

수계 공정에 의한 알루미나 테이프로 제조한 세라믹 인공치관용 알루미나-유리 복합체의 기계적 물성

이명현 · 김대준 · 이득용* · 이정훈** · 김창은***

한국과학기술연구원 재료연구부

*대림대학 금속재료과

**연세대학교 세라믹 공학과

(1999년 7월 22일 접수)

Mechanical Properties of Alumina-Glass Dental Composites Prepared from Aqueous-Based Tape Casting

Myung-Hyun Lee, Dae-Joon Kim, Deuk-Yong Lee*,
Jeong Hoon Lee** and Chang-Eun Kim**

Material Research Division, Korea Institute of Science and Technology,

PO Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea

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

**Department of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

(Received July 22, 1999)

초 록

수계 공정으로 알루미나 테이프를 성형하여 1120°C에서 소결하고, 1100°C에서 유리를 침투시켜 세라믹 인공치관용 알루미나-유리 복합체를 제조하였다. 테이프의 조성물 즉, 알루미나 분말, 결합제, 가소제 함량에 따른 복합체의 곡강도와 파괴인성의 변화를 관찰하였다. 강도와 인성은 알루미나 테이프 내의 알루미나 분말과 결합제의 함량이 높아질수록 증가하였다. 이러한 결과는 성형 테이프 내 알루미나의 평균 입자간 거리에 미치는 구성물들의 영향과 일치하였으며, 이로부터 유리 함침 알루미나 복합체의 높은 강도는 균열 휨(crack bowing)에 의한 인성강화의 결과인 것으로 예상할 수 있었다. 3차원 형태인 인공치관 성형에 적당한 조성을 갖는 수계 캐스트 테이프로 제조한 복합체는 523 MPa, 3.3 MPa·m^{1/2}의 이축곡강도 및 파괴인성 값을 나타내었다. 복합체의 수축률은 열간 성형 압력의 증가에 따라 감소하였다.

ABSTRACT

Alumina-glass composites, which are considered as the material of the choice for all ceramic dental crown, was prepared by aqueous-based tape casting and sintering for 2 h at 1120°C, followed by glass infiltration for 2 h at 1100°C. Biaxial strength and fracture toughness of the composites were evaluated to determine the optimum composition of the tape as a function of the amount of constituent, such as alumina, binder, and plasticizer. The strength and the fracture toughness of the alumina tape increased with increasing the contents of alumina and binder. These observations are consistent with influence of the constituents on mean alumina particle distance in tapes, suggesting that high strength of the glass infiltrated alumina composites is related to toughening by crack bowing. The biaxial strength and the fracture toughness of the composite containing the optimum constituent composition were 523 MPa and 3.3 MPa·m^{1/2}, respectively.

Key words : All-Ceramic Crown, Infiltration, Aqueous-Based Tape Casting, Mean Particle Distance

1. 서 론

심미적인 치아 수복에 대한 요구 증대와 수복 시 일반적으로 사용해오던 금속에 의한 부작용 등에 따라 세라믹 인공치관(all-ceramic crown)의 개발과 도입이 활발히

진행되고 있다. 이들 중 In-Ceram 방식의 세라믹 인공치관은 슬립캐스팅, 소성 그리고 다공성 구조에 유리를 용융 침투시키는 공정으로 제조하며, 높은 인성과 강도를 나타낸다.^{1,2)} 이 방식이 기존의 치과용 세라믹스에 비교하여 뛰어난 물성을 나타냄에도 불구하고, 균일한 두께

의 코어를 제조하기 위하여 여러 단계의 공정을 거치고, 공정 수행에 장시간이 요구되는 단점이 있다. 따라서 이 공정은 숙련된 기능인이 필요하며, 기공소에서 문제를 발생시킬 수 있는 잠재적 요인들을 가지고 있다. 이러한 공정을 알루미늄나 테이프를 이용하고, 석고몰드 위에서 열간 가압을 가하는 손쉬운 공정으로 대체하여 개선한 연구 결과가 발표되었다.^{3,4)}

본 연구에서 사용한 테이프는 닥터블레이드(Doctor Blade) 방식으로 제조하였다. 닥터블레이드 방식에 의한 테이프 캐스팅은 주로 전자산업에서 얇고 평평한 세라믹 기판을 제조하는데 일반적으로 이용되어왔다.^{5,6)} 이 공정에서는 세라믹스 분말, 용매, 분산제, 결합제 및 가소제로 구성된 슬러리를 일정한 높이를 유지하도록 조절된 블레이드와 이동하는 필름 사이로 연속적으로 공급하여 테이프를 제조한다. 테이프 캐스팅에서는 재현성 있는 우수한 성질의 테이프를 제조할 수 있는 장점으로 인하여 Ketone이나 Toluene 등을 용매로 사용하는 비수계 공정을 일반적으로 사용하여 왔다. 그러나 비수계 공정에 의한 테이프 캐스팅 법은 휘발성이 강한 유독성 유기용매의 사용으로 폭발의 위험, 환경오염 등의 문제점을 가지고 있다.⁷⁾ 근래에 들어 환경 규제가 강화됨에 따라 환경 친화적인 수계 공정으로의 대체가 요구되어 여러 재료의 수계 테이프 캐스팅 공정에 대한 연구가 활발히 진행되고 있는 상황이다. 그러나 수계 공정의 이용은 느린 건조 속도, 수소결합에 의한 분말 응집, 그리고 수계 결합제의 낮은 결합력 및 그에 따라 요구되는 결합제 첨가량 증가 등의 문제점이 있다.^{8,9)} 본 연구에서는 수계 공정을 이용하여 알루미늄나 테이프를 제조하고, 이 알루미늄나 테이프를 인공치관용 알루미늄나-유리 복합체로 응용하는 데 있어서 그 가능성과 문제점들을 기계적 물성 관찰 등을 통하여 평가하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 테이프 제조

입체 형상을 제조하기 위한 유연성이 큰 세라믹 테이프를 수계 공정에 의한 닥터 블레이드 법으로 제조하였다. 알루미늄나 분말은 평균입경이 3 μm 인 갖는 AL-M43 (Sumitomo, Tokyo, Japan)을 사용하였고, 용매로는 증류수를 사용하였다. 분산제로는 암모니아염 계열의 Duramax D-3005(Rohm and Haas, U.S.A.)를 사용하였는데, 그 최적량은 분산제 첨가량과 점도의 변화를 관찰한 곡선에서 최소인 점 0.2 wt% 이었다. 결합제로는 PVA (Poly vinyl alcohol, $M_w = 124,000 \sim 186,000$, 98~99% hydrolyzed, Aldrich, U. S. A)를 사용하였다. 분자량이 큰 PVA를 사용한 이유는 높은 결합력 및 인장강도, 그

