Journal of the Korean Association of Crystal Growth
Vol. 10, No. 5 (2000) 345-349

Growth of Al_2O_3/ZrO_2 eutectic fibers by the micro-pulling down method and its mechanical properties

Jong Ho Lee, Akira Yoshikawa, Stephen D. Durbin, Dae Ho Yoon*, Tsuguo Fukuda and Yoshiharu Waku**

Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan
**School of Metallurgical and Materials Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea*
***Japan Ultra-high Temperature Materials Research Center, Ube 755-0001, Japan*

(Received September 25, 2000)

Abstract Al_2O_3/ZrO_2 eutectic fibers were grown by micro-pulling down technique and investigated their microstructure as a function of solidification rate. Al_2O_3/ZrO_2 eutectic fibers 0.2~2 mm in diameter and 500 mm in length have been grown with a pulling rate of 0.1~15 mm/min. The eutectic microstructures changed as a function of fulling rate from rod-shaped to cellular shape containing some thin lamellar pattern via uniform lamellar structure. Typical lamellar thickness decreased from about 380 nm to 110 nm as the pulling rate increased from 1 mm/min to 15 mm/min. The interlamellar spacing fitted with the inverse-square-root dependence on pulling rate according to $\lambda = 1 \times v^{-1/2}$, where λ has the dimension in μm and v is μm/s. Hardness value reached 13.1 GPa at 15 mm/min of pulling rate and tensile strength 900 MPa at 10 mm/min were also increased as the interlamellar spacing decreased.

Micro-pulling down법을 이용한 Al_2O_3/ZrO_2 eutectic fiber의 제조 및 기계적 특성

이종호, Akira Yoshikawa, Stephen D. Durbin, 윤대호*, Tsuguo Fukuda, Yoshiharu Waku**

Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai 980-8577, Japan
*성균관대학교 금속재료공학부, 수원, 440-746
**Japan Ultra-high Temperature Materials Research Center, Ube 755-0001, Japan

(2000년 9월 25일 접수)

요 약 Micro-pulling down법을 이용하여 Al_2O_3/ZrO_2 eutectic fiber를 제조하여 그 미세구조 및 기계적 특성과 성장속도의 관계를 조사하였다. 성장속도는 0.1~15 mm/min였으며, 직경 0.2~2 mm, 길이 500 mm의 eutectic fiber를 제조하였다. Al_2O_3/ZrO_2 eutectic fiber의 미세구조는 성장속도에 따라 rod-shape structure에서 lamellar structure를 거쳐 lamellar pattern을 갖는 cellular structure로 변화하였다. lamellar thickness는 성장속도가 1 mm/min에서 15 mm/min로 증가함에 따라 380 nm에서 110 nm로 감소하였다. 이와 같은 성장속도에 따른 lamellar thickness의 감소경향은 inverse-square-root로 나타내면, = 1 -1/2와 같이 표현할 수 있다. 여기서 는 m, 는 m/s의 단위를 갖는다. 13.1 Gpa의 hardness, 900 MPa의 상온 인장강도를 나타냈으며, 성장속도의 증가 즉, interlamellar spacing이 감소함에 따라 증가하는 경향을 나타냈다.

1. 서 론

산업의 제 분야에서는 열효율 향상을 위해 고온 고강도 구조재료를 요구하고 있다. 이에 따라 그 동안 많은 연구자에 의해 다양한 재료가 연구 검토되어 왔다. 특히 세라믹스계에서는 SiC, Si_3N_4를 비롯한 비산화물계와 alumina, zirconia를 중심으로 한 산화물계에 대하여 다양한 연구가 이루어지고 있다.

한편, 1960년대부터 산화물 공정체(oxide eutectic crystal)에 연구가 시작되어 몇몇 재료들에 대해서는 상당한 연구가 진행되고 있는데, 특히 한방향 응고(directionally solidification)에 의한 산화물 공정체는 용융온도 부근까지 구조적 안정성을 유지한다는 사실이 밝혀지면서[1], 고온구조재료로서 새롭게 주목 받고 있다. 최근 $Al_2O_3/GdAlO_3$ [1]와 Al_2O_3/YAG[2-5] 등의 Al_2O_3를 포함한 eutectic system에서 주목할만한 연구결과가 보고되고 있다. 특히 Yoshikawa 등은 이들 재료를 섬유형태로 제조하여 매우 우수한 기계적 강도를 얻었다고 보고한 바 있다[4].

