

Kinetic study of $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass infiltration into spinel preforms

Deuk Yong Lee[†], Ju-Woong Jang*, Byung-Soo Kim*, Dae-Joon Kim** and Yo-Seung Song***

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

***Department of Materials Engineering, Hankuk Aviation University, Koyang 412-791, Korea

(Received August 23, 2001)

Abstract Spinel powder having a particle size of $0.9\ \mu\text{m}$ was calcined for 30 min at 1300°C , followed by ball milling for 4 h, to obtain the spinel particle size of $3.29\ \mu\text{m}$. The die-pressed spinel was presintered at 1100°C for 2 h and then lanthanum aluminosilicate glass was infiltrated at 1080°C for 0~2 h to investigate the penetration kinetics in glass-spinel composite. The infiltration distance is parabolic in time due to capillarity. The strength and the fracture toughness of glass-spinel composites were 317 MPa and $3.56\ \text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, respectively and dual microstructure of column (needle) and polygonal shapes as a result of recrystallization was observed due to the high calcination temperature.

Key words Spinel, Lanthanum-aluminosilicate glass, Melt-infiltration, Parabolic kinetic, Dual microstructure

스피넬 전성형체의 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 계 유리 침투 kinetic

이득용[†], 장주웅*, 김병수*, 김대준**, 송요승***

대림대학 재료정보공학과, 안양, 431-715

*(주)우리동명 치과재료연구소, 광명, 423-060

**KIST 복합기능세라믹센터, 서울, 130-650

***한국항공대학교 항공재료공학과, 고양, 412-791

(2001년 8월 23일 접수)

요약 상용 스피넬 분말($0.94\ \mu\text{m}$)을 1300°C 2시간 열처리한 후 30분 동안 습식혼합하여 $3.29\ \mu\text{m}$ 의 최종분말을 제조하여 die-press법을 이용하여 1100°C 에서 2시간 1차 소결하여 다공성 전성형체를 제조하고 1080°C 에서 0~2시간까지 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 계 유리를 용융 침투시켜 유리 침투 깊이와 시간간의 kinetic을 조사하였다. 유리 침투시간이 증가할수록 침투깊이는 모세관압에 의하여 parabolic하게 증가하였다. 유리-스피넬 복합체의 강도와 인성값은 각각 317 MPa, $3.56\ \text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 이 있으며 1300°C 의 높은 하소온도로 인한 재결정에 의하여 스피넬은 침상과 다각형 조직이 동시에 존재하는 이중 미세조직이 관찰되었다.

1. 서론

MgAl_2O_4 스피넬은 고용점(2135°C), 화학적 안정성, 광학 및 전기적 특성 등 많은 장점을 갖고 있음에도 불구하고 ~5%의 부피팽창으로 인하여 소결이 어려운 문제점을 갖고 있다[1-2]. 이런 문제점은 hot-pressing[3-4], hot-isostatic press[5], sol-gel[6] 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[7]. 스피넬 입자 크기의 감소는 높은 하소온도와 분쇄(attrition mill) 시간을 증가시키면 가능하다고 보고되었다[7].

최근에는 분말의 입자를 작게 조절하지 않고 낮은 1차 소결온도에서 다공성 전성형체(porous preform)를 제조하고 전성형체에 유리를 침투시켜 복합체를 제조하는 용융침투법이 널리 이용되고 있다[8-13]. 용융침투법은 수축률 제어가 용이하고, 복잡한 모양의 제품을 간단하고 정확하게 만들 수 있고, 소결이 어려운 소재의 치밀화, 원하는 기계적 물성의 복합체를 제조할 수 있다[8-9]. 특히, 치아수복시 심미성의 요구증대와 수복 시 일반적으로 사용되었던 금속에 의한 부작용등에 따라 세라믹 인

[†]Corresponding author

Tel: +82-31-467-4835

Fax: +82-31-467-4830

E-mail: dylee@daelim.ac.kr

공치아(dental implant) 및 치관(all-ceramic crown) 제조 시 많은 장점을 갖고 있다[10-13]. 본 연구의 기초실험에 의하면 용융침투법에 적합한 분말 평균 입경은 $\sim 3 \mu\text{m}$ 라고 조사되었다.

