

## 섬유단상 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 세라믹 복합재료의 미세조직제어

김기현 · 김택수 · 이병택<sup>†</sup>

공주대학교 신소재공학부, 충남나노소재연구센터

### Microstructure Control of Fibrous Monolithic $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ Composites

Ki-Hyun Kim, Taek-Soo Kim and Byong-Taek Lee<sup>†</sup>

Chungnam Research Center for Nano Materials,

School of Materials Engineering, Kongju National University, Kongju, Chungnam 314-701, Korea

(2003년 2월 19일 받음, 2003년 3월 31일 최종수정본 받음)

**Abstract** Fibrous monolithic control of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  composite was investigated by multi-pass extrusion process. To obtain sound  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  sintered bodies, burning out and sintering process were carefully carried out. The sintered bodies showed continuous, fibrous monolithic microstructure without any swelling. Many microcracks were observed at the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  interfaces due to the mismatching of thermal expansion coefficient between  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZrO}_2$  phase. Most of m- $\text{ZrO}_2$  grains included twin defects such as (001), (010) and (011) type to accommodate the phase transformation induced stress.

**Key words** Fibrous monolith,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ , microstructure control, composite

## 1. 서 론

$\text{Al}_2\text{O}_3$  및  $\text{ZrO}_2$  등과 같은 산화물 세라믹스 재료는 화학적 안정성, 내열성과 고온특성 및 단열특성이 우수해서 구조재료는 물론 최근에는 생체수복재료로서 주목을 받고 있다.<sup>1)</sup> 그러나 금속 및 고분자재료에 비해 경도는 높지만 파괴인성이 매우 낮아 산업적 응용이 제한이 되고 있어 인성강화법에 관한 많은 연구가 이루어져 왔다.<sup>2,4,5)</sup>

$\text{Al}_2\text{O}_3$  기지에  $\text{ZrO}_2$  입자를 분산시키면 소결 후 냉각 시에 정방정구조로부터 단사정구조로의 상변태에 의해 체적변화가 발생되며 이로 인해 미세균열의 형성과 강한 변형장을 형성시켜 균일편향 및 미소균열 기구에 의해 파괴인성이 향상되는 것으로 알려져 있다.<sup>5,6)</sup> 그러나 이와 같은 입자분산 강화법으로는 파괴인성을 혁신적으로 향상시키는데 한계가 있다. 최근 섬유단상공정을 이용한 현저한 파괴인성의 개선이  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 계 및 산화물계에서 보고되고 있다.<sup>7-9)</sup> 섬유단상 복합재료제조 공정은 서로 다른 조성의 세라믹분말을 고분자 수지에 균일하게 혼합 후 일정한 배열을 유지시키며 압출시켜 소결체의 내부가 섬유상의 배열을 유지하도록 미세조직을 제어하는 공법이다. 그러나 이 공법은 주로 질화물계 및 산화물계 세라믹을 이용한 기계구조용 소재에 한정되어 왔으며 이 기술을 이용한 생체용 재료의 미세조직제어에 관한 연구는 거의 이루어진 바 없다. 특히 생체수복재료로 활용하기 위해서는 파괴인성, 생체적합성, 저 비중, 내 마모성이 우수하

여야 하며, 그 중에서도 가장 중요한 생체적합성 측면에서 고찰하여 볼 때 금속 및 고분자 보다 세라믹재료가 큰 장점이 있는 것만은 부인할 수 없다. 본 연구에서는 생체재료로서의 활용도는 매우 우수하지만 인성의 획기적인 향상이 요구되는  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  세라믹 복합재료를 섬유단상법을 이용하여 제조하였으며, 이 들 소재의 공정 중 미세조직의 변화 및 소결거동을 전자현미경(SEM, TEM, HRTEM)을 이용하여 체계적으로 고찰하였다.

## 2. 실험 방법

섬유단상공정을 이용한  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-50 vol.}\% \text{ZrO}_2$  복합재료를 제조하기 위하여, 우선 출발원료로서 상업용  $\text{Al}_2\text{O}_3$  분말과 고분자(ELVAX250, 듀폰)를 브라넨더 (instrument plastic-coder)에 장입한 후 전단력을 이용하여 재료를 균일하게 혼합하였으며, 동일한 조건에서  $\text{ZrO}_2$  분말과 고분자의 혼합체를 제조하였다. 이때, 세라믹 분말과 고분자의 혼합비율은 부피비로 50 : 50이었으며, 온도와 속도를 각각  $160^\circ\text{C}$ 와 60 rpm으로 하여 약 40분동안 전단혼합 작업을 실시하였다. 전단혼합공정은 고분자와 이종의 세라믹 분말을 이용하여 복합재료를 제조하는 경우, 재료 간의 밀도 및 용점 등의 차이가 크기 때문에 균질성 확보에 한계가 있으므로 이를 극복하기 위해서 전단혼합공정이 필요하다. 본 연구에서 사용한 출발원료의 경우, 고분자의 밀도는  $0.951 \text{ g/cm}^3$ 이고, 분해 온도는  $204^\circ\text{C}$ 인 반면,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  및  $\text{ZrO}_2$ 의 밀도는 각각  $3.98 \text{ g/cm}^3$  및  $5.80 \text{ g/cm}^3$ 이다. 균일하게 혼합된 각각의  $\text{Al}_2\text{O}_3$ + 고분자