리고 슬러리의 적절한 점도유지를 위해서였다. 사용한 PVA 결합제의 최대 용해도는 13%로 알려져 있으며 본 실험에서는 가장 안정하면서 최적 점도를 보이는 10 wt%의 농도로 결합제 수용액을 제조하여 사용하였다. PVA와 같이 쓰일 수 있는 효과적인 가소제로는 glycerin과 낮은 분자량을 갖는 PEG(poly ethylene glycol)가 있으며, 큰 분자량의 PEG는 PVA와 상용성이 좋지 않아 수화도가 낮은 PVA와 상용이 가능하다고 보고되고 있다.¹⁰⁾ 따라서 가소제로 분자량 400의 PEG (Polyethylene Glycol, Yakuri, Japan)를 사용하였다. 또한 혼합과정 중에 발생하는 기포를 제거하기 위해 미량의 소포제(SN-Deformer 483, San Nopco Korea Ltd)를 사용하였다.

제조한 테이프의 유기 첨가물 조성을 Table 1에 나타내었다. 결합제와 가소제는 알루미늄나 100g에 대해 각각 4.3~10.6 wt%, 5.6~10.6 wt%의 조성 범위에서 첨가되었다. 테이프 캐스팅용 슬러리는 일차로 알루미늄나, 용매 그리고 분산제를 폴리에틸렌 jar에 투입하여 24시간 볼 밀링한 후, 각 알루미늄나분말과 유기첨가물과의 비(a/a+o) 및 결합제와 가소제의 양의 비(b/b+p)에 따라 결합제와 가소제를 첨가하고 추가로 24시간 볼 밀링하여 제조하였다. 여기서 a와 o는 각각 알루미늄나 분말 함량과 유기물 함량을 의미하고, b와 p는 각각 결합제와 가소제를 의미한다. 혼합한 슬러리는 테이프 캐스팅하기 전에 15분간의 탈포 공정을 거쳤다. 성형한 테이프는 공기 중에서 24시간 정도 건조하였으며, 건조 후 테이프의 두께는 0.5 mm정도였다. 이 테이프들에 0에서 18 MPa의 압력으로 70°C의 온도에서 정수압을 가한 후 직경 18 mm의 원판형 시편과 40 mm×10 mm의 직사각형 시편으로 편칭하여 각각 기계적 특성 평가를 위한 시편 제작과 수축률 측정에 사용하였다.

2.2. 복합체 준비

70°C에서 열간 정수압을 가한 후 18 mm 원판으로

Table 1. Organic Additive Composition in Tapes Having Different Formulation.

| | a/a+o | b/b+p | binder(wt%) | plasticizer(wt%) |
|---|-------|-------|-------------|------------------|
| 1 | 0.825 | 0.5 | 10.61 | 10.61 |
| 2 | 0.850 | 0.5 | 8.82 | 8.82 |
| 3 | 0.875 | 0.5 | 7.14 | 7.14 |
| 4 | 0.890 | 0.5 | 6.18 | 6.18 |
| 5 | 0.900 | 0.5 | 5.56 | 5.56 |
| 6 | 0.875 | 0.4 | 5.71 | 8.57 |
| 7 | 0.875 | 0.6 | 8.57 | 5.71 |
| 8 | 0.875 | 0.7 | 10 | 4.29 |

편칭한 수계 알루미늄 테이프는 다음과 같은 조건으로 소성 하였다. 1°C/min의 속도로 상온에서 600°C까지 승온 하여 1시간 유지하고, 9°C/min의 속도로 600°C에서 1120°C까지 승온 하여 2시간 유지한 후 노냉 하였다. 부분적으로 소결된 알루미늄 위에 함침용 유리 분말과 증류수를 섞어 바른 후 1100°C에서 2시간 유지하여 유리가 시편 내로 용융 침투되어 복합체가 형성되도록 하였다.¹¹⁾ 원판형의 복합체 시편은 1 μm의 다이아몬드 슬러리로 최종 경면 가공하였으며 960°C에서 10분간 어닐링 하였다. 경면 가공한 후 복합체의 두께는 0.3 mm이었다.

복합체 제조에 사용된 함침용 유리는 La₂O₃-Al₂O₃-SiO₂계 유리로서 조성을 Table 2¹²⁾에 나타내었다. 합성유리의 출발물질은 시약급을 사용하였으며, 칭량한 원료 분말들을 건식 혼합한 후 백금 도가니에 넣어 전기로에 장입한 후 1350°C에서 2시간 유지하여 용융 하였다. 용융물은 냉각수에서 급랭시켜 프리트화한 후 유발을 이용하여 분쇄하였다.

2.3. 소결체와 복합체의 물성평가

수축률은 소결 공정 전후와 유리 침투 공정 전후의 길이를 각각 측정하여 결정하였다. 소결체의 상대밀도는 아르키메데스법에 따라 구하였다. 기공크기와 분포는 수은 porosimeter로 0.04에서 400 MPa의 압력범위에서 측정하였다.

복합체의 강도는 이축 곡강도로 평가하였다.¹³⁾ 측정 시 시편을 고정하는 test-fixture는 중심으로부터 6 mm의 거리에 120° 각도마다 2 mm 크기의 steel ball을 위치시켜 시편을 지지하도록 하는 하부의 지지 부위와 중앙에 직경 1.6 mm의 평평한 ram tip을 갖는 상부의 응력 적용 부위로 구성되어있다 측정시 시편 표면과 ram tip 사이에 응력이 균일하게 분포할 수 있도록 polyethylene film을 삽입하였다. crosshead 속도는 ASTM 표준 그래프¹³⁾에 의해 결정하였으며, 실험 후 강도 값은 다음 식들을 이용하여 결정하였다.

Table 2. Chemical Composition of the Infiltrant Glass

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

$$\sigma = -0.2387 \times P \times \frac{(X - Y)}{d^2} \quad (1)$$

여기서 P는 파단 시 하중(N), d는 시편의 파괴 원에서의 두께(mm)이다. 그리고 x와 y는 다음 방정식에 의해 결정되는 상수이다.

$$X = (1 + \nu) \ln \left(\frac{r_2}{r_3} \right)^2 + \left[\frac{(1 - \nu)}{2} \right] \left(\frac{r_2}{r_3} \right)^2 \quad (2)$$

$$Y = (1 + \nu) \left[1 + \ln \left(\frac{r_1}{r_3} \right)^2 \right] + (1 - \nu) \left(\frac{r_1}{r_3} \right)^2 \quad (3)$$

여기서 ν는 포이슨 비, 그리고 r₁, r₂, r₃는 각각 하부 지지 부위에서 3개의 steel ball들이 이루는 원의 반지름, ram tip의 반지름, 시편의 반지름(mm)이다. 강도 결정에 사용된 각 조성의 최소 시편의 수는 5개 었다.

