

2, 3차원배열을 갖는 섬유상 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(m-ZrO}_2\text{)/t-ZrO}_2$ 복합재료의 제조

김기현 · 이병택[†]
공주대학교 신소재공학부

Fabrication of Fibrous $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(m-ZrO}_2\text{)/t-ZrO}_2$ Composites Having 2, 3-Dimensional Array

Ki-Hyun Kim and Byong-Taek Lee[†]

School of Advanced Materials Engineering, Kongju National University

(2005년 8월 8일 받음, 2005년 9월 8일 최종수정본 받음)

Abstract Microstructure and mechanical properties of fibrous $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(m-ZrO}_2\text{)/t-ZrO}_2$ composite were investigated depending on the dimensional array. By the change of stacking arrangement of fibrous filaments, 2 and 3-dimensional fibrous composites were successfully obtained without bulk defects such as shrinkage cavity and cracks. The maximum mechanical properties were achieved in the 3-dimensional array composite, due to the fine fibrous and dense microstructure control, in which the values of vickers hardness, fracture toughness and bending strength were about 1507 Hv, 7.2 MPa · m^{1/2} and 650 MPa, respectively.

Key words 2 and 3 dimensional array, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(m-ZrO}_2\text{)/t-ZrO}_2$ composite.

1. 서 론

산화물 세라믹인 Al_2O_3 와 ZrO_2 는 우수한 내마모 및 내부식특성 때문에 다양한 산업소재로 응용되고 있으며, 최근에는 우수한 생체적합성으로 인해 인공골격용 생체재료로도 응용이 기대되고 있다.¹⁻⁴⁾ 그러나, 이들 세라믹들은 낮은 파괴인성으로 인하여 고도의 신뢰성이 요구되는 산업분야의 적용에는 제한되어 왔다. 그러므로, 파괴인성의 향상을 위한 많은 연구가 수행되어 왔으며, 재료의 복합화와 미세조직의 제어등과 같은 접근으로 인하여 파괴인성은 꾸준히 증가되고 있는 단계이다.⁵⁻⁹⁾ 예를 들면 ZrO_2 분말을 Al_2O_3 기지에 분산시킴으로써, 상변태와 균열편향 및 미소균열 기구에 의한 복합적인 인성강화기구를 이끌어 낼 수 있다.^{7,10,13)} 일반적으로, 휘스커와 섬유강화 세라믹복합재료는 균열가교기구에 의한 혁신적인 파괴인성강화로 인해 지난 10여년 동안 집중적인 연구가 진행되어왔다. 그러나, 이들 강화제를 이용한 복합재료 얻기에는 형상에 따른 취급곤란 및 제조공정의 어려움 뿐만 아니라 고가의 원료 등 많은 문제들이 제기되었다. 최근 섬유상 미세조직의 조절을 위한 많은 접근법 중에서 다중압출공정이 개발되고 있다. 다중압출공정은 파괴인성향상을 위한 효율적인 방법중의 하나로써 소개되어졌다.⁷⁾ 이러한 연구들 중에서, 최근에, 섬유상 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ 복합

재료에 관한 몇몇의 연구가 보고되고 있으나, 섬유상 형태의 미세조직이 완벽하게 제어되지 못하였기 때문에 물성이 향상된 결과는 얻지 못하였다. 이들의 경우, Al_2O_3 와 t- ZrO_2 의 2상을 사용하였고, 압출횟수뿐만 아니라 섬유방향에 의한 미세조직과 기계적특성과의 관계에 대한 자세한 설명이 보고된 바 없다.^{8,9)}

따라서, 본 연구에서는 섬유단상공정으로 3상의 연속 섬유상 조직을 갖는 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-25vol.%(m-ZrO}_2\text{)/t-ZrO}_2$ 필라멘트를 제조한 후, 이들 섬유상의 필라멘트를 1차, 2차 및 3차원의 배열을 가진 복합재료로 제조하였다. 또한, 차원배열에 따른 미세조직과 기계적특성에 미치는 결과를 고찰하였다.

