

## 코어/셸 부피비에 따른 섬유상 $Al_2O_3$ -(m-ZrO<sub>2</sub>)/t-ZrO<sub>2</sub> 복합재료의 미세조직 및 물성

김기현 · 이병택<sup>†</sup>  
공주대학교 신소재공학부

### Microstructure and Material Properties of Fibrous $Al_2O_3$ -(m-ZrO<sub>2</sub>)/t-ZrO<sub>2</sub> Composite Depending on the Volume Fraction of Core/Shell

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

School of Advanced Materials Engineering, Kongju National University, 182,  
Shinkawan-dong, Kongju City, Chungnam, 314-701, Korea

(2005년 10월 10일 받음, 2005년 11월 2일 최종수정본 받음)

**Abstract** Fibrous  $Al_2O_3$ -(m-ZrO<sub>2</sub>)/t-ZrO<sub>2</sub> composites having core/shell structure were fabricated by multi-extrusion process. The effect of volume fraction between core ( $Al_2O_3$ -(m-ZrO<sub>2</sub>)) and shell(t-ZrO<sub>2</sub>) was investigated to understand the relationship between microstructure and material properties, in which the volume fractions of core and shell were varied as 40:60, 50:50 and 60:40. The material properties of hardness and bending strength were increased as the volume fraction of core was increased, and their maximum values were about 1320 Hv and 750 MPa, respectively. However, as the volume fraction of core increased, the values of relative density and fracture toughness were decreased from 97.1 to 96.5% and from 6.5 MPa·m<sup>1/2</sup> to 5.7 MPa·m<sup>1/2</sup>, respectively.

**Key words** fibrous microstructure,  $Al_2O_3$ -(m-ZrO<sub>2</sub>)/t-ZrO<sub>2</sub> composite, multi-extrusion process.

### 1. 서 론

$Al_2O_3$ 와  $ZrO_2$ 같은 산화물 세라믹스 재료는 화학적 안정성, 내마모 및 내부식 특성이 우수하여 다양한 산업소재로 응용되고 있으며, 최근에는 우수한 생체친화성으로 인해 인공골격용 경조직 생체재료로도 응용이 기대되고 있다.<sup>1,3)</sup> 그러나, 이들 세라믹들은 낮은 파괴인성으로 인하여 고도의 신뢰성이 요구되는 산업분야의 적용에는 제한되어 왔다. 그러므로, 파괴인성의 향상을 위한 많은 연구가 수행되어왔으며, 재료의 복합화와 미세조직의 제어 등과 같은 접근으로 인하여 파괴인성은 꾸준히 증가되고 있는 단계이다.<sup>4,8)</sup> 예를 들면  $ZrO_2$ 분말을  $Al_2O_3$ 기지에 분산시킴으로써, 상 변태와 균열편향 및 미소균열 기구에 의한 복합적인 인성강화기구를 이끌어 낼 수 있다.<sup>5,8)</sup> 일반적으로, 휘스커와 섬유강화 세라믹복합재료는 균열가교 기구로 인한 혁신적인 파괴인성강화로 인해 지난 10여 년 동안 집중적인 연구가 진행되어왔다. 그러나, 이들 강화상을 이용한 복합재료는 형상에 따른 취급곤란, 제조 공정 뿐만 아니라 원료의 고가로 인해 많은 응용에 제

한이 되어왔다. 최근 섬유상 미세조직의 조절을 위한 연구들 중에서 다중압출공정이 개발되고있다. 다중압출공정은 파괴인성향상을 위한 효율적인 방법중의 하나로써 보고되고 있다. 다중압출공정은 서로 다른 조성의 세라믹 분말을 고분자수지에 균일하게 혼합 후 일정한 배열을 유지시키며 압출시켜 소결체의 내부가 섬유상의 배열을 유지하도록 미세조직을 제어하는 공정이다. 따라서, 다중압출을 통하여 다양한 조성을 갖는 분말에 적용이 가능하며, 균일하고 미세한 조직을 용이하게 제어할 수 있는 장점들이 있다.<sup>9,11)</sup> 이러한 연구들 중에서, 최근에, 섬유상  $Al_2O_3/ZrO_2$  복합재료에 관한 몇몇의 연구가 보고되고 있으나, 섬유상 형태의 미세조직이 완벽하게 제어하지 못하였기 때문에 물성이 향상된 결과는 얻지 못하였다.<sup>7)</sup> 이들의 경우,  $Al_2O_3$ 와 정방정(t)- $ZrO_2$ 의 2상을 사용하였고, 압출횟수뿐만 아니라 섬유방향에 의한 미세조직과 기계적특성과의 상관관계에 대한 자세한 설명이 보고된 바 없다.