파괴인성은 Indentation strength method로 결정하였다.¹⁴⁾ Vickers 압흔기로 원판형 시편의 중앙에 4.9 N의 힘으로 압흔하였다. 압흔을 한 후에는 압흔 자국 위에 수분이 없는 실리콘을 한 방울 떨어뜨려 환경조건에 의해 발생하는 균열성장이 최소화되도록 하였다. 측정시 압흔한 면에 인장응력이 가해지도록 하였으며, 파괴인성 값은 다음 식에 의해 결정하였다.

$$K_{Ic} = 0.59 \times \left(\frac{E}{H} \right)^{1/8} \times (\sigma P^{1/3})^{3/4} \quad (4)$$

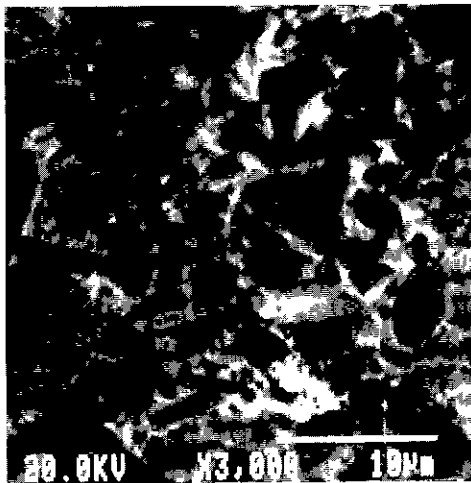
탄성계수(E)와 경도(H)의 비는 Knoop 압흔체의 길이들과 H/E의 관계식으로부터 결정하였으며,¹⁵⁾ σ는 파괴강도, P는 압흔시 하중이다. 이 시험에서 각 테이프 조성에 대해 최소한 3개 이상의 시편을 사용하였다.

3. 결과 및 토론

수계 테이프 캐스팅 공정에 의해 제조된 테이프를 이용한 알루미늄-유리 복합체의 미세구조와 슬립 캐스팅에 의해 제조한 알루미늄-유리복합체의 미세구조를 비교하여 Fig 1에 나타내었다. 테이프 내의 알루미늄과 유기물 총량에 대한 알루미늄의 비는 0.875이었고, 반면에 결합체와 결합제 및 가소제 총량의 비는 0.5이었다. 테이프 캐스팅으로 제조한 알루미늄-유리 복합체에서 알루미늄 입자들은 슬립 캐스팅으로 제조한 알루미늄-유리 복합체에서 보다 느슨하게 충전 되어 있는데 이는 테이프 캐스팅하여 제조한 복합체가 슬립 캐스팅한 복합체보다 낮은 알루미늄 분율을 갖기 때문이다. 미세구조의 정량분석¹⁶⁾ 으로부터 각각의 복합체에서 유리의 분율이 51%, 30%임을 확인하였다. 이외에도 슬립 캐스팅 공정으로 복합



(a)



(b)

Fig. 1. SEM micrographs imaged with backscattered electrons of (a) aqueous tape cast alumina-glass composite (b) slip cast alumina-glass composite.

체 제조에 사용한 알루미늄은 그 형태와 크기가 직경 $0.5 \mu\text{m}$ 의 구형으로부터 $4 \mu\text{m}$ 내지 $12 \mu\text{m}$ 의 판상 형에 이르는 넓은 범위를 나타내는데,¹²⁾ 이러한 형태와 크기 분포로 인해 평균 $3 \mu\text{m}$ 의 입도 분포를 나타내는 테이프 캐스팅 복합체 보다 더욱 양호한 충전특성을 갖는다.

알루미늄 테이프의 입체형상을 제조하기 위해서 필요한 성형성을 평가하기 위하여 여러 조성의 테이프에 대해 점음과 터질 실험을 수행한 결과 $0.825 < a/a_0 \leq 0.875$, $0.4 < b/b+p \leq 0.5$ 가 성형 가능한 영역이었으며, 알루미늄 치관 코어를 위한 테이프의 최대 알루미늄 함량을 0.875 로 결정하였다. 이는 테이프가 가능한 한 많은 분율의 알루미늄을 포함하여 성형된 인공치관 코어 입체 형상이

탈지공정에서도 형태를 유지할 수 있어야 하며, 소성공정에서도 수축이 최소화되어야 하기 때문이다. 반면 삭제된 치아 모델의 정확한 복제를 위해 테이프는 충분한 유연성을 가져야 하며 이를 위해서 테이프 내 알루미늄 함량이 제한되어야 한다. 0.875 보다 높은 알루미늄 함량을 갖는 테이프에서는 인장강도의 급격한 감소가 일어나고, 최대 변형률도 성형이 가능해 지는 수치인 50% 이하의 값을 나타내며, 접힌 부위에서 균열이 발생하여 코어 구조를 성형하는데 사용할 수 없었다. 또한 $b/b+p$ 가 0.5 보다 큰 조성의 테이프에서는 접착력이 부족하여 접합부위의 일체화가 불가능하였고, 따라서 치관코어 성형이 어려웠다. 또한 $b/b+p$ 가 0.4 인 테이프의 최대 변형률은 약 30% 정도로 성형 가능 탄성률 이하의 특성을 나타내어, 코어 구조 성형에 사용할 수 없었다. 따라서 본 연구에서 사용한 테이프의 a/a_0 비는 0.875 , $b/b+p$ 비는 0.5 로 고정하였다.

