ZrO₂-Ag의 복합화 공정에 따른 기계적 특성 및 미세조직 평가

여인철 · 한재길^a · 강인철^{a,*}

인천대학교 기계시스템 공학부, ^a(재)인천테크노파크 융복합산업지원센터

A Study of Mechanical Properties and Microstructure of ZrO₂-Ag Depending on the Composite Route

In-Chul Yeo, Jae-Kil Han^a and In-Cheol Kang^{a,*}

Department of Mechanical Engineering, Incheon University, Incheon 406-772, Korea

^aTechnology Convergence Center, Incheon Technopark, Incheon 406-840, Korea

(Received October 10, 2012; Revised October 25, 2012; Accepted November 19, 2012)

Abstract This paper introduces an effect of a preparing ZrO₂-Ag composite on its mechanical properties and microstructure. In present study, ZrO₂-Ag was prepared by reduction-deposition route and wetting dispersive milling method, respectively. Two type of Ag powders (nano Ag and micron Ag size, respectively) were dispersed into ZrO₂ powder during wetting dispersive milling in D.I. water. Each sample was sintered at 1450°C for 2hr in atmosphere, and then several mechanical tests and analysis of microstructure were carried out by bending test, hardness, fracture toughness and fracture surface microstructure. As for microstructure, the Ag coated ZrO₂ showed homogeneously dispersed Ag in ZrO₂ in where pore defect did not appear. However, ZrO₂-nano Ag and ZrO₂-micro Ag composite appeared Ag agglomeration and its pore defect, which carried out low mechanical property and wide error function value.

Keywords: ZrO₂-Ag Composite, Microstructure, Mechanical property, Reduction-deposition coating

1. 서 론

지르코니아는 기계적 특성 뿐 아니라 생체 안정성도 우수하여 다양한 구조재료와 생체재료로의 응용에 있어 많은 관심을 받아왔다[1, 2]. 그러나 모든 세라믹 재료에 있어 공통적인 문제점인 낮은 파괴인성은 지르코니아의 상용화에 가장 큰 걸림돌이 되어 지르코니아의 파괴인성 향상을 위한 다양한 메커니즘에 대한 연구가 진행되었으며, 이의 대표적인 메커니즘으로는 bridging, micro-cracking, crack-deflection, phase transformation 등이 있다[3-6]. 위와 같은 메커니즘 도입을 위해 ZrO₂/Al₂O₃ 복합체, ZrO₂/금속 복합체, 섬유단상 조직 제어, 섬유상 분산, t-ZrO₂ 사용 등이 시도되었다. ZrO₂에 분산된 고강도 분산체는 crack의 진행 방향을 편향시키지만, 섬유상 조직이나 섬유상이 분산된 경우에는 crack의 편향을 유도하거나 입계파괴를 유도함으로써 파괴인성을 향상시킨다[4]. 또한 금속과 같은

연성 분산체는 crack의 끝에 집중된 응력을 완충시킴으로써 crack 성장 속도를 저지시킨다. ZrO₂-금속 복합체는 기계적 특성 개선을 위해서 뿐만 아니라 방열 소재용으로도 연구가 되고 있다. 절연성과 방열성의 최적화를 위해 ZrO₂ 내부에 전도성 금속을 분산시킨 복합체를 제조하기도 한다[7-9].

지르코니아는 온도에 따라 상이 변하는데, Y₂O₃를 3 mol% 첨가하여 정방정계(tetragonal)의 부분안정화 지르코니아를 만들 수 있다. 이는 단사정계(monoclinic) 지르코니아에 비해 격자 부피가 작아 crack이 성장할 때 crack 끝 부분에서 정방정계의 상이 단사정계 상으로 상변화하면서 부피가 커져 crack의 성장을 방해해 파괴를 저지시킨다. 이로써 파괴인성을 향상시킨다[4, 10].

따라서 ZrO₂-금속 복합체를 만드는데 있어 세라믹 지지체 안에 금속 분말이 균일하게 분포될 수 있도록 제어할 수 있어야 하며, 또한 요구하는 특성의 최적화를 위해 미

*Corresponding Author : In-Cheol Kang, TEL: +82-32-260-0831, FAX: +82-32-260-0834, E-mail: kic22@itp.or.kr

세조직을 제어할 수 있어야 한다.

본 연구에서는 ZrO₂와 Ag의 복합체를 제조함에 있어 복합화 공정에 따른 기계적 특성과 미세조직의 변화에 대하여 연구하였다. 첨가된 Ag의 입자 크기가 nano인 경우와 micro 크기인 경우, 그리고 Ag를 지르코니아의 표면에 직접 환원-침전법으로 균일하게 분산/코팅한 경우에 대하여 곡강도, 경도, 파괴인성의 기계적 특성과 더불어 파단면의 미세조직을 평가하였다.

