

## Effect of calcination temperature on mechanical properties of spinel-glass dental composites

Deuk Yong Lee<sup>†</sup>, Byung-Soo Kim\*, Ju-Woong Jang\*, Jun-Kwang Lee\*\* and Dae-Joon Kim\*\*

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

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

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

(Received August 2, 2002)

(Accepted September 17, 2002)

**Abstract** The spinel was calcined at temperatures in the range of 1000°C to 1300°C with 100°C interval to evaluate the effect of calcination temperature on mechanical properties of spinel-glass dental composites. Although the average particle size of spinel calcined at temperatures from 1000°C to 1200°C was within 2.8~3.0 μm, the spinel calcined at 1300°C was 4.66 μm due to abnormal grain growth. Shrinkage and pore size of the spinel preform decreased and increased, respectively, as calcination temperature increased, indicating that the calcination temperature was significant to the powder compaction and the densification of the composites as a result of particle size and distribution. The optimum strength and the fracture toughness of the composite calcined at 1200°C were 284±40 MPa, 2.5±0.1 MPa·m<sup>1/2</sup>, respectively. Optical experimental results showed that transmittance of the spinel-glass composite in the visible region was twice higher than that of the alumina-glass composite, suggesting that the spinel-glass composites possessed better aesthetic properties for all-ceramic dental crown application.

**Key words** Spinel, Lanthanum-aluminosilicate glass, Melt-infiltration, Calcination, Mechanical properties

## 하소온도에 따른 인공치관용 스피넬-유리 복합체의 기계적 특성

이득용<sup>†</sup>, 김병수\*, 장주웅\*, 이준강\*\*, 김대준\*\*

대림대학 재료정보학과, 안양, 431-715

\*(주)우리동명 치과재료연구소, 광명, 423-060

\*\*KIST 복합기능세라믹센터, 서울, 130-650

(2002년 8월 2일 접수)

(2002년 9월 17일 심사완료)

**요 약** 하소온도를 1000°C~1300°C로 변화시킨 스피넬 분말을 용융침투법으로 스피넬-유리 치관용 복합체를 제조하여 하소온도가 복합체에 기계적 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 하소온도가 상관없이 분말의 평균 입도는 2.8~3.0 μm로 유지하다가 1300°C에서 4.66 μm로 증가하였다. 하소온도가 증가함에 따라 전성형체의 수축률과 기공크기는 각각 감소하고 증가하였다. 따라서, 하소온도에 의한 분말의 입도 및 입도 분포가 치밀화에 지대한 영향을 미치는 것으로 추정된다. 최적의 기계적 특성을 가진 스피넬-유리 복합체의 하소온도는 1200°C이었으며, 강도와 인성 값은 각각 284±40 MPa, 2.5±0.1 MPa·m<sup>1/2</sup>이었다. 투광성 실험결과, 상용 알루미늄-유리 복합체보다 가시광선 영역에서 투과율이 두배이상 우수한 심미성이 관찰되었다.

### 1. 서 론

다공성 전성형체(porous preform)에 유리를 침투시켜 복합체를 제조하는 용융침투법(melt-infiltration)은 수축

를 제어가(near net shape) 용이하고, 복잡한 모양의 제품을 간단하고 정확하게 만들 수 있고, 소결이 어려운 소재의 치밀화(densification), 원하는 기계적 특성의 복합체를 제조할 수 있어 널리 사용되고 있다[1-6]. 특히, 치아 수복(teeth restoration) 시 심미성(aesthetics)의 요구증대로 인하여 최근에 각광을 받는 세라믹 인공 치관(all-ceramic dental crown) 제조 시 많은 장점을 갖고 있다[1-5]. 특히, 상용분말을 직접 1차 소결하여 CAD/

<sup>†</sup>Corresponding author

Tel: +82-31-467-4835

Fax: +82-31-467-4830

E-mail: dylee@daelim.ac.kr

CAM용 전성형체(preform)를 제조한 후 3차원 laser scanner를 이용 환자의 수복용 치아를 읽은 후 CAD/CAM을 이용하여 인공치관 형상을 제작하는 Direct Ceramic Machining(DCM) 방식은 기존 In-Ceram의 slip casting법보다 공정 중에 발생할 수 있는 잠재적 위험요소를 줄일 수 있는 이점이 있다[2, 5].

MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 스피넬은 고융점(2135°C), 화학적 안정성, 광학 및 전기적 특성등 많은 장점을 갖고 있음에도 불구하고 ~5%의 부피팽창으로 인하여 소결이 어려운 문제점을 갖고 있다[7, 8]. 이런 문제점은 hot-pressing[9, 10], hot-isostatic press[11], sol-gel[12] 등을 이용하여 스피넬의 치밀화(densification)를 얻었다고 보고되었다. 또한, 스피넬 분말 입자 크기를 작게 하면 공공간의(vacancy sites) 거리가 감소되어 표면으로 공공확산이 증가하여 치밀화가 이루어진다고 발표되었다[13]. 스피넬 입자의 크기 감소는 하소 후 분쇄(attrition mill) 시간을 증가시키면 가능하다고 보고되었다[13]. 하지만, 상기공정들은 스피넬의 입도를 작게 조절하여야 하는 문제점이 있다.

본 연구에서는 가시광선 및 적외선 영역에서 투과도가 우수한 광학적 특성을 가진 스피넬을 입도를 작게 조절하지 않으면서 수축률 제어가 우수한 용융침투법을 이용하여 스피넬-유리 복합체를 제조하였다. 1000~1300°C에서 각각 1시간씩 하소를 하고 1100°C 1시간 1차 소결한 스피넬 다공성 전성형체에(preform) La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>계 유리를 1080°C에서 용융 침투시켜 제조한 스피넬-유리 복합체의 기계적 특성에 미치는 하소온도의 영향을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

출발물질은 평균입도가 0.94 μm(Sumitomo, Tokyo, Japan)인 스피넬 분말을 사용하였다. 스피넬 분말을 1000~1300°C에서 각각 1시간씩 하소하였다[8]. 하소한 응집체(agglomerate)는 마노 유발을 이용하여 분쇄하고 100 메쉬 체로 체질하여 4시간 동안 습식 혼합하고 100 메쉬로 전통하여 최종 스피넬 분말을 얻었다. 시편은 직경이 20 mm, 두께가 3 mm가 되도록 1차 성형한 후 140 MPa 압력으로 2차 정수압 성형하였다.

성형체는 10°C/min의 승온속도로 1100°C까지 승온한 후 2시간 유지한 후 노냉하였다. 부분적으로 소결된 스피넬 전성형체를 백금 판 위에 올려놓고 유리 와 증류수를 혼합한 슬러리(slurry)를 붓을 이용하여 전성형체 위에 위치하고 1080°C에서 용융 침투시켜 복합체를 제조하였다. 상기 실험조건은 In-Ceram의 제조공정과 같은 조건을 사용하였다[1, 14, 15]. 원판형 복합체 시편은 1 μm의 다이아몬드 paste를 이용하여 최종 경면 가공하였으

며 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 스피넬 침투용 유리로서 In-Ceram의 조성을 기준으로 제조하였다[2, 5]. 제조방법은 고순도 시약을 사용하였으며 칭량한 분말들을 마노 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 분쇄하고 100 메쉬로 전통하였다[1-5].

스피넬 분말의 평균입경 및 분포는 레이저 particle size analyzer를 이용하여 측정하였으며 소결체의 상대밀도는 아르키메데스법을 이용하여 측정하였다. 유리전이온도와 열팽창계수는 dilatometer(Dil402C, Netzsch, Germany)를 이용하여 100~500°C 온도범위에서 측정하였으며 전성형체의 기공 크기와 분포는 수는 porosimeter(Autopore II 9220, Micrometrics, USA)로 0.04에서 400 MPa의 압력범위에서 측정하였다. 스피넬-유리 복합체의 미세조직과 투과도(transmittance)는 각각 전자현미경(JXA-8600, Jeol, Japan)과 UV spectrometer(UV-2501PC, Shimadzu, Japan)을 이용하여 조사하였다. 투과도는 가시광선 파장인 360~700 nm에서 수행하였으며 가시광선 영역의 투과율은 측정된 그래프의 적분값으로 계산하였다.

복합체의 기계적 특성인 강도와 인성은 이축 곡강도(biaxial flexural strength)법과 압흔-강도법(indentation-strength)을 각각 이용하였다. 강도값은 ASTM F-394-78와 ISO 6474에 의거 결정하였으며 파괴인성은 Chantikul 등이 제안한 식을 이용하여 결정하였다. 강도와 인성값 실험방법은 참고문헌에 자세히 기술되어있다[1-5].