Al_2O_3/ZrO_2계 복합체는 1980년대 들어 우수한 기계적 물성과 그 강화기구가 밝혀지면서 구조재료 세라믹스 연구의 주요대상이 되고 있다. Al_2O_3/ZrO_2 공정체에 대해서도 최근 몇몇 연구자에 의해 연구가 진행되고 있다. 공정체의 미세조직은 응고속도에 많은 영향을 받으며, 기계적 성질에 영향을 준다. 지금까지 보고된 Al_2O_3/ZrO_2 eutectic system에 대한 연구는 미세조직에 대한 연구[7-8]와 응고속도와 미세조직의 연관성에 대한 연구[9-11]로 대별할 수 있다. 이들의 연구결과, Al_2O_3/ZrO_2 공정체의 미세조직은 응고속도에 따라 극적으로 변화하였다. 그러나 이들의 연구에서는 응고속도가 매우 느린 Bridgman법이나 혹은 균질한 응고체를 얻기 어려운 laser remelting 방법을 사용하고 있다. 따라서 얻어진 연구결과에 대해 아직 불명한 점이 많으며, 아직 기계적 특성에 대한 연구는 거의 보고되지 않고 있다.

한편 micro-pulling-down(이하 -PD)법은 fiber 형태의 단결정[6] 및 공정체[4, 12-13] 제조에 매우 효과적인 방법으로 밝혀지고 있다. 따라서 본 연구에서는 -PD법을 이용하여 Al_2O_3/ZrO_2 eutectic crystal fiber를 제조하여, 응고속도(fiber 성장속도)의 변화에 따른 미세조직의 변화를 관찰하고, 미세조직의 변화에 따른 기계적 성질의 변화를 관찰하였다.

2. 실 험

본 연구에 사용된 고온용 -PD장치는 Fig. 1에 나타낸 바와 같이, iridium(Ir) 도가니와 after-heater 및 적절한 단열부품으로 이루어져 있으며, 열원은 RF 유도가열이었다. Ir 도가니는 원추형 바닥면에 직경 약 0.3 mm의 orifice hole이 있으며, 이 hole을 통해 융액을 pull-down하여 crystal fiber를 제조한다. <0001> 방향으로 성장시킨 sapphire fiber crystal 을 seed로 사용하였으며, window hole을 통해 CCD camera를 이용하여 meniscus 및 fiber 성장거동을 관찰하였다. meniscus의 온도는 광학온도계를 사용하여 측정하였으며, 성장조건은 온도와 속도를 변화시킴으로써 조절하였다. 성장분위기는 Ir의 산화를 방지하기 위해 Ar 분위기로 하였으며, 일정유속으로 흘려주면서 실험을 진행하였다.

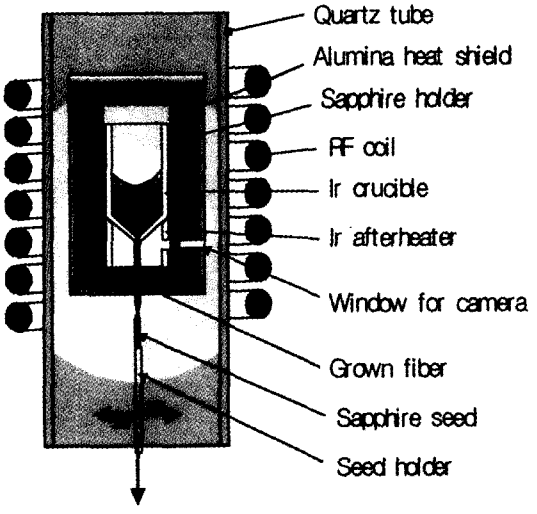

Fig. 1. Schematic diagram of micro-pulling-down experimental set-up.