2. 실험방법

2.1. 분말 혼합

출발 원료로 부분안정화 지르코니아(t-ZrO₂; Y₂O₃ 3 vol%, Sumitomo co.)가 사용되었다. Ag 원료로 마이크론 크기(KOJIMA CHEMICALS CO., LTD, silver powder(~45 μ m), purity-99.99%), 나노 크기(PWE법을 이용한 자체 제작, ~1 μ m), AgNO₃(KOJIMA CHEMICALS CO., LTD. 99.9% 이상)가 각각 사용되었다. AgNO₃를 이용한 환원-침전법을 이용하여 ZrO₂ 표면에 Ag를 코팅함으로써 균일한 ZrO₂-Ag 복합체를 준비하였다[11, 12]. 환원-침전법으로 준비된 ZrO₂-Ag 복합체에 함유된 Ag의 함유량을 ICP-OES(OPTIMA 7300 DV, PerkinElmer, USA)와, EDAX (Horiba Model EX-250 X-max)로 측정하여 그 값을 Ag 첨가량으로 정하였다. 측정된 Ag의 양만큼 마이크론 크기와 나노 크기 분말도 ZrO₂와 습식 혼합하였다. 습식혼합 공정은 0.8 wt%의 Ag를 99.5 wt%의 ZrO₂에 첨가한 100 g의 분말에 Φ 5 mm 지르코니아 ball 120 g을 넣고 D.I. water를 넣고 200 rpm의 속도로 1시간 동안 혼합하였다. 이 후 혼합액을 회수하여 마그네틱 바로 회전하면서 hot-plate에서 건조시켰다.

2.2. Ag 코팅된 ZrO₂ 분말 준비

ZrO₂에 Ag를 코팅하는 공정으로는 일정량의 AgNO₃에 Ammonia solution(SAMCHUN PURE CHEMICAL CO., LTD, 28~30%)을 넣고 D.I. water를 공급하면서 용액을 희석시켜 AgNH₂로 만들어준다. AgNH₂가 준비되면 이를 ZrO₂에 넣고 60°C에서 마그네틱 바로 계속 저어준다. 이러한 동안 환원제인 Hydrazine monohydrate(SAMCHUN PURE CHEMICAL CO., LTD, 80%)를 D.I.로 희석해 6%로 준비한 다음 이를 ZrO₂와 AgNH₂가 혼합된 액에 조금씩 넣으면서 AgNH₂를 환원시켜 Ag를 ZrO₂ 표면에 침전(코팅)되게 한다. 30여분 지속한 후 반응이 완료되면 건조작업을 통해 분말로 회수한다.

2.3. 시편 제조 및 특성 평가

각각의 준비된 분말 1.5 g을 금형에 주입하여 200 bar의

압력으로 4 mm $\times$ 3 mm 시편을 만들었다. 이들 시편 내 바인더 제거 및 소결 공정을 위해; 상온~600°C까지 4시간, 600°C~1450°C까지 3시간, 1450°C에서 2시간, 상온까지 로냉의 스케줄로 열처리 하였다. 소결된 시편의 크기는 3.1 mm $\times$ 2.5 mm의 크기로 수축하였고, UTM을 이용한 4점 곡강도 테스트와 마이크로비커스경도기(MMT-7, MATUZAWA)를 이용한 표면 경도 및 파괴인성을 평가하였다. 또한 주사전자현미경(SU-8010, Hitachi) 및 EDAX(Horiba Model EX-250 X-max)을 이용하여 파단면의 미세조직 분석과 XRD(X-ray diffraction; X' Pert-Pro MPD/Phillips)를 이용한 상조성 분석을 통해 파단면의 파괴거동을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 본 연구에 사용된 분말 원료에 대한 SEM 이미지이다. (a)는 정방정계 지르코니아(Tetragonal ZrO₂)로 약 80 nm의 입도를 보이는 구형을 띄고 있다. 그러나 실제적으로는 50-100 μ m 크기로 응집된 형태로 존재하고 있다. (b)는 ZrO₂와 Ag를 균질 혼합하기 위해 환원-침전법으로 준비된 복합분말 이미지이다. 대체적으로 ZrO₂ 원료와 비슷한 이미지를 보이나 분산이 보다 잘 된 것으로 보인다. (c) PWE(Power Pulsed Evaporation, 나노기술, Co.) 장비를 이용하여 제조한 분말로서 입경이 대략 수백 ~1 μ m 사이의 분포를 보인다. 이들은 물리적 방법으로 제조된 분말로서 분말들 간의 응집 현상을 보인다. (d)는 45 μ m 이하의 상용 분말로서 대체적으로 응집된 형태로 존재한다. 이런 응집된 입자들은 재분산하기 어려워 이들을 이용해 균질한 복합화를 달성하는 데에는 어려움이 따른다. 때문에 이들 입자들이 응집되기 전에 균질하게 분산시켜 복합화 하는 공정이 필요한 것이다.

