

## 용융침투법으로 제조한 인공치관용 스피넬/지르코니아-유리 복합체의 기계적 특성에 미치는 지르코니아 첨가효과

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

대림대학 재료정보학과

\*(주)우리동명 치과재료연구소

\*\*KICET 신소재분석평가팀

\*\*\*KIST 복합기능세라믹센터

(2002년 8월 6일 접수; 2002년 11월 13일 승인)

## Effect of Zirconia Addition on Mechanical Properties of Spinel/Zirconia-glass Dental Crown Composites Prepared by Melt-infiltration

Deuk Yong Lee<sup>†</sup>, Byung-Soo Kim\*, Joo-Wung Jang\*, Myung-Hyun Lee\*\*,  
Il-Seok Park\*\*\* 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

\*\*Advanced Materials Analysis and Evaluation Team, Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 152-023, Korea

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

(Received August 6, 2002; Accepted November 13, 2002)

### 초 록

용융침투법을 이용 스피넬/지르코니아-유리 복합체를 제조하여 지르코니아 첨가가 복합체의 기계적 및 광학적 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 유리 침투시간이 증가할수록 침투깊이는 Washburn식에 의한 포블선 관계로 증가하였으며 유리 침투상수 K는 기공 크기의 함수로 지르코니아 첨가량이 증가할수록 감소하였다. 지르코니아가 20 wt% 첨가되었을 때 스피넬/지르코니아-유리 복합체의 최적의 강도값(308 MPa)이 관찰되었지만 지르코니아 양이 증가함에 따라 유리 침투 상수와 투과율(transmittance)이 감소하였다. 지르코니아 첨가가 스피넬/지르코니아-유리 복합체의 기계적 특성 향상에 미치는 증진 효과는 크지 않은 것으로 관찰되었다.

### ABSTRACT

Spinel/zirconia-glass composites prepared by melt-infiltration were fabricated to investigate the effect of zirconia addition on mechanical and optical properties of the composites. The infiltration distance was parabolic with respect to time as described by the Washburn equation and the penetration rate constant, K, decreased due to the reduction in pore size as the amount of zirconia rose. Although the optimum strength(308 MPa) of the spinel/zirconia-glass composites was observed when the zirconia was added up to 20 wt%, K and transmittance decreased as the zirconia content rose. In conclusion, it suggested that the positive effect of strength as a result of the addition of zirconia was not effective.

**Key words :** Spinel/Zirconia, Lanthanum-aluminosilicate glass, Melt-infiltration, Penetration Kinetic, Transmittance

### 1. 서 론

다공성 전성형체(porous preform)에 유리를 침투시키는 용융침투법(melt infiltration)은 수축률(shrinkage) 제어가 용이하고, 복잡한 모양의 제품을 간단하고 정확하게 만들 수 있고, 소결이 어려운 소재의 치밀화(densification), 원

하는 기계적 물성의 복합체를 제조할 수 있어 널리 사용되고 있다.<sup>1,2)</sup> 특히, 치아 수복 시 심미성의 요구증대로 인한 복잡한 형상의 세라믹 인공치관(all-ceramic dental crown) 제조 시 많은 장점을 갖고 있다.<sup>3-5)</sup> 알루미나-유리 및 스피넬-유리 치관용 복합체의 기계적 특성 및 광학적 특성이 인공치관에 적용하기에 적합하다고 보고되었다.<sup>6-9)</sup>

MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 스피넬은 고융점(2135°C), 화학적 안정성, 광학 및 전기적 특성 등 많은 장점을 갖고 있음에도 불구하고 ~5%의 부피팽창으로 인하여 소결이 어려운 문제점을 갖고 있다.<sup>10,11)</sup> 이런 문제점은 핫-프레싱(hot-pressing),<sup>12,13)</sup> 핫

<sup>†</sup>Corresponding author : Deuk Yong Lee

E-mail : dylee@daelim.ac.kr

Tel : +82-31-467-4835 Fax : +82-31-467-4830

-아이소스태틱 프레스(hot-isostatic press),<sup>14)</sup> 졸-겔(sol-gel)<sup>15)</sup> 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.<sup>16)</sup> 스피넬 입자의 크기 감소는 하소 후 마모 밀에 의한 시간을 증가시키면 가능하다고 보고되었다.<sup>16)</sup> 하지만, 상기공정들은 스피넬의 입도를 작게 조절하여야 하는 문제점이 있다.

본 연구에서는 가시광선 영역(visible region)에서 투과도(transmittance)가 우수한 광학적 특성을 가진 스피넬을 입도를 작게 조절하지 않으면서 수축률 제어가 우수한 용융침투법을 이용 스피넬/지르코니아-유리 복합체를 제조하였다. 기초실험<sup>17)</sup>에서 관찰한 최적의 하소온도인 1200°C에서 1시간 열처리한 스피넬 분말에 기계적 특성을 증진시키고자 인성값이 우수한 지르코니아를<sup>18-20)</sup> 0~40 wt% 범위내에서 첨가한 스피넬/지르코니아 다공성 전성형체에 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>계<sup>6,7)</sup> 유리를 1080°C에서 용융 침투시켜 스피넬/지르코니아-유리 복합체를 제조하여 기계적 및 광학적 특성에 미치는 지르코니아의 첨가효과를 조사하였다.