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 선행되었으나 [13-16] 실험 system이 변화할 때마다 parabolic 혹은 선형적 관계를 갖는 등 다른 기구에 의한 반응이 일어난다고 보고되었다. 최근에 산화물 기지상인 Al_2O_3 나 MgO 에 유리를 침투시켜 복합체를 제조하는 제조공정에 대한 연구는 진행되어 왔으나 침투 깊이와 침투 시간에 대한 연구는 미비한 상태이다[15-17]. 따라서, 본 연구에서는 가시광선 및 적외선 영역에서 투과도가 우수한 광학적 특성을 가진 산화물인 MgAl_2O_4 스피넬[5]에 La_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 계 유리를 0.1시간 간격으로 2시간까지 용융 침투시켜 침투 깊이와 시간간의 관계 및 기계적 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

출발물질인 스피넬 분말은 평균입도가 $0.94 \mu\text{m}$ (Sumitomo, Tokyo, Japan)을 사용하였다. 스피넬 입도를 유리 용융침투에 적합한 $\sim 3 \mu\text{m}$ 로 만들기 위하여 1300°C 에서 2시간 하소하였다[2]. 하소한 응집체 (agglomerate)는 마모 유발을 이용하여 분쇄하고 100메쉬 체로 체질하여 4시간 동안 습식 혼합하고 325메쉬로 전통하여 $3.29 \mu\text{m}$ 의 최종 스피넬 분말을 얻었다. 침투 kinetic용 시편은 직경이 10 mm, 두께가 5 mm가 되도록 1차 성형한 후 140 MPa 압력으로 2차 정수압 성형하였다. 기계적 특성은 직경이 20 mm인 금형을 이용하여 두께가 3 mm가 되도록 같은 조건으로 성형하였다.

성형체는 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온속도로 1100°C 까지 승온한 후 2시간 유지한 후 노냉하였다. 침투 kinetic 연구는 부분적으로 소결된 스피넬 전성형체를 백금 판 위에 올려 놓고 유리와 증류수를 혼합한 slurry를 붓을 이용하여 전성형체 위에 위치하고 1080°C 에서 0.1시간 간격으로 2시간까지 용융 침투 시킨 후 현미경을 이용하여 침투 깊이를 측정하였다. 상기 실험조건은 In-Ceram의 제조공정과 같은 조건을 사용하였다[10, 12, 17]. 원판형 복합체 시편은 $1 \mu\text{m}$ 의 다이아몬드 paste를 이용하여 최종 경면 가공하였으며 960°C 에서 10분간 열처리하여 가공 중에 발생될지 모르는 응력을 제거하였다[12]. 가공 후 복합체의 최종두께는 1.7 mm이었다.

복합체에 사용된 합침용 유리는 La_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 계

Table 1
Chemical composition of the infiltrant La_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 glass

Constituents	Composition (wt%)
La_2O_3	41.62
Al_2O_3	13.96
SiO_2	16.72
B_2O_3	15.88
TiO_2	5.10
CaO	2.05
CeO_2	3.93
MgO	0.74

스피넬 침투용 유리로서 In-Ceram의 조성을 기준으로 제조하였으며 Table 1에 도시되어 있다. 제조방법은 고순도 시약을 사용하였으며 칭량한 분말들을 마모 유발을 이용하여 건식 혼합한 후 백금 도가니에 장입하여 전기로에서 1400°C 에서 2시간 유지한 후 수냉하여 프리트한 후 디스크 밀(Pulverisette 13, Fritsch GmbH, Germany)을 이용하여 분쇄하고 100메쉬로 전통하였다.