2. 실험 방법

섬유단상공정을 이용하여 섬유상($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{m-ZrO}_2$)/50vol.% t- ZrO_2 복합재료를 제조하기 위해서, 먼저 불 밀링 공정을 통해 준비된 (Al_2O_3 /25vol.% m- ZrO_2)복합분말과 t- ZrO_2 분말을 각각, 바인더와 함께 전단 혼합기(PL2000 Plasti-Corder)에 넣어 혼합을 실시하였다. 초기분말로 사용된 분말의 평균입도로 Al_2O_3 (AKP-50, Sumimoto, Japan)와 ZrO_2 (Tosoh, Japan)는 각각, 300 nm 이하와 80 nm이하의 구형분말을 사용하였다. 세라믹분말과 혼합된 고분자로는 난알형상의 에틸렌 비닐 아세테이트(Elvax 210,250, Dupont)를 사용하였다. 혼합 중 윤활작용을 위

[†]E-Mail : lbt@kongju.ac.kr

해, 스테아릭 산(stearic acid)을 첨가하였다. ($\text{Al}_2\text{O}_3/25\text{vol.}\%$ m-ZrO₂)와 바인더, t-ZrO₂와 바인더의 혼합체를 각각, 봉상과 튜브형상에 맞는 몰드에 장입하여 열간압출과 열간성형을 하였다. 각기 다른 형상의 성형체를 결합하여 압출비 71:1로 가열된 몰드에 장입하여 반복압출을 실시하여 3차 압출된 코어와 셸 구조로 된 섬유상 ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{/m-ZrO}_2\text{)/t-ZrO}_2$ 복합재료를 얻었다. 섬유단상공정을 이용하여 1차, 2차 및 3차원배열을 갖는 소결체를 제조하기 위해서, 3차 압출된 압출재를 소결몰드에 장입하여 직경 2 mm의 4차 압출체를 제조하였다. 압출시의 공정조건으로 압출비, 압출온도 및 압출속도는 각각, 35:1, 120°C 및 15 mm/min의 조건으로 실시하였다. 기계적 특성에 미치는 차원배열의 영향을 알기 위해서, 4차 압출체를 균일한 배열과 적층을 통하여 열간성형을 실시하여 1차, 2차 및 3차원배열을 갖는 성형체를 제조하였다. 제조된 성형체의 바인더의 제거를 위하여 700°C 질소분위기에서 하소를 실시하였으며, 치밀화를 위해 1500°C에서 소결을 실시하였다. 다른 차원배열을 갖는 섬유단상복합재료의 미세조직의 변화와 파단면은 주사전자현미경(FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscopy), JSM 633F)의 SEM mode와 BSE(Back Scattered Electron) mode를 사용하여 관찰하였다. 소결체의 밀도는 아르키메데스원리를 이용하여 측정하였다. 경도는 비커스 경도계(HV-112, Akashi, Japan)를 이용하여 1.96 N의 하

중에서 10초간 유지하여 측정하였다. 또한, 파괴인성(K_{1c}) 측정을 위해, 10 kg의 하중에서 Evans equation을 이용하여 파괴인성을 구하였다.¹¹⁾ 굽힘강도는 4점 곡강도 시험을 통해 만능시험기(UnitechTM, R&B, Korea)를 이용하여 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 2, 3차원배열을 갖기 위해 사용된 3차 압출된 필라멘트의 단면을 BSE-SEM 모드로 관찰한 미세조직이다. Fig. 1(a)는 2.5 mm의 직경을 갖는 3차 압출체의 미세조직으로 흰색부분과 검은색 부분으로 구별되는데 이들 영역은 각각 t-ZrO₂ 상과 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(m-ZrO}_2\text{)}$ 상을 보여 주고 있다. Fig. 1(b)는 확대하여 관찰한 SEM 미세조직으로 규칙적인 그물모양의 미세조직임을 알 수 있으며, 장입한 필라멘트는 압출공정에 의해서 육각형의 기본구조를 갖고 이들 각각의 육각형 내부는 61개의 필라멘트로 구성되어 있으며 균열과 같은 결함은 발견되지 않았다. 압출횟수의 증가에 따라 미세조직이 현저히 미세화되며 검은색부분($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(m-ZrO}_2\text{)}$)의 코어부분과 흰색부분(t-ZrO₂)의 셸 영역의 두께는 각각 30 μm 와 10 μm 를 관찰되었다.^{12,13)}

