

유리침윤 알루미나 및 스피넬 복합체에 관한 연구

I. 미세구조 및 유리함량이 접촉손상 및 강도에 미치는 영향

정연길 · 최성철

한양대학교 무기재료공학과

(1998년 2월 5일 접수)

A Study on Glass-Infiltrated Alumina and Spinel Composite

I. Effect of Microstructure and Glass Content on Contact Damage and Strength

Yeon-Gil Jung and Sung-Churl Choi

Dept. of Inorg. Mater. Eng., Hanyang University

(Received February 5, 1998)

요 약

유리를 침윤시켜 제조한 알루미나 및 스피넬 복합체에서 기계적 특성을 구형압자를 이용한 헤르지안 압입방법으로 고찰하였으며, 초기 시험편의 미세구조 및 침윤된 유리의 함량에 따른 접촉손상 및 강도를 조사하였다. 압입 응력-변형 곡선과 표면아래에 형성된 준-소성 변형 및 cone 형태의 균열에서 스피넬 복합체가 알루미나 복합체보다 취성거동을 강하게 나타내었다. 항복 및 균열이 일어나는 임계하중 이상에서는 준-소성에 의한 파괴와 cone 균열에 의한 파괴가 함께 일어났으며, 알루미나 복합체는 준-소성 변형에 의한 파괴가 지배적이고, 스피넬 복합체는 cone 균열에 의한 취성모드의 파괴가 지배적이었다. 그러나, 취성모드가 지배적인 스피넬 복합체에서도 임계하중 이상에서의 손상축적이 강도저하에 미치는 영향은 매우 적어 유리침윤 복합체는 무딘 접촉에 대한 손상내성을 갖고 있음을 알 수 있었다.

ABSTRACT

Hertzian indentation tests with sphere indenters were used to study the mechanical properties of glass-infiltrated alumina and spinel composites, and evaluated the effect of preform microstructure and glass contents on contact damage and strength. The spinel composite showed more brittle behavior than the alumina composite, which is verified from indentation stress-strain curve, cone cracks and quasi-plastic deformation developed at subsurface. Failure originated from either cone cracks(brITTLE mode) or deformation zone(quasi-plastic mode) above critical load for cracking(P_c) and yield(P_y), with the brittle mode more dominant in the spinels and the quasi-plastic mode more dominant in the aluminas. Even though brittle mode was dominant in the spinel composites, the strength degradation from accumulation of damage above these critical loads was conspicuously small, suggesting that the glass-infiltrated composites should be highly damage tolerant to the blunt contacts.

Key words : Hertzian indentation, Alumina, Spinel, Contact damage, Strength

1. 서 론

세라믹스는 일반적으로 높은 강도, 내마모성, 내식성 등을 갖추고 있으며, 특히 실제 치아와 미적으로 유사한 특징으로 치과용 대체재료로서 이상적인 재료이다.¹⁾ 그러나 이러한 재료의 응용은 범위의 응력 하에서 세라믹스가 나타내는 파괴 및 취성특성으로 제한되어 왔

다. 일반적으로 치과용 세라믹스 crown은 강도가 높은 core 재료와 투광성이 우수한 세라믹스 veneer로 구성되어 있으며, core 재료가 crown의 강도를 유지한다.¹⁻³⁾ 유리를 침윤시킨 세라믹스 복합체는 모든 세라믹스 crown(inlay 또는 onlay)에 임상적으로 사용되고 있으며, 이러한 유리/세라믹스 복합체의 장점은 유리를 침윤시키기 전인 초기형태(porous preform)에서 기계적 가

공이 용이하다는 것이다.^{1,5)} 그러나 반복적인 치아의 접촉에 의한 손상축적이 가해지는 임상실험에서 모든 세라믹스 crown은 파괴된다고 보고되고 있다.^{1,5,6)} 따라서 임상적으로 연관성이 있는 접촉조건 하에서 유리침윤복합체의 손상 및 파괴에 대한 이해는 중요하다.

지금까지의 치과용 재료의 파괴에 대한 연구는 일반적인 강도나 인성의 측정에 국한되어 왔으며,^{2,7,8)} 임상용 시험편을 이용한 실험실적인 파괴 후의 현상에 대한 관찰이 주가 되었다.^{9,10)} 따라서 세라믹스 crown 재료로 써 실제적인 접촉조건과 연관된 파괴기구와 미세구조 사이에서 일어나는 상호작용에 대한 연구는 미비한 실정이다.