따라서, 본 연구에서는 다중압출공정으로 코어와 셸 구조를 갖는 3상의 섬유상  $Al_2O_3$ -25vol.%(m-ZrO<sub>2</sub>)/t-ZrO<sub>2</sub> 필라멘트를 제조하였으며, 코어와 셸의 부피변화에 따른 소결체의 미세조직과 물성에 미치는 결과를 고찰하였다.

<sup>†</sup>E-Mail : lbt@kongju.ac.kr

## 2. 실험 방법

다중압출공정을 이용하여 섬유상( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{m-ZrO}_2$ )/50vol.%  $\text{t-ZrO}_2$  복합재료를 제조하기 위해서, 먼저 볼 밀링 공정을 통해 준비된 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ /25vol.%  $\text{m-ZrO}_2$ ) 복합분말과  $\text{t-ZrO}_2$  분말을 각각 바인더와 함께 전단 혼합기(PL2000 Plasticorder)에 넣어 혼합을 실시하였다. 초기분말로 사용된  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (AKP-50, Sumimoto, Japan)와  $\text{ZrO}_2$ (TZ-0Y, TZ-3Y, Tosoh, Japan)의 평균입도는 각각 300 nm 이하와 80 nm 이하의 구형분말을 사용하였다. 세라믹분말과 혼합된 고분자는 난알형상의 에틸린 비닐 아세테이트(Elvax210,250, Dupont)를 사용하였다. 혼합 중 윤활작용을 위해, 스테아릭 산(stearic acid)을 첨가하였다.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /25vol.%  $\text{m-ZrO}_2$ 와 바인더,  $\text{t-ZrO}_2$ 와 바인더의 혼합체를 각각, 봉상(코어)과 튜브형상(셸)에 맞는 몰드에 장입하여 코어와 셸의 부피비 40:60, 50:50 그리고 60:40으로 열간압출과 열간성형을 이용하여 각각 제조하였다. 각기 다른 부피를 갖는 코어와 셸 성형체를 결합하여 몰드에 장입 후, 가열된 몰드에서 반복압출을 통하여 초기 3.5 mm의 직경을 갖는 1차 압출재를 제조하였다. 이들 압출재는 반복압출을 실시하여 4차 압출된 섬유상( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{m-ZrO}_2$ )/ $\text{t-ZrO}_2$  압출재를 얻었으며, 압출비, 압출온도 및 압출속도는 각각, 71:1, 120°C, 15 mm/min의 조건에서 실시하였다. 성형체 내부의 바인더제거를 위하여 700°C 질소분위기에서 하소를 실시하였으며, 1500°C에서 2시간 유지하여 소결을 실시하였다. 압출횟수의 변화에 따른 성형체의 미세조직과 파단면은 주사전자현미경(FE-SEM, JSM 633F, JEOL)의 SEM mode와 BSE(Back Scattered

Electron) mode을 사용하여 관찰하였다. 소결체의 밀도는 아르키메데스원리를 이용하여 측정하였다. 경도는 비커스 경도계(HV-112, Akashi, Japan)를 이용하여 1.96 N의 하중에서 10초간 유지하여 측정하였다. 파괴인성(KIc)을 측정을 위해, 10 kg의 하중에서 에반스 식을 이용하여 파괴인성을 구하였다.<sup>12)</sup> 굽힘강도는 4점 곡강도법을 이용하여 만능시험기(UnitechTM, R&B, Korea)를 이용하여 실시하였다. 소결체 내부의 미세조직관찰을 위하여 투과전자현미경(TEM, JEM2010, JEOL)을 이용하여 조사하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 섬유상  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -( $\text{m-ZrO}_2$ )/ $\text{t-ZrO}_2$  복합재료의 1차 압출된 필라멘트의 가로방향과 길이방향의 단면을 SEM의 BSE모드로 관찰한 결과이다. 그림에서와 같이 어두운 명암을 나타내는 코어부분인  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -( $\text{m-ZrO}_2$ )상과, 밝은 명암을 나타내는 셸 부분인  $\text{t-ZrO}_2$ 상은 뚜렷한 명암차를 나타내었다. 이들 1차 압출재는 압출 후, 코어와 셸 구조가 완벽히 유지되고 있음을 관찰할 수 있었다. 코어 부분인 강화재의 부피비가 40:60에서 60:40으로 증가함에 따라, 단면 조직인 Fig. 1(a-c)과 장축방향의 Fig. 1(c-e)조직에서의 코어 두께는 각각 1.8 mm, 2.0 mm 그리고 2.6 mm로 변화됨을 알 수 있다.