최종물질인 스피넬 분말의 평균입경 및 분포는 레이저 particle size analyzer를 이용하여 측정하였으며 소결체의 상대밀도는 아르키메데스법을 이용하여 측정하였다. 스피넬 분말의 충전률은 tap density(Autotap AT-2, Quanta-Chrome Co., Boynton Beach, USA)를 측정하여 결정하였다. 유리전이온도와 열팽창계수는 dilatometer(Dil402C, Netzsch, Germany)를 이용하여 $100\sim 600^\circ\text{C}$ 온도범위에서 측정하였으며 전성형체의 기공 크기와 분포는 수은 porosimeter(Autopore II 9220, Micro-metrics, USA)로 0.04에서 400 MPa의 압력범위에서 측정하였다. 스피넬-유리 복합체의 미세조직과 성분분석은 전자현미경(SEM/EPMA, JXA-8600, Jeol, Japan)을 이용하여 수행하였다.

복합체의 기계적 특성인 강도와 인성은 이축곡강도(biaxial flexural strength)법과 indentation-strength 방법을 각각 이용하였다. 강도값은 ASTM F-394-78와 ISO 6474에 의거 결정하였으며 파괴인성은 Chantikul 등이 제안한 식을 이용하여 각각 결정하였다. 강도와 인성값 실험방법은 참고문헌에 자세히 기술되어있다[10, 16, 17].

3. 결과 및 고찰

최종 스피넬 분말의 평균 입경은 laser particle size analyzer로 측정하였으며 Fig. 1에 나타나 있다. Fig. 1에서 보는 것처럼 스피넬 분말은 bimodal powder mixture가 관찰되었다. 전형적인 bimodal 분포를 나타내었으며 큰 입자 양이 작은 입자와 비슷하였지만 큰 입자 분포가 넓은 조건으로 평균입도는 $3.29 \mu\text{m}$ 이었다. 큰 입자와 작은 입자 양이 다른 bimodal 분포를 갖는 알루미늄

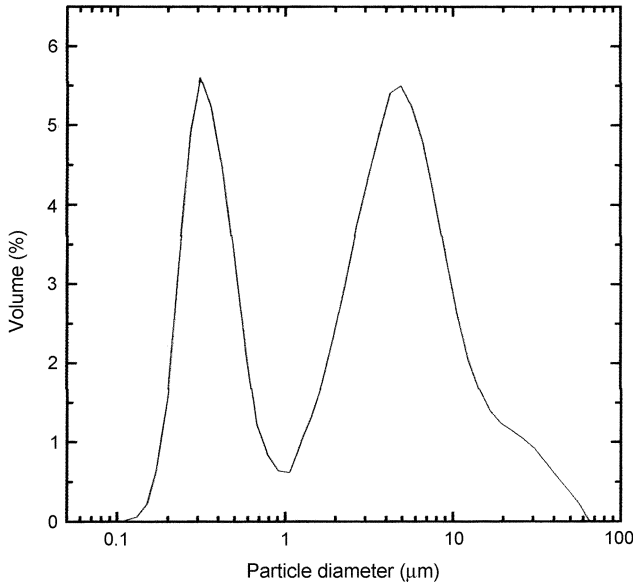


Fig. 1. Particle size distribution for the calcined spinel powders.

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[18]. 이 상관관계에서 monosize 분말의 $\ln\sigma$ 값은 0이고 $\ln\sigma$ 값이 증가할수록 입도 범위는 넓은 것을 의미한다. 스피넬의 $\ln\sigma$ 값은 2.9이었다. 본 실험에서 높은 $\ln\sigma$ 값은 스피넬의 충전 특성(packing factor)이 큰 입자 양이 많으므로 충전률이 높을 것으로 사료되었다. 충전률(packing density)은 큰 입자들에 의하여 연속적 network를 가진 skeletal 구조 사이의 interstitial pore 안을 작은 입자들이 채움으로 증가하는데, 작은 입자가 많은 경우에는 높은 표면적 에너지 때문에 충전보다는 수축(shrinkage)이 빨리 진행되기 때문으로 추정된다[18]. 충전특성(packing factor)을 실험적으로 tap density로 측정하여 분석한 결과 45%로 bimodal 입도 분포를 가지면서 입도 범위가 넓어 충전률에 효과적이었다[19].