세라믹 인공치관을 성형하고 소성 하는 공정에서 가장 중요한 요소는 삭제된 치아와 정확히 일치하도록 수축을 최소화하는 것이다. 이러한 목적을 달성하기 위하여 알루미늄 산화에 의한 무수축 알루미늄 유리 복합체 제조법이 제안된 바 있으나,¹³⁾ 치아 모형을 쓴 석고모델의 경화팽창(0.4%)을 고려하면, 제조공정상에서 0.4% 의 수축이 요구되기 때문에 실용성 있는 제조법이 아니다. 상용의 In-Ceram 제조공정에 관련된 수축은 polyvinyl siloxane 인상재의 경화수축(0.1%)과 슬립 캐스팅한 알루미늄의 1120°C 에서 소결시 일어나는 소결수축(0.3%)¹⁴⁾으로 총 0.4% 의 수축이 일어난다. 이 수축이 석고의 경화 팽창과 상쇄되어 In-Ceram 공정에서는 수축이 거의 일어나지 않는 것으로 보고되고 있다. 고정된 알루미늄과 유기 첨가물들을 갖는 비수계 테이프 캐스트 알루미늄-유리 복합체에 있어서 소결 수축률은 열간 정수압이 수행되는 압력과 소결 시 승온속도에 가장 크게 의존하였다.¹⁵⁾ 수계 테이프에서의 열간 가압 시 압력에 따른 수축률의 변화를 관찰하여 Fig. 2에 나타내었다. 소결시 승온속도는 비수계와 수계공정에서 모두 유기물이 제거된 이후인 600°C 에서 1120°C 구간에 적용되는 것이므로 비수계 공정에서 최적화된 조건인 분당 9°C 의 승온속도를 수계 공정으로 제조한 테이프의 소결에도 적용하였다. 유기물의 탈지는 분당 1°C 의 속도로 600°C 까지 승온하여 1시간 동안 유지하는 방법으로 이루어졌다. 수계 알루미늄 테이프에 각 압력을 가한 후 1120°C 에서 소성 하면, 소결체는 압력이 증가함에 따라 수축률이 감소하여 0.36% 에서 0.30% 의 값을 나타내었다. Kim 등¹⁶⁾에 의하면 비수계 테이프의 경우 압력 변화에 따라 1120°C 소결 시 수축률이 0.74% 에서 0.39% 로 감소하였다. 수계 테이프에서 소결 시 열간 가압의 효과가 비교적 작게 나타나는 것은

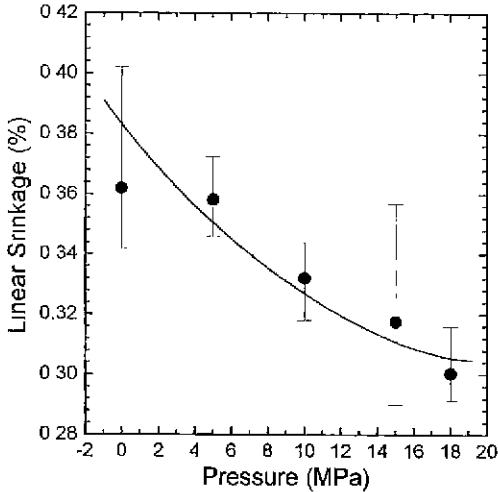


Fig. 2. Effect of thermocompression pressure on the linear firing shrinkage of alumina tapes having the constituents in the alumina/alumina+binder+plasticizer weight ratio of 0.875 and the binder/binder+plasticizer weight ratio of 0.5.

수계공정에 의한 테이프는 선 수축률이 작으며 수치 안정성이 우수한 장점을 가지고 있는데 기인한다.⁸⁾

가압에 따른 수축률의 감소는 열간 가압이 테이프 내의 거대기공을 제거하고 알루미늄 입자들의 균일성을 증진시키는 데 기인한다.^{18,19)} 이러한 사실은 Fig. 3에 제시된 바와 같이 소결체의 기공 크기 분포 관찰에 의해서도 뒷받침된다. 70°C에서 15 MPa의 압력으로 가압한 테이프를 1120°C에서 2시간 소성한 소결체의 기공크기 분포(실선)는 열간 가압을 가하지 않고 똑같은 열처리 조건으로 소성한 소결체의 기공 크기 분포(점선)에 비해 비교적 균일함을 나타낸다. 열간 정수압을 가함에 따라 기공 크기의 중간 값은 0.65 μm에서 0.55 μm로 감소하였으며 기공률도 47%에서 43%로 감소하였다. 이러한 결과들은 알루미늄 입자들이 열간 정수압 공정 중에 테이프 내의 유기 첨가물의 유동에 의해 양호한 충진을 나타내도록 재배열되었기 때문이다. Fig. 2에서 보여진 열간 가압에 따른 수축률의 변화는 Biggers 등²⁰⁾이 PZT 테이프, Plucknett 등²¹⁾이 알루미늄, 알루미늄/니트코니아 테이프에 대하여 수행한 연구의 결과와도 일치하였다. 열간 가압은 소결체의 수축뿐만 아니라 유리침투 복합체의 수축에도 영향을 미치는데, "열간 가압이 0에서 18 MPa로 증가함에 따라 침투공정에서의 수축률은 0.34%에서 0.05%로 감소하였다. 이러한 유리침투공정에서의 수치변화는 소결 후 소결체의 골격 구조에 결합되지 않은 알루미늄 입자들의 재배열에 기인한다."²²⁾ 70°C의 온도에서 18 MPa의 압력이 가해지는 열간 정수압 공정과 유기물 탈지 후 분당 9°C

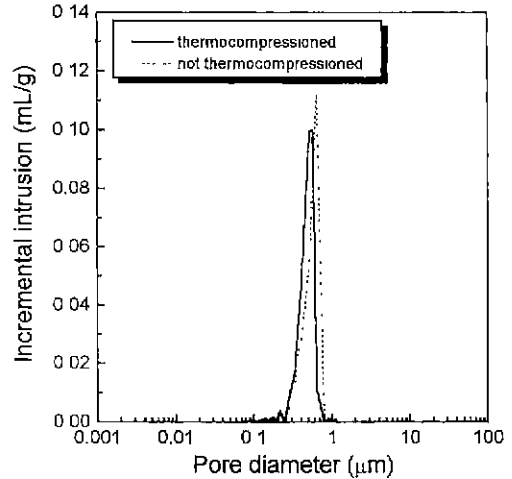


Fig. 3. Pore size distribution of alumina tapes subjected to the thermocompression at 70°C and 15 MPa for 5 min and to no treatment prior to the sintering for 2 h at 1120°C. The amount of the constituents in the tapes were in the alumina/alumina+binder+plasticizer weight ratio of 0.875 and the binder/binder+plasticizer weight ratio of 0.5.

의 속도로 승온하여 1120°C에서 2시간 유지하는 소결 공정 그리고 1100°C에서 2시간 유지하는 유리 함침공정을 통해 제조된 알루미늄-유리 복합체는 총 0.35% 정도의 수축을 나타내었다.