그림 2는 환원-침전법을 통해 ZrO₂ 표면에 Ag를 코팅한 시료에 대한 EDAX 분석 결과이다. 분석 결과 지르코니아에 약 0.8 wt%의 Ag가 함유된 것을 알 수 있다. 이는 ICP를 이용해 분석한 결과(0.79 wt%)와 거의 일치하며, 분말 전체에 걸쳐 Ag 분포량도 일정함을 알 수 있었다. 그림 2(b)에서는 후방산란전자(BSE) 분석 결과로서 지르코니아의 표면에 부분적으로 Ag(화살표로 표시)가 부착되어 있는 것을 보여준다. 이는 ZrO₂ 분말과 Ag 분말을 습식법으로 혼합한 경우에 비해 균질하게 분포시킬 수 있는 장점이 있다. 이는 기계적 특성 및 시편의 물성 균질성에 큰 영향을 미치는 요소임을 이후 실험 결과에서 나타내 보일 것이다.

그림 3은 환원-침전법을 통해 ZrO₂ 표면에 Ag를 코팅한 분말에 대한 EDAX로 원소의 분포를 도시한(Mapping) 결과이다. 본 결과에서 보는바와 같이 Ag가 ZrO₂ 표면에 균

Fig. 1. SEM images of starting materials; (a) t-ZrO₂, (b) Ag coated ZrO₂, (c) nano Ag and (d) micro Ag respectively.

Fig. 2. (a) EDAX result of Ag coated ZrO₂ prepared by reduction-deposition method as for O, Zr, Ag, and (b) its BSE image with a coated Ag.

일하게 분포되어 있음을 알 수 있다.

그림 4는 환원-침전법을 통해 ZrO₂ 표면에 Ag를 코팅한 분말을 소결한 후 소결체 내 원소들의 분포를 EDAX로 도식화(Mapping) 결과이다. 본 결과에서 보는바와 같이 Ag가 ZrO₂ 표면에 대체적으로 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있다.

그림 5는 각 시편의 소결체를 극강도 테스트한 후 이의 파단면을 SEM으로 분석한 이미지이다. 상대적으로 보았을 때, ZrO₂와 Ag 코팅된 ZrO₂는 대체적으로 치밀한 파단

면을 보이는 반면 나노 Ag 또는 미크론 Ag를 분산 혼합한 경우에는 파단면에 수 ~30 μm 크기의 크고 작은 기공들이 많이 존재함을 알 수 있다. 이는 첨가된 Ag가 ZrO₂ 내에 균질하게 분산되지 않고 응집된 상태로 남아 있었음을 보여주고 있다. 이들 기공은 시료 파괴의 주요 결함 요인으로 작용한다. 이에 반해 Ag 코팅된 ZrO₂의 경우에는 Ag가 ZrO₂의 표면 전체에 균일하게 분포됨으로써 Ag의 응집으로 인한 기공 결함들이 발견되지 않았다.

그림 6는 각 시료의 파단면 중 중앙 부분을 고배율로 관

Fig. 3. Mapping result of Ag coated ZrO₂ powder prepared by reduction-deposition method as for (b) O, (c) Zr and, (d) Ag, respectively.

Fig. 4. Mapping result of Ag coated ZrO₂ specimen as for (b) O, (c) Zr and (d) Ag, respectively.

Fig. 5. Macro SEM images of fracture surface of each samples; (a) t-ZrO₂, (b) Ag coated ZrO₂, (c) ZrO₂-nano Ag, and (d) ZrO₂-micro Ag, respectively.

Fig. 6. Enlarged SEM images of center fracture surface of each samples; (a) t-ZrO₂, (b) Ag coated ZrO₂, (c) ZrO₂-nano Ag, and (d) ZrO₂-micro Ag, respectively.

Fig. 7. Enlarged SEM images of outside fracture surface of each samples; (a) Ag coated ZrO₂, (b) ZrO₂-nano Ag, and (c) ZrO₂-micro Ag, respectively.