Fig. 2는 2차원 배열을 갖는 섬유상 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(m-ZrO}_2\text{)/t-ZrO}_2$ 복합재료의 도식화된 그림(a)과 BSE-SEM으로 관

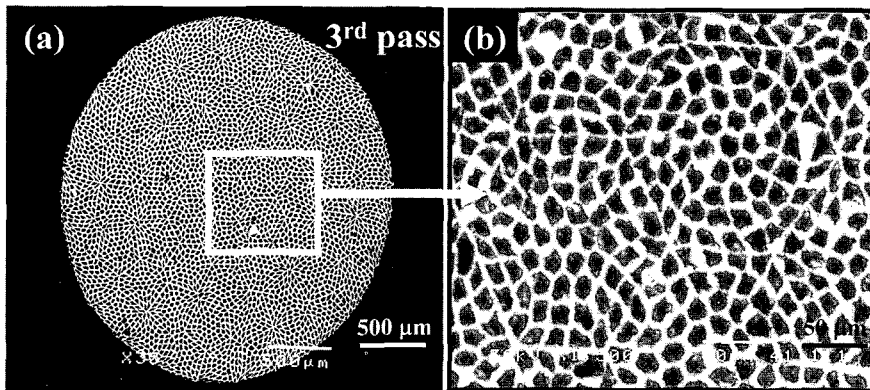


Fig. 1. Cross sectional BSE-SEM (a) and enlarged (b) micrographs of 3rd passed $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(m-ZrO}_2\text{)/t-ZrO}_2$ composite filaments.

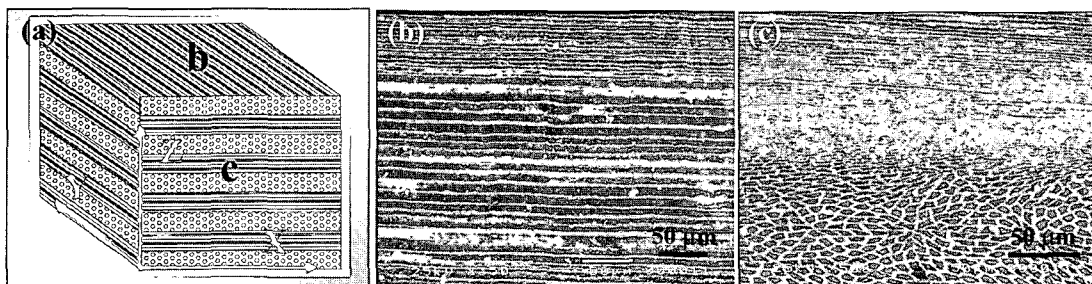


Fig. 2. Schematic diagram (a) and BSE-SEM images (b, c) of 2-dimensional fibrous $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(m-ZrO}_2\text{)/t-ZrO}_2$ composites.

찰한 미세조직 (b), (c)을 보여주고 있다. Fig. 2(a)는 필라멘트를 X축면과 Y축면 방향으로 서로 교차되게 적층하여 배열한 2차원 배열의 도식도이다. BSE-SEM 사진으로부터 관찰한 결과 2차원 배열을 갖는 섬유상 Al_2O_3 - $(\text{m-ZrO}_2)/\text{t-ZrO}_2$ 복합재료에는 수축 및 균열 등과 같은 결함은 관찰되지않고 비교적 치밀한 조직을 얻을 수 있었다. Fig. 2(b)는 소결체의 윗부분을 관찰한 조직으로 1차원적 배열과 같은 섬유상 미세조직이 관찰된다. Fig. 2(c)는 가로방향과 길이방향의 필라멘트들이 서로 교차되는 2차원 배열을 갖는 조직으로, 두 조직간의 계면은 결합이 없는 양호한 미세조직이 관찰되었다. 또한 소결체 내에 코어와 셸의 두께는 $10\ \mu\text{m}$, $3\ \mu\text{m}$ 로 각각 관찰되었다.