본 연구에서는 구형압자(sphere indenter)를 이용한 접촉실험으로 유리침윤 세라믹스 복합체의 접촉손상(contact damage) 및 강도에 대해 고찰하였다. 이러한 구형압자를 이용한 Hertzian 압입 시험 조건은 치과용 재료의 실제적인 손상조건과 유사하며, 이 시험법은 이론적으로 취성재료에서 사용된 Hertzian 파괴시험에 기초한 것이나,¹¹⁻¹⁴⁾ 최근에 인성 세라믹스에서 새로운 종류의 손상축적을 평가하고 나타내기 위해 수정된 것을 사용하였다.¹⁵⁻¹⁷⁾

2. 실험방법

2.1. 재료선택 및 특성

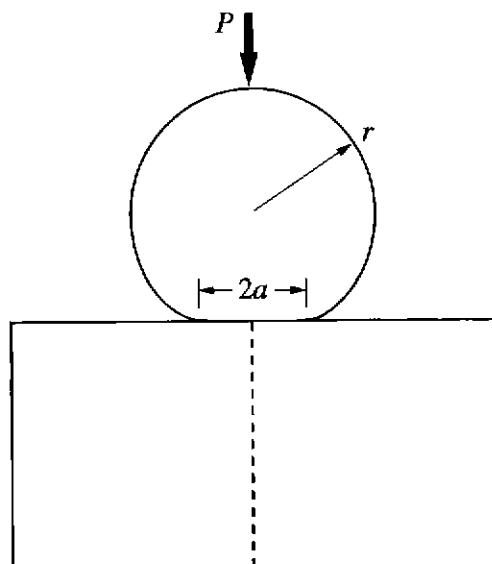
본 연구에서는 치과용 대체재료로 응용하기 위해 개발되어 있는 유리침윤 알루미나(Vita Zahnfabrik, Bad Sackingen, Germany)와 스판넬(Vita Zahnfabrik, Bad Sackingen, Germany)을 사용하였다.^{2,7,8)} 알루미나의 초기형태는 각각 20 vol%(주입성형으로 제조한 시험편; Vita InCeram[®])과 30 vol%(기압성형으로 제조한 시험편; Vita Celay InCeram Blanks[®])의 기공율을 가지며, 스판넬(Vita InCeram Spinell[®])의 초기형태는 각각 12 vol%와 20 vol%의 기공율로 이루어져 있으며 기압성형으로 제조되었다. 일차 소결된 초기형태의 시험편에 알루미나의 경우 1100°C에서 각각 40분(기압성형 알루미나)과 3시간(주입성형 알루미나) 동안 두번 열처리하여 유리를 침윤시켰으며, 스판넬의 경우는 1130°C에서 20분 동안 열처리하여 유리를 침윤시켰다. 침윤시키는 유리는 La₂O₃-Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂(Vita InCeram A 3.5[®])이며, 모세관력(capillary force)에 의해 초기형태의 일차 소결체에 침윤된다. 모든 시험편은 10 μm의 diamond paste를 사용하여 양면을 평평하게 만든 후, 한 면을 1 μm diamond paste까지 연마(polising)하여 미세구조를 주사전자현미경으로 관찰하였다. 기준 시험편으로 사용하기 위해 침윤시킨 유리분말을 1200°C로 가열

하여 녹인 후 유리 시험편을 제조하였으며, 냉각 후 560°C에서 1시간 동안 열처리하여 제조시 형성될 수 있는 잔류응력을 제거하였다.

경도(3~10 N의 하중범위) 및 인성(30~100 N의 하중범위)은 Vickers 압입법으로 측정하였으며,^{18,19)} 탄성계수는 일반적인 비파괴 음파 측정법(Pulse-echo sonic technique)으로 측정하였다.^{20,21)}

2.2. 접촉손상 및 강도측정

알루미나 및 스판넬 복합체의 접촉손상은 구형의 tungsten carbide(WC) 압자를 만능시험기(Instron 1122, Canton, MA, U.S.A)에 고정시킨 후 일정속도로 하중을 가하여 관찰하였으며,¹⁵⁾ Fig. 1에서 도식적으로 나타내었다. 재료의 압입 응력-변형(Indentation stress-strain) 곡선을 구하기 위해 금(gold)으로 코팅한 시험편의 구형 압자를(반지름 $r=1.54\sim 5.54$ mm) 사용하여 일정한 하중(P)으로 접촉시킨 후, 표면에 남아있는 접촉 반지름(a)을 측정하였으며, 이러한 방법으로 압입하중($P_0=P/\pi a^2$)을 압입변형(a/r)에 대해 나타내었다.^{15,19)} 표면 아래에서 형성되는 손상형태를 관찰하기 위해 연마된 두 시험편의 각면을 접합시켜 하나의 시험편으로 제조하였다.¹⁶⁾ 제조된 접합시험편에 $r=3.18$ mm의 구형압자를 사용하여 접합계면에 일정하중을 가한 후, 접합 시험편을 아세톤으로



Bonded interface

Fig. 1. Schematic of Hertzian contact test, with sphere of radius r at load P over contact radius a . Specimen is pre-sectioned(vertical dashed line) to form bonded-interface specimen.

분리하여 표면 아래에서 형성된 손상을 측정하였다. 각 시험편의 균열(crack)이 발생하는 임계 하중(P_c)과 항복(yield)이 시작되는 임계 하중(P_y)을 $r=1.54\sim5.54$ mm 범위의 구형압자를 사용하여 측정하였다. P_c 값은 표면에 서 링(ring) 형태의 균열을 관찰할 수 없는 하중과 완전한 링 균열을 관찰할 수 있는 하중 범위를 나타내었다.