테이프 캐스트 알루미늄 유리복합체의 이축굴곡강도와 파괴인성을 a/a+o의 함수로서 Fig. 4에 나타내었다. 여기서 b/b+p은 0.5로 고정하였다. 조성에 따라 복합체의 평균 강도는 438 MPa에서 523 MPa까지의 분포를 나타내며, a/a+o가 증가할수록 비례하여 강도가 증가하여 a/a+o=0.875 조성에서 최대 값 523 MPa를 가졌고 그 이후에는 약간 감소한 값을 유지하였다. 이 값들은 444에서 605 MPa 범위의 값을 갖는 것으로 보고된 슬립캐스트 알루미늄-유리 복합체의 이축 굴곡강도^{12,23)}와 유사하다. 알루미늄-유리 복합체의 강도는 일반적으로 1600°C 이상의 온도에서 소결하여 준비된 다결정 알루미늄의 값보다 큰 값을 나타내었는데, 다결정 알루미늄은 입자크기에 따라 302에서 488 MPa 정도의 값을 나타낸다.²⁴⁾

제조된 알루미늄-유리 복합체의 강도변화는 알루미늄의 상대밀도 변화(Fig 5)로 설명할 수 있다 소결체의 상대밀도는 일정 조성까지 슬러리에 첨가되는 알루미늄의 부피분율 증가 즉 유기물 감소에 따라 알루미늄 소결체의 입자간 거리가 단축되므로 증가하였다 소결체의 상대밀도는 최대 값을 나타낸 후 감소하여 비교적 일정한 값을 유지하는데 이는 알루미늄의 함량이 증가하여도 입자간 거리 감소가 더 이상 일어나지 않는데 기인한다.

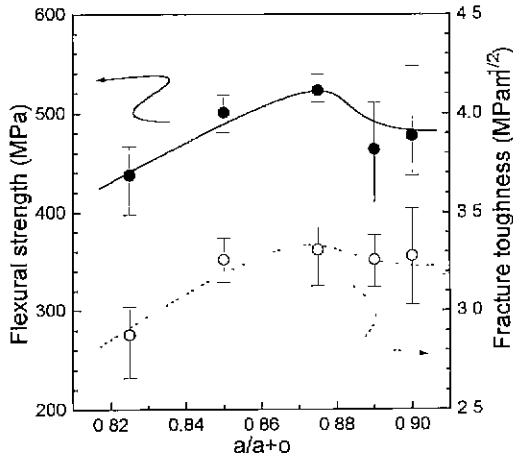


Fig. 4. Flexural strength and fracture toughness of tape cast alumina-glass composites as a function of the alumina/alumina+binder+plasticizer weight ratio, $a/a+o$, where the binder/binder+plasticizer weight ratio was fixed to 0.5.

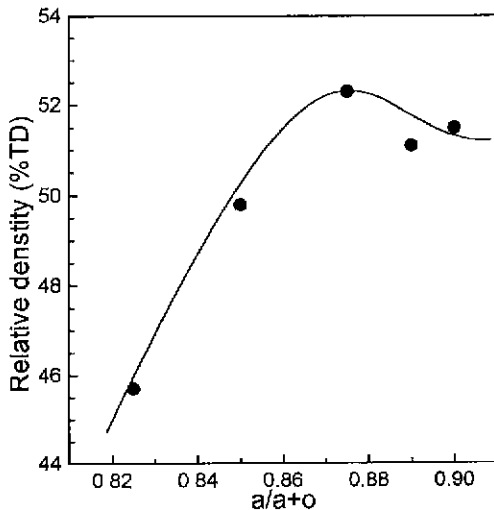


Fig. 5. Alumina relative density in the tapes as a function of the alumina/alumina+binder+plasticizer weight ratio $a/a+o$, where the binder/binder+plasticizer weight ratio was fixed to 0.5. The density was determined after sintering at 1120°C for 2 hr.

상대밀도에서 최대 값이 관찰되는 것은 유기물의 감소로 입자간 거리가 최소화되고, 유기물의 유동이 입자 충전에 도움을 주기 때문이다. 최대 값을 지난 후에는 유기물에 의한 효과는 사라지고 입자들만의 배열에 의한 충전이 일어나므로 다소 낮은 상대밀도를 나타낸다. 알루미늄 입자간 거리는 더 이상 감소하지 않으며 일정하게

유지되었다. 복합체의 강도는 알루미늄의 상대밀도 관찰에서 예상되는 바와 같이 알루미늄의 함량비에 따라 비례하여 증가하였고, 최대 값을 나타낸 후 상대밀도가 알루미늄의 함량비에 의존하지 않고 일정해지는 0.89 조성부터 비교적 일정한 복합체 강도가 관찰되었다. Fig. 4에서 복합체의 인성도 상대밀도의 변화에 따른 강도변화와 유사한 결과를 나타내어 0.875까지는 함량비가 증가함에 따라 증가한 후, 다소 감소하여 일정하게 나타났다.

강도의 $a/a+o$ 의존성은 선형 탄성 파괴 기구에 의해 예상되는 강도와 인성과의 관계인 식 (5)로부터 예상될 수 있다.

$$\sigma_f = K_{IC} / Y\sqrt{C} \quad (5)$$

여기서 Y 는 half-penny 형태의 파괴가 시작되는 결함 크기, C 로 가정할 때 $2/\pi^{1/2}$ 의 값을 갖는다. 즉, $a/a+o$ 비의 변화에 따라 추후에 제시할 인성증가 기구에 의해 인성이 커지기 때문에 일정한 결함크기를 갖는 재료의 경우 강도가 인성에 비례하는 것이다.

$a/a+o$ 가 0.875인 테이프 제조한 복합체의 인성은 3.3 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 로 슬립캐스트 복합체의 인성 값인 3.8 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 보다 다소 낮은 값을 나타낸다. 이는 Fig. 1에서 보여 지듯이 낮은 알루미늄 함량이 적기 때문에 일어나는 결과이다. 0.875보다 큰 $a/a+o$ 의 값을 갖는 복합체에서 일정한 인성을 보이는 것은 Fig. 5에서 알 수 있듯이 0.875보다 큰 경우에는 알루미늄 입자의 충전 밀도가 함량비에 영향을 거의 받지 않는 사실에 기인한다. 일정한 값을 나타내는 상대밀도의 값인 51내지 52%는 일반적인 실험에서 관찰되는 값이다.^{25,26)} $a/a+o$ 가 0.775에서 0.875까지 증가함에 따라 유기 첨가물의 양이 감소하고, 이에 따라 결합제와 가소제의 혼합물에 의해 격리된 알루미늄 입자간 거리는 감소하여 입자 충전 밀도가 증가한다. 이 이상의 $a/a+o$ 비 증가는 입자간 거리를 감소시키지 못할 뿐만 아니라 유기첨가물이 공극들을 채우기에 충분하지 못하기 때문에 입자 사이에 많은 기공들을 발생시키게 된다. 따라서 0.875보다 큰 값에서의 일정한 입자간 거리는 알루미늄-유리 복합체의 인성을 비교적 일정하게 유지시키는 원인이 된다.