Fig. 3은 3차원배열을 갖는 섬유상 Al_2O_3 - $(\text{m-ZrO}_2)/\text{t-ZrO}_2$ 복합재료의 도식도(a)와 BSE-SEM모드로 소결체의

각 부분의 미세조직 (b), (c), (d)을 관찰한 결과이다. Fig. 3(a)는 X축면과 Y축면을 교차되게 적층한 뒤, 그 사이에 Z축면을 삽입하여 배열한 3차원 배열의 도식도이다. Fig. 3(b)는 소결체의 윗부분을 관찰한 미세조직이다. Fig. 3(d)는 Fig. 3(b)를 확대하여 관찰한 미세조직으로, 3차원 배열을 갖는 미세조직이 뚜렷이 관찰되며, 양호한 계면이 관찰되었다. Fig. 3(c)는 소결체 옆면의 미세조직으로, X축 방향 섬유상들은 약간 휘어진 미세조직이 관찰되었다. 이는 열간성형 중 발생된 결과로서, 성형압력에 의한 섬유상 필라멘트내 바인더의 유동으로 인한 결과이다. 그러나, 이들로 인한 소결체의 결함은 관찰되지 않았으며, 비교적 양호한 미세조직을 얻을 수 있었다.

Fig. 4는 2,3차 차원배열을 갖는 Al_2O_3 - $(\text{m-ZrO}_2)/\text{t-ZrO}_2$ 소결체에 미소균열을 인가시킨 후, 균열의 전파거

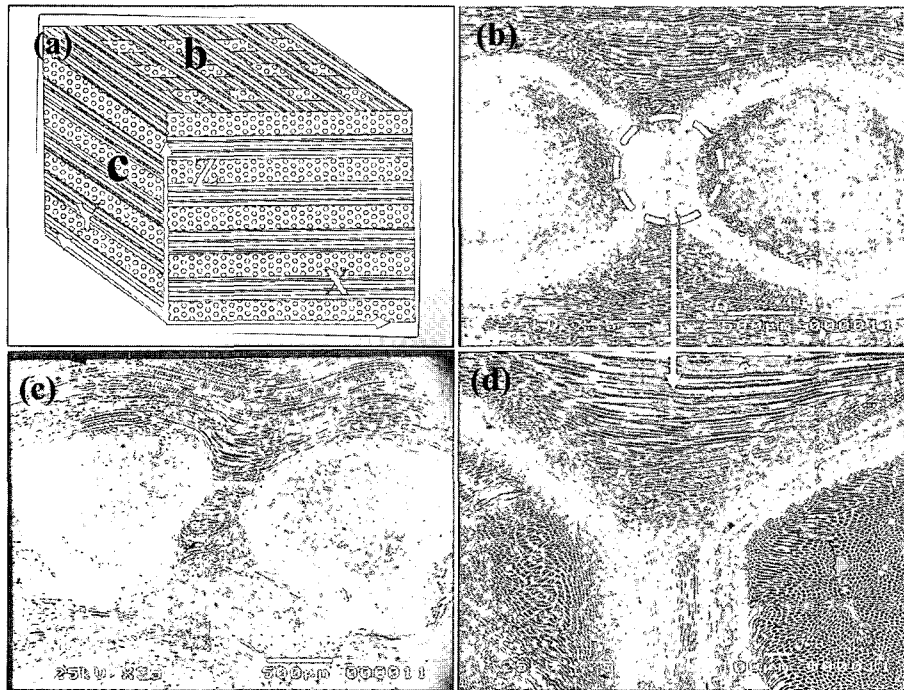


Fig. 3. 3-dimensionally arrayed fibrous Al_2O_3 - $(\text{m-ZrO}_2)/\text{t-ZrO}_2$ composites (a) schematic diagram, (b) top part of sintered body, (c) side part of sintered body and (d) enlarged of image of a circle in (b).