시험편의 표면에 일정하중을 일정속도(0.2 mm/min)로 가한 후 하중에 따른 시험편의 강도변화를 관찰하였으며, 이때 구형압자의 크기는 $r=3.18$ mm를 사용하였으며, 하중은 2500 N까지 가한 후 만능시험기를 사용하여 4점-곡강도를 측정하였다. 이때 시험편의 크기는 $3\times4\times35$ mm이었다. 그리고 강도측정시 환경적인 요인을 배제하기 위해 각 압축에 silicon oil를 떨어뜨렸으며, 빠른파괴(파괴시간<40 ms)로 시험하였다.²²⁾

3. 결과 및 고찰

3.1. 재료특성

Fig. 2는 각 시험편의 미세구조이며, 어두운 부분은 알루미나와 스판넬 입자이고 밝은 부분은 침윤된 유리상이다. 주입성형으로 제조된 알루미나 시험편의 미세구조(Fig. 2A)에서는 판상의 입자, 침상의 입자, 구형의 입자가 혼합되어 있는 형태로서 가압성형으로 제조된 알

루미나 시험편(Fig. 2B)과는 출발원료 및 초기형태를 제조하기 위한 열처리 과정 등 제반 제조공정에서 큰 차이가 있음을 알 수 있다. 그리고 동일한 출발물질로 제조한 스팰넬 시험편에서는 초기형태의 일차 소결체가 다른 기공율을 갖고 있으므로, 이러한 기공율에 기인하는 유리의 함량이 각각 12 vol%(Fig. 2C), 20 vol%(Fig. 2D)로 다르다는 것을 알 수 있다. Table 1에서는 각 시험편의 기본특성(탄성계수, 경도, 인성)을 나타내었다. 침윤된 유리의 함량이 증가함에 따라 대체적으로 시험편의 특성은 저하하게 되며, 이러한 것들은 각 시험편의 미세구조, 입도분포 및 입자크기에도 영향을 받는다. Fig. 3에 각 시험편의 압입 응력-변형 곡선을 나타내었다. 초기형태 시험편의 압입 응력-변형 곡선은 각 시험편의 구조와 기공율에 영향을 받으며, 이러한 구조 및 기공율은 출발원료(알루미나의 경우) 및 초기형태 시험편 제조시의 열처리 공정(스판넬의 경우)에 기인한다. 그러나 유리침윤 후의 압입 응력-변형 곡선은 초기형태의 미세구조와 침윤된 유리의 양에 크게 영향을 받지 않음을 알 수 있다. 알루미나 복합체(Fig. 3A)에서는 기공율이 적은 초기형태 시험편이 비선형적 특성, 즉 소성이 더욱 쉽게 일어나며, 이는 기공율 자체의 영향보다는 초기형태 시험편이 갖는 기공의 형태 및 입자크기가 압입 응력-변형 곡선에 더욱 큰 영향을 미치게 된다는 것이

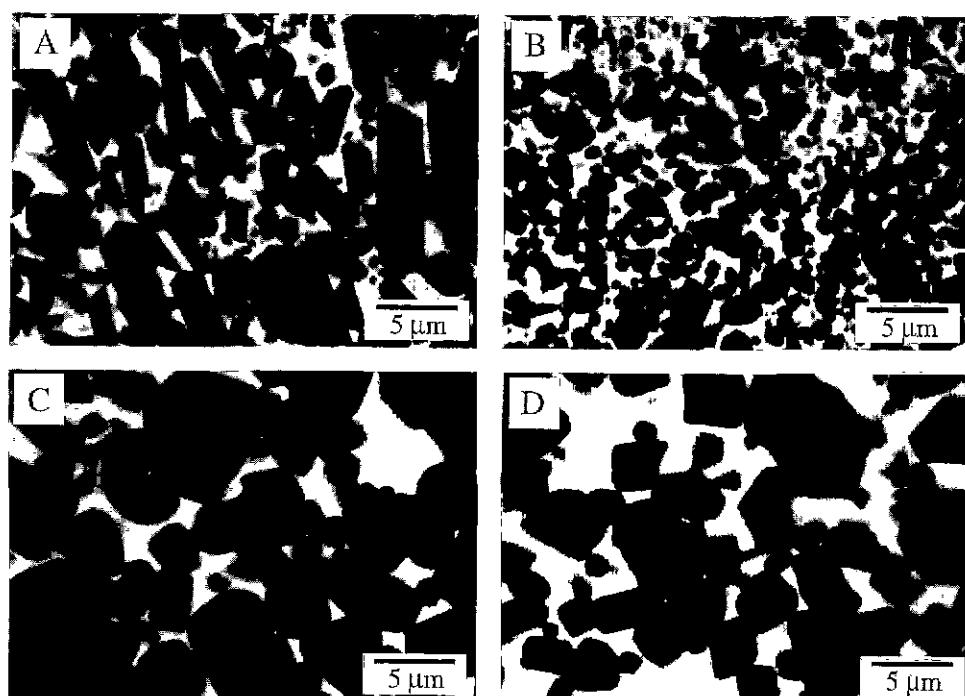
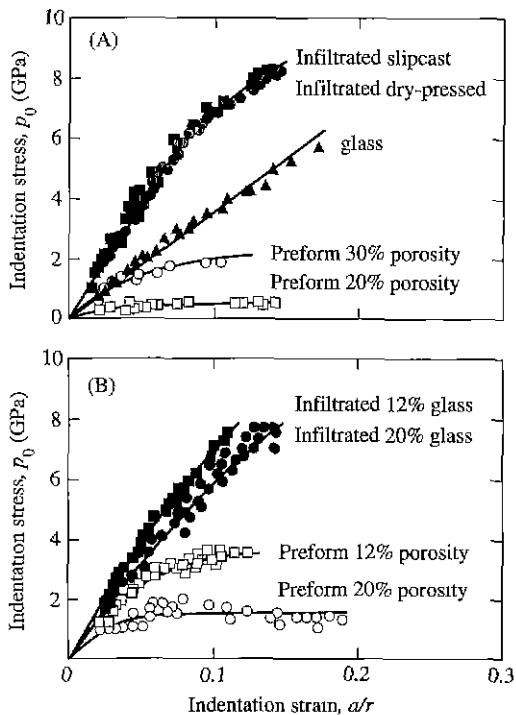


