 것으로 관찰되었다. 상 안정성이 우수한 (Y,Nb,Eu)-TZP의 이축강도값을 측정한 결과 최적의 강도값은 Eu_2O_3가 2 mol% 첨가되었을 때로 Fig. 2에서 보는 것처럼 557 MPa 이었다. 상기 값은 인공치아 지대주로써 상용되는 Ceradapt 회사의 hot-isostatic press(HIP)한 알루미나 지대주의 강도값인 620 MPa에 미달하는 값으로[8] 상기조성에 2.8 μm Al_2O_3 입자를 20 vol% 첨가하여 (Y,Nb,Eu)-TZP/Al_2O_3 복합체를 제조하여 기계적 특성을 증진시키고자 하였으며 그 결과는 Fig. 3에 나타나 있다. 강도와 인성값은 Eu_2O_3의 양이 증가함에 따라 서서히 감소하였다. 강도값의 감소는 Eu_2O_3의 첨가로 인하여 Fig. 4에서 보는 것처럼 기지상인 ZrO_2의 평균 결정립 크기 증가로 인한 Hall-Petch 관계식

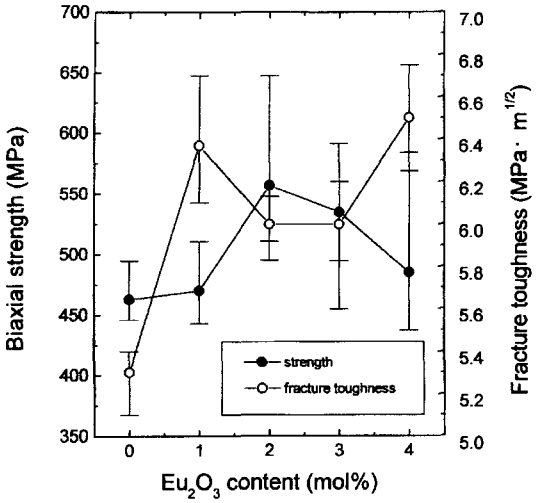

Fig. 2. Flexural strength and fracture toughness of (Y,Nb,Eu)-TZPs having different amounts of Eu_2O_3.

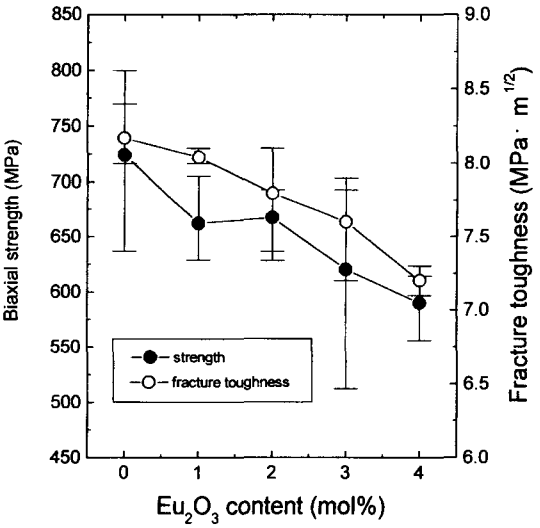

Fig. 3. Flexural strength and fracture toughness of (Y,Nb,Eu)-TZP/Al_2O_3 composites having different Eu_2O_3 concentration.

에 의거하여 감소하였다[22]. SEM 조직사진에서 검은부분은 분산상인 Al_2O_3 입자이고 하얀부분은 기지상인 ZrO_2이다. 파괴인성의 감소는 응력유기 상변태(stress-induced phase transformation)의 저하로 감소한 것으로 추정되었으며, 실험적으로 복합체 파단면의 단사정량을 측정한 결과 20 % → 14.8 % → 11.7 % → 5.7 % → 5.4 %로 감소하였다. Al_2O_3를 첨가하여 복합체를 제조한 결과, Eu_2O_3가 3 mol% 첨가 되었때까지 Fig. 3에서 보는 것처럼 강도와 인성값은 각각 > 620 MPa, > 7.6 MPa·$m^{1/2}$ 이상으로 생

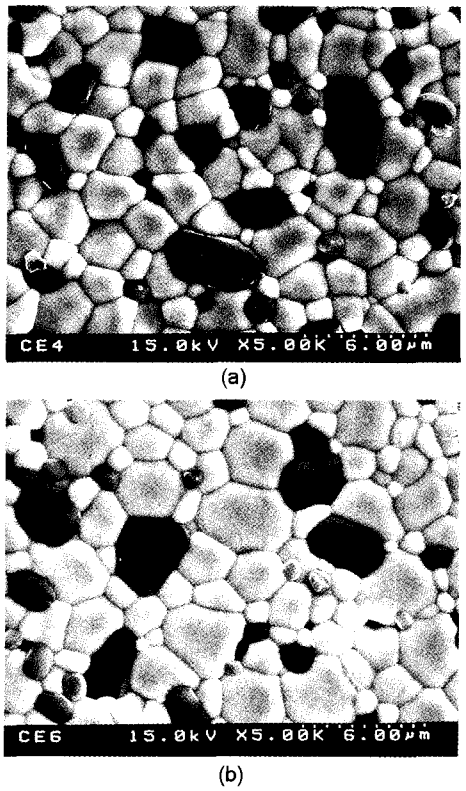

Fig. 4. Scanning electron micrographs of (Y,Nb,Eu)-TZP/Al_2O_3 composites having (a) 2 mol% Eu_2O_3 and (b) 3 mol% Eu_2O_3.