## 3. 결과 및 고찰

1000~1200°C에서 각각 하소하여 준비한 스피넬 분말을 laser particle size analyzer로 측정한 결과 bimodal 입도 분포가 관찰되었으며 평균 입도는 2.8~3.0 μm이었다. 하지만, 1300°C에서 하소한 스피넬은 Fig. 1과 2에서 보는 것처럼 결정립 과성장(abnormal grain growth)에 의하여 평균 입도가 4.66 μm이었으며 trimodal 입도분포가 관찰되었다. 큰 입자와 작은 입자 양이 다른 bimodal 분포를 갖는 알루미나 입도 범위(width)와 치밀화(densification)의 상관관계에 의하면 입도 분포 범위를 나타내는  $\ln \sigma (= \ln(D_{30}/D_{10}))$ ,  $D_x$ 는 누적 입도분포(cumulative particle size distribution)가 x%일 때의 입도가 0.25~0.50일 때 치밀화가 최소값을 갖다가 증가한다고 보고되었다[16]. 이 상관관계에서 monosize 분말의  $\ln \sigma$  값은 0이고  $\ln \sigma$  값이 증가할수록 입도범위는 넓은 것을 의미한다. 상용 알루미나의 경우, 기계적 특성이 최적인  $\ln \sigma$

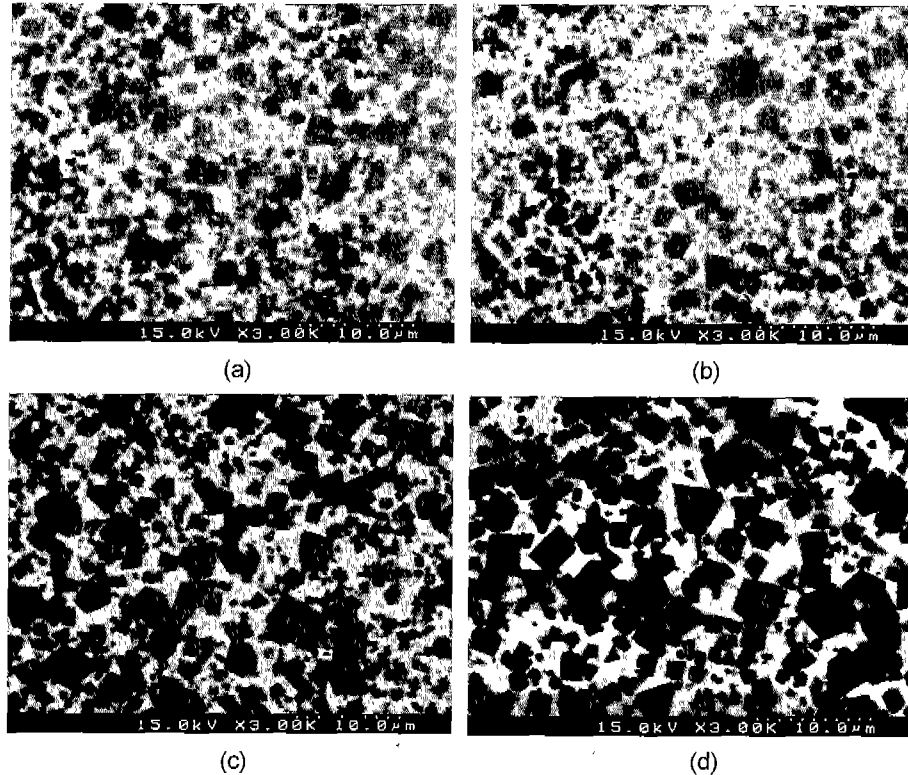


Fig. 1. SEM micrographs of imaged with backscattered electrons of spinel-glass composites calcined at (a) 1000°C, (b) 1100°C, (c) 1200°C and (d) 1300°C, respectively.