<sup>†</sup>E-Mail : lbt@kongju.ac.kr

(AP) 및  $ZrO_2$ + 고분자(ZP)를 열간압출함에 있어서, 압출 온도는  $140^\circ C$ , 압출 속도는  $4mm/min.$ , 압출비는 74 : 1 이었다. 각각의 압출재를 적당한 크기로 자른 후, AP와 ZP를 동일한 양으로 장입하여 다시 압출을 실시하였다 (2패스). 2 패스 후의 압출재는 필라멘트라 명명하기로 하며 이와 같은 공정을 반복하여 5패스까지 압출하였다. 다중압출을 통해 얻어진 4패스 및 5패스의 필라멘트를 이용하여  $150^\circ C$  및  $34.5 MPa$ 의 조건으로  $80 \times 15 \times 15$ 의 금형에서 저온가압성형을 실시하였다. 저온가압성형 성형체의 하소공정은 관상로를 이용하여 대기분위기에서 실시하였다(Fig. 1). 하소된 성형체의 소결은 박스로에서  $1450^\circ C$ 에서 2시간동안 실시하였다. 압출회수에 따른 압

출재의 미세조직 변화는 SEM (JSM 5410)의 후방산란 전자모드(BSE)를 이용하여 압출방향에 수직 또는 수평방향에서 관찰하였다. 소결체의 미세조직 관찰을 위하여, 다이아몬드 커터로 절단한 시편을  $SiO_2$ 연마지(#800~#1500)와 다이아몬드 페이스트( $9 \mu m \sim 1 \mu m$ )를 이용하여 경면으로 연마한 후  $1200^\circ C$ 에서 열 에칭을 2시간동안 실시하였다. 미세조직 관찰을 위해 덤플 그라인더 (656 Gatan)와 PIPS (691 Gatan)를 이용하여 TEM시편을 제조한 후 TEM (JEM 2010)을 이용하여 분석을 실시하였다.

### 3. 결 과

Fig. 2는 압출횟수에 따른 AP 및 ZP 압출재의 단면 미세조직을 SEM의 후방산란 전자모드로 관찰한 것이다. Fig. 2(a,b)는 각각 ZP와 AP의 압출조직으로서 매우 균일한 압출조직을 나타내고 있다. Fig. 2(c)는 Fig. 2(a,b)의 AP 및 ZP 압출재를 균일하게 배열한 후 다시 압출을 실시한 2패스 AP+ZP (AZ) 복합재료로서 1패스의 AP 또는 ZP에 비해서 조직의 미세화를 확인할 수 있다. Fig. 2(d)는 2패스 AZ 복합재료를 이용하여 다시 압출한 즉 3패스 AZ 복합재료의 미세조직이다. 2패스 AZ의 경우  $ZrO_2$ 와  $Al_2O_3$ 가 각각  $350 \mu m$ 의 두께로 배열되어 있으며, 3패스 후에는 구분하기 힘들 정도로 미세화되었는데, 이와 같이 압출횟수에 따라 조직의 미세화가 증가하는 원인은 압출비의 증가에 기인한다.

Fig. 3(a-d)는 Fig. 2과 동일한 조건 하 에서 얻은 AZ

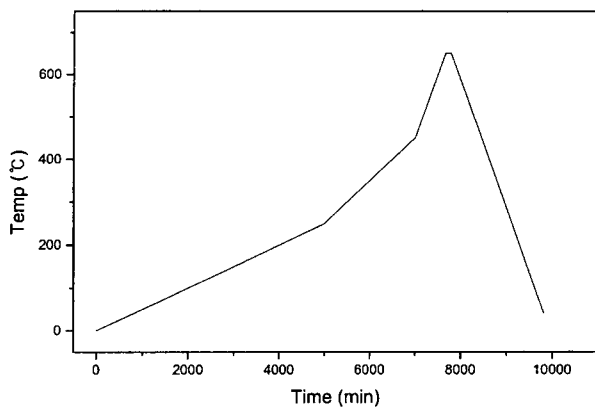


Fig. 1. Schematic diagram of the time-temperature for binder burning out.