사용원료는 순도 5 N의 Al_2O_3(High-Purity Chemical Co., Japan), 4 N의 ZrO_2(Rare Metallic Co., Japan)을 사용하였으며, eutectic 조성은 62 mol% Al_2O_3 + 38 mol% ZrO_2, eutectic 온도는 1870±30°C였다. Al_2O_3/ZrO_2 eutectic fiber는 성장속도를 0.1~15 mm/min으로 변화시키면서, 직경 0.2~2 mm, 길이 약 500 mm의 균질한 fiber를 제조하였다. 다양한 속도로 성장한 fiber를 XRD(Rigaku, Japan) SEM/EDS(JEOL, Japan)을 사용하여 상 및 미세조직을 관찰하였으며, UTM(Instron, England)을 사용하여 인장강도를 측정하였다. 이때 cross-head speed는 0.2 mm/min였다. Hardness의 측정에는 Vickers Micro-hardness tester(Akashi, Japan)를 사용하였으며, 인가하중은 각각 500 gf, 인가시간은 15초였다.

3. 결과 및 고찰

Al_2O_3/ZrO_2 eutectic 조성과 온도에 대해서는 아직까지 일치된 견해가 없으며, 연구자에 따라 그 종성과 온도가 조금씩 다르게 보고되고 있다. 본 연구에서 실험적으로 확인하여 사용한 62 mol% Al_2O_3/38 mol% ZrO_2의 조성은 Fischer[9], Cervales 등[14]의 보고와 일치하였으며, eut-

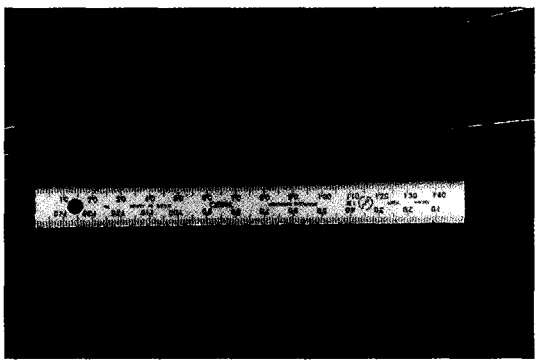

Fig. 2. As-grown Al_2O_3-ZrO_2 eutectic fibers.

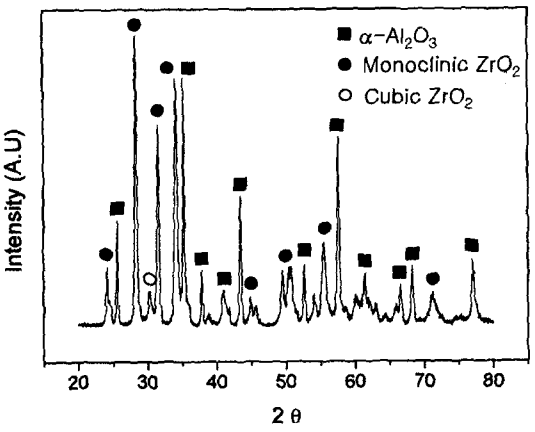

Fig. 3. Powder XRD pattern of crushed Al_2O_3/ZrO_2 eutectic fiber.

ectic 온도는 Schmid 등[7]의 결과와 일치하였다.

성장한 Al_2O_3/ZrO_2 eutectic fiber의 모습은 Fig. 2에 나타낸 바와 같이, 거의 흰색에 가까운 색조를 띄고 있다. 온도와 성장속도를 변화시킴으로써 직경을 0.2~2 mm 범위 내에서 제어할 수 있었다. 안정적인 성장속도는 0.1~15 mm/min, 성장 길이는 장치의 한계상 500 mm 내외였다. 성장한 fiber의 직경의 변동율은 10 % 이내로 비교적 안정하였다.

분쇄한 Al_2O_3/ZrO_2 eutectic fiber의 분말 X-선 분석결과를 Fig. 3에 나타내었다. Al_2O_3와 ZrO_2 두 상 모두 결정성이 양호하며, ZrO_2는 단사정이 지배적인 가운데 입방정이 소량 존재함을 알 수 있다.