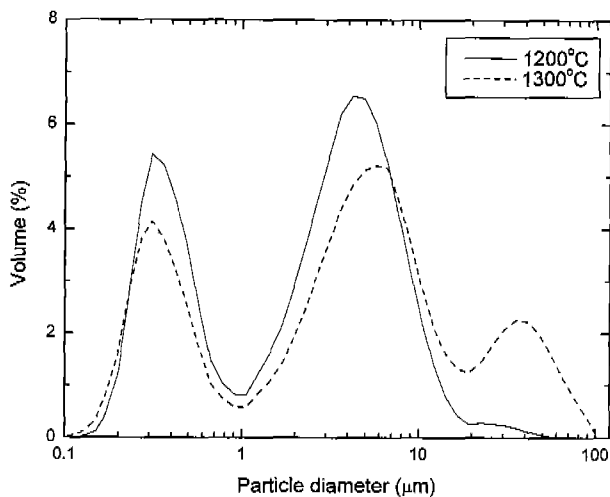


Fig. 2. Particle size distribution of the spinel powders calcined at (a) 1200°C and (b) 1300°C, respectively.

값은 2.0으로 발표되었다[4]. 1000°C에서 100°C 간격으로 1300°C까지 하소한  $\ln \sigma$  값은 각각 2.1, 2.2, 2.1, 2.5이었다. 스피넬의  $\ln \sigma$  값은 매우 우수한 충전률(packaging density)을 의미한다. 충전률은 큰 입자들에 의하여 연속적인 망목구조(network)을 가진 골격(skeleton) 사이의 침입형 기공(interstitial pore) 안을 작은 입자들이 채움으로 증가하는데, 작은 입자가 많은 경우에는 높은 표면

적 에너지 때문에 충전보다는 수축(shrinkage)이 빨리 진행된다고 보고되었다[16]. Yeh와 Sacks[17]은 충전률이 높으면 성형밀도가 우수하므로 인공치관등 복잡한 형상의 제품 제조 시 수축률이 거의 없는(near net shape) 이점이 있다고 보고되었다.

1차 소결 온도별 스피넬 전성형체(preform)의 상대밀도값은 1200°C까지 59~60%를 유지하다가 온도가 증가함에 따라 상대밀도값도 증가한다고 보고되었다[2, 5]. 실험적으로 스피넬 입자가 재배열하여 neck를 형성하는 초기 소결온도인 1100°C 2시간 열처리한 스피넬 전성형체의 수축률은 하소온도가 증가함에 따라 입도 분포의 증가로 인하여 1.17%, 1.06%, 0.64%, 0.46%로 감소하였다. 스피넬 전성형체의 수축률 결과는 하소한 스피넬 분말의  $\ln \sigma$  값 결과와 일치하였다. 그러므로, 하소 온도 차이에 의한 스피넬 분말의 입도분포 차이가 성형체의 충전률과 1차 소결한 스피넬 전성형체의 수축률에 큰 영향을 미치는 것으로 추정된다.

스피넬의 기공 크기(size), 분포(size distribution), 부피 분율(volume fraction)은 초기 분말 입자 크기 분포와 충전률의 함수로 알려져 있다[16]. 1차 소결한 스피넬 전성형체에  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 계 유리를 침투시켜 스피넬-유리 복합체 제조 시 일정 깊이에 유리가 도달되는 시간은 기공의 크기와 부피분율에 비례한다고 발표되었다

[2, 5, 18]. 유리의 침투 능력은 Washburn의 식에 의거 모세관압(capillarity)에 의존하므로 젖음성 보다는 기공 크기의 함수이다[19]. 유리의 침투능력은 기공의 크기와 부피분율이 증가할수록, 유리의 점성(viscosity)과 접촉각이 감소할수록 증가한다고 보고되었다[6, 19]. 스피넬-유리 복합체의 유리의 침투시간은 침투깊이에 Washburn 식에 의한 포물선관계(parabolic)를 갖는다고 보고되었다 [2, 5]. 1100°C에서 2시간 1차 소결한 스피넬 전성형체의 기공 크기는 하소온도가 1000°C에서 1300°C로 증가할수록 0.28, 0.34, 0.47, 0.65  $\mu\text{m}$ 로 증가하였다. 반면에, 기공 부피분율 (pore volume fraction)은 43.3 %, 44.9 %, 40.4 %, 22.0 %로 감소하였다. 기공(pore)의 부피분율은 침투하여 들어갈 유리의 부피분율을 결정하므로 낮은 값의 기공 부피분율은 유리 침투의 어려움을 유발시켜 스피넬-유리 복합체의 치밀화에 저해가 된다. 또한, 기공의 크기는 유리 침투 시 유리 침투시간에 많은 영향을 주므로 기공의 크기와 부피분율은 복합체의 치밀화에 큰 영향을 미칠 것으로 추정된다. 일반적으로 인공치관으로 사용되는 알루미나-유리 복합체의 경우, 최적의 물성을 가진 알루미나 분말 평균 입도, 알루미나 전성형체의 기공 크기 및 알루미나-유리 복합체의 유리 부피분율은 각각 0.28  $\mu\text{m}$ , 0.44  $\mu\text{m}$ , 44 %라고 발표되었다[3, 4]. 즉, 유리 침투의 어려움은 최종적으로 스피넬-유리 복합체의 치밀화와 기계적 특성에 영향을 미치는 것으로 추정된다.