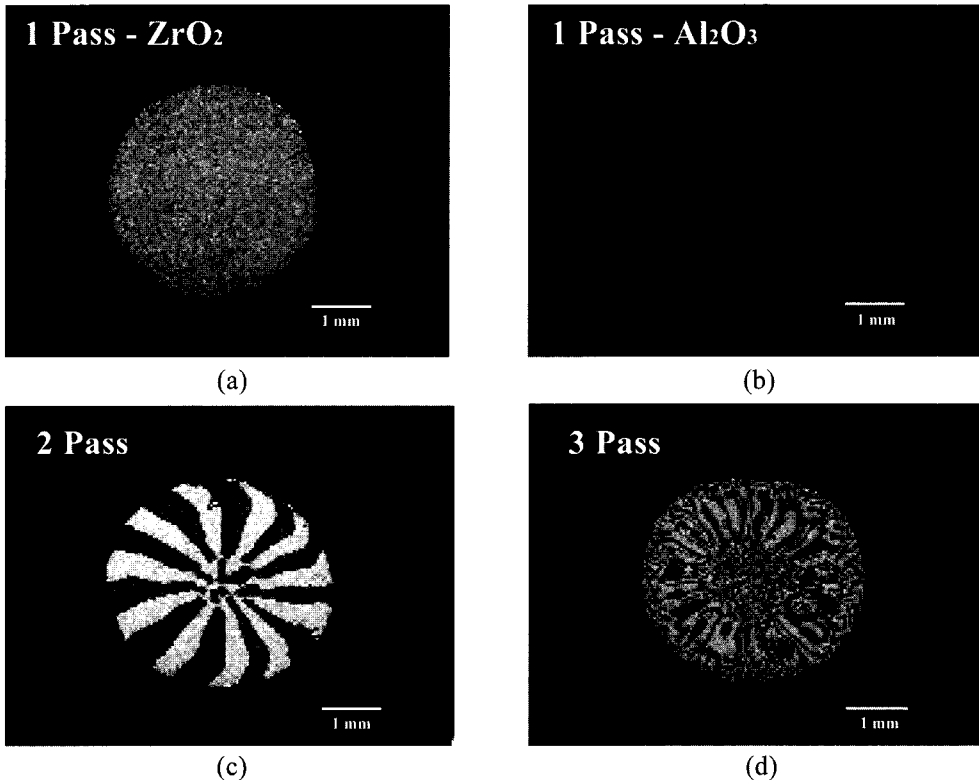


Fig. 2. SEM micrographs of the extruded-rod at transverse direction to the extrusion. (a) 1st pass -  $ZrO_2$  powder mixed polymer (b) 1st pass -  $Al_2O_3$  powder mixed polymer (c) 2nd pass (d) 3rd pass

복합재료의 패스별 단면사진으로서 각각 2패스, 3패스, 4패스 및 5패스 후의 필라멘트 단면조직이다. Fig. 1과 비교하여 볼 때 조직의 미세화기구는 동일하나, 변형된 배열을 이루고 있는 것이 특징이다. 본 공정을 이용하면 세라믹 복합재료의 미세조직을 자유로이 설계할 수 있는 장점이 있다. Fig. 3(a)에 비하여 (b)의 조직이 훨씬 미세

하고 규칙적인 배열을 이루고 있음을 알 수 있다. 4패스 AZ복합재료의 경우에는 5패스 필라멘트와 마찬가지로 본 SEM촬영조건 배율로는 구별이 불가능하지만 4패스보다 더욱 더 미세한 조직임을 예측할 수 있다. 한편 Fig. 2 및 Fig. 3의 3패스한 필라멘트를 혼합하여 한번 더 압출된 즉 4패스 조직의 고배율 사진을 Fig. 4에 나

