

## 용융침투법으로 제조한 유리 - 알루미늄 복합체: II. Kinetic 연구

이득용<sup>†</sup> · 장주웅\* · 이명현\*\* · 이준강\*\*\* · 김대준\*\*\* · 박일석\*\*\*

대림대학 재료정보공학과

\*(주)우리동명 치과재료연구소

\*\*KICET 신소재분석평가팀

\*\*\*KIST 복합기능세라믹센터

(2001년 8월 4일 접수; 2001년 12월 15일 승인)

## Glass-alumina Composites Prepared by Melt-infiltration: II. Kinetic Studies

Deuk Yong Lee<sup>†</sup>, Joo-Wung Jang\*, Myung-Hyun Lee\*\*, Jun-Kwang Lee\*\*\*,  
Dae-Joon Kim\*\*\* and Il-Seok Park\*\*\*

Department of Materials Engineering, Daelim College of Technology, Anyang 431-715, Korea

\*Dental Material Research Center, We DongMyung Co. Ltd., Kwangmyung 423-060, Korea

\*\*Advanced Materials Analysis and Evaluation Team, Korea Institute of

Ceramic Engineering and Technology, Seoul 152-023, Korea

\*\*\*Multifunctional Ceramics Reserach Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 130-650, Korea

(Received August 4, 2001; Accepted December 15, 2001)

### 초 록

상용 알루미늄 분말(0.5, 2.8, 12, 45  $\mu\text{m}$ )을 die-press법을 이용하여 1120°C에서 2시간 1차 소결하여 다공성 전성형체를 제조하고 1100°C에서 0~2시간까지  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 계 유리를 용융 침투시켜 유리 침투 깊이와 침투 시간간의 kinetic을 조사하였다. 침투시간이 증가할수록 유리 침투깊이는 Washburn 식의 포물선 관계를 가지면서 증가하였으며 침투 상수인 K는 알루미늄 입도가 증가할수록 증가하였다. 유리-알루미늄 복합체의 강도값은 2.8  $\mu\text{m}$  알루미늄이 분산된 복합체까지 충전률의 증가로 인하여 증가하다가 알루미늄 입도가 증가할수록 감소하였다. 파괴인성은 알루미늄 입도가 증가할수록 균열 휨 현상과 균열과 알루미늄 입자간 결합에 의하여 증가하였다.

### ABSTRACTS

Four commercial alumina powders having different particle size of 0.5  $\mu\text{m}$ , 2.8  $\mu\text{m}$ , 12  $\mu\text{m}$  and 45  $\mu\text{m}$  were presintered at 1120°C for 2 h and then lanthanum aluminosilicate glass was infiltrated at 1100°C for 2 h in the interval of 0.1 h to investigate the penetration kinetic of the glass into the alumina preforms. The infiltration distance is parabolic with respect to time as described by the Washburn equation and the penetration rate constant, K, increases with raising the alumina particle size. The strength of glass-alumina composites increases as the alumina particle size reaches to 2.8  $\mu\text{m}$  due to the increase in packing, however, decreases with further increasing the alumina particle size. The fracture toughness of the composites rises with increasing the alumina particle size due to the crack bowing and the interaction between crack and alumina particles.

**Key words :** Alumina, Lanthanum-aluminosilicate glass, Melt-infiltration, Penetration kinetic, Parabolic

### 1. 서 론

다공성 전성형체에 유리를 침투시키는 용융침투법은 수축을 제어가 용이하고, 복잡한 모양의 제품을 간단하고 정확하게 만들 수 있고, 소결이 어려운 소재의 치밀화(densification), 원하는 기계적 물성의 복합체를 제조할 수 있어 널리 사용되고 있다.<sup>1,2)</sup> 특히, 치아수복시 심미성의 요구증대로 인하여 세라믹 인공치아(dental implant) 및 치관(all-

ceramic crown) 제조 시 많은 장점을 갖고 있다.<sup>3-5)</sup>

Hillig는<sup>1,2)</sup>  $\text{CaF}_2$ 를 SiC등 여러 지지상인  $\text{CaSiO}_3$ ,  $\text{SrSiO}_3$ ,  $\text{SrAlSi}_2\text{O}_8$ 에 침투시켜 치밀한 소결체를 얻었다. 침투 후 전성형체의 크기 변화는 거의 발생하지 않았으며 침투 시간은 침투제의 젖음성, 점도, 전성형체의 기공 크기에 결정된다고 보고되었다. Pan등은<sup>6)</sup>  $\text{CoSi(Ti)}$ 를 SiC에 간접 침투법을 이용하여 치밀한 소결체를 얻었으며 침투정도와 침투 시간과의 관계는 두 단계로 나누어지는데 초기단계에서는 직선적으로 변하고 최종단계에서는 서서히 감소하는 현상을 이론적으로 설명하였다. Tu와 Lang은<sup>7)</sup> Zr-nitrate와 Y-nitrate를

<sup>†</sup>Corresponding author : dylee@daelim.ac.kr

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 성형체에 침투시켰으며 침투는 두 단계로 발생한다고 보고하였다. Darcy에 의한 모세관 압력에 의한 빠른 첫 번째 침투와 Fick 법칙에 의한 가스의 시편 표면으로의 확산에 의한 두 번째 침투가 일어난다고 발표하였다.