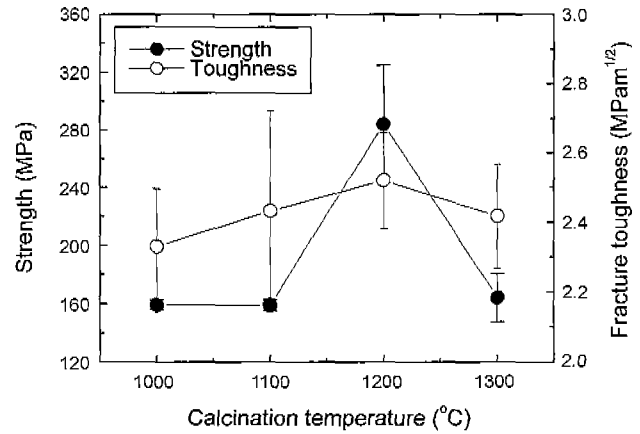


Fig. 3. Mechanical properties of the spinel-glass composites as a function of calcination temperature.

100~500°C 온도범위에서 유리와 스피넬의 열팽창계수를 측정된 결과 각각  $7.0 \times 10^{-6}$ ,  $7.4 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 로 열팽창 계수 차이값이  $1.9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$  이하이므로 스피넬-유리 복합체의 기계적 물성에 전혀 영향을 미치지 못할 것으로 사료된다 [2, 5, 15]. 따라서, 스피넬-유리 복합체의 기계적 특성은 스피넬 분말의 준비과정에 의해 변화 할 것으로 추정된다[8-13]. 하소온도에 따른 스피넬-유리 복합체의 강도와 인성값은 Fig. 3에 나타나 있다. 하소온도가 1200°C를 제외하곤 강도값이 200 MPa 보다 작은 값이 관찰되었는

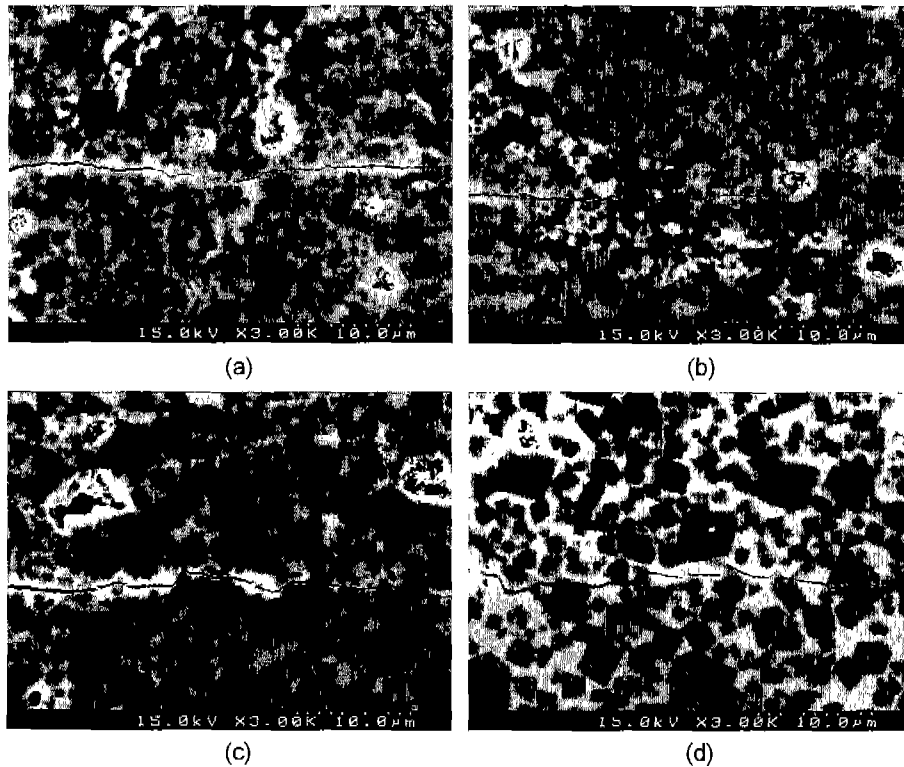


Fig. 4. SEM micrographs of imaged with backscattered electrons of the indented spinel-glass composites calcined at (a) 1000°C, (b) 1100°C, (c) 1200°C and (d) 1300°C, respectively.