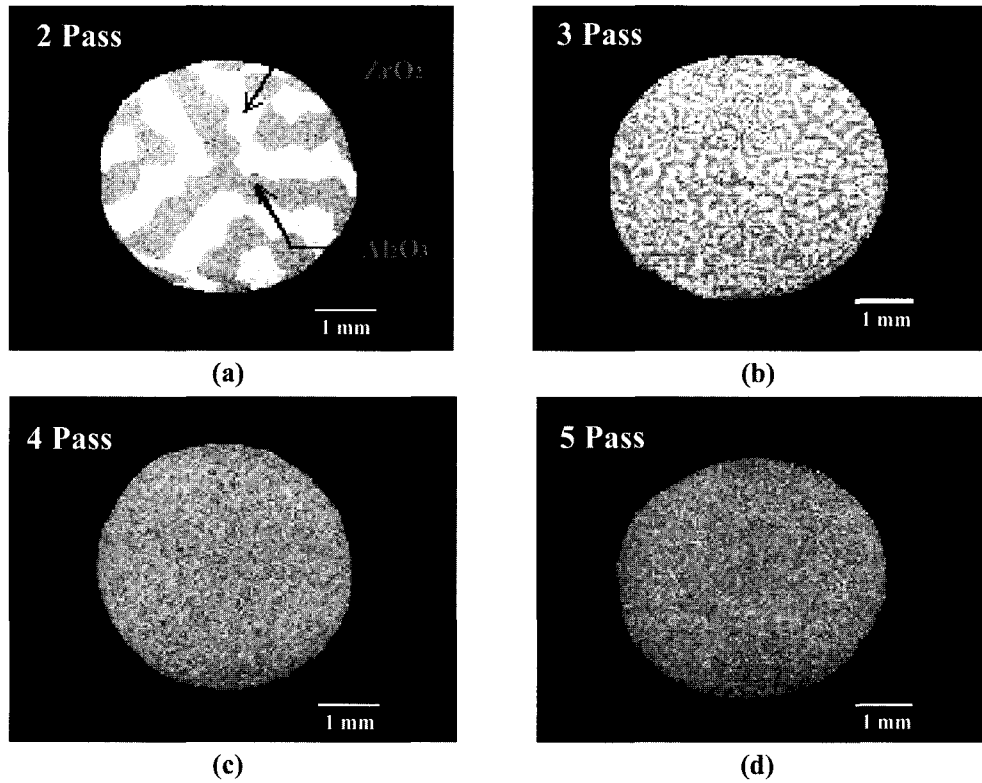


Fig. 3. SEM micrographs of the extruded-rod at transverse direction to the extrusion. (a) 2nd pass (b) 3rd pass (c) 4th pass (d) 5th pass

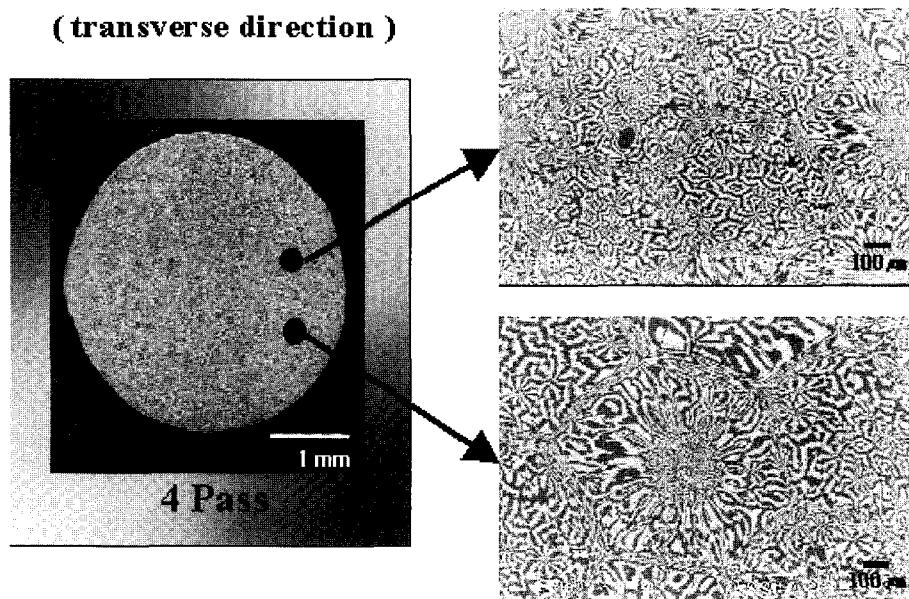


Fig. 4. SEM micrographs of the extruded-rod at transverse direction to the extrusion.

타내었다. SEM 미세조직에서 알수 있는 바와 같이 2가지 형태의 미세조직이 형성되어있으며,  $ZrO_2$ 와  $Al_2O_3$ 층은 약  $5\sim 6\ \mu m$ 의 두께로 균일하게 배열되고 있다.