체재료로 사용하기에 적합 한 것으로 추정된다.

CIE L*a*b* 색공간에 의한 Eu_2O_3 첨가에 따른 단미체와 복합체의 색상변화가 Fig. 5에 나타나 있다. 자연치아 색상의 평균값은 78.02~64.33 L*, 2.77~2.63 a*, and 25.73~9.77 b*이다[10]. 단미체의 색상은 자연치아 색상과 다소 차이는 있지만, 본 소재는 인공치아 지대주(dental implant abutment)로 턱뼈와 치관(dental crown) 사이에 들어가는 재료로 잇몸색에 더욱 가까운 것을 알 수 있다. 일반적으로 (Y,Nb)-TZP는 소결 후 백색계통의 상아색을 발현하였다. 하지만, Eu_2O_3의 양이 증가함에 따라 Fig. 5의 L*-C*와 a*-b* 색좌표에서 보는 것처럼 명도(L*)는 감소하고 채도(C*)는 증가하였으며 백색계통의 상아색에서 미색의 핑크색으로 변하였다. (Y,Nb,Eu)-TZP/Al_2O_3 복합체의 경우에는 Fig. 6에서처럼 단미체와 비교하여 보면 색의 변화가 미미한 것을 알 수 있다. 이는 백색의 Al_2O_3의 입자로 인하여 명도의 변화와 색 변화 폭이 훨씬 미비하였다. 하지만, Yb_2O_3나 La_2O_3이 첨가된 (Y,Nb,R)-TZP의 경우에는 육안으로 관찰한 결과 색의 변화가 거의 없는 것으로 관찰되었다.

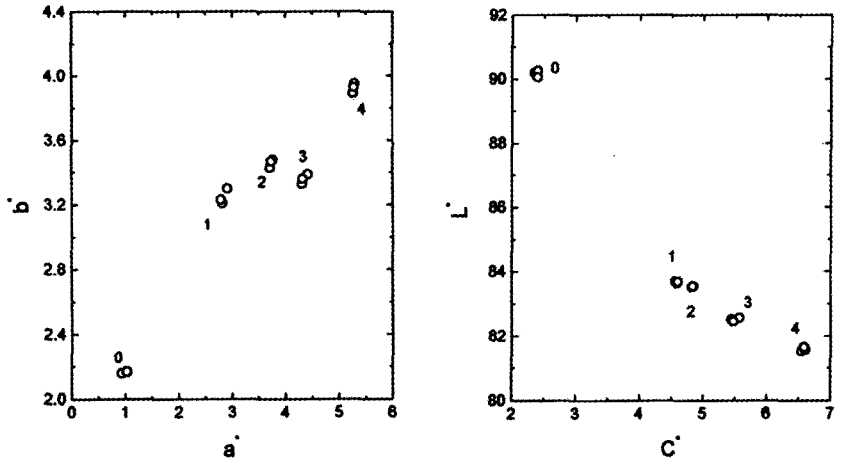

Fig. 5. L* - C* and a* - b* color coordinates of (Y,Nb,Eu)-TZPs containing various amounts of Eu_2O_3.

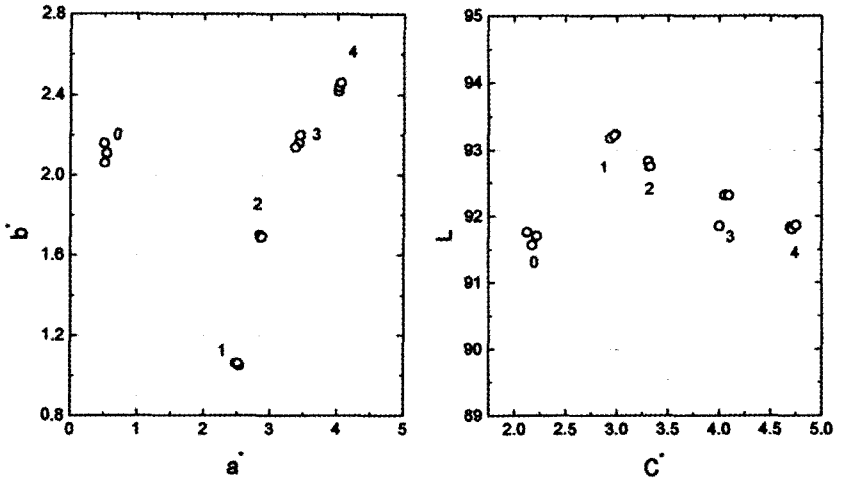

Fig. 6. L* - C* and a* - b* color coordinates of (Y,Nb,Eu)-TZP/Al_2O_3 composites containing various amounts of Eu_2O_3.