Fig. 2. Scanning electron micrographs showing microstructure of glass-infiltrated composites: (A) alumina, 20 vol% glass; (B) alumina, 30 vol% glass; (C) spinel, 12 vol% glass; and (D) spinel, 20 vol% glass.

Table 1. Material Parameters (means \pm standard deviations) for Glass-Infiltrated Alumina and Spinel Composites

Material	Preform	Glass content (vol%)	Young's modulus E (GPa)	Hardness H (GPa)	Toughness T_0 (MPa \cdot m $^{1/2}$)
Alumina	Slip-cast	20	271 \pm 9	12.3 \pm 0.5	2.89 \pm 0.2
Alumina	Dry-pressed	30	254 \pm 4	11.8 \pm 0.4	2.46 \pm 0.2
Spinel	Dry-pressed	12	212 \pm 7	11.6 \pm 0.4	1.79 \pm 0.2
Spinel	Dry-pressed	20	203 \pm 3	10.8 \pm 0.4	1.88 \pm 0.2
Glass	Infiltrate	-	101 \pm 3	7.1 \pm 0.2	0.9 \pm 0.1

**Fig. 3.** Indentation stress-strain curves: (A) alumina and (B) spinel. Data points represent individual indentations on 8-12 polished specimens of each material, in air, at a crosshead speed 0.2 mm/min.

다. 비록 기공율은 크지만 작은 입자들로 이루어진 초기 형태의 시험편은 작은 기공들을 갖는 반면, 큰 입자를 갖는 초기 형태의 시험편은 큰 기공들로 기공율을 이루므로 변형이 더욱 잘 나타내게 된다. 이러한 것은 유사한 크기의 입자와 입도분포를 갖는 스판넬 복합체의 경우(Fig. 3B)로 입증할 수 있다. 결국 초기 형태의 시험편에서는 기공율 및 미세구조가 결정적인 역할을 담당하게 되며, 이것은 기공봉과 미세균열 형성 등으로 설명될 수 있다.²³⁾ 그러나 유리를 침윤시킨 후의 압입 응력-변형 곡선은 큰 차이를 보이지 않으며, 이로서 유리침윤 알루미나 및 스판넬 복합체의 특성은 유리침윤이 완전

히 이루어진다면 제조과정에는 크게 영향을 받지 않는다는 것을 알 수 있다.

Fig. 4에서 잘 발달된 준-소성 빈형과 cone 형태의 균열을 나타내고 있다. 각 시험편에서 다중균열(multi-cracks)을 관찰할 수 있으며, 알루미나 복합체의 경우 이러한 균열은 준-소성 영역의 깊이와 유사하며, 스판넬 복합체의 경우보다는 준-소성 영역은 크며 균열길이는 짧게 나타났다. 이로서 스판넬 복합체가 알루미나 복합체보다 취성거동을 잘 나타내고 있음을 확인할 수 있다. 이러한 표면아래에서의 균열 및 준-소성 변형은 상대적으로 부드러운 두 시험편의 접합계면에 의해 영향을 받을 수 있으며, 균열크기는 준-소성 영역과 연관된 잔류응력에 의해 강화될 수 있다. 따라서 이러한 인공적인 결함을 방지하기 위해 접합층의 두께를 가능한 한 줄여야 하며, 통상 5 μm 이하로 하여 인공적인 균열형성 및 준-소성 변형을 방지하여야 한다. 그럼에도 불구하고 계면접합 기술은 접착적인 분석보다 정성적인 분석으로서, 특히 준-소성 형태를 관찰하고자 할 때는 일반적인 연마면의 관찰보다는 간단하면서도 많은 정보를 얻을 수 있다.²⁴⁾