Fig. 5(a-d)는 필라멘트의 패스별(각각 2~5패스) 세로 단면을 SEM으로 관찰한 미세조직이다. 그림에서의 흰 부분이  $ZrO_2$ 이고, 나머지 어두운 부분이  $Al_2O_3$ 으로서 두 재료가 압출 시의 적절한 배열과 충전에 의해 미세하고 균일한 배열을 이루고 있음을 알 수 있다. 사진에서 보는 바와 같이 두 재료가 섬유상처럼 수직으로 나열되어

있으며, 3패스 필라멘트 단면의 미세조직을 보면 2패스보다 섬유상의 배열이 압출비에 의해 더욱더 미세해졌음을 알 수 있다. 섬유상이 일직선으로 배열되어 있지 않은 이유는 필라멘트를 압출방향에 수직으로 절단함에 있어서 일반적인 칼로 절단했기 때문에 정확한 절단이 이루어지지 않았음에 기인한다.

Fig. 6은 4패스 (a-b) 및 5패스 (c) 필라멘트 열가압 성형된 소결체를 경면 연마 후 열 에칭(thermal etching)하여 SEM(후방산란 전자모드)으로 관찰한 미세조직이다. (a)

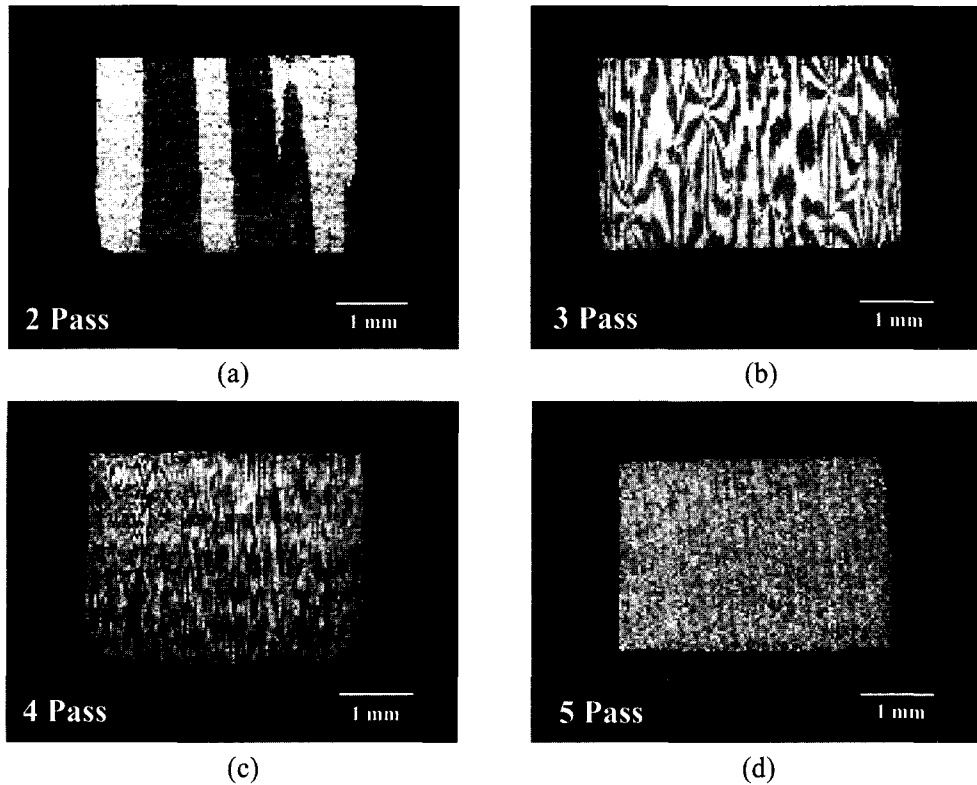


Fig. 5. SEM micrographs of the extruded-rod at longitudinal direction to the extrusion. (a) 2nd pass (b) 3rd pass (c) 4th pass (d) 5th pass