테이프 캐스트 복합체의 기계적 물성에 미치는 $b/b+p$ 의 영향을 Fig. 6에 나타내었다. 여기서 $a/a+o$ 는 0.875로 고정하였고, $b/b+p$ 는 0.4, 0.5, 0.6, 0.7로 변화시켰다. $b/b+p$ 비가 증가함에 따라 굴곡 강도는 486 MPa부터 559 MPa까지 증가하고, 파괴인성은 3.1 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 부터 3.3 $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 까지 증가한 후 일정한 값을 유지하였다. $b/b+p$ 비의 기계적 물성에 대한 의존도도 알루미늄 입자간 평균 거리의 변화에 의해 설명할 수 있다. 수계 테이프에서 $b/b+p$ 가 증가함에 따라 테이프 내 알루미늄 상대

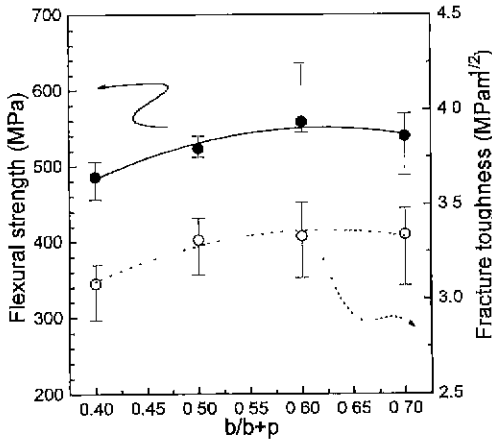


Fig. 6. Flexural strength and fracture toughness of tape cast alumina-glass composites as a function of the binder/binder+plasticizer weight ratio, $b/b+p$, where the alumina/alumina+binder+plasticizer weight ratio was fixed to 0.875.

충진 밀도가 증가하게 되고 입자간 거리는 감소하며, 따라서 강도와 인성이 증가하였다. Fig. 7에서 볼 수 있듯이 $b/b+p$ 가 0.4에서 0.7까지 증가함에 따라 알루미늄의 상대밀도는 증가하고 이에 따라 입자간 거리가 감소하였다. 또한 상대밀도에 대한 $b/b+p$ 의 영향은 Fig. 5에서 보여지는 $a/a+o$ 의 영향에 비해 다소 작았다.

슬립 캐스팅으로 제조한 다공성 알루미늄 소결체는 용융침투 전에 81 MPa의 파괴 강도를 나타낸다.¹²⁾ 용융침투 후에 복합체의 강도는 소결체의 강도보다 7배 정도 증가한다. 강도 및 인성이 각각 160 MPa, 1.1 MPa·m^{1/2}인 란타늄 알루미늄 실리케이트 유리의 물성을 기준으로 한다면 52%의 알루미늄을 첨가함에 따라 강도 및 인성이 3배 정도 증가하였다. 유리 침투에 의한 강화 기구는 완전히 이해되지 않았지만 유리의 알루미늄 분말에 대한 뛰어난 젖음성과 분산강화,¹²⁾ 균일한 알루미늄 분포, 입자와 유리간의 화학적 결합²⁷⁾ 그리고 알루미늄 입자와 유리간의 열팽창 계수 차이²⁸⁾로 설명되어지고 있다. 열팽창 계수의 차이의 효과에 관한 연구는 Wolf 등²⁹⁾에 의해 이루어졌는데 이에 따르면 슬립 캐스트 알루미늄 유리 복합체의 강도 및 인성은 알루미늄과 유리의 열팽창계수의 차이에 의존하지 않는다.

본 연구에서 복합체의 강도는 인성에 비해하여 변화하며 강도와 인성은 알루미늄 소결체의 상대밀도(Fig. 5와 7)에 크게 의존하는 것을 제시하였다. 이러한 사실은 또한 알루미늄 유리 복합체에서 강도의 증진은 Eq. (5)에 따르는 인성의 증진에 기인하고, 성형체의 알루미늄 입자간 거리가 인성강화에 있어서 매우 중요한 역할을 한다는 것을 의미한다. 세라믹 입자 복합체의 인성 강화 기

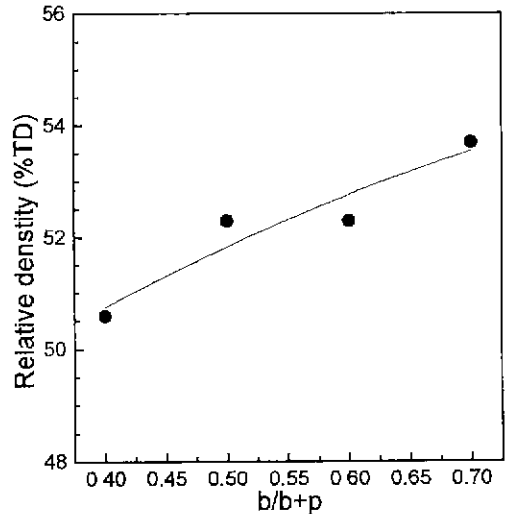


Fig. 7. Alumina relative density in the alumina tapes as a function of the binder/binder+plasticizer weight ratio, $b/b+p$, where the alumina/alumina+binder+plasticizer weight ratio was fixed to 0.875. The density was determined after sintering at 1120°C for 2 hr.

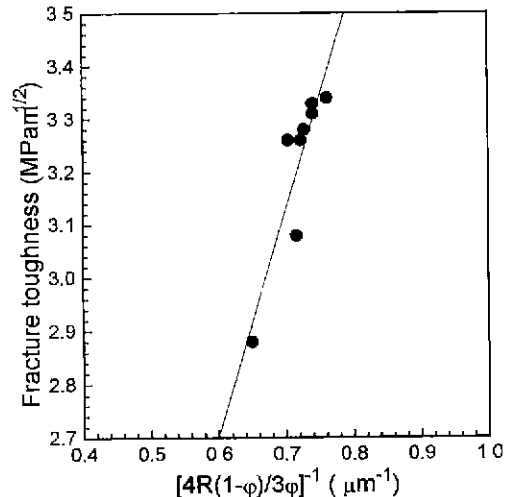


Fig. 8. Fracture toughness of the tape cast alumina-glass composites as a function of reciprocal of mean particle spacing, which is estimated by the mean particle radius (1.5 mm), R and the alumina packing density in the tapes, ϕ .