일반적으로 탄화물, 질화물, 산화물 세라믹에 젖음성이 우수한 금속합금(metal alloy)을 위주로 용융 침투시켜 복합체를 제조하여 침투 깊이와 침투 시간에 따른 관계를 체계적으로 정립하고자 많은 연구가 진행되었으나<sup>6,8-10)</sup> 실험한 소재가 변화할 때마다 포물선(parabolic) 혹은 선형적 관계를 갖는 등 다른 기구에 의한 반응이 일어난다고 보고되었다. 최근에 산화물 지지상인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>나 MgO에 유리를 침투시켜 복합체를 제조하는 제조공정에 대한 연구는 진행되어 왔으나 침투 깊이와 침투 시간에 대한 연구는 미비한 상태이다.<sup>3,11-13)</sup> 따라서, 본 연구에서는 산화물인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>계 유리를 0.1시간 간격으로 2시간까지 용융 침투시켜 침투 깊이와 시간 간의 관계를 조사하였다. 또한, 알루미늄 입도 크기에 따른 유리-알루미늄 복합체의 기계적 특성을 조사하여 강도와 인성 간의 상관관계를 비교 분석하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시편 제조방법

#### 2.1.1. 강도 및 인성 시편 제조방법

출발물질인 알루미늄 분말은 평균입경이 0.5 μm(AES-11, Sumitomo, Tokyo, Japan), 2.8 μm(AL-M43, Sumitomo, Tokyo, Japan), 12 μm(AL-M43, Sumitomo, Tokyo, Japan), 45 μm(A-21, Sumitomo, Tokyo, Japan)를 각각 사용하였다. 강도 및 인성 실험용 시편은 직경이 20 mm인 금형을 이용하여 두께가 3 mm가 되도록 1차 성형한 후 140 MPa의 압력으로 2차 정수압 성형하였다. 성형체는 10°C/min의 승온 속도로 1120°C까지 승온한 후 2시간 유지한 후 노냉하였다. 부분적으로 소결된 알루미늄 위에 함침용 유리분말과 증류수를 섞어 시편의 두께보다 많이 바른 후 30°C/min의 승온 속도로 1100°C까지 승온한 후 4시간 유지하여 유리가 시편 내로 완전히 용융 침투되어 복합체가 형성되도록 하였다. 상기 실험조건은 In-Ceram의 제조공정과 같은 조건을 사용하였다.<sup>3-5,12,13)</sup> 원판형 복합체 시편은 0.04 μm의 알루미늄 슬러리를 이용하여 최종 경면 가공하였으며 960°C에서 10분간 열처리하여 가공 중에 발생될지 모르는 응력을 제거하였다.<sup>12,13)</sup> 가공 후 복합체의 최종두께는 1.7 mm이었다.

복합체에 사용된 함침용 유리는 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>계 알루미늄 침투용 유리로서 In-Ceram의 조성을 기준으로 제조하였으며 화학조성은 Table 1과 같다.<sup>3-5,13)</sup> 제조방법은 고순도 시약을 사용하였으며 칭량한 분말들을 마모 유발을 이용하여 건식 혼합한 후 백금 도가니에 장입하여 전기로에서 1400°C에서 2시간 유지한 후 수냉하여 프리트 한 후 디스크 밀(Pulverisette 13, Fritsch GmbH, Germany)을 이용하여

Table 1. Chemical Composition of the Infiltrant Glass

Oxides	Composition (wt%)
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	41.0
SiO <sub>2</sub>	16.3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.6
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.4
TiO <sub>2</sub>	4.75
CeO <sub>2</sub>	4.0
CaO	1.95
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.73

여 분쇄하고 100 메쉬를 전통하였다.

#### 2.1.2. 유리 침투용 시편 제조방법

유리 침투 깊이 측정용 시편은 직경이 10 mm, 두께가 15 mm로 되도록 2.1.1에서 기술한 것처럼 성형한 후 1120°C에서 2시간 열처리하여 준비하였다. 부분적으로 소결된 알루미늄 전성형체 위에 함침용 유리분말과 증류수를 섞어 유리가 침투할 수 있는 두께보다 많은 양을 충분히 바른 후 30°C/min의 승온속도로 1100°C까지 승온한 후 0.1시간 간격으로 2시간까지 유지하여 유리가 시편내로 용융 침투되도록 하였다. 용융 침투 시킨 시편은 다이아몬드 절단기로 시편의 두께방향으로 절단한 후 실체 현미경(Kanscope, Sometech, Korea)을 이용하여 침투 깊이를 직경방향으로 3번 측정하여 평균값으로 침투 깊이를 결정하였다.

### 2.2. 시편 특성 분석 실험법

#### 2.2.1. 강도 및 인성 실험방법

복합체의 기계적 특성인 강도와 인성은 직경이 20 mm, 두께가 1.7 mm인 시편을 사용하여 이축 곡강도(biaxial flexural strength)법과 압흔-강도(indentation-strength)법을 각각 이용하였다.<sup>12-17)</sup> 3점 및 4점 곡강도등 기존의 1축 강도 실험보다 결합에 대해 우수한 저항성을 갖는 이축 강도 실험은 ASTM F-394-78<sup>14)</sup>와 ISO 6474에<sup>15)</sup> 의거 응력률(stress rate)이 23 MPa · s<sup>1/2</sup>이 되도록 파괴한 후 결정하였다. 파괴인성은 시편의 인장방향 중심에 균열의 길이가 압흔체의 대각선 길이보다 2.5배 이상이 되는 하중으로 압흔하여 이축 곡강도법으로 실험 한 후, Chantikul등이<sup>16)</sup> 제안한 식을 이용한 압흔-강도법을 이용하여 결정하였다.<sup>12,13,17)</sup>

#### 2.2.2. 기타 특성 실험방법

출발물질인 상용 알루미늄 분말의 평균입경 및 분포는 레이저 particle size analyzer를 이용하여 측정하였으며 소결체의 상대밀도는 아르키메데스법을 이용하여 측정하였다. 알루미늄 분말의 충전률은 2000번 충전(tapping)을 한 후 충전밀도(tap density) (Autotap AT-2, QuantaChrome Co., Boynton Beach, USA)를 결정하였다. 복합체의 미세조직 및 성분분석은 전자현미경(SEM/EPMA, JXA-8600, Jeol, Japan)을 이용하여 관찰하였다.