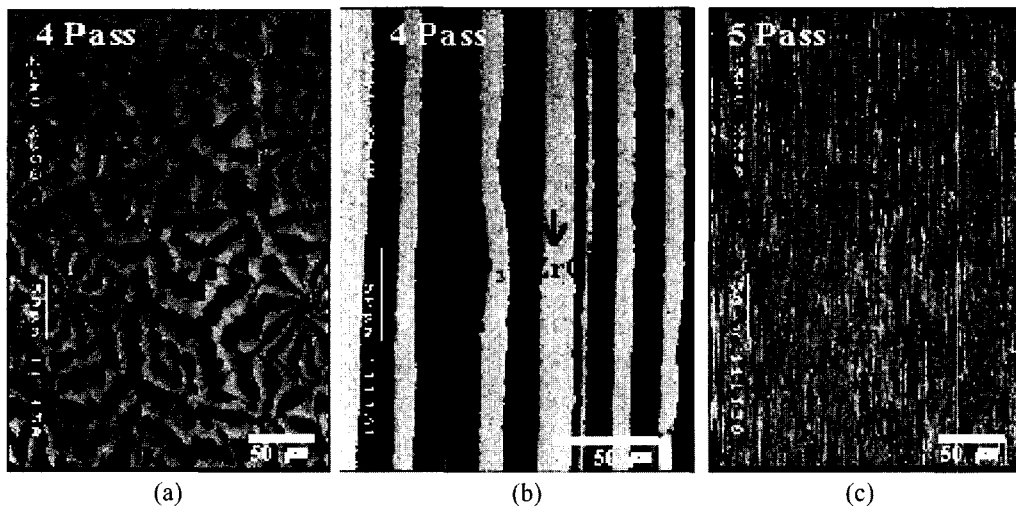


Fig. 6. SEM micrographs of  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  sintered body observed at (a) transverse (b) and (c) longitudinal direction(b) to the extrusion.

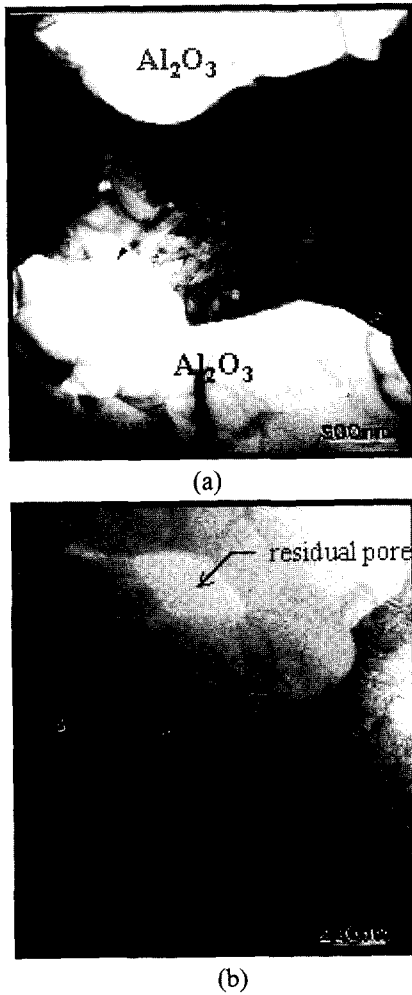


Fig. 7. TEM micrographs of fibrous monolithic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> composites after 5pass, showing microcracks at the interface (a) and enlarged image(b).

는 압출방향에 수직면이고 (b,c)는 평행한 면이다. 소결 후에도 미세화된 조직 및 그 배열이 잘 유지되고 있지만 두께가 약 5 μm~20 μm로 약간 불균일한 경향을 알 수 있는데 이것은 절단면의 기하학적 방향에 따라 달라지는 변수이다.

Fig. 7은 5패스된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>복합재료 소결체의 TEM 미세조직으로서, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 m-ZrO<sub>2</sub> (단사정구조) 두 재료가 복합재료가 되었을 때에 두 재료 입계면에 미세균열이 발생함을 관찰한 사진이다. 미세균열의 발생은 두 재료의 열팽창계수 차(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 8.8×10<sup>-6</sup>/°C, ZrO<sub>2</sub>: 8.0×10<sup>-6</sup>/°C) 및 단사정 → 정방정구조 변태(1170°C)에 따른 추가의 6% 체적팽창에 기인한다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 m-ZrO<sub>2</sub>의 입계면에서 미세균열이 관찰되고 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서 잔류기공이 존재함을 알 수 있다. 잔류기공은 분말들의 삼중점 및 입내에서 잔존

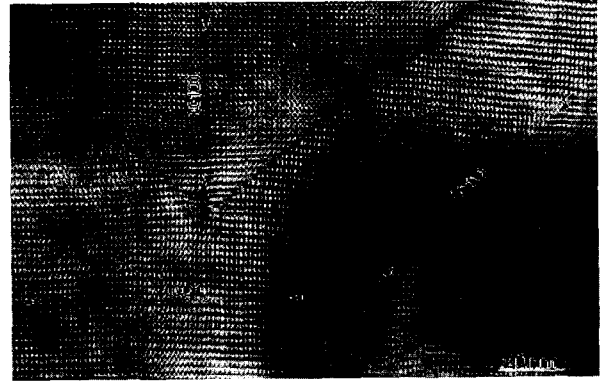


Fig. 8. HRTEM micrograph showing twins of a m-ZrO<sub>2</sub> grain in fibrous monolithic Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> composite.