1차 소결 온도별 스피넬 전성형체(preform)의 상대밀도값은 Fig. 2에서 보는 것처럼 1200°C까지 59~60%을 유지하다가 온도가 증가함에 따라 상대밀도값도 증가하였다. 1200°C까지 스피넬 입자들이 재배열하여 neck을 형성하는 초기 소결단계로 유리 용융 침투에 적합한 다공성 전성형체(porous preform)를 제조하기 위하여 1200°C 이하 온도를 1차 소결 온도로 하였다 [19-21]. 1100°C에서 2시간 소결한 다공성 전성형체를 수은 poro-simeter를 이용하여 측정한 기공의 분포는 Fig. 3에 나타나 있다. 스피넬 성형체는 single-size pore가 아닌 여러 크기의 pore들이 분포되어 있었다. 평균 기공 크기는 0.3 μm

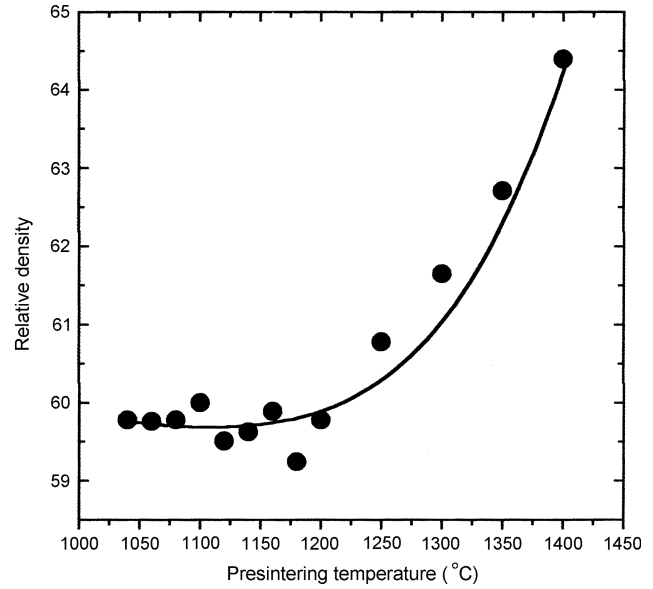


Fig. 2. Relative density of spinel preforms as a function of presintering temperature.

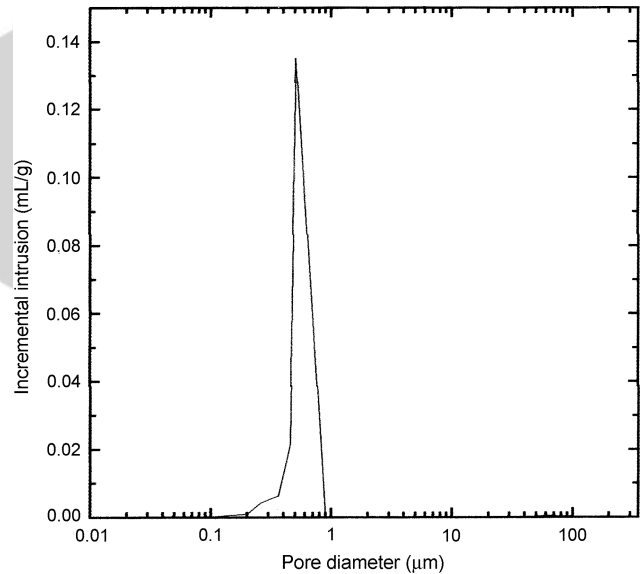


Fig. 3. Pore size distribution for the spinel preforms.