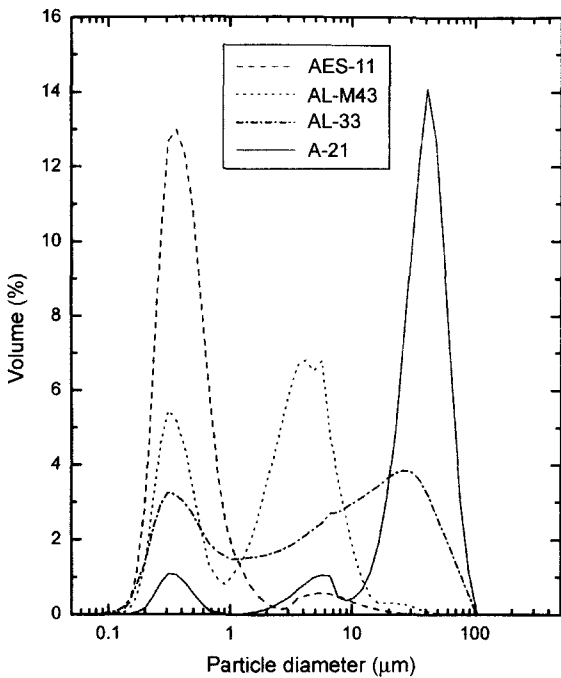


Fig. 1. Comparison of particle size distribution for as-received alumina powders.

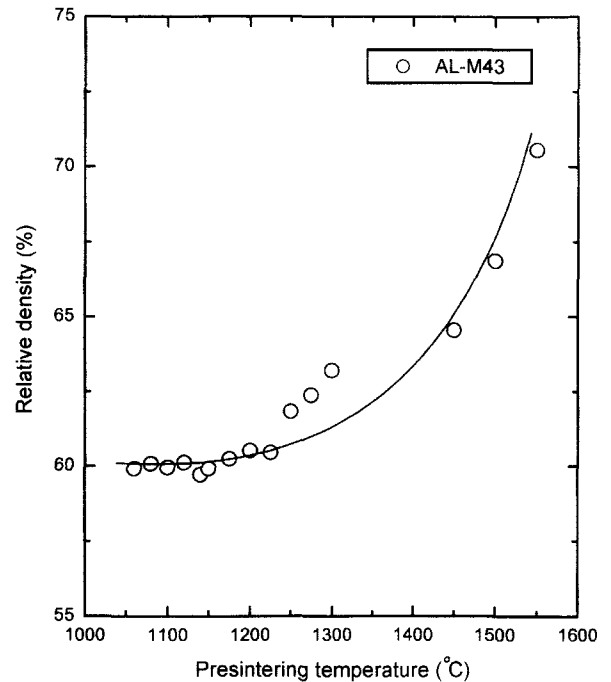


Fig. 2. Relative density of AL-M43 as a function of presintering temperature.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 상용 알루미나의 충전특성

상용 알루미나 분말의 입도 분포는 laser particle size analyzer로 측정하였으며, 측정결과는 Fig. 1에 나타나 있다. Fig. 1에서 보는 것처럼 trimodal 입도 분포(powder mixture)를 가진 A-21를 제외하곤 모두 bimodal 입도 분포가 관찰되었다. AES-11은 측정된 분말 중 가장 좁은 입도 분포 범위 뿐만 아니라 작은 입자의 양이 큰 입자보다 상당히 우세하여 거의 monosize 입도 분포이었다. 하지만, AL-M43과 AL-33은 전형적인 bimodal 분포를 나타내었으며 큰 입자 양이 작은 입자보다 많은 조건이었다. 큰 입자와 작은 입자 양이 다른 bimodal 분포를 갖는 알루미나 입도 범위 (width)와 치밀화의 상관관계에 의하면 입도 분포 범위를 나타내는  $\ln \sigma (= \ln(D_{50}/D_{16}))$ ,  $D_x$ 는 누적 입도 분포(cumulative particle size distribution)가 x%일 때의 입도가 0.25~0.50일 때 치밀화(densification)가 최소값을 갖다가 증가한다고 보고되었다.<sup>18)</sup> 이 상관관계에서 monosize 분말의  $\ln \sigma$  값은 0이고  $\ln \sigma$  값이 증가할수록 입도 범위는 넓은 것을 의미한다. AES-11, AL-M43, AL-33, A-21의  $\ln \sigma$  값은 각각 0.4, 2.0, 2.8, 0.75이었다. 본 실험에서는 평균 입경이 다른 분말간의  $\ln \sigma$  값으로 절대적으로 비교할 수는 없지만 AES-11의 충전 특성(packing factor)은 큰 입자 양이 적으므로 낮을 것으로 사료되었다. 충전률(packing density)은 큰 입자들에 의하여 연속적 망목구조(network)를 가진 골격(skeletal)

사이의 침입형 기공(interstitial pore) 안을 작은 입자들이 채움으로 증가하는데, 작은 입자가 많은 경우에는 높은 표면적 에너지 때문에 충전 보다는 수축(shrinkage)이 빨리 진행된다고 보고되었다.<sup>18)</sup> 충전특성(packing factor)을 실험적으로 충전밀도로 측정하여 분석한 결과 AES-11, AL-M43, AL-33, A-21의 충전밀도값은 각각 22%, 28%, 30%, 22%로 bimodal 입도 분포를 가지면서 입도 범위가 넓은 AL-33이 충전률에 가장 효과적이었다. Yeh와 Sacks<sup>19)</sup>은 충전률이 높으면 성형밀도가 우수하므로 인공치아등 복잡한 형상의 제품 제조 시 수축률이 거의 없는(near net shape) 이점이 있다고 보고하였다.

#### 3.2. 알루미나 전성형체의 기공분포

1차 소결 온도별 AL-M43 전성형체(preform)의 상대밀도 값은 Fig. 2에서 보는 것처럼 1200°C까지 59~60%를 유지하다가 온도가 증가함에 따라 상대밀도값도 증가하였다. 1200°C까지 알루미나 입자들이 재배열하여 neck을 형성하는 초기 소결단계로 유리 용융 침투에 적합한 다공성 전성형체(porous preform)를 제조하기 위하여 1200°C이하 온도를 1차 소결 온도로 하였다.<sup>19-21)</sup> 1120°C에서 2시간 소결한 다공성 전성형체를 수은 porosimeter를 이용하여 측정된 기공의 분포는 Fig. 3에 나타나 있다. 모든 알루미나 분말들은 단일 크기가 아닌 여러 크기의 pore들이 분포되어 있었다. AL-M43과 AL-33은 기공 크기 범위(range) 차이가 있지만 거의 유사한 평균 기공 크기와 기공 크기 분포가 관찰되었