찰한 결과이다. ZrO₂는 거친 파단면을 갖는 전형적인 입계파괴 모드를 보이고 있다. 반면에 Ag가 첨가된 (b)-(d)의 경우에는 약간의 입계 파괴 모드가 혼재된 입내 파괴 모드를 강하게 나타내고 있다. 특히 (b)Ag 코팅된 ZrO₂의 경우에는 계단형의 파단면을 보이고 있는데 이는 크랙의 거동을 길게 함으로써 파괴인성을 향상시키는 파괴모드로 판단된다. 표면의 크랙 성장 거동[(a-1)-(d-1)]이 이의 결과에 대하여 잘 부여 주고 있다.

그림 7는 각 시료의 파단면 중 바깥 부분을 SEM으로 관찰한 결과이다. 이는 Ag의 균질 분산성 여부를 비교하기 위함이다. (a) Ag 코팅된 ZrO₂의 경우는 파단면의 내부와 외부가 전체적으로 비슷한 형태의 파단면을 나타냈으나, (b)와 (c)의 경우에는 파단면의 내부에 비해 외부의 경우 약간의 연성파괴모드를 보이고 있다. 이는 금속의 함량이 많은 경우에 나타나는 결과로써 ZrO₂ 내에 Ag 분말이 균일하게 분산되지 않고 일정 부분에 몰려 있음을 의미한다. 이러한 연성 파괴모드는 파괴인성 개선에는 유리하지만 기계적 강도를 떨어뜨리는 단점이 있다. 무엇보다도 같은 소재 내에서 특성이 균일하지 않는 문제의 원인이 된다.

그림 8은 각 시료에 대한 곡강도 실험 결과를 나타낸 것이다. ZrO₂가 가장 큰 값을 보이고 (b), (c), (d)로 갈수록

Fig. 8. Bending strength of each samples; (a) t-ZrO₂, (b) Ag coated ZrO₂, (c) ZrO₂-nano Ag, and (d) ZrO₂-micro Ag, respectively.

곡강도 값이 낮아지면서 오차 범위도 넓어지는 경향을 보인다. 여기서 곡강도 값이 낮아지는 것은 Ag의 첨가로 인한 현상으로 판단되며 또한 코팅된 Ag 보다 나노 Ag, 미크론 Ag로 갈수록 곡강도 값이 낮아지는 이유는 그림 5에서 보이는 바와 같이 첨가된 Ag 입자가 응집으로 인한 기공들이 결함으로 작용하였기 때문으로 판단된다. 더불어 오차 범위가 커지는 것은 시편의 불균질성 즉, ZrO₂ 내

Fig. 9. Surface hardness of each samples; (a) t-ZrO₂, (b) Ag coated ZrO₂, (c) ZrO₂-nano Ag, and (d) ZrO₂-micro Ag, respectively.

Fig. 10. Fracture toughness of each samples; (a) t-ZrO₂, (b) Ag coated ZrO₂, (c) ZrO₂-nano Ag, and (d) ZrO₂-micro Ag, respectively.

Ag의 불균일 분산에 의한 영향 때문으로 판단된다. 또한 불밀 분산에 의해 혼합된 경우에는 Ag와 ZrO₂ 간의 열팽창 계수 차이로 인하여 소결 후에 Ag와 ZrO₂ 간의 경계면에 미세 공간이 남아 기계적 특성에 악영향을 끼치는 반면, 화학적 방법으로 혼합한 경우에는 Ag의 분포가 균일하면서도 미세한 Ag가 ZrO₂에 코팅되어 Ag와 ZrO₂ 간에 미세 공간이 존재하지 않는 것으로 보고되고 있다[9]. 이 때문에 Ag 코팅된 ZrO₂가 불밀에 의해 분산 혼합된 시료보다 우수한 곡강도 값을 보이는 것으로 판단된다.

그림 9은 1450°C에서 소결한 각 시편의 표면 경도를 측정한 결과이다. 그림 6의 곡강도 실험 결과와 비슷한 형태의 결과를 보이고 있지만 나노 Ag와 마이크론 Ag를 분산한 경우에는 오차 범위가 확연히 넓은 것을 알 수 있다. 이는 ZrO₂ 표면에 코팅되어 균일하게 분산된 Ag에 비해 입자로 첨가된 경우에는 균일한 분산이 어려워 일부분에 응집되어 기공 등을 만들기 때문이다. 따라서 Ag 첨가의 효과를 최

Fig. 11. XRD results of specimens; (a) t-ZrO₂ before fracture, (b) t-ZrO₂ after fracture, and (c) Ag coated t-ZrO₂ after fracture.

대화하기 위해서는 단순한 첨가뿐 아니라 이를 기지체에 균질하게 분산시키는 것이 더욱 중요함을 알 수 있다.