이었다. 따라서, 스피넬의 기공 크기 및 분포는 초기 분말 입자 크기 분포와 packing density의 함수로 추정된다[20].

기공의 모양을 single-size의 단순히 평행한 실린더 모양으로 가정한 Washburn의 식에 Poiseuille 식을 적용하면 아래와 같다[8].

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

x, t, γ , f, r, r_0 , R, D, θ , η , K는 각각 침투 깊이(pen-

etration 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), 모세관직경(capillary diameter), 접촉각도(wetting angle), 점성(viscosity), 침투상수(infiltration rate constant)이다.

식(1)에 의하면 침투 깊이는 침투시간의 1/2승에 비례하고, 침투 시간은 점성에는 반비례하지만, 표면장력과 기공 크기에 비례하는 것을 알 수 있다. 침투상수인 K의 단위는 확산계수와 같았다. 만일, $D/2 = r = r_0$ 이고 유리-스피넬 접촉각도를 0이라 가정하면 $x^2/t = K$ 가 되는 것을 알 수 있다. 하지만, 모세관 반경이 기공 반경보다 크기 때문에 실제 K값이 다소 낮게 측정된다고 보고되었다[8, 9]. 또한, Fig. 3에서 보는 것처럼 스피넬 전성형체의 기공 크기는 실제로는 한가지가 아니었고, 기공 채널의 비틀림(tortuosity of pore channel) 및 닫힌 기공등이 식(1)에 고려되지 않았다[22].

La₂O₃-Al₂O₃-SiO₂계 유리 침투시간과 침투 깊이에 대한 결과는 Fig. 4에 도시되어 있다. 일반적으로, 일정 깊이에 유리가 도달되는 시간은 기공의 크기에 비례한다고 발표되었다[8, 9, 22]. 유리의 침투 능력은 모세관압(capillarity)에 의존하므로 젖음성 보다는 기공 크기의 함수이다. 유리의 침투능력은 기공의 크기가 증가할수록, 유

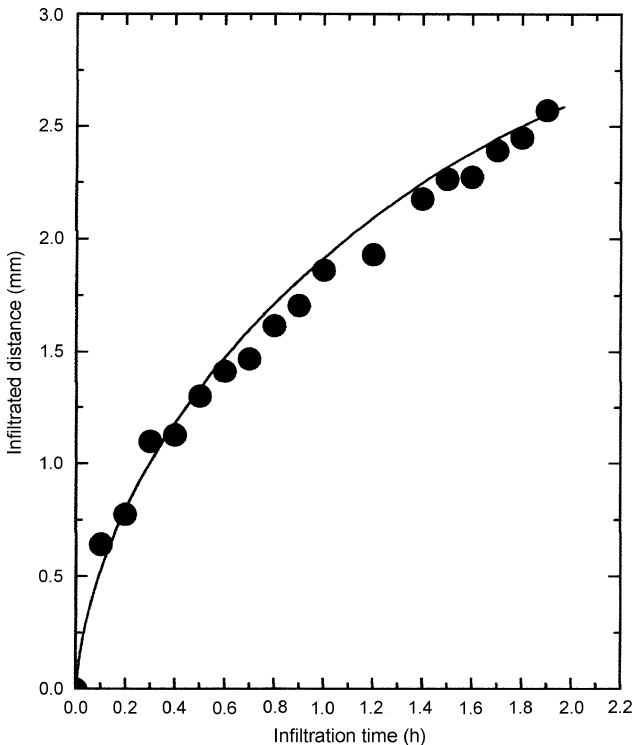


Fig. 4. Infiltrated distance as a function of infiltration time for spinel preform.