유리침윤 복합체에서 Hertzian 압입시 항복이 시작되는 임계하중과 균열이 발생하는 임계하중을 구형압자의 크기에 따라 측정하였으며, Fig. 5에 나타내었다. P_c 와 P_y 는 구형압자의 크기가 증가함에 따라 증가하였으며, Fig. 5의 아래에 나타낸 사각형은 전형적인 '입안의 조건(oral zone)'에서 경험하게 되는 범위를 나타내고 있다.²⁵⁾ Fig. 5에서 초기형태의 구조와 기공율은 P_c 와 P_y 에 영향을 미치지 않으며, P_c 값이 전반적으로 P_y 값보다 높게 나타났다. 또한 스판넬 복합체가 알루미나 복합체보다는 취성거동을 나타내고 있음을 확인할 수 있으며, 유리침윤 알루미나 복합체와 스판넬 복합체에서 P_c 와 P_y 는 '입안의 조건'보다 높게 나타났으며, 단지 매우 작은 입자크기에서만 P_y 값이 이러한 입안의 조건과 교차된다. 이러한 결과로 유리침윤 알루미나 및 스판넬 복합체는 파괴보다 준-소성 변형으로 접촉변형에너지의 많은 부분을 흡수하며, 유리나 미세입자 세라믹과 같은 전형적인 취성물질보다는 취성파괴에 덜 민감하다는 것을 알 수 있다.

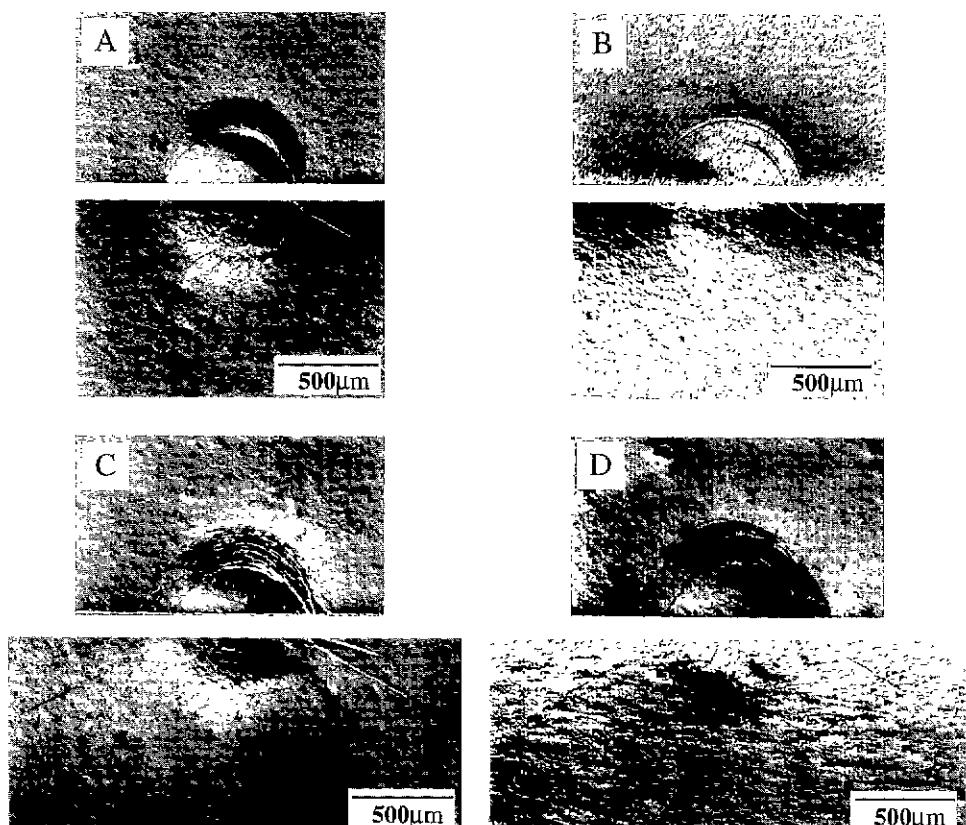


Fig. 4. Half-surface(upper) and section(lower) views of Hertzian contact damage for glass-infiltrated composites: (A) alumina, 20 vol% glass; (B) alumina, 30 vol% glass; (C) spinel, 12 vol% glass; and (D) spinel, 20 vol% glass. Traces of both cone cracking and quasi-plasticity are observed with Nomarski optical micrographs.