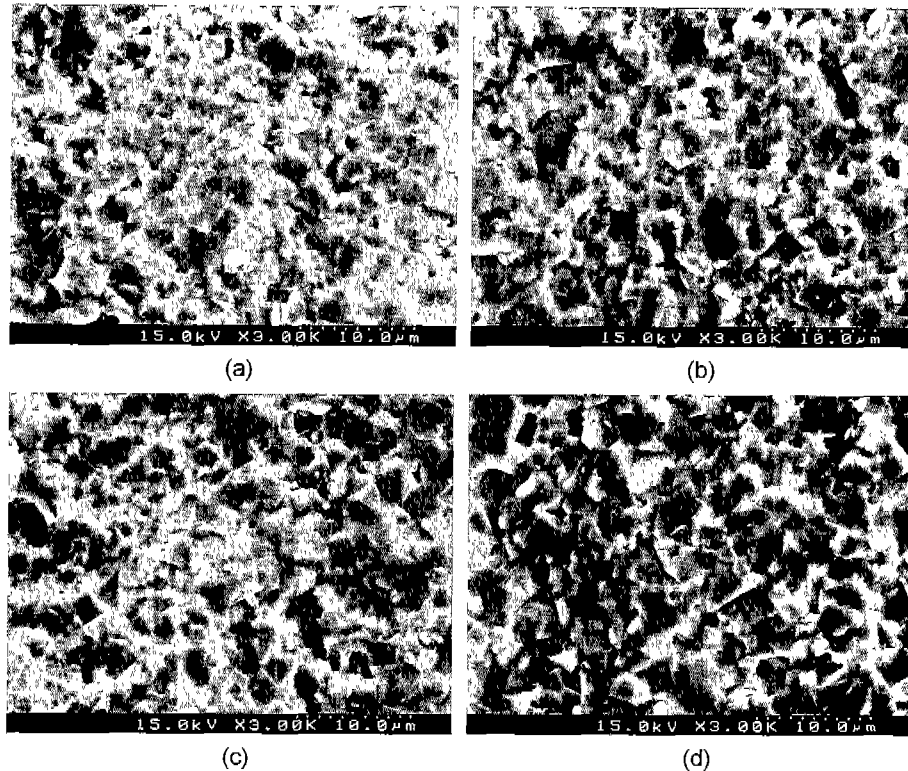


Fig. 5. SEM micrographs of imaged with backscattered electrons of the fracture surfaces of the spinel-glass composites calcined at (a) 1000°C, (b) 1100°C, (c) 1200°C and (d) 1300°C, respectively.

데, 이는 기공의 크기와 부피분율이 작으므로 유리 침투의 어려움을 유발시켜 복합체의 치밀화(densification)에 영향을 미치는 것으로 추정된다. 인성값은 비교적 비슷한 값이 관찰되었지만 1200°C에서 최고의 값이 관찰되었다. 따라서, 스피넬-유리 복합체의 기계적 특성의 최적의 하소온도는 1200°C이었으며 강도와 인성값은 각각  $284 \pm 40$  MPa,  $2.5 \pm 0.1$  MPa·m<sup>1/2</sup>이었다. ISO 규정에 의한 인공치관의 최소 강도값인 200 MPa이 넘는 조건으로 인공치관으로 사용이 가능하였다.