## 2. 실험방법

출발물질은 평균입도가 0.94 μm(Sumitomo, Tokyo, Japan)인 스피넬 분말을 사용하였다. 스피넬 분말을 1200°C에서 1시간 하소하였다. 하소한 응집체(agglomerate)는 마노 유발을 이용하여 분쇄하고 100 메쉬 체로 체질하여 4시간 동안 에탄올을 이용하여 습식 혼합하고 100 메쉬로 전통하여 최종 스피넬 분말을 얻었다. 인성값이 우수한 3 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1.5 mol% Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-95.5 mol% ZrO<sub>2</sub>의 조성을 가진 지르코니아 분말을 준비하여 1100°C 4시간 하소한 후 어트리션 밀로 30분 분쇄하였다.<sup>18-20)</sup> 스피넬 분말에 지르코니아를 0~40 wt% 범위에서 5 wt% 간격으로 첨가하여 24시간 볼 밀(ball mill)로 분쇄하여 최종 스피넬/지르코니아 분말을 제조하였다. 기계적 특성 실험 시편은 직경이 20 mm, 두께가 3 mm, 유리침투 kinetic 실험용 시편은 10 mm, 15 mm, 투과도 측정 시편은 25 mm, 13 mm가 되도록 각각 1차 성형한 후 140 MPa 압력으로 2차 정수압 성형하였다.

성형체는 10°C/min의 승온속도로 1100°C까지 승온하여 2시간 유지한 후 냉각하여 다공성 전성형체(porous preform)를 제조하였다. 부분적으로 소결된 스피넬/지르코니아 위에 함침용 유리분말과 증류수를 섞어 시편의 두께보다 많이 바른 후 30°C/min의 승온속도로 1080°C까지 승온한 후 4시간 유지하여 유리가 시편내로 완전히 용융 침투되어 복합체가 형성되도록 하였다. 상기 열처리조건은 인-세람(In-Ceram) 상용제품과 같은 조건을 사용하였다.<sup>3-10)</sup> 기계적 특성 및 투과도 실험용 시편은 표면을 1 μm까지 최종 경면 가공하였다.<sup>12,13)</sup> 가공 후 기계적 특성 및 투과도 측

정 복합체의 최종두께는 각각 1.7 mm, 10 mm이었다.

유리 침투 깊이 측정용 다공성 전성형체(porous preform)은 직경이 10 mm, 두께가 15 mm로 되도록 성형한 후 1100°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 1080°C까지 승온한 후 10분 간격으로 2시간까지 유지하였다. 용융 침투시킨 시편은 다이아몬드 절단기로 시편의 두께방향으로 절단한 후 실제 현미경(Kanscope, Sometech, Korea)을 이용하여 침투 깊이를 직경방향으로 3번 측정하여 평균값으로 침투 깊이를 결정하였다.<sup>6-10)</sup>

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 유리로써 인-세람의 조성을 기준으로 제조하였다.<sup>6,7,10)</sup> 제조방법은 고순도 시약을 사용하였으며 칭량한 분말들을 마노 유발을 이용하여 건식 혼합한 후 백금도가니에 장입하여 전기로에서 1400°C에서 2시간 유지한 후 수냉하여 프리트(frit)한 후, 디스크 밀(Pulverisette 13, Fritsch GmbH, Germany)을 이용하여 분쇄하고 100 메쉬로 전통하였다.

스피넬 및 지르코니아 분말의 평균입경 및 분포는 레이저 입도분석기(laser particle size analyzer, mastersizer, Malvern, USA)를 이용하여 측정하였으며 소결체의 상대 밀도는 아르키메데스법을 이용하여 측정하였다. 유리전이 온도와 열팽창계수는 열분석기(Dil402C, Netzsch, Germany)를 이용하여 100~500°C 온도범위에서 측정하였으며 전성형체의 기공 크기와 분포는 수은 포로서미터(Autopore II 9220, Micrometrics, USA)로 0.04에서 400 MPa의 압력범위에서 측정하였다. 스피넬/지르코니아-유리 복합체의 미세조직과 투과도(transmittance)는 각각 전자현미경(S-4200, Hitachi, Japan)과 UV spectrometer(UV-2501PC, Shimadzu, Japan)을 이용하여 조사하였다. 투과도는 가시광선 파장 영역인 360~700 nm에서 수행하였으며 가시광선 영역의 투과율은 측정한 그래프의 면적인 적분값으로 계산하였다.<sup>10)</sup>