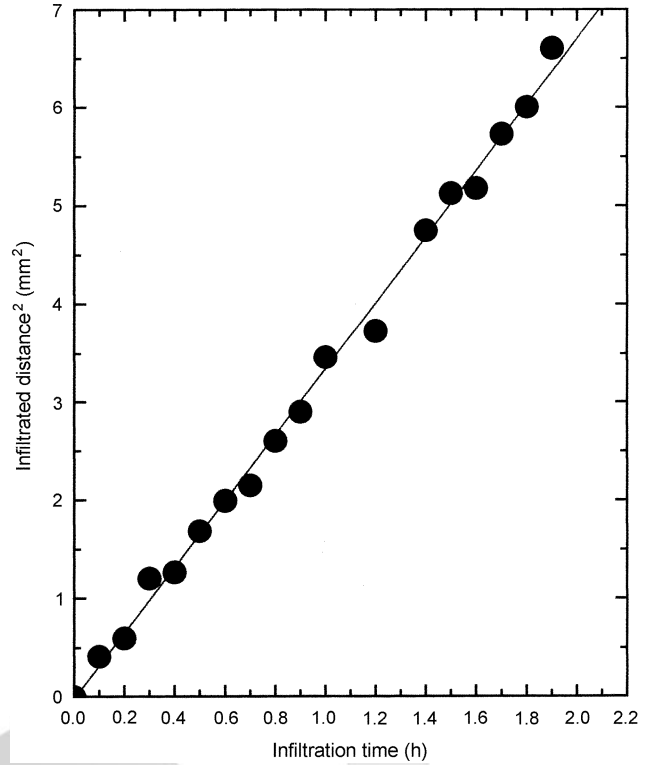


Fig. 5. (Infiltrated distance)² as a function of infiltration time for spinel preform.

리의 점성(viscosity)과 접촉각이 감소할수록 증가한다고 보고되었다[8, 9]. 유리 침투 능력은 Fig. 4에서 보는 것처럼 유리 침투 시간이 증가할수록 모세관압에 의하여 parabolic하게 증가하였다. Fig. 5의 침투 시간과 (침투 깊이)²과의 상관관계에서 linear regression법으로 측정된 K값은 $9.33 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 로 같은 크기를 가진 알루미늄의 실험적 결과($1.23 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$) 보다는 작은 값이 관찰되었는데 이는 기공 크기 차이(0.3 μm , 0.44 μm)에 의한 것으로 사료된다[17].

유리-스피넬 복합체의 강도와 인성값은 각각 317 MPa, 3.56 MPa · m^{1/2}이었다. 100~500°C 온도범위에서 유리와 스피넬의 열팽창계수를 측정된 결과 각각 7.0×10^{-6} , $7.4 \times 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ 으로 유리-스피넬 복합체의 기계적 물성에 전혀 영향을 미치지 못할 것으로 사료된다[11]. 복합체의 기계적 특성은 스피넬 분말의 준비과정에 의해 변한다고 보고되었다[2-7]. 스피넬 분말의 입자 크기를 증가시키기 위하여 1300°C에서 2시간 하소하였는데 이 온도는 스피넬 분말의 재결정(recrystallization)이 일어나는 온도이다[2]. 즉, 스피넬 입자들의 결정립 과성장(abnormal growth)으로 재결정이 발생하여 다각형(polygonal) 조직과 더불어 침상(needle) 조직이 동시에 존재하는 영역(dual microstructure)이다. 높은 하소 온도로 인한 침상 및 다각형 조직의 존재와 결정립 성장이 Fig. 6의 조직사진에서 관찰되었다.

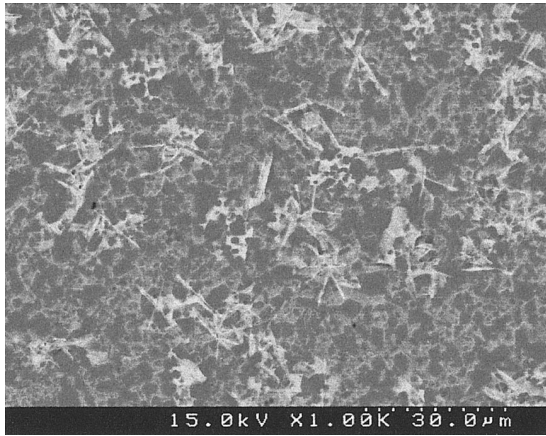


Fig. 6. Scanning electron micrograph of the glass-spinel composites.