Fig. 2는 4차 압출된 섬유상  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -( $\text{m-ZrO}_2$ )/ $\text{t-ZrO}_2$  복합재료의 소결체로서, 코어의 부피변화에 따른 미세조직을 SEM으로 관찰한 결과이다. 조직에서 알수있는 바와 같이 코어와 셸의 부피비가 40:60인 Fig. 2(a)와,

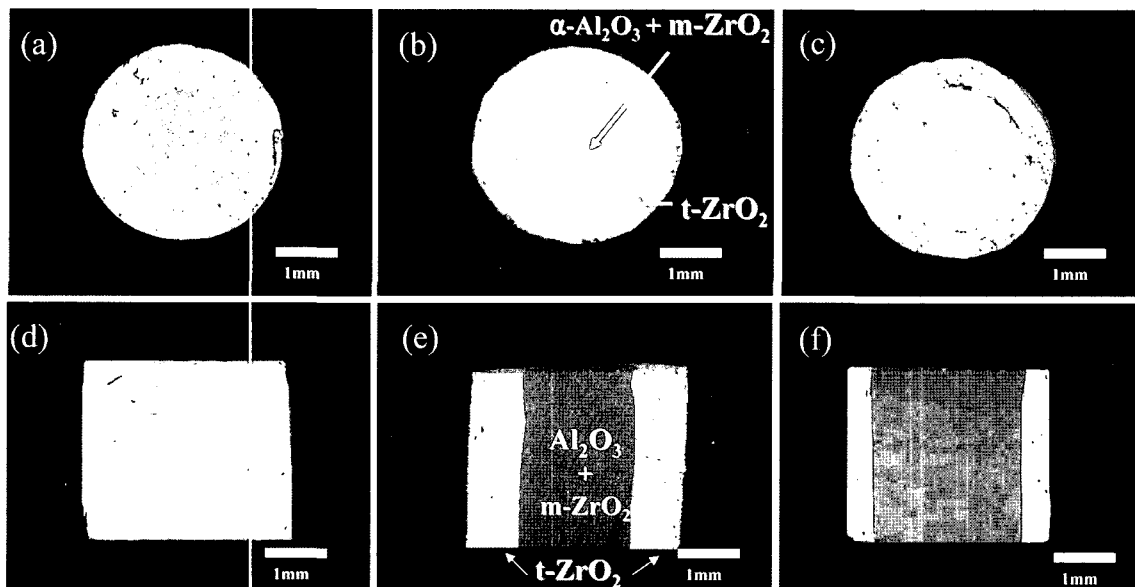


Fig. 1. SEM micrographs of the 1st passed  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -( $\text{m-ZrO}_2$ )/ $\text{t-ZrO}_2$  ceramic composites filaments depending on the volume fraction of core and shell. (a),(d); 40:60, (b),(e); 50:50 and (c),(f); 60:40.

50:50인 Fig. 2(b)는 단면조직을 그리고 부피비가 60:40인 Fig. 2(c)는 장축의 섬유방향의 미세조직을 나타내고 있다. 반복압출을 통하여 4차 압출 후, 소결체의 미세조직은 Fig. 1에서와 같이 동일한 미세조직이 유지되었고, 조직의 미세화가 진행되었음을 관찰할 수 있었다. 4차 압출된 소결체에서 부피비에 따른 코어와 셀 두께는 조성이 40:60인 Fig. 2(a)에서  $7\ \mu\text{m}$ 와  $4\ \mu\text{m}$  그리고 50:50의 조성을 갖는 Fig. 2(b)에서는  $9\ \mu\text{m}$ 와  $2\ \mu\text{m}$ 를 각각 나타냈다. 장축방향에서 관찰한 부피비가 60:40인 Fig. 2(c)에서는 압출방향에 따라 미세조직이 직선적이며 균일하게 배열되어 있음을 확인할 수 있으며 이 조성에서의 코어와 셀의 두께는 각각  $11\ \mu\text{m}$ 와  $1.5\ \mu\text{m}$ 를 나타내었다. 하지만, 국부적으로 약간의 불균일한 조직들이 관찰되는데 이것은 섬유상 조직을 갖는 벌크재의 미세조직을 관찰하기 위해 시료가 절단될 때 섬유조직의 절단위치에 따라 관찰되는 조직이 약간 다르게 나타나기 때문으로 실제적으로는 비교적 균일한 배열임을 알 수 있다.