복합체의 기계적 특성인 강도와 인성은 이축 곡강도(biaxial flexural strength)법과 압흔-강도법(indentation-strength)을 각각 이용하였다.<sup>3-10,17-24)</sup> 강도값은 ASTM F-394-78<sup>21)</sup>와 ISO 6474<sup>22)</sup>에 의거 결정하였으며 파괴인성은 Chantikul<sup>23,24)</sup> 등이 제안한 식을 이용하여 각각 결정하였다. 강도와 인성값 측정을 위한 실험방법은 참고문헌에 자세히 기술되어 있다.<sup>3-10,17-24)</sup>

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 스피넬/지르코니아-유리 복합체의 기계적 특성

3.1.1. 지르코니아 첨가가 복합체 치밀화에 미치는 영향  
스피넬/지르코니아-유리 복합체의 강도와 인성값이 Fig. 1

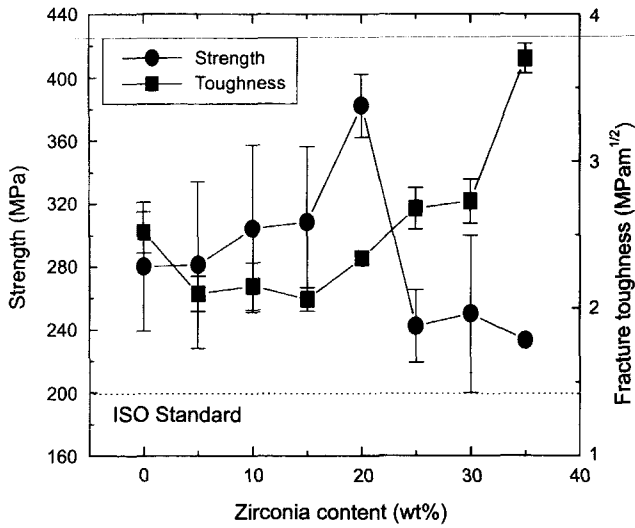


Fig. 1. Flexural strength and fracture toughness of spinel/zirconia-glass composites as a function of zirconia content.

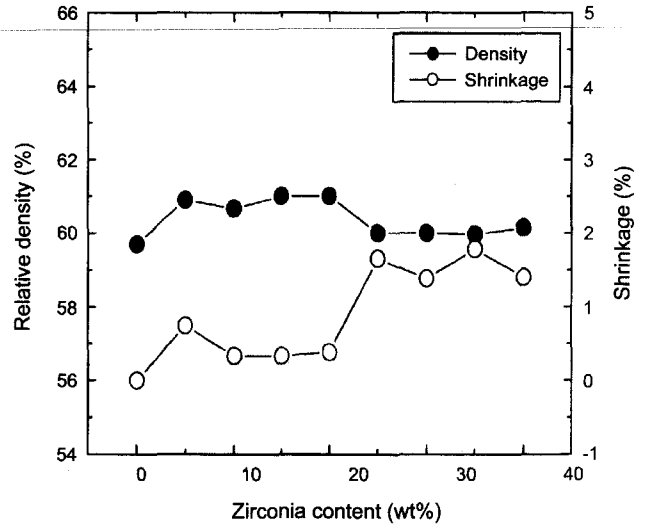


Fig. 3. Shrinkage and relative density of spinel/zirconia preforms as a function of zirconia content.

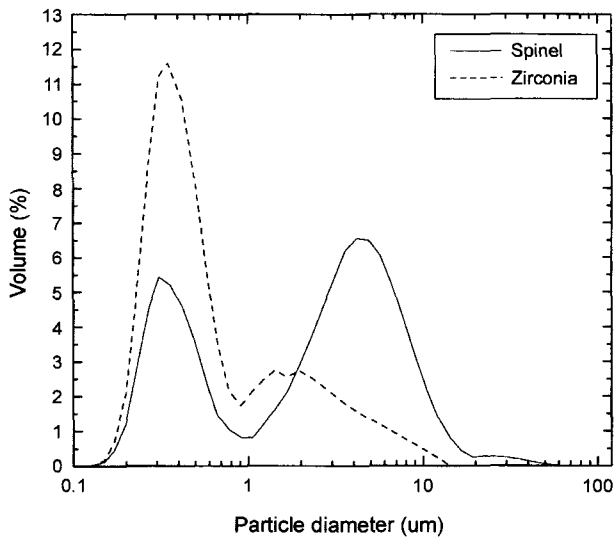


Fig. 2. Comparison of particle size distribution for spinel and zirconia, respectively.