4. 결 론

상용 스피넬 분말($0.9\ \mu\text{m}$)을 하소공정을 통하여 성장시키고 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 침투 시간이 증가할수록 침투깊이는 모세관압에 의하여 parabolic하게 증가하였으며 침투 상수인 K 는 $9.33 \times 10^{-6}\ \text{cm}^2/\text{s}$ 이었다. 유리-스피넬 복합체의 강도와 인성값은 각각 317 MPa, $3.56\ \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 이었다. 1300°C 의 높은 하소온도로 인한 재결정에 의하여 스피넬은 침상(needle)과 다각형(polygonal)이 동시에 존재하는 이중 미세조직이 관찰되었다.

감사의 글

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

참 고 문 헌

- [1] E. Ryshkewitch, Oxide Ceramics (Academic Press, New York, 1960) p. 257.
- [2] 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.
- [3] C.-J. Ting and H.-Y. Lu, Hot-pressing of Magnesium Aluminate Spinel-I. Kinetics and Densification Mechanism, Acta Mater 47(3) (1999) 817.
- [4] C.-J. Ting and H.-Y. Lu, Hot-pressing of Magnesium Aluminate Spinel-II. Microstructure Development, Acta Mater 47(3) (1999) 831.
- [5] A. Granon, P. Goeriot and F. Thevenot, Aluminum Magnesium Oxynitride: A New Transparent Spinel Ceramic, J. Eur. Ceram. Soc. 15 (1995) 249.
- [6] 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.
- [7] R. Sarkar, S.K. Das and G. Banerjee, Effect of Attritor Milling on the Densification of Magnesium Aluminate Spinel, Ceram. Intl. 25 (1999) 485.
- [8] W.B. Hillig, Melt Infiltration Approach to Ceramic Matrix Composites, Comm. Am. Ceram. Soc. 71(2) (1988) C96.
- [9] W.B. Hillig, Ceramic Composites by Infiltration, Ceram. Eng. Sci. Proc. 6 (1985) 674.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] H. Hornberger, Strength Microstructure Relationships in a Dental Alumina Glass Composite, Ph.D. Dissertaion, University of Birmingham (1995).
- [13] 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) (1999) 3459.
- [14] E.J. Gonzalez and K.P. Trumble, Spontaneous Infiltration of Alumina by Copper-oxygen Alloy, J. Am. Ceram. Soc. 79(1) (1996) 114.
- [15] 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) (1996) 103.
- [16] J.C. Rawers and W.R. Wrzesinski, Metal Infiltration of Selected Intermetallics into SiC, J. Mater. Sci. Lett. 9 (1990) 503.
- [17] 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) (1997) 2982.
- [18] 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) (1999) 1123.
- [19] 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.
- [20] R.M. German, Sintering Densification for Powder Mixtures of Varying Distribution Widths, Acta Metall. Mater. 40(9) (1992) 2085.
- [21] T. Yeh and M.D. Sacks, Effect of Particle Size Distribution on the Sintering of Alumina, J. Am. Ceram. Soc. 71(12) (1988) C484.
- [22] J. Zheng and J.S. Reed, Effects of Particle Packing Characteristics on Solid-state Sintering, J. Am. Ceram. Soc. 72(5) (1989) 810.
- [23] J.P. Smith and G.L. Messing, Sintering of Bimodally Distributed Alumina Powders, J. Am. Ceram. Soc. 67(4) (1984) 238.
- [24] E.O. Einset, Capillary Infiltration Rates into Porous Media with Applications to Silcomp Processing, J. Am. Ceram. Soc. 79(2) (1996) 333.