본 연구에서는 평균입도가 0.94 µm인 상용 스피넬 분말을 1000°C~1300°C 온도 범위에서 각각 1시간씩 하소하여 스피넬 분말의 입도 및 입도분포를 조절하였다. 입도 및 입도분포는 1000°C~1200°C까지는 거의 bimodal 분포를 가지면서 유사하였으나 1300°C에서 하소한 분말은 결정립 과성장으로 인하여 4.66 µm의 평균 입도를 가진 trimodal 입도 분포가 관찰되었다. 평균 입도 및 입도 분포 차이에 의하여 1차 소결한 다공성 스피넬 전성형체의 수축률, 기공 크기, 기공 부피분율이 변화하는 것이 실험적으로 관찰되었다. 상용 알루미나-유리 복합체의 입도, 기공크기, 부피분율이 가장 유사한[3, 4] 스피넬 하소온도가 1200°C이었으며 스피넬-유리 복합체의 최적의 기계적 특성이 관찰되었다. 세라믹 입자 복합체의 인성 강화기구들 중에 입자간 거리에 의해 지배되는 강화

기구는[1, 3, 4] 균열 휨(crack bowing)이며 균열 전파시 저항성은 알루미나 입자 크기에 의존하는 것이 Fig. 4와 5에서 보는 것처럼 실험적으로 관찰되었다. Fig. 4의 압흔에 의한 균열관찰에서 보는 것처럼 스피넬 입도가 증가할수록(하소온도가 증가할수록) 균열전파시 저항성(crack pinning)이 증가하였다. 균열과 스피넬 입자간의 결합인 복합체의 파단면의 계단(step)과 돌출(protrusion) 현상이

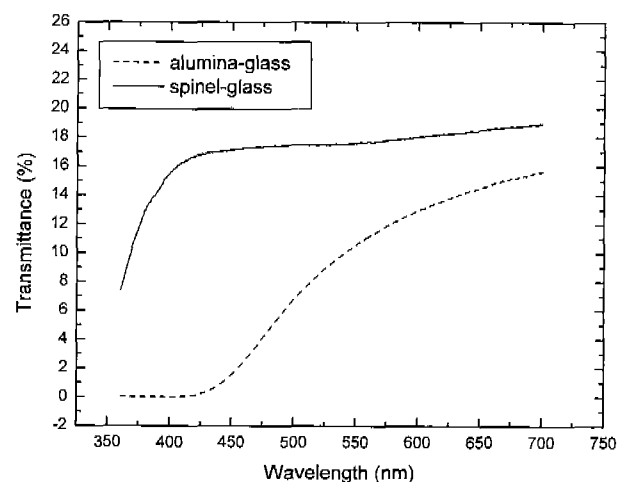


Fig. 6. Transmittance spectra of the alumina-glass composite and the spinel-alumina composite.

[1, 3, 4, 15] Fig. 5에서 보는 것처럼 스피넬 입도가 증가할수록 우수하였다. 하소온도가 1300°C 보다 1200°C 일 때 더 우수한 인성값( $K_{IC}$ )이 관찰된 것은 인성측정방법인 압흔-강도법(indentation-strength)의 식에서,  $K_{IC} = 0.59(E/H)^{1/8}(\sigma P^{1/3})^{3/4}$ , 가장 큰 영향을 미치는 항이 강도항( $\sigma$ )으로 강도값의 차이가 인성값의 차이를 나타내는 것으로 추정된다[20]. UV spectrometer를 이용하여 스피넬-유리 복합체의 투과도 실험결과, Fig. 6에서 보는 것처럼 스피넬-유리 복합체(17.1%)는 상용 알루미늄-유리 복합체(7.9%)에 비해 가시광선 영역내의 투과율(transmittance)이 두배이상 우수한 심미성이 관찰되었다.

#### 4. 결 론

상용 스피넬 분말의 하소온도를 변화시키고 die-press 방법을 이용 다공성 전성형체를 제조하고  $La_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ 계 유리를 용융 침투시켜 스피넬-유리 복합체를 제조하여 하소온도가 복합체의 기계적 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 하소온도가 증가할수록 입도는 변하지 않았으나 하소온도 1300°C일 때 평균입도가 크게 증가하였다. 1차 소결한 스피넬 전성형체의 수축률과 기공 크기는 하소온도가 증가할수록 각각 감소하고 증가하였다. 최적의 기계적 특성을 갖는 하소온도는 1200°C이었으며 상용 알루미늄 전성형체와 유사한 분말의 입도, 기공 크기 및 부피분율이 관찰되었다. 스피넬-유리 복합체의 최적의 강도와 인성값은 각각  $284 \pm 40$  MPa,  $2.5 \pm 0.1$  MPa·m<sup>1/2</sup>이었다. 투광성 실험결과, 기존의 알루미늄-유리 복합체에 비해 가시광선 파장(wavelength)에서 우수하였으며 가시광선 영역내의 투과율은 두배이상 높은 심미성을 가진 세라믹 인공치관에 적용 가능하였다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(과제번호 : R-05-2000-000-00242-0)지원으로 수행되었음.