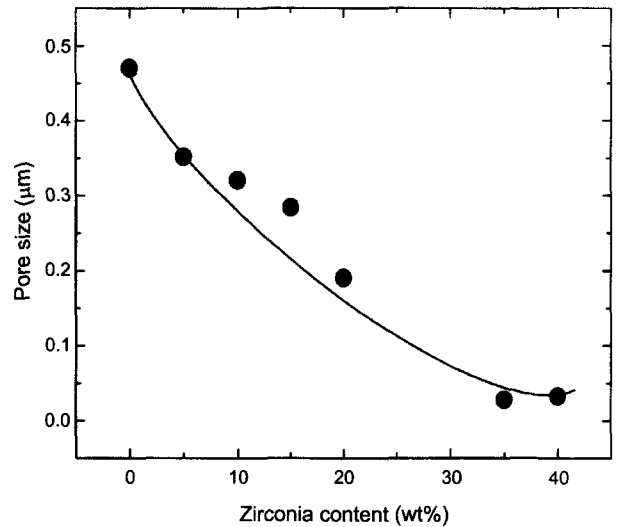


Fig. 4. Pore size variation as a function of zirconia content.

에 나타나 있다. 강도값은 거의 변화가 없다가 지르코니아의 첨가량이 20 wt%에서 최대값을 보인 후 감소하였다. 인성은 지르코니아 양이 증가함에 따라 감소하다가 25% 이상 첨가 시 증가하는 현상이 관찰되었다.

스피넬과 지르코니아의 분말은 Fig. 2에서 보는 것처럼 이중입도(bimodal) 분포를 가지면서 평균입도는 각각 3.0 μm, 0.49 μm이었다. 소결의 초기단계 온도인 1100°C에서 1차 소결한 전성형체의 충전률은 큰 입자들에 의하여 연속적인 망목구조(network)를 가진 골격(skeleton) 사이의 침입형 기공(interstitial pore) 안을 작은 입자들이 채움으로 증가한다고 보고되었다.<sup>6,7)</sup> Fig. 2에서 보는 것처럼,

지르코니아의 입도 및 입도 분포는 작고 좁으므로 작은 입자의 증가는 골격 사이 침입형 기공 안을 채우는 작은 입자량의 증가로 인한 높은 표면적 에너지 때문에 충전(packing)보다는 수축(shrinkage)이 빨리 증가하여 기공 크기를 증가시킬 것으로 추정된다.<sup>3)</sup> 하지만, 수축률과 상대밀도값을 측정 한 결과(Fig. 3), 지르코니아 첨가량이 20 wt%까지 일정한 값을 유지하다가 그 이상에서는 각각 증가, 감소하는 현상이 관찰되었다. 지르코니아의 첨가량이 증가함에 따라 Fig. 4에서 보는 것처럼 스피넬/지르코니아 전성형체 내의 기공 크기는 감소하였다. 따라서, 기공 감소현상은 작은 입자크기를 가진 지르코니아의 충전 때문에 발생하는 것으로 추정된다. 그러므로, Washburn 식( $\frac{x^2}{t} = K$ ,  $x$ ,  $t$ ,  $K$ 는 침투깊이, 침투시간, 침투상수에<sup>1,2)</sup>

의한 용융침투 시 필수조건인 기공 크기의 감소로 스피넬/지르코니아-유리 복합체의 치밀화에 지르코니아의 첨가는 효과적이지 못한 것으로 관찰되었다.

3.1.2. 지르코니아가 기계적 특성에 미치는 효과

Fig. 1에서 보는 것처럼 인성값은 감소하다가 지르코니아 함량이 25% 이상 첨가 시 증가하였다. 세라믹 입자 복합체의 인성 강화기구들 중에 입자간 거리에 지배되는 기구는 균열 휨(crack bowing)이며 파괴인성은  $La_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ 계 유리화 평균티입자간 거리의 역수와 직선적인 관계를 갖는다고 보고되었다.<sup>3-10</sup> Fig. 5의 압흔에 의한 균열 관찰에서 보는 것처럼 균열전파 시 저항성(crack pinning)의 차이는 지르코니아 첨가량이 증가할수록 큰 차이는 없었으나 지르코니아 양이 25% 이상 첨가된 복합체의 경우 유리부분에 흰색의 구형입자인 지르코니아로 채워진 것이 관찰되었다. 지르코니아가 첨가되지 않은 Fig. 5(a)의 경우에는 유리부분(밝은부분)에서 균열이 직선적으로 전파하였으나 Fig. 5(d)의 경우처럼 유리가 지르코니아로 채워진 부분(흰색)에서는 균열이 미세한 톱니형태로 전파하였다. 균열과 스피넬/지르코니아 입자간의 결합인 복합체 파단면의 계단(step)과 돌출(protrusion) 현상이 Fig. 6에서 보는 것처럼 지르코니아 첨가량이 증가할수록 우수하였다. 스피넬-유리 복합체인 Fig. 6(a)처럼 스피넬 입

자가 존재하였던 부분에서만 계단 및 돌출현상이 관찰되었으나 Fig. 6(d)의 경우에는 스피넬 입자뿐만 아니라 지르코니아 입자에 의한 현상이 동시에 관찰되었다. 따라서, 입자 복합체의 인성강화 기구 중 입자간 거리에 의해 지배되는 강화기구는 균열 휨이며 균열 전파 시 균열 저항성의 큰 차이는 없었으나 지르코니아가 25% 이상 첨가된 복합체에서 실험적으로 관찰되었다.