Fig. 3은 4차 압출된 섬유상  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(m-ZrO}_2\text{)}/\text{t-ZrO}_2$  복합재료의 TEM 사진으로, 코어와 셀의 부피비가 50:50(a)과 60:40(b)을 갖는 소결체를 관찰한 결과이다. TEM관찰 결과, Fig. 3의 결과와 마찬가지로, 흰 부분인 코어( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(m-ZrO}_2\text{)}$ )와 어두운 부분인 셀( $\text{t-ZrO}_2$ )의 미세조직은 뚜렷한 명암차를 보이며 균일하게 유지되어 있음을 알 수 있다. 또한 코어부분과 셀 부분의 두께도 SEM으로 관찰한 결과와 동일한 결과를 나타내었다.

Fig. 4는 Fig. 3(b)의 미세조직 중 코어부분( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(m-ZrO}_2\text{)}$ )을 확대하여 관찰한 결과이다. TEM분석 결과 코어조직 내에  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 상과  $\text{m-ZrO}_2$ 상이 균일하게 분산되어 있음을 관찰 할 수 있었다. 미세조직 내에 밝은 부분인  $\text{Al}_2\text{O}_3$  결정립의 크기는 약  $350\ \text{nm}$ 이며, 어두운 부분인  $\text{m-ZrO}_2$  결정립은 약  $250\ \text{nm}$  크기로서 미세한 미세조직을 보이는데 이는  $\text{m-ZrO}_2$ 의 분산으로 인한  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 결정립 미세화 효과에 기인한 것으로 사료된다. 또한, 미세조직내에 응력장과 전위들이 관찰되는데 이것은 소결 후 냉각 중에  $\text{ZrO}_2$ 의 t/m 상변태시에 형성된 것으로 판단된다.<sup>10)</sup>

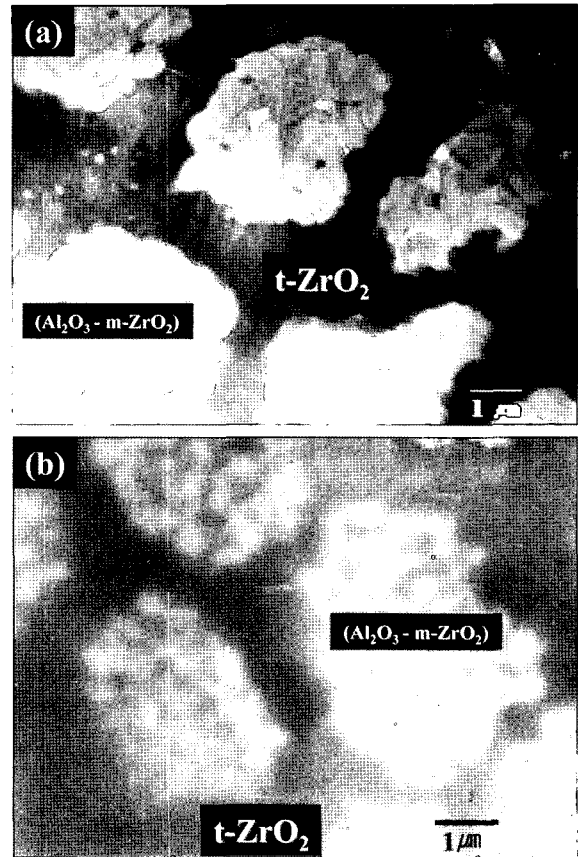


Fig. 3. TEM micrographs of 4th passed fibrous  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(m-ZrO}_2\text{)}/\text{t-ZrO}_2$  composites depending on the volume fraction of core and shell. (a) 50:50, (b) 60:40.