구들²⁹⁾ 중에 입자간 거리에 의해 지배되는 기구는 crack bowing²⁹⁻³¹⁾이며 이것은 나트륨 붕규산 유리 and 알루미늄 복합체에서 보고된 강도와 입자간 거리의 제곱근의 역수 사이의 관계^{31,32)}와도 관련이 있다. Fig. 8에 Fig. 4와 6에서의 파괴인성결과를 평균 알루미늄 입자간 거리,

4R(1- ϕ)/3 ϕ 의 역수에 대한 함수로 도시하였다. 여기서 R은 평균 입자 반경, ϕ 는 Fig. 5와 7에서의 알루미늄 분율에 해당한다. 인성과 입자간 거리의 역수가 직선적인 관계를 갖는 것으로부터 세라믹 인공치관용 알루미늄-유리 복합체가 높은 강도를 갖는 것은 crack pinning에 의한 인성강화로 인해 발현된다는 것을 알 수 있다. 즉, 복합체 내 결함 선단이 입자들로 인해 진행이 방해되고, 결함이 진행되어 재료의 파괴가 일어나기 위해서는 추가적인 파괴에너지가 요구된다. 이 때의 추가 에너지의 크기는 입자사이의 결합선단이 갖는 선 인장력(line tension)에 비례하기 때문에 입자간 거리가 가까울 수록 인성이 높아지게 된다.

분산된 알루미늄 입자에 의한 나트륨 붕규산 유리의 강화가 평균 입자 거리에 해당하는 Griffith 결함의 크기를 감소시킴으로서 얻어진다는 발표가 있었다.²⁹ 그러나 Eq. (5)와 Fig. 4 및 6의 결과들로부터 계산한 알루미늄 유리 복합체의 결합 크기는 28~39 μm 로 이 값은 Fig. 8에서 보여지는 1.3~1.5 μm 인 입자간 거리보다 매우 큰 값이며, 이는 고강도 세라믹의 전형적인 결함 크기인 20~50 μm 와 일치한다.³⁰ 따라서 인공치관용 알루미늄 유리 복합체의 강도는 가공 결함이나 구조적 결함에 의해 결정되며 일정한 크기의 결함 크기를 갖는 복합체의 경우 입자간 거리에 의해 결정되는 인성에 비례한다. 압흔에 의한 균열 관찰(Fig. 9)에서 보여지듯이 복합체에서 crack bridging과 crack deflection도 또한 역할을 한다. 그러나 이들의 인성증진에 대한 기여³¹는 매우 적는데 이는 알루미늄과 유리의 열팽창계수의 차가 무시할 수 있을 정도로 작으며 유리의 응력 온도(strain temperature)가 비교적 낮기 때문이다. 알려진 바에 의하면 25°C~600°C의 범위에서의 알루미늄과 유리의 열팽창계수는 각각 $7.95 \times 10^{-6}/\text{K}$ 와

$7.5 \times 10^{-6}/\text{K}$ 이며, 란타늄 알루미늄 실리케이트 유리의 연화점은 727°C이다.²⁹

4. 결 론

수계 공정으로 제조한 알루미늄 테이프의 소결체에 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 계 유리를 침투시켜 만든 알루미늄-유리 복합체는 단일 인공치관 및 브리지 인공치관에 응용하기에 충분한 기계적 특성인 523 MPa의 이축 강도와 $3.3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 의 파괴인성을 나타내었다. 기계적 특성은 알루미늄 함량비와 결합체 대 기소체의 함량비에 의해 변화되는 성형체에서의 평균 알루미늄 입자간 거리에 크게 의존하였다. 이것은 알루미늄-유리 복합체 내 균열선단의 성장이 알루미늄 입자에 의해 억제되어 인성증진이 일어나며 이런 인성의 증진이 높은 강도를 갖도록 해주는 것을 의미한다. 입체성형 공정의 열간 정수압은 입자들의 충진을 강화하여 수축률을 감소시켰다. 70°C에서 18 MPa로 5분간 열간 가압하고, 600°C부터 1120°C까지 9°C/min의 속도로 승온하여 1시간 열처리한 소결체에 1100°C에서 2시간 유리를 침투시킨 세라믹 인공치관용 알루미늄-유리 복합체의 최소수축률은 0.35%이었다.

감사의 글

본 연구는 보건복지부 선도기술개발사업의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. S. O. Hondrum, "A Reviews of the Strength Properties of Dental Cceramics," *J. Prosthet. Dent.*, **67**(6), 859-65 (1992).
2. W. D. Wolf, K. J. Vaidya and L. F. Francis, "Mechanical Properties and Failure Analysis of Alumina-Glass Dental Composites," *J. Am. Ceram. Soc.* **79**(7), 1769-76 (1996).
3. D.-J. Kim, M.-H. Lee and C.-E. Kim, "Fabrication of In-Ceram Core by Sheet Forming Process." pp 211-214 in *Bioceramics Vol. 10*, Ed. by L. Sedel and C. Rey Elsevier Science Ltd, Oxford, UK, 1997
4. D.-J. Kim, M.-H. Lee and C.-E. Kim, "Mechanical Properties of Tape Cast Alumina-Glass Dental Composites," *J. Am. Ceram. Soc.*, in press.
5. T. Chartier, "Tape Casting," pp. 2763-2767, in *The Encyclopedia of Advanced Materials*, Ed. by D. Brook, M. C. Flemings, and S. Makajan, Cambridge: Pergamon Press, 1994.
6. H. Hellebrand, "Tape Casting," pp. 189-265 in *Materials Science and Technology vol 17A, Processing of Ceramics*, Ed. by R. J. Brook, VCH Publishers Inc., New

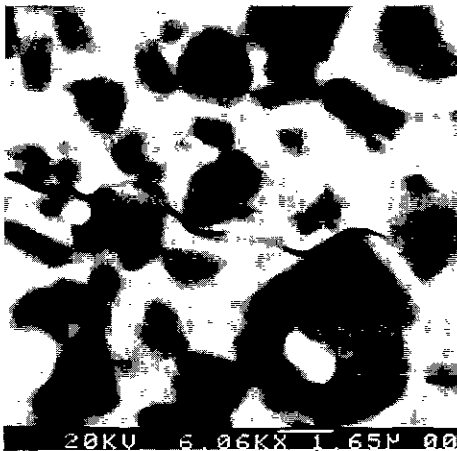


Fig. 9. SEM micrographs, imaged with backscattered electrons, of indented tape cast alumina-glass composite