하고 있는데 이는 소결의 불완전성을 의미한다. Fig. 8에서 ZrO<sub>2</sub>입내에 (010), (011), (001)의 쌍정경계면이 관찰되며 조직의 내부에서 나타나는 면 결합의 일종이다. 이들 다수 쌍정의 형성은 소결 후 냉각 도중 상 변태에 의한 전단응력을 효율적으로 분산시키기 위해 형성된 모자이크형 쌍정임을 알 수 있다.

#### 4. 고 찰

압출과정의 반복에 따라 세라믹분말의 배열이 미세화된다는 사실은 4패스 및 5패스 필라멘트의 미세조직은 3패스에 비해 더욱더 미세해진 사실로부터 확인할 수 있으며, 이 과정 중의 미세화는 절대적으로 압출비의 함수이므로 계산을 통하여 유추할 수 있다. 반 호이 등은 알루미늄이나 카본블랙을 이용한 다중 압출에 관한 연구를 실시하여  $S_n = S_0/R^n$ 의 관계를 나타낸다고 보고하였다.<sup>10)</sup> 여기서, S<sub>n</sub>은 n회의 압출 후 얻어지는 최종 필라멘트 지름, S<sub>0</sub>는 압출 다이의 장입구 직경이고, R<sup>n</sup>은 압출비 (R)로 n회의 압출을 실시함을 의미한다. 그는 또한 각각의 압출 회수에 따른 필라멘트내에 생성되는 섬유줄기 개수 (P<sub>n</sub>)의 변화를 예측하기 위한 식을 정리하여, P<sub>n</sub>은 R<sup>2n</sup>에 비례한다고 보고한 바 있다. 이와 같은 연구 및 계산은 압출공정을 통한 미세조직의 변화를 예측하여 실제 공정에서 형성되는 조직의 크기를 정확히 설계할 수 있는 중요한 과정이다.

그러나 원주형태의 압출을 이용한 본 공정에서는 단면적 변화율을 고려한 압출공정의 단면적 계산방식의 차이가 현저하므로, 반 호이 식과는 다른 관계식을 유도하여야 한다. 결과적으로 n회 압출 후 봉의 반지름(r<sub>n</sub>)은  $r_n = r_0/R^{1/2}$  혹은  $r_n = r_0/R^{1/2n}$ 으로 표현할 수 있는데, 여기서 R은 압출비이고 r<sub>0</sub>는 다이의 장입구 직경이다. Table 1

Table 1. Comparison of size of structure in diameter with extrusion determined by calculation and experiment.

Pass of extrusion	0	1	2	3	4	5
Calculated (μm)	30,000	30,000.50	404.00	46.00	5.46	0.64
Measured (μm)	30,000	30,000.50	450.00	50.00	6.00	0.70

은 압출과정의 반복에 따른 계산치와 실측치를 비교한 값으로 잘 일치하고 있음을 알 수 있으며, 이 사실로부터 다중 압출공정이 세라믹 복합재료의 미세조직제어에 매우 적절한 공정으로 판단된다.

압출을 통하여 미세조직의 설계가 완료된 후에는 성형과정이 필요하며, 고분자와 혼합된 상태의 세라믹 복합재료의 경우에는 저온가압 성형(warm pressing)이 적절하다. 4 및 5패스 필라멘트의 열가압 성형 성형체를 가압 방향에 대해 수평 및 수직단면을 관찰한 결과, 전반적으로 필라멘트가 섬유상처럼 수평방향으로 균일하게 배열되어 있음을 알 수 있고, 다중압출에 의해 형성된 조직의 미세화와 균일성이 열가압성형 후에도 계속 유지하고 있음을 알 수 있다. 4패스의 수직방향의 경우  $Al_2O_3$ 와  $ZrO_2$ 가 잘 적층되어 있음을 볼 수 있고, 휘어진 부분이 관찰되는데 이 부분은 저온가압 성형시에 열에 의한 재료의 휘어짐과 압축 중에 재료가 압력에 의해 팽창이 균일하지 못함으로 인해 형성된 것으로 판단된다. 5패스의 수직방향으로 성형체를 관찰한 것으로서 4패스에 비해 더욱더 미세하게 적층되고 수평으로 나열되어 있음을 관찰할 수 있다.