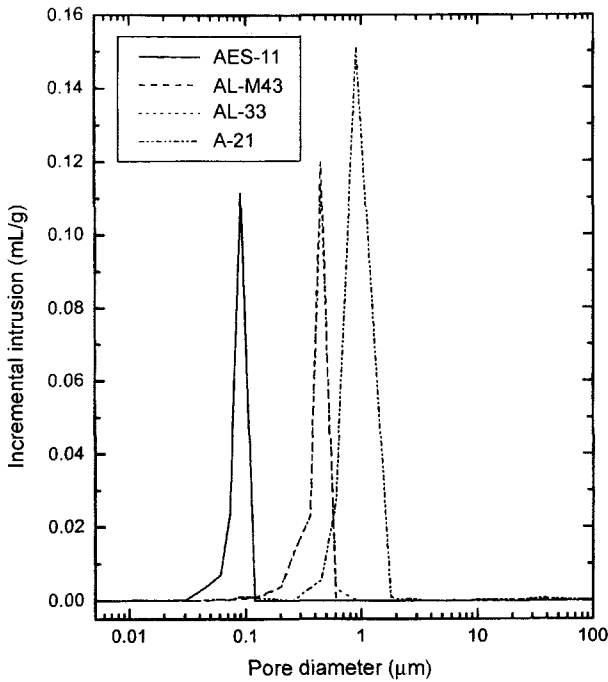


Fig. 3. Comparison of pore size distribution for as-received alumina powders.

다. 하지만, AES-11과 A-21은 뚜렷한 기공 크기 및 분포 차이가 발생하였는데 이는 초기 분말 입자 크기 분포 및 충전률 차이로 사료된다.<sup>20)</sup>

3.3. 유리 침투 거동

기공의 모양을 단일 크기의 단순히 평행한 실린더 모양으로 가정한 Washburn의 식에 모세관압을 고려한 Poiseuille 식을 적용하면 식(1)과 같다.<sup>1)</sup>

$$\frac{x^2}{t} = \frac{\gamma D \cos \theta}{4\eta} = \frac{fr \gamma \left(\frac{r^3}{r_0^2 R}\right)}{8\eta} = K \tag{1}$$

x, t, γ, f, r, r<sub>0</sub>, R, D, θ, η, K는 각각 침투 깊이 (penetration depth), 침투 시간 (infiltration time), 표면장력 (surface tension), 단위면적당 모세관 수 (number of capillary), 모세관 반경 (single capillary radius), 평균 모세관 반경, effective 모세관 반경 (effective capillary radius), 모세관 직경 (capillary diameter), 접촉각도 (wetting angle), 점성 (viscosity), 침투상수 (infiltration rate constant)이다.

실험결과, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>계 유리와 알루미늄 간의 접촉각도는 0도이었다.<sup>13)</sup> D/2 = r = r<sub>0</sub>이고 접촉각도가 0이라면 x<sup>2</sup>/t = K가 되는 것을 알 수 있다. 따라서, 식(1)에서 보는 것처럼 침투 깊이는 침투시간의 1/2승에 비례하고, 침투 시간은 점성에는 반비례하지만, 표면장력과 기공 크기에 비례하는 것을 알 수 있다.<sup>22)</sup> 침투상수인 K의 단위는 확산계수와 같다.

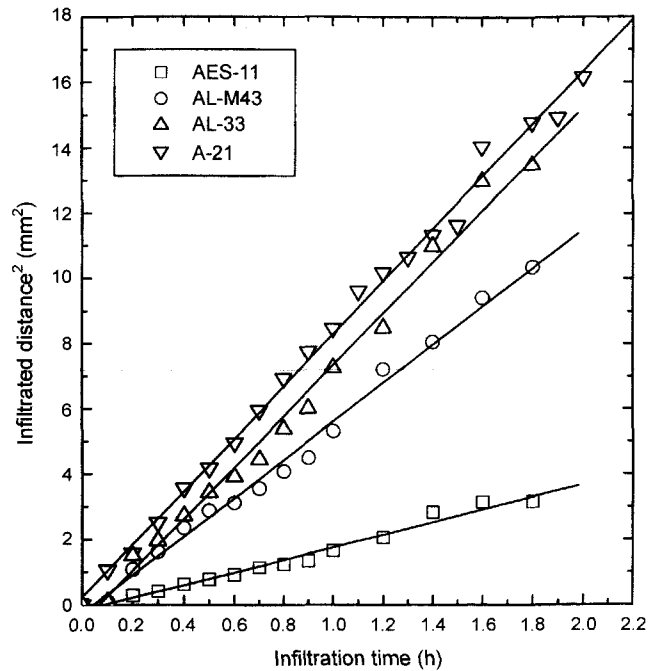


Fig. 4. (Infiltrated distance)<sup>2</sup> as a function of infiltration time for AES-11, AL-M43, AL-33 and A-21 preforms, respectively.

La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>계 유리 침투시간과 침투 깊이에 대한 결과는 Fig. 4에 도시되어 있다. 일반적으로, 일정 깊이에 유리가 도달되는 시간은 기공의 크기에 비례한다고 발표되었다.<sup>1,5,22)</sup> In-Ceram사의 경우, 인공 치관(crown)이나 브릿지(bridge) 제조하는데 필요한 두께는 1~2 mm로 1 mm 두께의 원판형 표준 시편에 침투시키는데 1.5시간이 소요된다고 보고되었다.<sup>5)</sup> 하지만, Fig. 4에서 보는 것처럼 AES-11, AL-M43, AL-33, A-21의 1 mm의 두께에 도달하는데 걸리는 침투 시간은 각각 0.61, 0.22, 0.19, 0.09시간이 소요되었다. 그러므로, 유리의 침투 능력은 모세관압(capillarity)에 의존하므로 침투상수(K)는  $fr \gamma (r^3/r_0^2 R) / 8\eta$ 로 표시된다.  $\gamma/8\eta$ 는 유리 조성의 상수이고,  $fr(r^3/r_0^2 R)$ 는 알루미늄 미세조직에 의존하는 상수이다. 모세관 반경은 식(1)에서처럼 이론적으로 실린더의 크기를 면적당으로 계산한 것이고 기공크기는 실제 재료가 갖고 있는 것이므로, 일정시간당 유리 침투 능력은 젖음성 보다는 기공 크기의 함수라는 것을 알 수 있다. 유리의 침투능력은 기공의 크기가 증가할수록, 유리의 점성(viscosity)과 접촉각이 감소할수록 증가한다고 보고되었다.<sup>1,2)</sup> 따라서, 유리 침투 능력은 Fig. 4에서 보는 것처럼 유리 침투 시간이 증가할수록 식(1)에서 보는 것과 같이 포물선 형태로 증가하였으며, 증가율은 기공 크기가 증가하는 AES-11, AL-M43, AL-33, A-21순으로 증가하였다. Fig. 4의 침투 시간과(침투깊이)<sup>2</sup>과의 상관관계에서 직선회기(linear regression)법으로 측정된 K 값은 입자 크기가 증가함에 따라  $5.34 \times 10^{-6}$ ,  $1.63 \times 10^{-5}$ ,  $2.18 \times 10^{-5}$ ,  $2.23 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/