Fig. 5는 4차 압출된 섬유상  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(m-ZrO}_2\text{)}/\text{t-ZrO}_2$  복합재료의 코어와 셀 부피비의 변화에 따른 상대밀도와 경도를 나타낸 결과이다. 부피비의 변화에도 불구하고 소결체의 상대밀도는 큰 변화가 없이 약 96.5%의 값을 보였다. 반면에 경도는 코어의 부피가 60 vol.%에서 1320 Hv로 최대값을 나타냈다. 이것은 코어 부분에서  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(m-ZrO}_2\text{)}$ 가 복합화되어 25 vol.%의  $\text{m-ZrO}_2$ 가  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 에 균일하게 분산되어 결정립 성장을 억제 시켰을 뿐만 아니라  $\text{t-ZrO}_2$ 에 비해  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 경도값이 일반적으로 높기

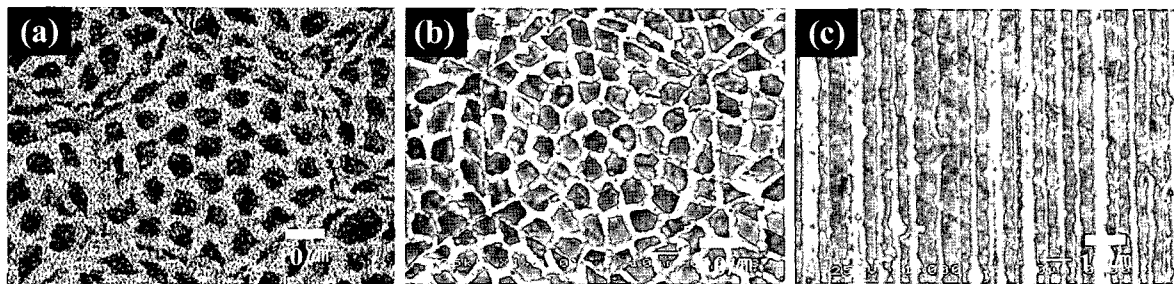


Fig. 2. SEM micrographs of the 4th passed  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(m-ZrO}_2\text{)}/\text{t-ZrO}_2$  composites depending on the volume fraction of core and shell. (a) cross-sectional (40:60), (b) cross-sectional (50:50), (c) longitudinal (60:40).

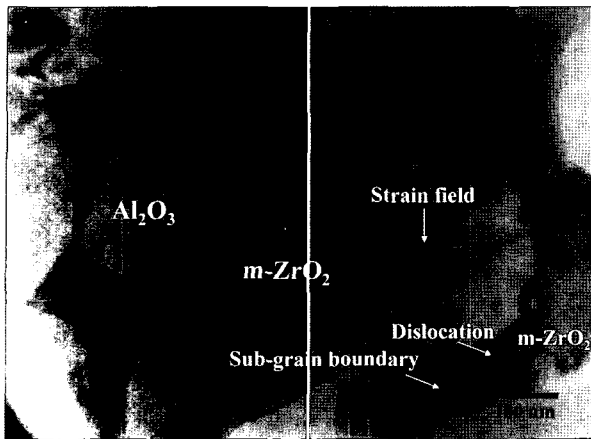


Fig. 4. TEM micrographs of core region of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -( $m\text{-ZrO}_2$ ) in the 4th passed  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -( $m\text{-ZrO}_2$ )/ $t\text{-ZrO}_2$  composite.

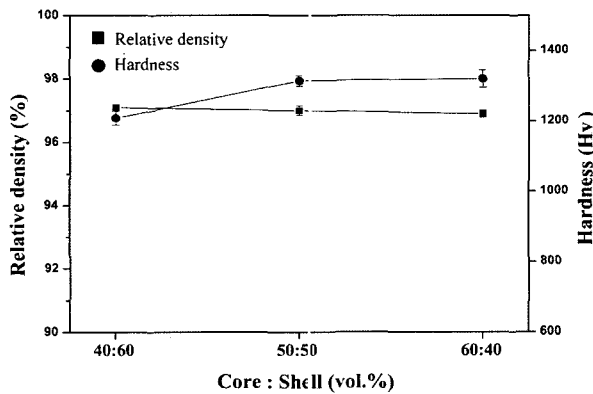


Fig. 5. Relative density and hardness of fibrous  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -( $m\text{-ZrO}_2$ )/ $t\text{-ZrO}_2$  composites depending on the volume fraction of core and shell.

때문에 코어의 부피비가 증가할수록 경도값이 높아지는 경향을 보이게 된다.