Al_2O_3/ZrO_2 eutectic fiber의 수평단면의 미세조직에 대한 BEI(Back-Scattered Electron Image)에 의한 SEM 관찰 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Al_2O_3/ZrO_2 eutectic microstructure는 흑, 백의 두 상으로 이루어져 있으며, EDS 분석결과, 흰색은 zirconia, 검은색은 sapphire상이었다. Microstructure는 sapphire matrix내에 zirconia상이 형성되어 있는 형태를 띄고 있으며, 성장속도에 따라 크게 변화하였다. 0.5 mm/min이하의 성장속도에서는 Fig. 4(a)와 같은 rod형태의 미세조직이 형성되었으나, 1~5 mm/min의 속도역에서는 균일한 lamellar structure로 변화하였다(Fig. 4(b)). 성장속도를 5 mm/min으로 더욱 증가시키면, 다시 lamellar pattern을 함유한 cellular structure로 변화해 간다(Fig. 4(c)). Fig. 4(d)에 Al_2O_3/ZrO_2 eutectic fiber에서 관찰된 전형적인 cellular structure의 모습을 나타내었다. 이와 같은 Al_2O_3/ZrO_2 eutectic fiber의 lamellar/cellular structure는 수지상 구조로 채워진 circular-type의 colony structure를 갖는 Y_2O_3를 doping한 $Al_2O_3/ZrO_2(Y_2O_3)$ eutectic structure[7, 10, 15]와는 다른 독특한 것이다. 따라서 Y_2O_3의 doping 유무에 따라 microstructure의 변화양상이 달라짐을 알 수 있다.

이들 lamellar pattern의 각 lamellae의 두께, 곧 interlamellar spacing은 성장속도가 증가함에 따라 감소하여,

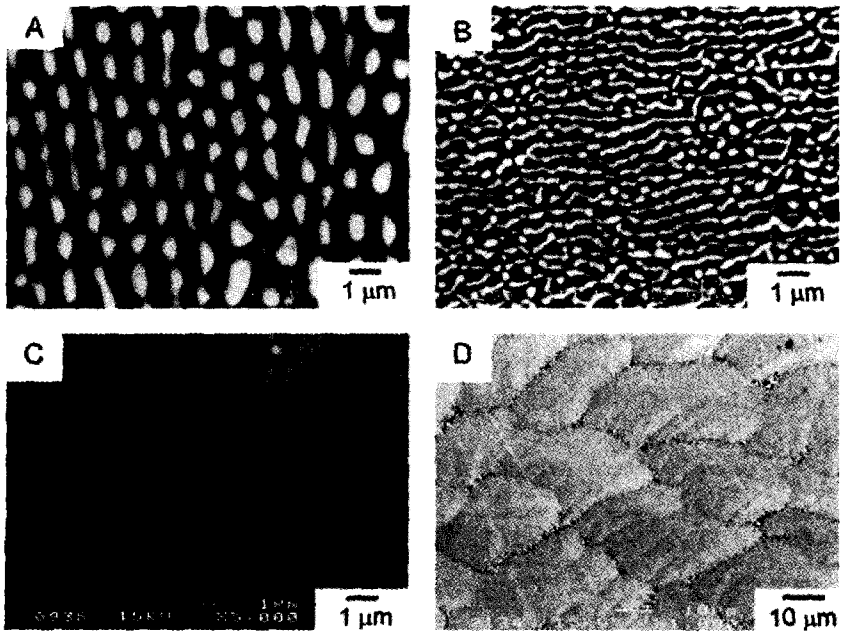

Fig. 4. SEM perpendicular cross-sectional images of Al_2O_3-ZrO_2 eutectic fibers at different pulling rates.

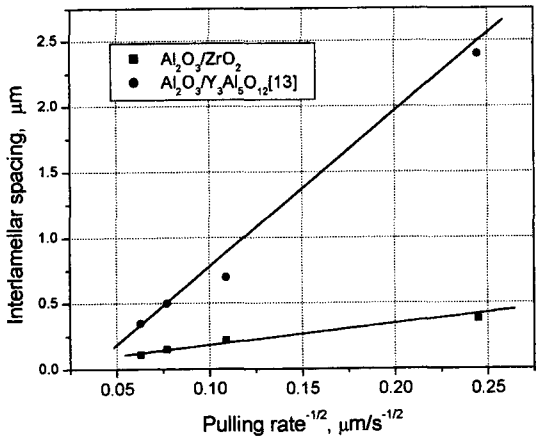

Fig. 5. Interlamellar spacing of Al_2O_3/ZrO_2 eutectic fiber versus pulling rate.