s로 증가하였으며 실험적 결과는 Washburn 식(1)과 잘 일치하였다.<sup>1,5)</sup>

### 3.4. 복합체내 유리의 EPMA 분석

일반적으로 submicrometer의 알루미나는 유리 용융 침투 시 유리에 용해가 되어 큰 입자에서 재석출이 발생한다고 보고되었다.<sup>4)</sup> 알루미나의 유리에 대한 용해 현상을 관찰하기 위하여 AES-11(0.5 μm)이 분산된 복합체의 EPMA를 사용한 line profile의 결과가 Fig. 5에 나타나있다. Fig. 5(b)에 의하면 용융 침투 시 유리의 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 SiO<sub>2</sub>가 선택적으로 알루미나의 결정입계를 따라 기공 속으로 용융 침투되는 것이 관찰되었다. 하지만, 알루미나의 유리에 대한 용해는 La, Al, Si을 정성 분석한 결과 복합체의 알루미나 입자내는 각각 21%, 72%, 6%이었고 알루미나 입자간 유리에서는 각각 60%, 19%, 20%이었다. 복합체 유리내의 Al 성분(~20%)은 알루미나 입도에 상관없이 일정하게 유지되었다. 본 연구에서 사용된 유리의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 양은 15.6%이었으므로 유리상에 존재하는 19%의 Al은 대략 ~13%의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 의미하므로 유리 용융 침투 시 알루미나의 용해는 무시할 수 있는 것으로 추정된다.

### 3.5. 유리-알루미나 복합체의 기계적 특성

#### 3.5.1. 충전률이 강도에 미치는 영향

유리-알루미나 복합체의 겉보기 밀도값은 각각 3.85 g/cm<sup>3</sup>, 3.81 g/cm<sup>3</sup>, 3.84 g/cm<sup>3</sup>, 3.71 g/cm<sup>3</sup>이었다. 알루미나와 유리의 이론밀도를 각각 3.97 g/cm<sup>3</sup>과 3.667 g/cm<sup>3</sup>로<sup>3)</sup> 가정하고 부피분율을 측정하여 계산한 결과, AES-11, AL-M43, AL-33, A-21의 상대밀도값은 각각 99.1%, 99.3%, 99.9%, 96.2%로 용융침투법으로 제조한 유리-알루미나 복합체의 치밀화가 우수한 것으로 관찰되었다. 유리 부피분율은 알루미나 입도가 증가함에 따라 각각 29%, 44%, 41%, 37%이었다. A-21의 경우 다소 낮은 값이 관찰되었는데 Fig. 1의 알루미나 입도 분포에서 보는 것처럼 큰 입자들의 양이 작은 입자 양보다 상당히 많은 것이 관찰되었다. 큰 입자들은 성형 시 전성형체 내에 연속적인 망목구조를 가진 골격을 형성하는데 이런 구조적 강성(structural rigidity)은 유리 침투능력을 향상시키지만 수축을 저해하며,<sup>18-21)</sup> Fig. 3에서 보는 것처럼 기공 크기 분포가 넓게 분포되어 있어 유리 침투의 어려움으로 복합체의 치밀화가 제약이 되어 상대밀도값이 작은 것으로 추정된다.