Griffith의 파괴이론에 의하면 이론적으로 계산된 유리(glass matrix)의 결합 크기는  $50 \mu m^{26}$ 로서 평균 스피넬/지르코니아 입자간 거리보다 큰 경우에는 결합의 크기가 입자간 평균 거리에 의하여 결정되어지는 강도의 관계식에서 강도값은 스피넬/지르코니아 입도 크기와 부피분율(solid loading)에 의하여 결정되어진다.<sup>9,25,26</sup> 스피넬/지르코니아의 입도가 일정하므로 입자 부피분율에 의하여 강도값이 결정될 것으로 추정된다. 하지만, 지르코니아가 20 wt% 첨가될 때까지 복합체의 강도값의 변화는 관찰되지 않았으므로 지르코니아의 첨가 효과가 본 연구에서는 미미한 것으로 관찰되었다. 복합체의 강도값이 지르코니아 첨가량이 25 wt% 이상에서 급격히 감소하는 것은 유리 침투의 함수인 기공의 크기가  $\sim 0.03 \mu m$ 로 감소함에 따라<sup>1,2,6,7</sup> 유리 침투의 어려움으로 복합체의 치밀화의 제약으로 강도값이 감소하는 것으로 추정된다. 알루미나-유리 복합체

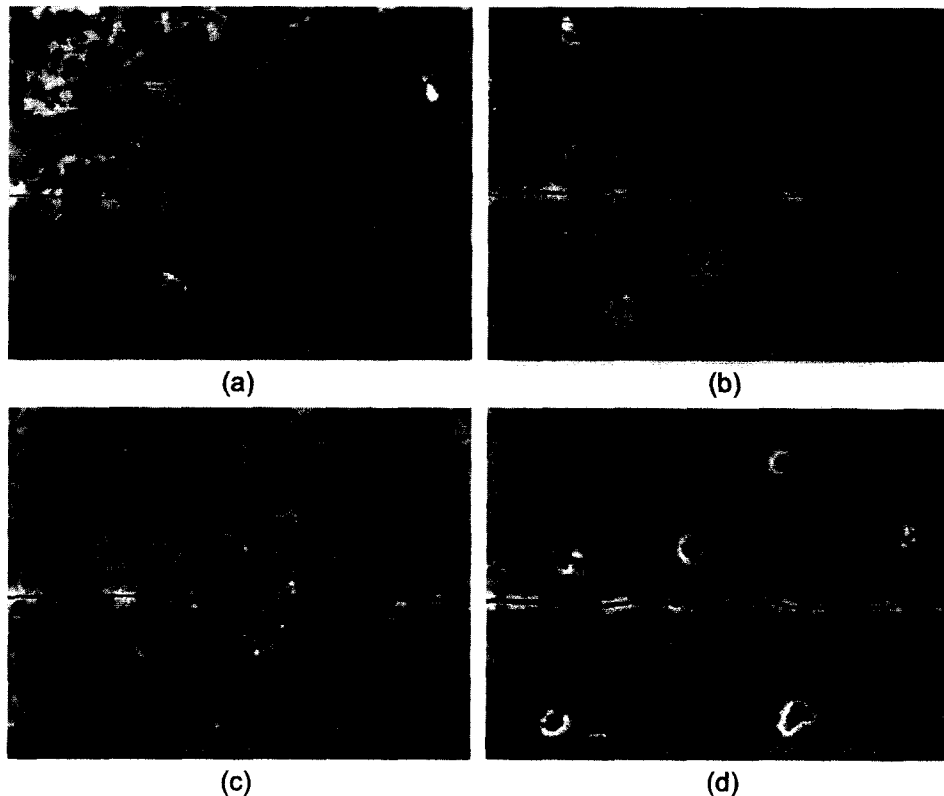


Fig. 5. SEM micrographs of imaged with backscattered electrons of the indented spinel/zirconia-glass composites. The zirconia content is (a) 0%, (b) 5%, (c) 20% and (d) 40%, respectively.