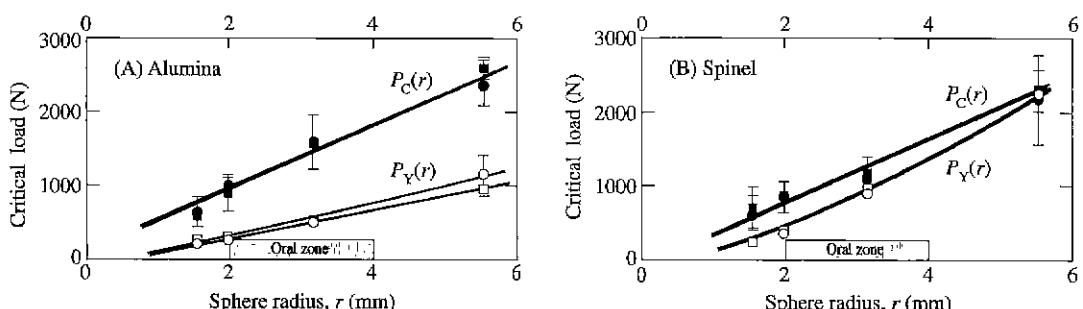


Fig. 5. Critical loads for onset of subsurface yield (P_Y) and surface cracking (P_C) as function of sphere radius (r): (A) alumina, slip-cast (squares) and dry-pressed (circles); (B) spinel, dry-pressed, 12 vol% glass(squares) and 20 vol% glass (circles). Open symbols indicate porous preforms; closed symbols infiltrated structures. Shaded zones indicate "typical" range of oral masticatory conditions. Error bars are uncertainty bounds (in some cases, the error bars are smaller than the data symbols).

3.2. 강도특성

접촉하중의 변화에 따른 강도의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. 이때 구형압자의 크기는 $r=3.18\text{ mm}$ 를 사용하였으며, 원쪽의 사각형들은 각각 유리침윤 후와 전의 연

마상태에서 측정한 강도값을 나타낸다. 그리고 안이 채워진 원은 파괴가 압흔에서 일어났다는 것을 의미하며, 안이 비워진 것은 압흔자리가 아닌 자연적인 재료결합에서 파괴가 일어난 것을 의미한다. 알루미나 복합체의

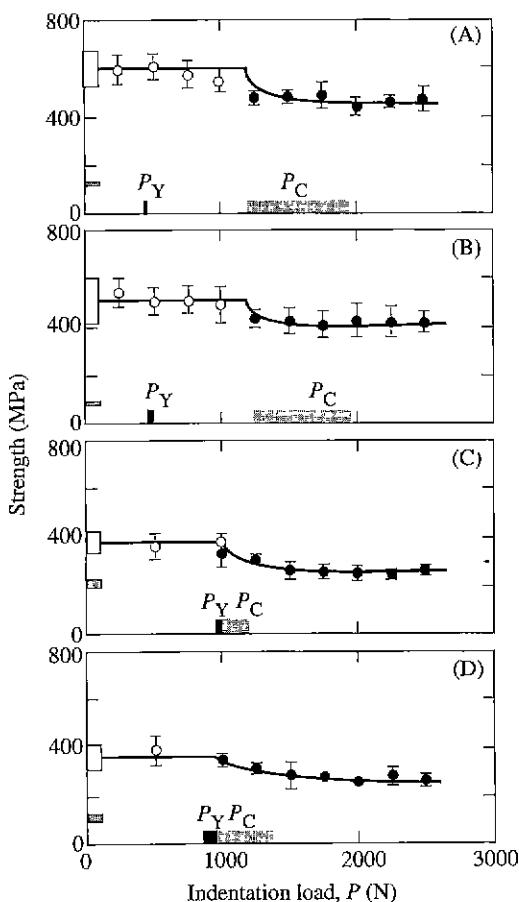


Fig. 6. Strength of glass-infiltrated composites after indentation with WC sphere, $r=3.18$ mm, as function of contact load: (A) alumina, slip-cast, 20 vol% glass; (B) alumina, dry-pressed, 30 vol% glass; (C) spinel, dry-pressed, 12 vol% glass; and (D) spinel, dry-pressed, 20 vol% glass. Closed symbols represent failures from indentation origins, open symbols from other origins. Open box at left axis represents strengths of polished, unindented specimens; shaded box represents strengths of porous preforms. Ranges of critical loads P_Y and P_C indicated from Fig. 5.

경우 파괴원점은 cone 균열과 준-소성 영역에서 경쟁적으로 일어나며, 이러한 것을 Fig. 7에서 대표적으로 나타내었다. 그러나 스핀넬 복합체에서는 전반적으로 cone 균열에서 파괴가 시작되었으며, 따라서 취성파괴의 특성을 보여주고 있다. Fig. 6의 강도저하 곡선에서 나타났듯이 각 재료들에서 접촉손상이 형성된 후에도 강도저하는 급격하게 저하되지 않고 있으며, 이것은 재료가 손상에 견디는 정도가 뛰어나다는 것을 나타낸다. 또한 알

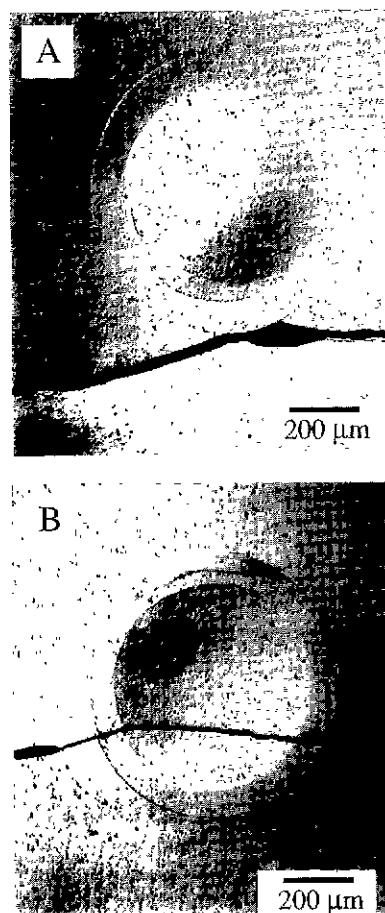


Fig. 7. Failure origins in slip-cast alumina composite after indentation with WC sphere at $P=2500$ N, $r=3.18$ mm: (A) origin at surface ring crack; (B) origin inside quasi-plastic deformation zone.