4패스 후  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  소결체의 직경이 압출재의 미세조직에 비해 5-20  $\mu m$ 로 다소 불균일하게 나타났는데, 이는 세라믹분말 + 고분자 필라멘트 중의 고분자 제거 과정 중에 야기되는 반응의 불완전성과, 출발원료로서 사용한 세라믹 입자 크기의 차이에 ( $Al_2O_3$ : 평균 200 nm,  $ZrO_2$ : 평균 80 nm 이하) 기인한다고 생각된다. 바인더는 폴리에틸렌(polyethylene)과 비닐아세테이트(vinyl acetate) 각각 72%와 28%혼합된 조성으로 구성되어 있으며, 약 0.951g/cm<sup>3</sup>의 밀도를 가지고 있어 세라믹과 커다란 차이를 나타낸다. 세라믹의 가공온도에 비해 비교적 저온인 200°C 이하에서도 유동성이 우수하여 조대한 분말뿐만 아니라 서브마이크론 또는 나노세라믹 분말의 압출에 매우 용이하며, 또한 미세조직의 조대화를 야기하지 않는다. 그러나, 궁극적으로 균일한 세라믹 복합재료 소결체를 제조하기 위해서는 고분자를 제거하지 않으면 안 되므로 고분자제거공정이 꼭 필요하다. 하르디나<sup>11)</sup> 등은 고분자를 바인더로 사용한 후 그 제거과정에 대한 연구를 수행하여 평균 0.1°C/min의 속도로 승온하여 그 변화과정을 보고한 바 있다. 그 변화과정은 자세히 살펴보면, 250°C까지는 무게변화가 없지만 270°C 부근에서 비닐아세테이트가 분해되기 시작함과 동시에 아세트산(acetic acid)이 생성된다. 내부에 생성된 아세트산의 표면확산과 제거 과정이 반복되다가 약 370°C에서 완전히 제거된다. 약 400°C에 이르면 폴리에틸렌의 분해반응이 시작되어 약 500°C에서 완료된다. 이러한 바인더 분해과정은 매우 복잡하고 공정시간이 매우 길기 때문에 주의하지 않으면 치수의 변화와 잔류 불순물의 생성을 초래할 수 있어서 소결공정에 악영향을 미친다. 또한 입도와 밀도가 서로 다

른 세라믹입자를 동일한 바인더로 동일한 조건에서 압출시 유동성의 차이에 기인하여 미세조직의 불균일성이 나타날 수도 있을 것이다. 이와 같은 불균일성의 개선을 위한 추가연구로서 고분자 제거과정 및 복합재료 각각의 입자들의 입도를 균일하게 제어할 필요가 있으리라 판단된다.

## 5. 결 론

생체수복재료로서 기대되는  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  복합재료를 섬유단상공정을 통하여 미세조직제어의 가능성을 시험한 결과, 압출회수에 따른 미세조직의 변화가 설계조직과 거의 동일하여 미세조직 제어로써 적당하다는 결론을 얻었다. 특히, 세라믹의 원활한 압출성형 및 조직의 제어를 위해 세라믹 분말과 같이 혼합하였던 고분자 수지는 하소공정을 통하여 완전히 제거되어 소결체의 미세조직에 영향을 미치지 않았다. 직경 30 mm의 1패스 압출재는 압출비 74:1의 압출횟수에 따라 각각 450, 50, 6  $\mu m$ 가 되었고, 최종적으로 5패스 후에는 700 nm가 되었다. 5패스 후  $Al_2O_3$ / $ZrO_2$  소결체의 계면에는 열팽창계수의 차이 및 상변태에 기인한 많은 미세균열이 형성되어있으며,  $ZrO_2$  입자의 내부결함으로 (001), (010), (011)을 따라 쌍정이 형성됨을 알 수 있다.

## 감사의 글

본 연구는 과학기술부의 국가지정연구실(NRL) 사업비로 이루어 졌으며 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. D. R. Jordan, *Ophthalmology Clinics of North Am.*, **13**(4), 587 (2000).
2. E. Celik, *J. Mater. Proc. Tech.*, **128**(1-3), 205 (2002).
3. M. Sathiyakumar and F. D. Gnanam, *Ceram. Inter.*, **28**(2), 195 (2002).
4. B. T. Lee, K. Hiraga and D. Shindo, *J. Mater. Sci.*, **29**, 959 (1994).
5. B. T. Lee, A. Nishiyama and K. Hiraga, *Mater. Trans., JIM*, **4**(8), 682 (1993).
6. P. Gao, L. J. Meng, M. P. dos Santos, V. Teixeira and M. Andritschky, *Vacuum*, **64**, 267 (2002).
7. C. Kaya, E. G. Butler and M. H. Lewis, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **23**(6), 935 (2003).
8. Rodney W. Trice and John W. Halloran, *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**(11), 2943 (1999).
9. S. Y. Lienard, D. Kovar, R. J. Moon, K. J. Bowman and J. W. Halloran, *J. Mater. Sci.* **35**, 365 (2000).
10. C. V. Hoy, A. Barda, M. Griffith and W. Halloran, *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**(1), 152 (1998).
11. K. E. Hrdina and J. W. Halloran, *J. Mat. Sci.*, **33**, 2805 (1998).