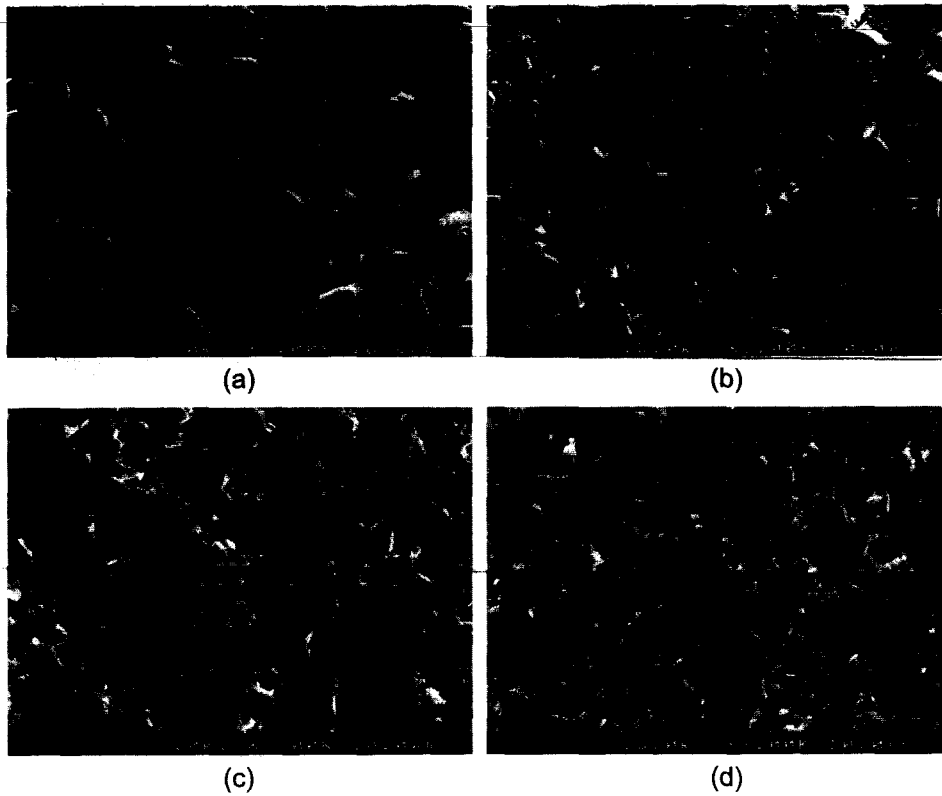


Fig. 6. SEM micrographs of imaged with backscattered electrons of the fracture surfaces of the spinel/zirconia-glass composites. The zirconia content is (a) 0%, (b) 5%, (c) 20% and (d) 40%, respectively.

의 경우에도 기공 크기가 0.08 μm로 작을 경우에는 유리 침투의 어려움으로 상대밀도값 및 강도값이 급격히 감소하는 현상이 보고되었다.<sup>8,9)</sup>

3.2. 스피넬/지르코니아 전성형체의 유리침투거동

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 결과가 Fig. 7에 도시되어 있다. 일반적으로, 일정깊이에 유리가 도달하는 시간은 기공의 크기에 비례한다고 발표되었다.<sup>6,7,9,10)</sup> 유리침투능력은 Fig. 7에서 보는 것처럼 유리침투 시간이 증가할수록 Washburn 식에 의거 포물선(parabolic) 형태로 증가하였으며, 증가율은 Fig. 4의 기공 크기가 증가할수록 증가하였다. 지르코니아 첨가량이 증가할수록 기공 크기는 감소하였으며 지르코니아 양이 25 wt% 이상에서는 기공의 크기가 1 μm 이하로 감소됨에 따라 Fig. 7에서 보는 것처럼 유리침투에 많은 시간이 소요되므로 스피넬/지르코니아-유리 복합체의 치밀화에 제약이 있을 것으로 추정된다. 유리 침투 거동의 실험적 결과는 Washburn의 식<sup>1,2)</sup>과 잘 일치하였다.

3.3. 스피넬/지르코니아-유리 복합체의 광학적 특성

가시광선 영역인 360~700 nm 범위 내에서 UV spectrometer를 이용 스피넬/지르코니아-유리 복합체와 알루미늄나

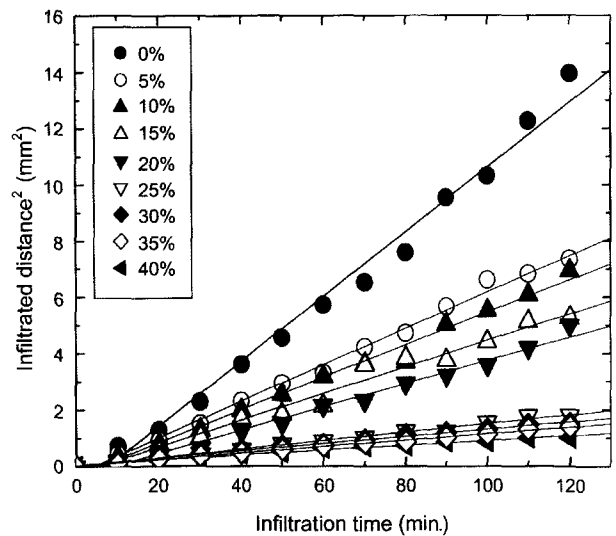


Fig. 7. (Infiltrated distance)<sup>2</sup> as a function of infiltration time for the spinel/zirconia preforms having different zirconia content.