Fig. 6은 4차 압출된 섬유상  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -( $m\text{-ZrO}_2$ )/ $t\text{-ZrO}_2$  복합재료의 코어와 셸 부피비의 변화에 따른 곡강도와 파괴인성을 나타낸 결과이다. 코어의 부피가 40 vol.%에서 60 vol.%로 증가함에 따라 곡강도는 500.1 MPa에서 750.9 MPa로 증가하였다. 반면에 파괴인성은  $6.3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 에서  $5.7 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ 로 감소함을 보였다. 이런 경향은 조성적 효과로써, 일반적으로 파괴인성이 높은  $t\text{-ZrO}_2$ 의 부피비에 밀접한 영향을 미친다. 즉  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -( $m\text{-ZrO}_2$ )와  $t\text{-ZrO}_2$ 의 코어/셸 부피비가 60:40을 갖는 복합재료의 조성에서는 부피비가 40:60을 갖는 조성에 비하여  $t\text{-ZrO}_2$ 가 20 vol.% 정도로 적기 때문에 파괴인성값이 낮게 나타나게 된다. 그러나 곡강도는  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -( $m\text{-ZrO}_2$ )복합상의 부피비가 증가할수록  $m\text{-ZrO}_2$ 의 입자분산에 의한 결정립 미세화에 의해 미세한 조직을 유지하기때문에 곡강도의 값이 증가하게 되는 것으로 이해된다.

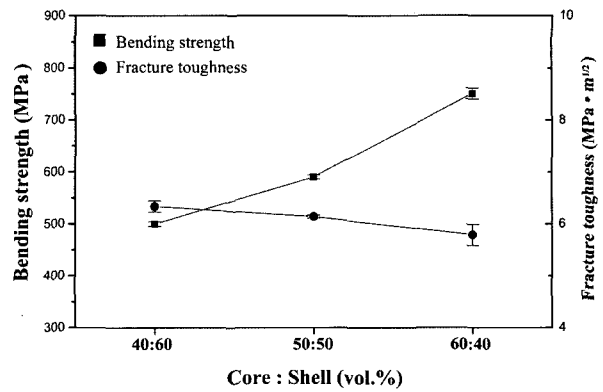


Fig. 6. Bending strength and fracture toughness of fibrous  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -( $m\text{-ZrO}_2$ )/ $t\text{-ZrO}_2$  composites depending on the volume fraction of core and shell.

#### 4. 결 론

다중압출공정을 이용하여 코어와 셸의 부피비가 40:60, 50:50 및 60:40을 갖는 섬유상  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -( $m\text{-ZrO}_2$ )/ $t\text{-ZrO}_2$  복합재료를 제조하여 미세조직과 물성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. 다중압출공정을 통하여 4차 압출된 소결체는 초기 1차 압출된 코어/셸조직을 유지하며 압출비에 의해 조직의 미세화가 진행되었다. 따라서 코어와 셸의 두께는 부피비 40:60, 50:50 그리고 60:40에서 각각  $7 \mu\text{m}$ 와  $4 \mu\text{m}$ ,  $9 \mu\text{m}$ 와  $2 \mu\text{m}$  그리고  $11 \mu\text{m}$ 와  $1.5 \mu\text{m}$ 를 나타냈다. 코어의 부피비가 증가할수록 상대밀도와 파괴인성은 96.5%,  $5.78 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  각각 감소하였으나, 경도와 곡강도는 각각 1320 Hv 및 750.9 MPa로 증가하는 경향을 나타내는데 이는 코어와 셸을 구성하는 구성성분에 따라 크게 영향을 받는다. 또한 코어성분인  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -( $m\text{-ZrO}_2$ )영역에서  $m\text{-ZrO}_2$ 입자분산에 의한 조직미세화가 관찰되며 내부결합조직으로 전위와 잔류응력장이 관찰되었다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술부의 국가지정연구실(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. B. T. Lee and I. C. Kang, J. Am. Ceram. Soc., **88**, 2262 (2005).
4. H. J. Fruh, G. Willmann and H. G. Pfaff, Biomater., **18**, 873 (1997).

5. B. T. Lee and K. Hiraga, *J. Mater. Res.*, **9**, 1199 (1994).
6. B. T. Lee, N. Nishiyama and K. Hiraga, *Mater. Trans. JIM*, **34**, 682 (1993).
7. H. Miyazaki, Y. Yoshizwa and K. Hirao, *Mater. Lett.*, **58**, 1410 (2004).
8. B. T. Lee, D. H. Jang, I. C. Kang and C. W. Lee, *J. Am. Ceram. Soc.*, **88**, 2874 (2005).
9. B.T Lee, K.H Kim and J. K. Han, *J. Mater. Res.*, **19**, 3234 (2004).
10. T. S Kim, K. H Kim, T. Goto and B. T Lee, *Mater. Trans. JIM*, **45**, 431 (2004).
11. K. H. Kim, T. S. Kim and B. T. Lee, *Kor. J. Mater. Res.*, **13**, 4 (2003).
12. A. G. Evans and E. A. Charles, *J. Am. Ceram. Soc.*, **59**, 371 (1976).