루마나 복합체에서 전반적으로 접촉손상 후 강도가 스피넬 복합체보다 높은 것은 Table 1에서 나타낸 재료특성과 일치하는 결과이다. 일반적으로 파괴원점이 cone 균열일 때는 강도저하가 급격히 일어나는 취성파괴 모델^{26,27)}과는 달리 여기서는 비록 파괴원점이 cone 균열이라도 강도가 점차적으로 조금씩 저하되고 있으며 이는 파괴원점이 준-소성 영역인 경우의 모델^{25,27)}에 더 가까운 형태이다. 이러한 특이현상들이 일어나는 이유로는 다음을 고려할 수 있다. 유리침윤 알루미나 및 스핀넬복합체에서 P_C 값들이 넓은 범위를 가지며, 먼저 준-소성 변형이 재료에 형성된 후 이러한 준-소성 영역이 확장되어 준-소성 영역과 cone 균열이 상호작용하게 되며 이로인해 취성파괴의 영향이 줄어들게 된다. Fig. 8에서 이러한 cone 균열의 억제를 균열반지름과 접촉반지름의

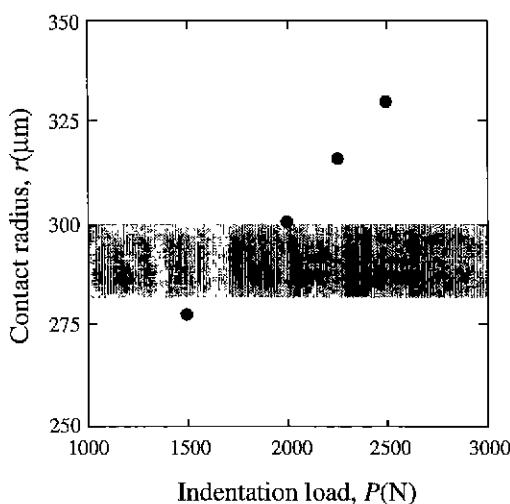


Fig. 8. Contact radius of slip cast alumina composites after indentation with sphere indenter, $r=3.18$ mm, as function of contact load. Shaded zones indicate the range of ring crack radius.

관계로 잘 설명해 주고 있다. 접촉반지름은 균열이 형성되기 위한 임계하중 이상에서는 균열반지름보다 크게 되며, 따라서 준-소성 영역에 의해 cone 균열의 진행이 억제되고 강도저하는 서서히 일어나게 되며, 마치 준-소성 변형에 의한 강도저하 모델을 따르게 된다.

4. 결 론

치아용 대체재료로 개발되고 있는 유리침윤 알루미나 및 스피넬 복합체에 대해 간단하면서도 다양한 정보를 얻을 수 있는 Hertzina 압입법을 이용하여 재료의 접촉 손상 및 강도저하에 대한 연구를 행하였으며, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

임상적인 관점으로는 본 연구에서 사용한 재료가 치아의 곡률반경과 치아의 분쇄능력에 대해 손상내성을 갖고 있으며, cone 균열 형성이거나 준-소성 변형하에서도 강도는 서서히 저하되며, 급격한 파괴를 일으키지 않는다는 것을 알 수 있었다.

재료의 제조공정의 관점에서는 압입 응력-변형 응답성, 손상을 일으키는 임계하중(P_c , P_v), 손상 후의 강도 등이 유리침윤 전인 초기형태의 시험편 구조 및 기공율에 영향을 받지 않으며, 따라서 유리의 침윤이 완전히 되었을 경우, 제조공정이 재료의 특성에 영향을 미치지 않음을 알 수 있었다. 그리고 스피넬 복합체가 알루미나 복합체보다 취성특성을 잘 나타내고 있으며, 이러한 것은 압입 응력-변형 곡선, P_v 및 P_c 계면접합 시험편에서

판찰된 cone 균열의 크기 및 준-소성 변형의 정도 등으로 확인할 수 있었다.

결과적으로 유리의 침윤으로 재료의 특성 및 강도값의 상승에 대한 이유로는 다음과 같은 것을 고려할 수 있다. 유리의 침윤이 매우 잘 이루어졌다면, 이로인해 세라믹 입자와 유리의 우수한 젖음특성이 재료내의 결함을 소멸시켜 주었다는 것; 침윤된 유리와 세라믹 입자간의 열팽창계수 차이에 의한 내부응력에 기인한 것; 준-소성 영역에 의한 cone 균열의 형성 및 진행이 억제된 것. 따라서 이러한 재료가 crown의 core 재료로 사용될 경우, veneer 재료의 손상에 대해 영향을 받지 않으며, 이것은 이미 발표된 매우 높은 임상적 생존율과도 일치하는 결과이다.