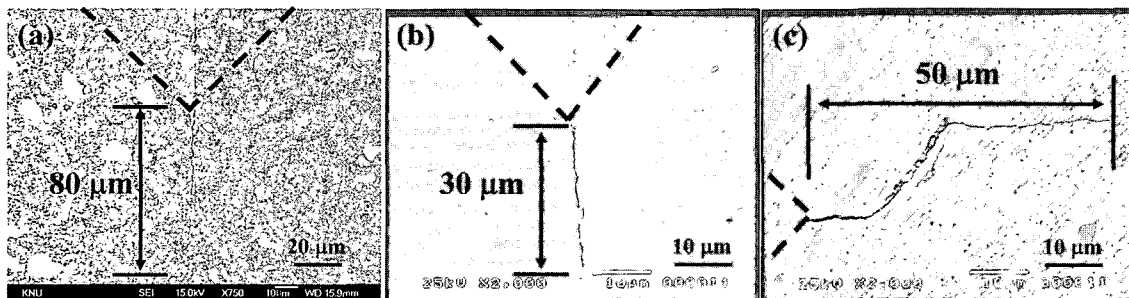


Fig. 4. SEM-BSE images showing crack propagation of Al_2O_3 - $(\text{m-ZrO}_2)/\text{t-ZrO}_2$ composites depending on dimensional array. (a) ball milling, (b) 2-dimensional array and (c) 3-dimensional array.

등을 BSE-SEM으로 관찰한 미세조직이다. Fig. 4(a)는 미세조직제어 없이 불 밀링으로 3상의 분말을 분산시켜 소결한 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(m-ZrO}_2\text{)/t-ZrO}_2$ 소결체이다. 균열의 전파거동은 점선으로 표시된 압흔의 끝에서 직선적이며 약 $80 \mu\text{m}$ 의 길이를 나타내었다. Fig. 4(b)는 2차원배열을 갖는 소결체이며, Fig. 4(c)는 3차원배열을 갖는 소결체의 미세조직이다. 2, 3차 차원배열을 갖는 소결체 표면에서는 균열의 전파가 각각 $30 \mu\text{m}$, $50 \mu\text{m}$ 로 Fig. 4(a)에 비해 길이가 현저히 감소함을 보였다. 이것은 섬유상 미세조직제어에 의해 균열의 전파거동이 억제된 결과이다. 따라서, 2, 3차원적 배열과 섬유상 미세조직제어로 균열의 진행을 감소시킬 수 있으며, 파괴인성기구 중 균열편향 (crack deflection) 효과를 얻을 수 있다.¹³⁾

Fig. 5는 1차, 2차 및 3차원 배열을 갖는 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(m-ZrO}_2\text{)/t-ZrO}_2$ 소결체의 상대밀도와 경도를 나타낸 결과이다. 상대밀도와 경도는 차원배열이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내며, 3차원 배열을 갖는 소결체에서 98.3%와 1507 Hv로 비교적 높은 상대밀도와 경도를 각각 나타내었다. 차원배열이 증가함에 따른 소결체의 곡강도와 파괴인성값을 Fig. 6에 나타내었다. 곡강도와 파

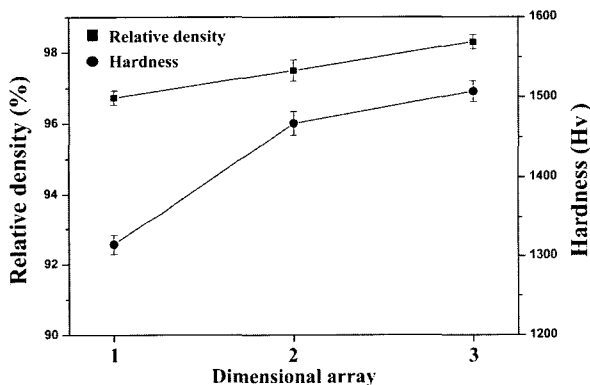


Fig. 5. Relative density and hardness of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(m-ZrO}_2\text{)/t-ZrO}_2$ composites depending on dimensional array.

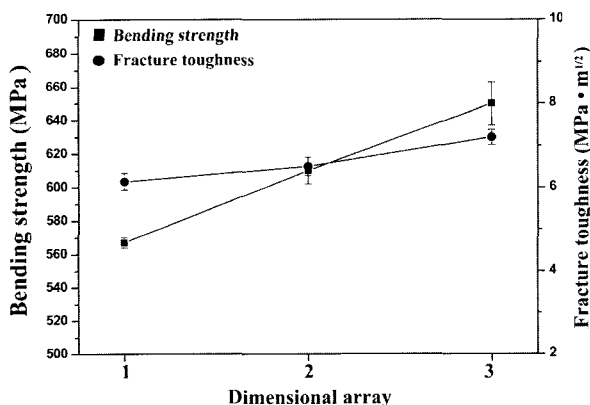


Fig. 6. Bending strength and fracture toughness of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(m-ZrO}_2\text{)/t-ZrO}_2$ composites depending on dimensional array.