/지르코니아-유리 복합체의 투과도(transmittance)를 측정하였다. Fig. 8에서 보는 것처럼 가시광선 파장 내에서 흡수 및 반사가 발생하였을 시에는 투과 피크(spectra)가 비

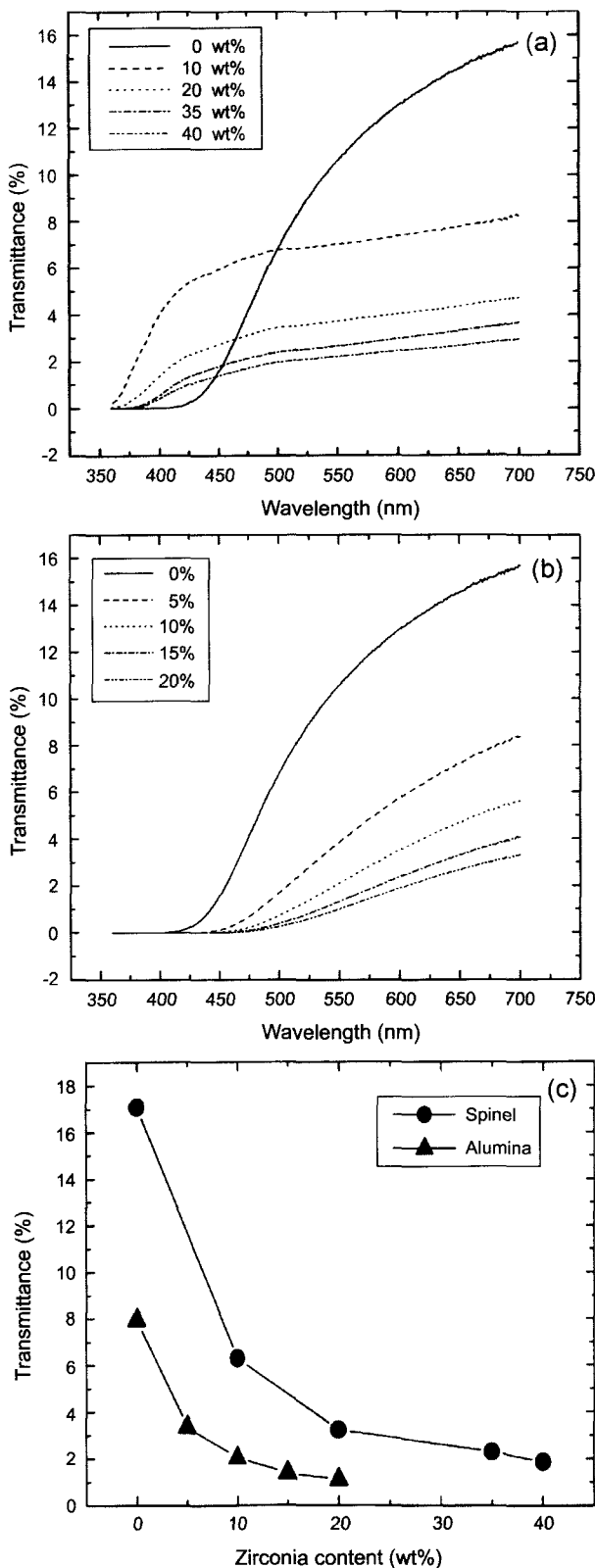


Fig. 8. Transmittance spectra in visible region of (a) the spinel/zirconia-glass composites and (b) the alumina/zirconia-glass, respectively. The difference in transmittance rate is indicated in (c).

연속적으로 나타나지만 스피넬/지르코니아-유리 복합체 모든 시편들은 연속적인 투과 피크가 관찰되었다. 투과도는 파장이 360 nm에서 700 nm로 장파장쪽으로 갈수록 증가하였으며 지르코니아 양이 증가할수록 투과도는 감소하였다. 일반적으로 장파장인 550-700 nm는 빨강(610-700 nm), 주황(570-590 nm), 노란색(500-570 nm)으로 구성되어 있다. 자연치아용의 색상은 노란 갈색(yellowish brown)으로 위 삼색이 복합적으로 혼합되어 있는 상태이므로 투과도 결과는 자연치아(natural tooth)용 소재로 적합하였다. 알루미나/지르코니아-유리 복합체에서도 유사한 결과가 관찰되었다. 가시광선 영역내의 투과율(transmittance)은 각 투과피크의 면적인 적분값으로 Fig. 8(c)에 나타나 있다. 시편 두께에 따라 투과율은 상대적이지만 같은 조건의 시편을 분석한 결과, 스피넬/지르코니아-유리 복합체는 알루미나/지르코니아-유리 복합체보다 우수한 투과율이 관찰되었으며, 스피넬-유리 복합체(17.1%)는 상용 알루미나-유리 복합체(7.9%)보다 심미적인 투과율이 두배이상 우수하였다.