그림 10은 각 소결체에 대한 파괴인성을 측정한 결과이다. 이 결과의 패턴은 그림 8과 9의 곡강도 값과 표면 경도 값과 다소 차이를 보인다. 파괴인성 값에 있어서는 ZrO₂에 Ag를 코팅한 경우 가장 높은 값과 함께 오차 범위도 가장 좁은 결과를 나타낸다. t-ZrO₂의 경우 상변태 메카니즘에 의해 파괴인성이 향상된 값을 나타내지만 Ag를 첨가한 경우에는 bridging 메카니즘에 의해 파괴인성이 향상된다[4, 10]. 나노 Ag와 마이크론 Ag가 첨가된 경우에는 Ag가 분산된 위치와 그렇지 않은 부분간의 값의 차이가 커 큰 오차 범위 값을 나타내는 것으로 판단된다.

그림 11은 XRD 결과로서 파괴 시 상변화에 의한 파괴인성 메카니즘이 진행되었는지 여부를 보여주는 결과이다. (a)는 t-ZrO₂소결체로서 파괴 이전의 결과이다. (b)는 (a)의 파단면을 분석한 결과로서 m-ZrO₂ 상이 검출되었다. 이는 시편이 파괴되는 중에 t-ZrO₂가 m-ZrO₂로 상변화되면서 부피가 팽창하는 동안 크랙의 성장을 저지시키는 메카니즘이 작용하였음을 보여준다[4, 10]. (c) Ag 코팅된 ZrO₂의 경우도 마찬가지로 m-ZrO₂가 발견되는 것을 통하여 Ag 첨가로 인한 파괴인성 향상 뿐 아니라 상변화에 의한 파괴인성 메카니즘도 진행되었음을 알 수 있다.

4. 결 론

ZrO₂의 기계적 특성 개선을 위한 ZrO₂와 Ag의 복합화에 있어 복합화 방법에 따라 미세조직과 기계적 특성의 차이를 나타내었다.

1. 환원-침전법을 이용한 ZrO₂-Ag 복합화는 나노 또는 마이크론 Ag를 습식 혼합한 ZrO₂-Ag 복합화 보다 Ag의 균질한 분산이 가능하였으며 소결체 내부에 Ag의 응집에 의한 결함이 없었다.

2. 나노 또는 미크론 Ag를 습식 분산한 경우 입자들 간의 응집으로 인하여 균질 분산이 어려웠으며, 소결체 내에 기공 결함으로 존재하여 기계적 특성을 저하시키는 요인으로 작용하였다.

3. ZrO₂의 경우 전형적인 입계 파괴 거동을 나타냈으나 Ag 코팅된 ZrO₂의 경우 입내/입계 파괴가 혼재된 파괴 거동과 계단형 파괴모드를 보이며 파괴인성을 향상시켰다. 한편, 나노 또는 미크론 Ag를 습식 분산한 경우에는 입내/입계의 혼재 파괴거동을 보였지만 Ag의 응집된 부분의 결함으로 인하여 기계적 특성 저하를 보였다.

참고문헌

- [1] W. Li and L. Gao: *Biomaterials*, **24** (2003) 937.
- [2] G. Willmann, H. J. Fruh and H. G. Pfaff: *Biomaterials*, **17** (1996) 2157.
- [3] B. T. Lee and K. Hiraga: *J. Mater. Res.*, **9** (1994) 1199.
- [4] B. T. Lee, D. H. Jang, I.C. Kang and C. W. Lee: *J. Am. Ceram Soc.*, **88** (2005) 2874-2878.
- [5] J. Dusza and S. M. Barinov: *Scrip. Mater.*, **28** (1993) 417.
- [6] G. Y. Lin and T. C. Lei: *Ceram. Int.*, **24** (1998) 313.
- [7] D. M. Liua and W. H. Tuanb: *Mater. Chem. & Phys.*, **48** (1997) 258.
- [8] A. Zsunar: *Mater. & Design*, **29** (2008) 1690.
- [9] B. T. Lee, N. Y. Shin, J. K. Han and H. Y. Song: *Mater. Scien. & Engin. A*, **429** (2006) 348.
- [10] B. T. Lee, K. H. Kim and J. K. Han: *J. Mater. Res.*, **19** (2004) 3234.
- [11] I. H. Oh, J. Y. Lee, J. K. Han, H. J. Lee and B. T. Lee: *Surf. & Coat. Tech.*, **192** (2005) 39.
- [12] G. M. Shi, J. K. Han, Z. D. Zhang, H. Y. Song and B. T. Lee: *Surf. & Coat. Tech.*, **195** (2005) 333.