유리-알루미나 복합체의 기계적 특성 실험 결과가 Fig. 6

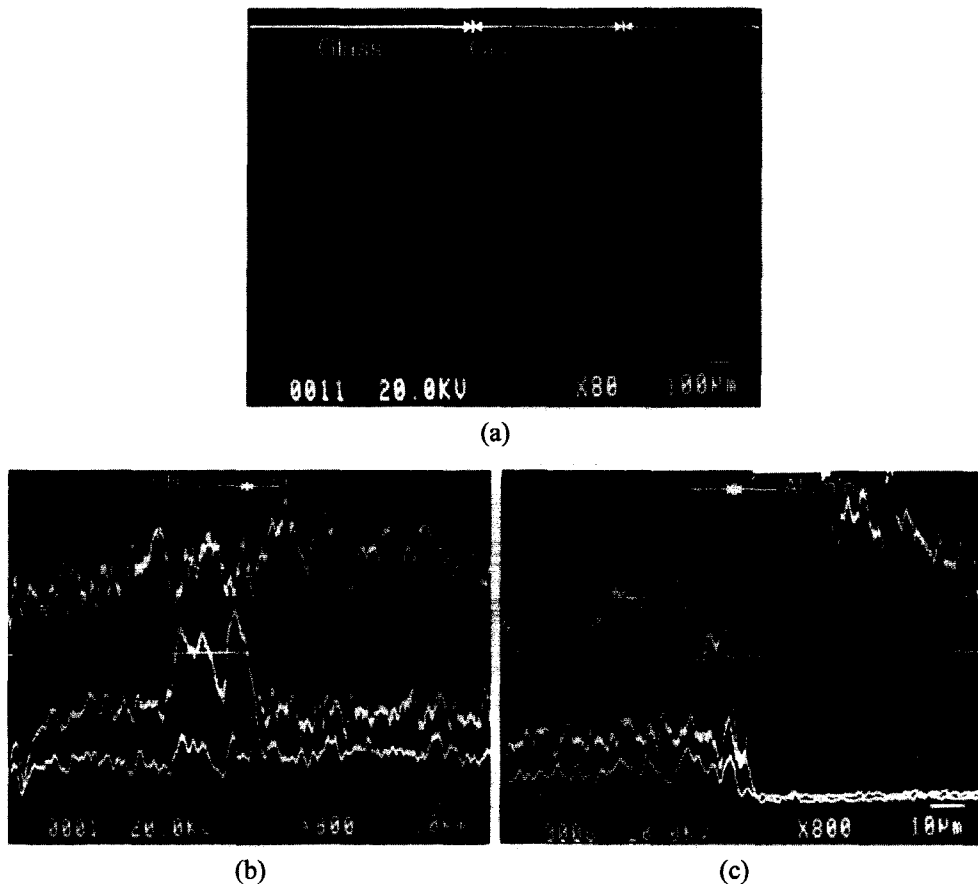


Fig. 5. SEM line profile of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass penetration into AES-11 alumina preforms: (a) interfacial microstructure; (b) interface between glass and composite; (c) interface between composite and alumina.

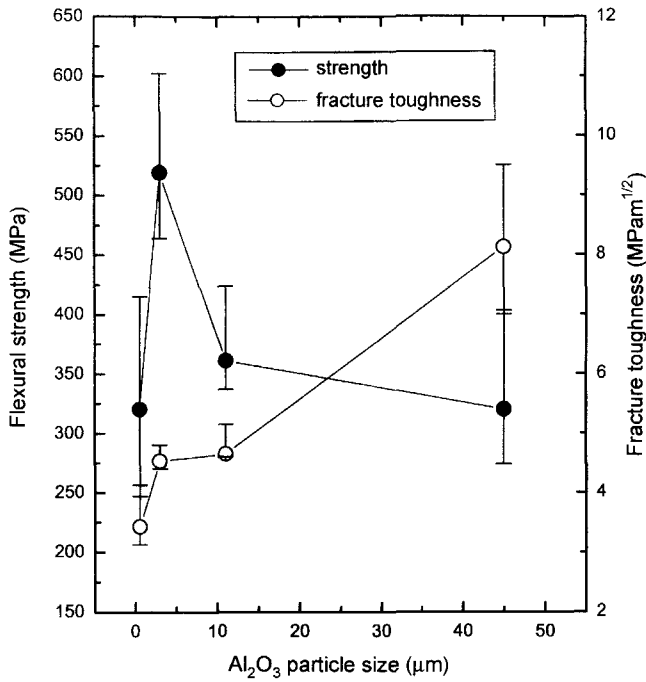


Fig. 6. Flexural strength and fracture toughness of glass-alumina composites having different alumina particle size.

에 나타나 있다. 강도와 인성값은 AES-11에서 AL-M43이 사용된 복합체로 갈수록 증가하였다. AES-11이 분산된 복합체의 상대적으로 낮은 기계적 물성은 낮은 밀도값과 충전률로 추정된다. 또한, 알루미나 입자 크기의 함수인 작은 기공 (0.08 μm)로 인하여 Fig. 4에서 보는 것처럼 유리 침투의 어려움을 유발시켜(유리 부피분율: 29%) 복합체의 치밀화가 완전하지 못하여 기계적 특성이 낮은 것으로 사료된다. 상대적으로 AL-M43이 분산된 복합체는 bimodal 입도 분포로 인한 우수한 충전률과 0.44 μm의 평균 기공 크기로 인하여 유리 침투가(44%) 용이하여 복합체의 치밀화가 우수하여 기계적 물성이 증진된 것으로 추정된다.<sup>3,12,13,23)</sup> 또한, bimodal 입도 분포를 가진 AL-M43이 분산된 복합체의 최적의 강도값은 우수한 충전률로 인한 인성의 증가 효과도 있는 것으로 사료된다.<sup>23)</sup>

Fig. 6에 의하면 AL-M43이 분산된 복합체에서 알루미나 입도가 증가할수록 강도값은 감소하였다. 일반적으로 유리의 결함 크기는 50 μm로써 평균 알루미나 입자간 거리 (4.8 μm, 16.5 μm) 보다 큰 AL-M43, AL-33의 경우에는 결함의 크기가 입자간 평균 거리에 의하여 결정되어지며 강도의 관계식은 식(2)와 같다.<sup>23)</sup>

$$\sigma = \left[ \frac{3\gamma E\Phi}{\pi R_{Al}(1-\Phi)} \right]^{1/2} \quad (2)$$