- York, 1996.
7. D. Hotza, and P. Greil, "Review · Aqueous Tape Casting of Ceramic Powders," *Mater. Sci. Eng., A*, **A202**(1-2), 206-17 (1995)
 8. P. Nahass, W. E. Rhine, R. L. Pober, H. K. Bowen, "A Comparison of Aqueous and Non-Aqueous Slurries for Tape-Casting and Dimensional Stability in Green Tapes," pp. 355-364, in *Ceramic Transactions vol 15. Materials and Processed for Microelectric Systems*, Ed. by M. K. Nair, R. Pohanka, R. C. Buchanan, The American Ceramic Society, Columbus, 1990.
 9. C. Pagnoux, T. Chartier, M. D. F. Granja, F. Doreau, J. M. Ferreira and J. F. Baumard, "Aqueous Suspensions for Tape-Casting Based on Acrylic Binders," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18**, 241-247 (1998).
 10. S. L. Bassner and E. H. Klingenberg, "Using Poly(Vinyl Alcohol) as a Binder," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **77**(6), 71-75 (1998)
 11. M. Tyszblat, "Process for the Preparation of A Dental Prosthesis by Slight Solid Phase Fritting of A Metal Oxide Based Infrastructure," *United State Patent* 4, 4,772,436, April 10, 1987.
 12. H. Hornberger, Strength Microstructure Relationships in *A Dental Alumina Glass Composites*, Ph. D. Thesis, University of Birmingham, Birmingham, 1995
 13. Standard Test-Method for Biaxial Flexure Strength (Modulus of Rupture) of Ceramic Substrates. ASTM Designation F 394-78. 1996. Annual book of ASTM Standards Vol. 15.02, Sect 15. pp. 446-450. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA.
 14. 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), 539-43 (1981).
 15. D. B. Marshall, T. Noma and A. G. Evans, "A Simple Method for Determining Elastic Modulus-to-Hardness Ratios using Knoop Indentation Measurements," *J. Am. Ceram. Soc.*, **65**(10), C-175-C-176 (1982).
 16. E. E. Underwood, pp. 81 in *Quantitative Stereology*. Addison-Wesley Publishing Co., New York, 1970.
 17. S.-J. Lee, W. M. Kriven and H.-M. Kim, "Shrinkage-Free. Alumina-Glass Dental Composites via Aluminum Oxidation," *J. Am. Ceram. Soc.* **80**(8), 2141-47 (1997).
 18. G. Burger, R. Lemay, D. J. Lloyd, T. Shaw and P. S. Apte, "Microstructure-Mechanical Property Relations in Al_2O_3 Laminates." pp. 217-24 in *Processing of the 11th Riso International Symposium, Structural Ceramic Processing, Microstructure and Properties*. Ed by J J Benzen. J. B. Bilde-Sorensen, N. Christiansen, A. Horsewell and B. Ralph, Riso National Laboratory, Roskilde, Denmark, 1990
 19. R. Ham-Su and D. S. Wilkinson, "Strength and Flaw Elimination Assessment in Tape Cast Ceramic Laminates," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **13**(9-10), 1000-1007 (1992).
 20. J. V. Biggers, T. R. Shrout and W. A. Schulze, "Densification of PZT Cast Tape by Pressing," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **58**(5), 516-21 (1979)
 21. K. P. Plucknett, C. H. Caceres, C. Hughes and D. S. Wilkinson, "Processing of Tape-Cast Laminates Prepared from Fine Alumina/Zirconia Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(8), 2145-53 (1994).
 22. V. Smolej, S. Pejovnik and W. A. Kaysser, "Rearrangement During Liquid Phase Sintering of Large Particles," *Powder Metall. Int.*, **14**(1), 34-36 (1982).
 23. P. M. Marquis and S. E. Fisher, "The Critical Role of Surfaces in Limiting the Performance of Dental Ceramics," *J. Dent. Res* **72**, Special Issue, p 262 (1993).
 24. R. F. Cook and G. M. Pharr, "Mechanical Properties of Ceramics," pp. 339-407 in *Materials Science and Technology*, Vol. 11 *Structure and Properties of Ceramics*. Edited by M. Swain VCH Publishers. Inc., New York, NY, 1994.
 25. A. Roosen, "Basic Requirements for Tape Casting of Ceramic Powders," pp. 675-92 in *Ceramic Transactions, Vol 1, Ceramic Powder Science II, B* Ed. by G. L. Messing, E. R. Fuller and H. Hausner American Ceramic Society, Westerville, OH, 1988.
 26. R. Moreno, "The Role of Slip Additives in Tape Casting Technology · Part II-Binders and Plasticizers," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **71**(11), 1647-57 (1992).
 27. H. Claus, "Vita In-Ceram, A New System for Producing Aluminum Oxide Crown and Bridge Substructures," *Quintessenz Zahntechn.* **16**, 35-46 (1990).
 28. F. Fischer, M. Schmid, H. F. Kappel and J. R. Strub, "Microstructure of In-Ceram Core," *Dental-Labor-Munch*, **40**(2), 257-58 (1992).
 29. R. W. Rice, "Toughening in Ceramic Particulate and whisker Composites," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **11**(7-8), 667-94 (1990).
 30. F. F. Lange, "The Interaction of a Crack front with a Second-phase Dispersion," *Philos. Mag.*, **22**(179), 983-92 (1970)
 31. F. F. Lange, "Fracture Energy and Strength Behavior of a Sodium Borosilicate Glass- Al_2O_3 Composite System," *J. Am. Ceram. Soc.* **54**(12), 614-20 (1971).
 32. D. P. H. Hasselman and R. M. Fulrath, "Proposed Fracture Theory of A Dispersion-Strengthened Glass Matrix," *J. Am. Ceram. Soc.*, **49**(2), 68-72 (1966).
 33. R. W. Rice, "Mechanism of Toughening in Ceramic Matrix Composites," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **2**(7-8), 661-701 (1981).
 34. J.-F. Li and R. Watanabe, "Fracture Toughness of Al_2O_3 -Particle-Dispersed Y_2O_3 Partially Stabilized Zirconia," *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**(4), 1079-82 (1995)