성장속도 1 mm/min의 380 nm에서 15 mm/min의 110 nm를 나타내었다. Interlamellar spacing의 성장속도에 따른 변화 경향은 Fig. 5에 나타낸 바와 같이 eutectic structure에 적용되는 일반식 ~-1/2에 잘 부합되었다. 여기서 는 interlamellar spacing, 는 성장속도(solidification rate). 지선의 기울기로 표현되는 비례상수는 의 단위를 m, 를 m/s로 나타낼 경우, 약 1을 나타내었다. 이 값은 같은 조건으로 성장한 sapphire/YAG eutectic fiber[12]의 10에 비하여 낮은 것이다.

Fig. 6의 수직단면에 대한 BEI 관찰 결과, 수평단면에서 관측된 미세조직의 변화양상을 확인할 수 있다. 1 mm/min의 낮은 성장속도에서 형성된 lamellar structure의 경우 각각의 lamellae의 길이는 일정하지 않으며, 성장방향으로 약 30~50 m의 길이를 나타내고 있으며, 5 mm/min 이상의 빠른 성장속도에서 나타나는 cellular structure의 각각의 cell은 3차원적으로 이어진 column구조를 이루고 있음을 볼 수 있다. Sapphire phase의 부피분율은 zirconia phase가 monoclinic이라고 가정했을 때 673 %로, 이론적인 부피분율 66 %에 거의 일치하였다.

Al_2O_3/ZrO_2 eutectic fiber의 vickers hardness와 상온 인장강도는 각각 Fig. 7과 Fig. 8에 나타낸 바와 같이 성장속도가 1 mm/min에서 15 mm/min로 증가함에 따라

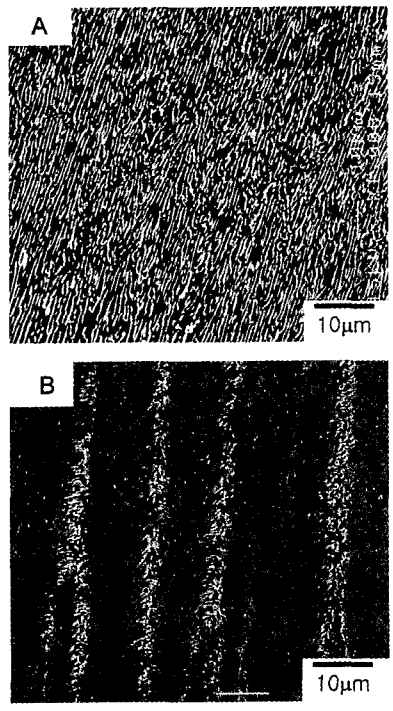

Fig. 6. SEM longitudinal cross-sectional images of Al_2O_3/ZrO_2 eutectic fibers at different pulling rates.

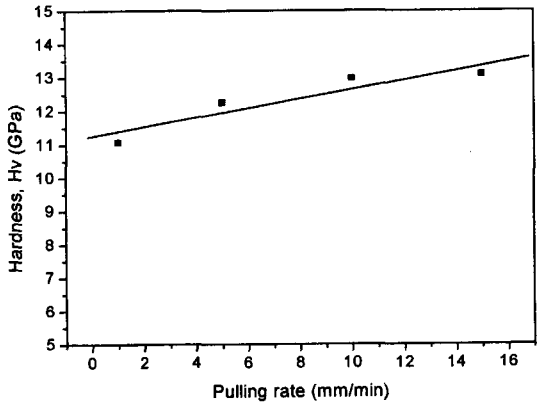

Fig. 7. Vickers hardness values of Al_2O_3/ZrO_2 eutectic fibers with the pulling rates.