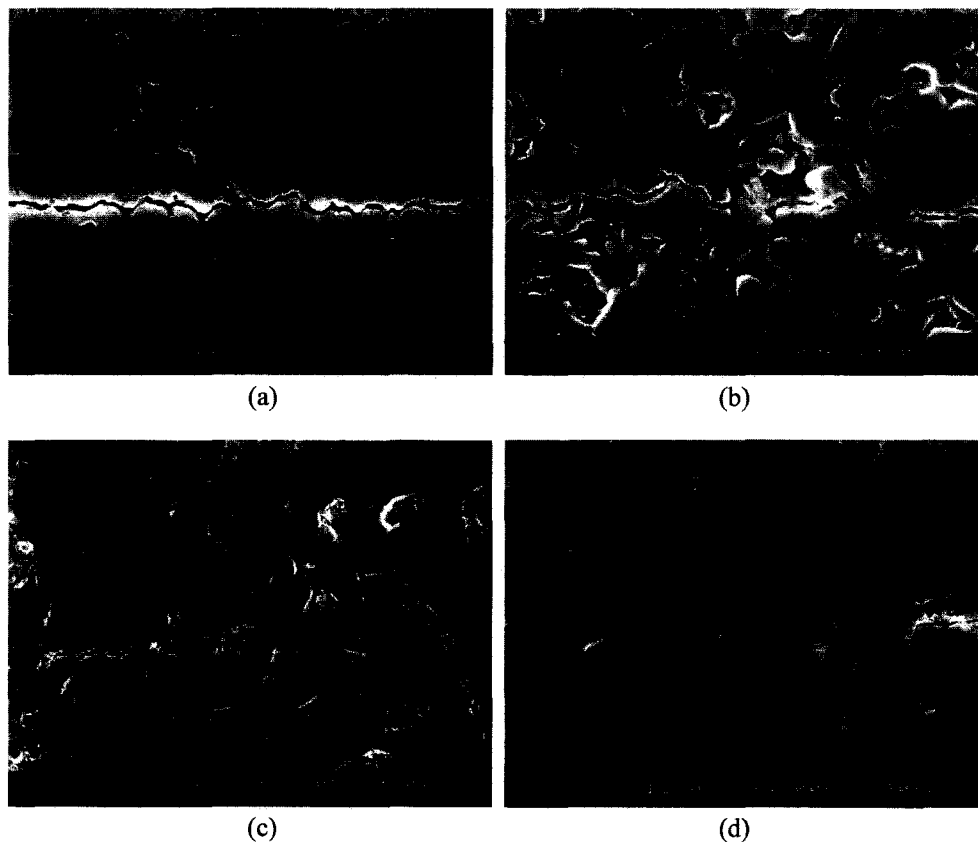


Fig. 7. SEM micrographs of imaged with backscattered electrons of the indented (a) AES-11, (b) AL-M43, (c) AL-33 and (d) A-21 dispersed glass composites, respectively.

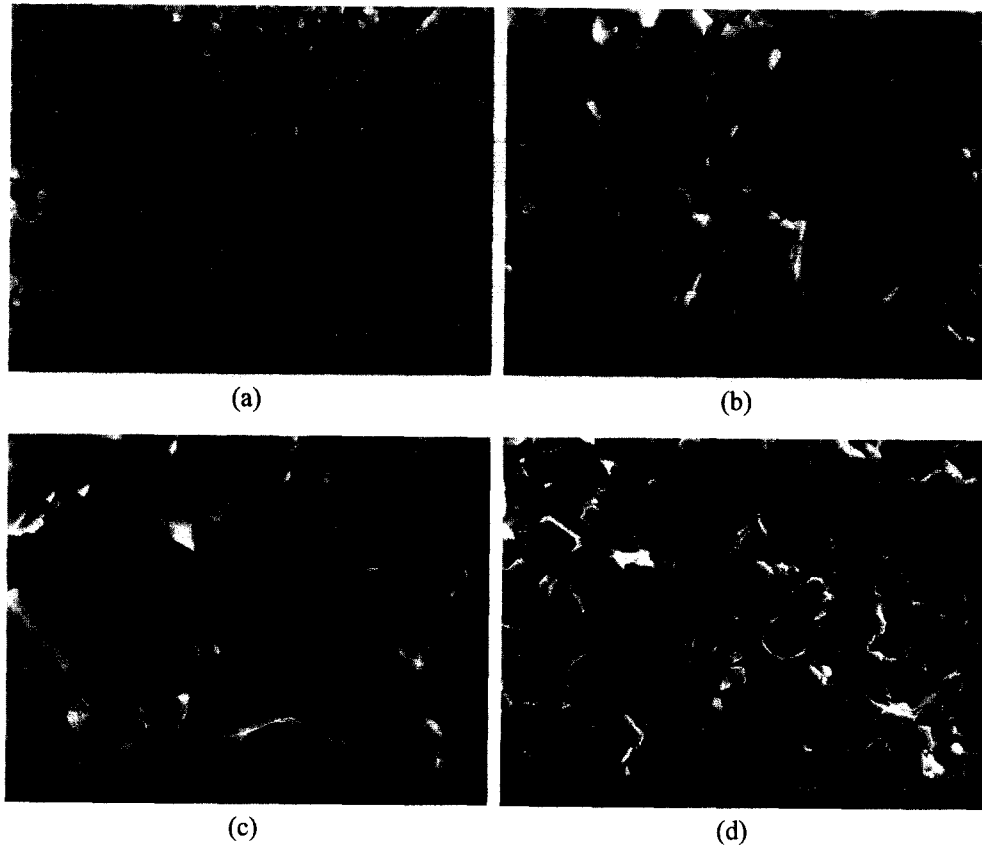


Fig. 8. SEM micrographs of imaged with backscattered electrons of fracture surfaces of (a) AES-11, (b) AL-M43, (c) AL-33 and (d) A-21 dispersed glass composites, respectively.

$\sigma$ ,  $E$ ,  $\Phi$ ,  $R_{Al}$ 은 각각 강도, 탄성계수, 알루미나 부피분율, 알루미나 입자 크기 반경이다. 식(2)에 의하면 강도는 알루미나 입도 크기와 부피분율에 의하여 결정되어진다. AL-M43과 AL-33의 경우 알루미나의 부피분율(44%, 41%)의 차이는 거의 없으므로 알루미나 입도에 의하여 강도값이 결정된다는 것을 식(2)에서 알 수 있으며 실험적 결과와 잘 일치하였다.

평균 알루미나 입자간 거리( $54 \mu\text{m}$ )가 유리의 결합 크기( $50 \mu\text{m}$ ) 보다 큰 A-21이 분산된 복합체의 경우 강도의 관계식은 식(3)과 같다.

$$\sigma = \sigma_0(1 - \Phi)^{-1/2} \quad (3)$$

$\sigma_0$ 는 원래 강도값이다. 식(3)에 의하면, 결합의 크기는 알루미나의 부피분율이 증가할수록 결합의 크기를 감소시켜 강도값의 증가를 나타내는 것을 의미한다. 하지만, 3.1절에서 언급한 것처럼 A-21의 충전률(tap density)은 22%로 monosize인 AES-11과 거의 유사하였다. 또한, 유리 부피분율이 AL-M43이나 AL-33 보다 낮은 37%이었으며 밀도값 (96.2%)도 다른 복합체에 비하여 낮아 유리 침투가 어려워 복합체의 치밀화 제약으로 강도값이 낮은 것으로 사료된다.