#### 참 고 문 헌

- [ 1 ] 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) (1999) 3167.
- [ 2 ] D.Y. Lee, J.-W. Jang, B.-S. Kim, D.-J. Kim and Y.-S. Song, "Kinetic Study of  $La_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$  Glass Infiltration into Spinel Preforms", *J. Kor. Crystal Growth and Crystal Technol.* 12(1) (2002) 31.
- [ 3 ] 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) (2001) 799.
- [ 4 ] D.Y. Lee, J.-W. Jang, M.-H. Lee, J.-K. Lee, D.-J. Kim and I.-S. Park, "Glass-alumina Composites Prepared by Melt-infiltration: II. Kinetic Studies", *J. Kor. Ceram. Soc.* 39(2) (2002) 145.
- [ 5 ] D.Y. Lee, D.-J. Kim and Y.-S. Song, "Properties of Glass-spinel Composites Prepared by Melt Infiltration", *J. Mater. Sci. Lett.* 21(15) (2002) 1223.
- [ 6 ] W.B. Hillig, "Melt Infiltration Approach to Ceramic Matrix Composites", *Comm. Am. Ceram. Soc.* 71(2) (1988) C96.
- [ 7 ] E. Ryshkewitch, *Oxide Ceramics*, Academic Press, New York (1960) 257.
- [ 8 ] H.C. Park, Y.B. Lee, K.D. Oh and F.L. Riley, "Grain Growth in Sintered  $MgAl_2O_4$  Spinel", *J. Mater. Sci. Lett.* 16 (1997) 1841.
- [ 9 ] C.-J. Ting and H.-Y. Lu, "Hot-pressing of Magnesium Aluminate Spinel-I. Kinetics and Densification Mechanism", *Acta Mater.* 47(3) (1999) 817.
- [ 10 ] C.-J. Ting and H.-Y. Lu, "Hot-pressing of Magnesium Aluminate Spinel-II. Microstructure Development", *Acta Mater.* 47(3) (1999) 831.
- [ 11 ] A. Granon, P. Goeuriot and F. Thevenot, "Aluminum Magnesium Oxynitride: A New Transparent Spinel Ceramic", *J. Eur. Ceram. Soc.* 15 (1995) 249.
- [ 12 ] V. Montouillout, D. Massiot, A. Douy and J.P. Coutures, "Characterization of  $MgAl_2O_4$  Precursor Powders Prepared by Aqueous Route", *J. Am. Ceram. Soc.* 82(12) (1999) 3299.
- [ 13 ] R. Sarkar, S.K. Das and G. Banerjee, "Effect of Attritor Milling on the Densification of Magnesium Aluminate Spinel", *Ceram. Intl.* 25 (1999) 485.
- [ 14 ] H. Hornberger, "Strength Microstructure Relationships in a Dental Alumina Glass Composite", Ph.D. Dissertation, University of Birmingham (1995).
- [ 15 ] 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) (1993) 2691.
- [ 16 ] R.M. German, "Sintering Densification for Powder Mixtures of Varying Distribution Widths", *Acta Metall.* 40(9) (1992) 2085.
- [ 17 ] T. Yeh and M.D. Sacks, "Effect of Particle Size Distribution on the Sintering of Alumina", *J. Am. Ceram. Soc.* 71(12) (1988) C484.
- [ 18 ] D.Y. Lee, D.-J. Kim and Y.-S. Song, "Effect of Alumina Particle Size and Distribution on Infiltration Rate and Fracture Toughness of Alumina-glass Composites Prepared by Melt Infiltration", *Mater. Sci. & Eng. A*, in press.
- [ 19 ] W.B. Hillig, "Ceramic Composites by Infiltration", *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 6 (1985) 674.
- [ 20 ] D.Y. Lee, D.-J. Kim and B.-Y. Kim, "Influence of Alumina Particle Size on Fracture Toughness of (Y,Nb)-TZP/ $Al_2O_3$  Composites", *J. Eur. Ceram. Soc.* 22(13) (2002) 2173.