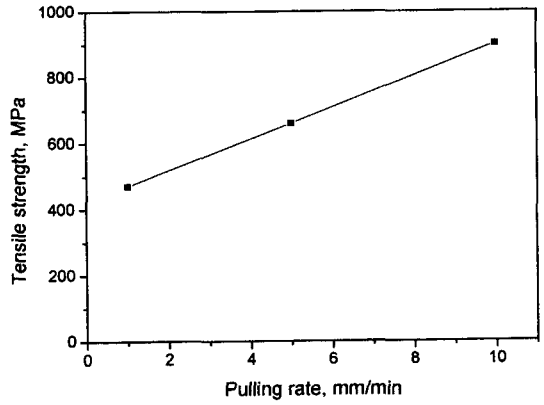

Fig. 8. Tensile strengths of Al_2O_3/ZrO_2 eutectic fibers with the pulling rates.

hardness는 11 Gpa에서 13.1 Gpa까지 증가하였으며, 인장강도는 470 MPa에서 900 MPa로 증가하였다. 15 mm/min로 성장한 시편의 경우 1500°C에서도 556 MPa의 인장강도를 나타내었다. 이와 같이 인장강도와 hardness 등의 기계적 성질은 성장속도가 빨라져 interlamellar spacing이 감소할수록 증가함을 확인할 수 있다.

4. 결 론

Micro-pulling down법을 이용하여 직경 0.2~2.0 mm, 길이 500 mm의 Al_2O_3/ZrO_2 eutectic fibers를 성장하였다. 는 0.1~15 mm/min의 성장속도 내에서 직경 변동율 10 % 이내의 균일직경을 갖는 안정적인 eutectic crystal fiber를 제조할 수 있었다.

성장한 eutectic fiber의 미세구조는 성장속도가 증가함에 따라 rod-shape structure에서 lamellar structure를 거쳐 lamellar pattern을 갖는 cellular structure로 변화하였다. Lamellar pattern의 interlamellar spacing은 eutectic structure의 미세구조와 응고속도의 관계를 표현하는 일반식에 잘 부합되며, =1 -1/2로 나타낼 수 있다 여기서 는 interlamellar spacing이며, 단위는 m, 는 성장속도로 m/s의 단위를 갖는다.

기계적 특성은 성장속도가 증가하여 interlamellar spacing이 감소할수록 증가하여 15 mm/min의 속도에서 성장한 fiber의 Vickers hardness는 13.1 Gpa, 인장강도는 상온에서 900 MPa, 1500°C에서 556 MPa를 기록하였다.

참 고 문 헌

[1] Y. Waku, N. Nakagawa, T. Wakamoto, H. Ohtsubo, K. Shimizu and Y. Kohtoku, Nature 389 (1997) 49.
[2] T.A. Parthasarathy, T.Y. Mah and L.E. Matson, J. Am. Ceram. Soc. 76 (1993) 29.
[3] Y. Waku, H. Ohtsubo, N. Nakagawa and Y. Koutoku, J. Mater. Sci. 31 (1996) 4663.
[4] A. Yoshikawa, B.M. Epelbaum, T. Fukuda, K. Suzuki and Y. Waku, Jpn. J. Appl. Phys. 38 (1999) L55.
[5] Y. Waku, N. Nakagawa, H. Ohtsubo, Y. Ohsora and Y. Kohtoku, J. Jpn. Inst. Met. 59 (1995) 71.
[6] D.H. Yoon, I. Yonenaga, N. Onishi and T. Fukuda, J. Crystal Growth 142 (1994) 423.
[7] F. Schmid and D. Viechnicki, J. Mater. Sci. 5 (1970) 470.
[8] G.R. Fischer, L.J. Manfredo, R.N. McNally and R.C. Doman, J. Mater. Sci. 16 (1981) 3447.
[9] T. Ando and Y. Shiohara, J. Am. Ceram. Soc. 74 (1991) 410.
[10] J. Echigoya, Y. Takabayashi, H. Suto and M. Ishigame, J. Mater. Sci. Lett. 5 (1986) 150.
[11] S. Bourban, N. Karapatis, H. Hopmann and W. Kurz, Acta Mater. 45 (1997) 5069.
[12] B.M. Epelbaum, A. Yoshikawa, K. Shimamura, T. Fukuda, K. Suzuki and Y. Waku, J. Crystal Growth 198/199 (1999) 471.
[13] A. Yoshikawa, B.M. Epelbaum, K. Hasegawa, S.D. Durbin and T. Fukuda, J. Crytal Growth 205 (1999) 305.
[14] V.G. Cervales, Ber. Dtsch. Keram. Ges. 42 (1968) 216.
[15] V.A. Borodin, M.Y. Starostin and T.N. Yalovets, J. Crystal Growth 104 (1990) 148.