감사의 글

본 연구는 1996년도 과학재단 해외 Post-doc. 연수지원사업의 일환으로서 수행되었으며, 이에 감사드립니다. 또한, 연구수행에 도움을 주신 미국 표준 과학 연구소의 B.R. Lawn 박사에게도 감사드립니다.

REFERENCES

- J. R. Kelly, "Ceramics in Restorative and Prosthetic Dentistry," *Ann. Rev. Mater. Sci.*, **27**, 443-468 (1997).
- R. A. Giordano, "Dental Ceramic Restorative Systems," *Compendium*, **17**(8), 779-794 (1996).
- H. Hornberger, "Strength-Microstructure Relationship in a Dental Alumina Glass Composite," PH. D. Dissertation, University of Birmingham (1995).
- H. Claus, "Vita In-Ceram, a New System for Producing Aluminum Oxide Crown and Bridge Substructure," *Quintessenz Zahntech*, **16**(1), 35-46 (1990).
- L. Probster, "Survival Rate of In-Ceram Restorations," *Inter. J. Prosthodont.*, **6**(3), 259-263 (1993).
- J. A. Hankanson and E. G. Cappetta, "Five Years Clinical Experiences with a Leucite-Reinforced Porcelain Crown System," *Inter. J. Periodon. and Restor. Dent.*, **14**, 138-153 (1994).
- H. Kappert and H. Knodel, "InCeram: Testing a New Ceramic Material," *Quintessence Dental Techol.*, **16**, 87-97 (1993).
- R. R. Seghi and J. A. Sorensen, "Relative Flexural Strength of Six New Ceramic Materials," *Inter. J. Prosthodont.*, **8**(3), 239-246 (1995).
- J. R. Kelly, R. Giordano, R. Pober and M. J. Cima, "Fracture Surface Analysis of Dental Ceramics: Clinically Failed Restorations," *Inter. J. Prosthodont.*, **3**, 430-440 (1990).
- C. K. Harvey and J. R. Kelly, "Contact Damage as a Failure Mode during In Vitro Testing," *J. Prosthodont.*,

5. 95-100 (1996).
11. F. C. Frank and B. R. Lawn, "On the Theory of Hertzian Fracture," *Proc. Roy. Soc. Lond.*, **A299**(1458), 291-306 (1967).
12. 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).
13. B. R. Lawn and T. R. Wilshaw, "Indentation Fracture: Principles and Applications," *J. Mater. Sci.*, **10**(6), 1049-1081 (1975).
14. T. R. Wilshaw, "The Hertzian Fracture Test," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **4**(10), 1567-1581 (1971).
15. F. Guiberteau, N. P. Padture, H. Cai and B. R. Lawn, "Indentation Fatigue: A Simple Cyclic Hertzian Test for Measuring Damage Accumulation in Polycrystal Ceramics," *Philos. Mag.*, **A68**(5), 1003-1016 (1993).
16. F. Guiberteau, 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).
17. B. R. Lawn, N. P. Padture, H. Cai and F. Guiberteau, "Making Ceramics 'Ductile,'" *Science*, **263**, 1114-1116 (1994).
18. G. R. Anstis, P. Chantikul, D. B. Marshall and B. R. Lawn, "A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: 1. Direct Crack Measurements," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(19), 533-538 (1981).
19. D. Tabor, *Hardness of Metals*. Clarendon, Oxford, U.K., 1951.
20. H. J. McSkimin, "Pulse-Superposition Methods for Measuring Ultrasonic Wave Velocities in Solids," *J. Acous. Soc. Am.*, **33**, 12-16 (1961).
21. G. V. Blessing, "The Pulsed Ultrasonic Velocity Method for Determining Material Dynamic Elastic Moduli," Symposium on Dynamic Modulus Measurements, Wolfenden A, editor. Kansas City, MO, ASTM, pp. 47-57 (1988).
22. D. B. Marshall and B. R. Lawn, "Flaw Characteristics in Dynamic Fatigue: The Influence of Residual Contact Stresses," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(9-10), 532-536 (1980).
23. 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).
24. Mulhearn To, "Postfailure Subsidiary Cracking from Indentation Flaws," *J. Mater. Res.*, **8**, 1411-1417 (1993).
25. I. M. Peterson, A. Pajarcz, B. R. Lawn, V. P. Thompson and E. D. Rekow, "Mechanical Characterization of Dental Ceramics Using Hertzian Contacts," *J. Dent. Res.*, in press.
26. B. R. Lawn and T. R. Wilshaw, "Indentation Fracture: Principles and Applications," *J. Mater. Sci.*, **10**(6), 1049-1081 (1975).
27. B. R. Lawn, S. K. Lee, I. M. Peterson and S. Wuttiphap, "A Model of Strength Degradation Form Hertzian Contact Damage in Tough Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, in press.