### 3.5.2. 알루미나 입도가 인성에 미치는 영향

인성값은 Fig. 6에서 보는 것처럼 알루미나 입도가 증가할수록 증가하였다. 세라믹 입자 복합체의 인성 강화 기구들 중에 입자간 거리에 지배되는 기구는 균열 휨(crack bowing)이며 파괴인성은  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 계 유리와 알루미나 평균 입자간 거리의 역수와 직선적인 관계를 갖는다고 보고되었다.<sup>3,12,13</sup> Fig. 7의 압흔에 의한 균열 관찰에서 보는 것처럼 알루미나 입도가 증가할수록 균열 전파시 저항성(crack pinning)이 증가하는 것이 관찰되었다. 균열과 알루미나 입자간의 결합인 복합체 파단면의 계단(step)과 돌출(protrusion) 현상이 Fig. 8에서 보는 것처럼 알루미나 입도가 증가할수록 우수하였다. 따라서, 세라믹 입자 복합체의 인성 강화 기구들 중에 입자간 거리에 의해 지배되는 강화 기구는 균열 휨이며 균열전파시 저항성은 알루미나 입자 크기에 의존하는 것이 실험적으로 관찰되었다.<sup>3,4,13</sup>

## 4. 결 론

상용 알루미나 분말(0.5, 2.8, 12,  $45 \mu\text{m}$ )을 die-press법을 이용하여 다공성 전성형체를 제조하고  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 계 유리를 용융 침투시켜 유리 침투 깊이와 침투 시간간의

kinetic을 조사하였다. 유리 침투시간이 증가할수록 침투깊이는 포물선 관계로 증가하였으며 침투 상수인  $K$ 는 기공 크기의 함수인 알루미나 입도가 증가할수록 증가하였다. 유리-알루미나 복합체의 강도값은 bimodal 입도 분포를 가지면서 충전률이 가장 우수한  $2.8\ \mu\text{m}$  알루미나가 분산된 복합체까지 증가하다가 알루미나 입도가 증가할수록 충전률의 저하로 인하여 감소하였다. 파괴인성은 알루미나 입도가 증가할수록 균열 휨과 균열과 알루미나 입자간의 결합에 의하여 증가하였다.

### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(과제번호: 2000-1-30100-011-3) 지원으로 수행되었음.

### REFERENCES

1. W. B. Hillig, "Melt Infiltration Approach to Ceramic Matrix Composites," *Comm. Am. Ceram. Soc.*, **71**(2), C96-C99 (1988).
2. W. B. Hillig, "Ceramic Composites by Infiltration," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **6**, 674-683 (1985).
3. D-J. Kim, M-H. Lee and C-E. Kim, "Mechanical Properties of Tape-cast Alumina-glass Dental Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**(11), 3167-3172 (1999).
4. W. D. Wolf, L. F. Francis, C-P. Lin and W. H. Douglas, "Melt-infiltration Processing and Fracture Toughness of Alumina-glass Dental Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76**(10), 2691-2694 (1993).
5. H. Hornberger, Strength Microstructure Relationships in a Dental Alumina Glass Composite, Ph.D. Dissertaion, University of Birmingham, 1995.
6. Y. Pan, X. S. Yi and J. L. Baptista, "Kinetic Study of Cobalt Silicide Infiltration into Silicon Carbide Preforms," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**(12), 3459-3465 (1999).
7. W-C. Tu and F. E. Lang, "Liquid Precursor Infiltration Processing of Powder Compacts: I, Kinetic Studies and Microstructure Development," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(12), 3277-3282 (1995).
8. E. J. Gonzalez and K. P. Trumble, "Spontaneous Infiltration of Alumina by Copper-oxygen Alloy," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(1), 114-120 (1996).
9. X. M. Xi and X. F. Yang, "Spontaneous Infiltration of Aluminum-silicon Alloy into Silicon Carbide Preforms in Air," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(1), 103-108 (1996).
10. J. C. Rawers and W. R. Wrzesinski, "Metal Infiltration of Selected Intermetallics into SiC," *J. Mater. Sci. Lett.*, **9**, 503-505 (1990).
11. S. Y. Choi and J. M. Ahn, "Viscous Sintering and Mechanical Properties of 3Y-TZP-reinforced LAS Glass-ceramic Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**(12), 2982-2986 (1997).
12. M-H. Lee, D-J. Kim, D. Y. Lee, J-H. Lee and C-E. Kim, "Mechanical Properties of Alumina-glass Dental Composites Prepared from Aqueous-based Tape Casting," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **36**(12), 1123-1131 (1999).
13. D. Y. Lee, J-W. Jang, M-H. Lee, D-J. Kim, I-S. Park, J-K. Lee and B-Y. Kim, "Glass-alumina Composites Prepared by Melt-infiltration: I. Effect of Alumina Particle Size," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38**(9), 799-805 (2001).
14. Standard Test-method for Biaxial Flexure Strength (Modulus of Rupture) of Ceramic Substrates, ASTM Designation F 394-78, Annual book of ASTM Standards Vol. 15.02, Section 15, 446-450. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1996.
15. International Standard of Implants for Surgery - Ceramic Materials Based on High Purity Alumina, ISO 6474:1994 (E), Geneve, Switzerland.
16. P. Chantikul, G. R. Anstis, B. R. Lawn and D. B. Marshall, "Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: II. Strength Method," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(9), 539-543 (1981).
17. D. Y. Lee, D-J. Kim, M-H. Lee and J-W. Jang, "Flaw Tolerance of (Y,Nb)-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  Composites," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **38**(1), 56-60 (2001).
18. R. M. German, "Sintering Densification for Powder Mixtures of Varying Distribution Widths," *Acta Metall. Mater.*, **40**(9), 2085-2089 (1992).
19. T. Yeh and M. D. Sacks, "Effect of Particle Size Distribution on the Sintering of Alumina," *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**(12), C484-C487 (1988).
20. J. Zheng and J. S. Reed, "Effects of Particle Packing Characteristics on Solid-state Sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(5), 810-817 (1989).
21. J. P. Smith and G. L. Messing, "Sintering of Bimodally Distributed Alumina Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(4), 238-242 (1984).
22. E. O. Einset, "Capillary Infiltration Rates into Porous Media with Applications to Silcomp Processing," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(2), 333-338 (1996).
23. D. P. Hasselman and R. M. Fulrath, "Proposed Fracture Theory of a Dispersion-strengthened Glass Matrix," *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**(2), 68-72 (1966).