희토류 산화물을 (Y,Nb)-TZP에 첨가하여 상 안정성, 색상, 기계적 특성을 조사한 결과, Y_2O_3와 이온 크기가 비슷한 Eu_2O_3의 경우에만 우수한 상 안정성, 기계적 특성, 색의 변화가 관찰되었다. Eu_2O_3이 첨가된 경우, (Y,Nb,Eu)-TZP는 백색계통의 상아색에서 미색의 핑크색으로 변하였으며 이는 자연 치아의 색상보다는 치아 잇몸의 색상과 유사한 색을 발현하였다. 희토류 산화물이 첨가된 (Y,Nb,R)-TZP 단미체의 강도값은 600 MPa 이하이었으나 2.8 μm의 Al_2O_3 입자를 20 vol% 첨가하여 복합체를 제조한 결과 620 MPa, 7.6 MPa·$m^{1/2}$ 이상의 강도와 인성값을 가지므로 현재 상용되는 HIP법으로 제조된 Al_2O_3 영구치아 지대주의 620 MPa, 3.1 MPa·$m^{1/2}$ 보다 인성값이 우수하므로 생체구조재료로 사용에 적합하였다.

4. 결 론

희토류 산화물을 (Y,Nb)-TZP에 첨가하여 상 안정성, 색상, 기계적 특성을 조사한 결과, Y_2O_3 보다 이온크기가 작거나 큰 경우에서는 상 안정성과 색도변화가 관찰되지 않았지만 Y_2O_3와 이온 크기가 비슷한 Eu_2O_3의 경우에서는 기계적 특성의 급격한 저하없이 우수한 상 안정성과 색도 변화가 관찰되었다. Eu_2O_3이 첨가된 경우, (Y,Nb,Eu)-TZP는 백색계통의 상아색에서 미색의 핑크색으로 변하였으며 이는 자연 치아의 색상보다는 치아 잇몸의 색상과 유사한 색을 발현하였다. Eu_2O_3이 첨가된 (Y,Nb,Eu)-TZP 단미체의 강도값은 600 MPa 이하이었으나 Al_2O_3를 첨가하여 복합체를 제조한 결과 Eu_2O_3가 3 mol%까지 첨가된 경우

620 MPa, 7.6 MPa·$m^{1/2}$ 이상의 강도와 인성값으로 생체재료로 사용이 가능한 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

[1] R.B. Heimann and G. Willmann, Br. Ceram. Trans. 97(4) (1998) 185.
[2] C. Piconi and G. Maccauro, Biomaterials 20 (1999) 1.
[3] S. Lawson, J. Eur. Ceram. Soc. 15 (1995) 485.
[4] D.Y. Lee, D.-J. Kim and D.-H. Cho, J. Mater. Sci. Lett. 17 (1998) 185.
[5] D.Y. Lee, D.-J. Kim, D.-H. Cho and M.-H. Lee, Ceram. Inter. 24(6) (1998) 461.
[6] D.Y. Lee, D.-J. Kim, J.-W. Jang, D.-W. Choi and S.-J. Lee, Mater. Lett. 39(4) (1999) 221.
[7] D.Y. Lee, D.-J. Kim, M.-H. Lee and B.-Y. Kim, J. Am. Ceram. Soc. in press.
[8] D.-J. Kim, M.-H. Lee, D.Y. Lee and J.-S. Han, J. Biomed. Mater. Res. in press.
[9] D.Y. Lee and D.-J. Kim, J. Mater. Sci. Lett. in press.
[10] M. Yamamoto, the Quintessence 11(9) (1997) 78.
[11] E.E. Underwood, Quantitative Stereology, (Addison-wesley Publishing Co., New York, 1970) p. 81.
[12] ASTM Standard F394-78, Biaxial Flexure Strength (Modulus of Rupture) of Ceramic Substrate, ASTM Annual Book of Standards, Vol. 15.02, Section 15, (American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1996) pp. 446-450.
[13] P. Chantikul, G.R. Anstis, B.R. Lawn and D.B. Marshall, J. Am. Ceram. Soc. 64(9) (1981) 539.
[14] D.B. Marshall, T. Noma and A.G. Evans, Comm. Am. Ceram. Soc. 65 (1982) C175.
[15] R.C. Garvie and P.S. Nicholson, J. Am. Ceram. Soc. 67(6) (1972) 303.
[16] 장주웅, 박사논문, 연세대학교 (1998).
[17] P. Li, I.-W. Chen and J.E. Penner-Hahn, J. Am. Ceram. Soc. 77(1) (1994) 118.
[18] D.R. Lide, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 78th ed., CRC Press, Boca Raton, New York, 1997) p. 4.
[19] M. Yoshimura, M. Yashima, T. Noma and S. Somiya, J. Mater. Sci. 25 (1990) 2011.
[20] D. Komyoji, A. Yoshiasa, T. Moriga, S. Emura, F. Kanamaru and K. Koto, Solid State Ionics 50 (1992) 291.
[21] A. Rouanet, Rev. Int. Hautes Temp. Refract. 8(2) (1971) 161.
[22] B.R. Lawn, Fracture of Brittle Solids, 2nd ed. (Cambridge Unviersity Press, Cambridge, 1993) p. 332.