#### 4. 결 론

스피넬/지르코니아를 die-press법을 이용하여 다공성 전성형체를 제조하고  $La_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$ 계 유리를 용융 침투시켜 스피넬/지르코니아-유리 복합체를 제조하였다. 유리 침투시간이 증가할수록 침투깊이는 포물선 관계로 증가하였으며 침투 상수는 기공 크기의 함수인 지르코니아 첨가량이 감소할수록 증가하였다. 지르코니아가 20 wt% 첨가되었을 때 스피넬/지르코니아-유리 복합체의 최적의 강도값(308 MPa)이 관찰되었다. 지르코니아 양이 증가함에 따라 유리 침투 상수와 투과율(transmittance)은 감소하였다. 지르코니아 첨가가 스피넬/지르코니아-유리 복합체의 기계적 특성 향상에 미치는 증진 효과는 미미한 것으로 관찰되었다.

#### 감사의 글

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

#### REFERENCES

1. W. B. Hillig, "Melt Infiltration Approach to Ceramic Matrix Composites," *Comm. Am. Ceram. Soc.*, **71** [2] C96-C9 (1988).
2. W. B. Hillig, "Ceramic Composites by Infiltration," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **6** 674-83 (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] 3167-72 (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] 2691-94 (1993).
  5. H. Hornberger, Strength Microstructure Relationships in a Dental Alumina Glass Composite, Ph.D. Dissertaion, University of Birmingham, 1995.
  6. D. Y. Lee, J.-W. Jang, B.-S. Kim, D.-J. Kim and Y.-S. Song, "Kinetic Study of  $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  Glass Infiltration into Spinel Preforms(in Kor)," *J. Kor. Crystal Growth and Crystal Technol.*, **12** [1] 31-5 (2002).
  7. 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] 1223-26 (2002).
  8. D. Y. Lee, J.-W. Jang, D.-J. Kim, I.-S. Park, J.-K. Lee, M.-H. 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).
  9. 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] 145-52 (2002).
  10. E. Ryshkewitch, Oxide Ceramics; pp. 257-60, Academic Press, New York, 1960.
  11. H. C. Park, Y. B. Lee, K. D. Oh and F. L. Riley, "Grain Growth in Sintered  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  Spinel," *J. Mater. Sci. Lett.*, **16** 1841-44 (1997).
  12. C.-J. Ting and H.-Y. Lu, "Hot-pressing of Magnesium Aluminate Spinel-I. Kinetics and Densification Mechanism," *Acta Mater.*, **47** [3] 817-30 (1999).
  13. C.-J. Ting and H.-Y. Lu, "Hot-pressing of Magnesium Aluminate Spinel-I. Microstructure Development," *Acta Mater.*, **47** [3] 831-40 (1999).
  14. A. Granon, P. Goeriot and F. Thevenot, "Aluminum Magnesium Oxynitride: A New Transparent Spinel Ceramic," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **15** 249-54 (1995).
  15. V. Montouillout, D. Massiot, A. Douy and J. P. Coutures, "Characterization of  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  Precursor Powders Prepared by Aqueous Route," *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** [12] 3299-304 (1999).
  16. R. Sarkar, S. K. Das and G. Banerjee, "Effect of Attritor Milling on the Densification of Magnesium Aluminate Spinel," *Ceram. Intl.*, **25** 485-89 (1999).
  17. D. Y. Lee, B.-Y. Kim and D.-J. Kim, "Effect of Calcination Temperature on Glass Infiltration Rate of Spinel/Zirconia Preforms," Intl. Conference on Modern Materials & Technologies(CIMTEC 2002), Florence, Italy, July 15, 2002.
  18. D. Y. Lee, D.-J. Kim and B.-Y. Kim, "Influence of Alumina Particle Size on Fracture Toughness of (Y,Nb)-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  Composites," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **22** [13] 2172-79 (2002).
  19. D. Y. Lee, J.-W. Jang and D.-J. Kim, "Raman Spectral Characterization of Existing Phases in the  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ - $\text{Nb}_2\text{O}_5$  System," *Ceram. Intl.*, **27** [3] 291-98 (2001).
  20. D. Y. Lee, D.-J. Kim and D.-H. Cho, "Low-temperature Phase Stability of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  Co-doped TZP Ceramics," *J. Mater. Sci. Lett.*, **17** [3] 185-87 (1998).
  21. 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, 446-50. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1996.
  22. International Standard of Implants for Surgery-ceramic Materials Based on High Purity Alumina, ISO 6474:1994 (E), Geneve, Switzerland.
  23. 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).
  24. 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).
  25. S. Taruta, K. Kawashima, K. Kitajima, N. Takusagawa, K. Okada and N. Otsuka, "Influence of Zirconia Addition on the Sintering Behavior of Bimodal Size Distributed Alumina Powder Mixtures(in Jpn.)," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **102** [2] 139-44 (1994).
  26. 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).