괴인성도 차원배열이 증가함에 따라 증가하였다. 3차원 배열을 갖는 소결체에서 곡강도와 파괴인성은 650 MPa와 $7.2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 로 각각 최대치를 보였다. 특히 파괴인성의 증가는 차원배열에 따른 미세조직제어로 인하여 균열의 전파거동을 억제한 결과로 사료된다. 곡강도와 경도의 증가는 섬유상의 미세화, 치밀화 및 섬유상 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(m-ZrO}_2\text{)/t-ZrO}_2$ 복합재료의 미세조직제어로 인한 결과로 판단된다.¹⁰⁻¹²⁾ 따라서, 높은 기계적특성과 등방성적인 특성을 갖는 세라믹소재를 얻기 위해서 3차원배열을 갖는 섬유상 미세조직제어가 요구된다.

4. 결 론

2, 3차원배열을 갖는 섬유상 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(m-ZrO}_2\text{)/t-ZrO}_2$ 복합재료를 제조하여 소결체의 미세조직 및 기계적특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. 다중압출공정과 열간성형공정을 이용하여 균일한 2, 3차원배열을 갖는 섬유상 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(m-ZrO}_2\text{)/t-ZrO}_2$ 복합재료를 얻었으며, 이들은 소결 후에도 결함과 부풀음이 없는 완벽한 미세조직을 보였다. 이들 복합재료는 차원배열이 증가함에 따라 물성의 향상을 나타내었다. 3차원배열을 갖는 소결체에서 상대밀도, 경도, 곡강도 및 파괴인성은 98.3%, 1507 Hv, 650 MPa 및 $7.2 \text{ MP}\cdot\text{m}^{1/2}$ 로 각각 최대값을 나타냈다. 또한, 차원배열과 미세조직제어를 통하여 균열의 전파를 현저히 감소시킬 수 있었다. 따라서, 높은 기계적특성과 등방성적인 특성을 얻기 위해서 3차원배열을 갖는 섬유상 미세조직제어가 요구된다.

감사의 글

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

참 고 문 헌

1. S.C. Farmer and A. Sayir, Eng. Fracture Mechanics, **69**, 1015 (2002).
2. A. Tarlazzi, E. Roncari, P. Pinasco, S. Guicciardi, C. Melandri and G. de Portu, Wear, **29**, 244 (2003).
3. D. R. Jrdan, Ophthalmology Clinics of North America, **13**, 587 (2000).
4. H. J. Fruh, G. Willmann and H. G. Pfaff, Biomater., **18**, 873 (1997).
5. A. Sturm, U. Betz, G. Scipione and H. Hahn, Nanostruc. Mater., **11**, 651 (1999).
6. A. Celli, A. Tucci, L. Esposito and C. Palmonari, J. Euro. Ceram. Soc., **23**, 469 (2003).
7. U. Betz, A. Sturm, J. F. Loffor, W. Wagner, A. Wiedenmann and H. Hahn, Mat. Sci. Eng. A, **281**, 68 (2000).

8. H. Miyazaki, Y. Yoshizwa and K. Hirao, *Mater. Lett.*, **58**, 1410 (2004).
9. C. Kaya, E. G. Butler and M. H. Lewis, *Europ. Ceram. Soc.*, **23**, 935 (2003).
10. B. T. Lee, K. H. Kim and J. K. Han, *J. Mater. Res.*, **19**, 3234 (2004).
11. A. G. Evans and E. A. Charles, *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 371 (1976).
12. T. S. Kim, K. H. Kim, T. Goto and B. T. Lee, *Mater. Trans.*, **45**, 431 (2004).
13. B. T. Lee, D. H. Jang, I. C. Kang and C. W. Lee, *Mater. J. Am. Ceram. Soc.*, (2005) in press.