

# 세라믹스의 균열 치유

남기우 · 부경대학교 신소재공학부, 교수  
안석환 · 부경대학교 기계공학부, 교수

\_e-mail : namkw@pknu.ac.kr  
\_e-mail : shahn@pknu.ac.kr

지구상에 존재하는 생명체가 자신을 지키는 시스템은 매우 우수하며 완벽하다. 우리 인체는 세균과 같은 외부의 적으로부터 방어하기 위한 면역기구를 가지고 있고, 자신의 내부에서 발생하는 노화 및 손상을 막기 위해서 자기치유 능력이 필요하다. 이와 같은 생명체에서 일어나는 자기치유기구를 공업재료에 적용하는 것이 가능하다면, 안전성 및 신뢰성은 매우 향상되어, 재료의 결함으로 인한 항공기나 원자로 등의 사고 대부분을 막을 수 있을 것이다. 이러한 꿈을 실현하기 위하여, 여러가지 자기치유 재료에 대한 연구가 진행되고 있다. 자기치유 재료에 대하여 효율적이고 고도의 연구를 하기 위하여 생명체가 가지는 자기치유 기구를 배우고, 재료설계의 개념이나 개발의 지침에 반영시켜야 한다. 먼저 생명체의 자기치유 기구에 대하여 소개하고, 세라믹스의 균열치유에 대하여 간단히 소개하고자 한다.

## 생명체의 구조와 시스템의 특징

생명체의 형태를 만드는 구조, 생명체의 활동에 필요한 소프트웨어, 생명체를 움직이게 하는 제어 시스템은 사람이 만든 재료, 디바이스, 기계 등의 인공구조물과 비교하면 다음과 같은 특징이 있다.

① 구조 : 생명체의 구조는 분자·고분자, 세포 내 소기관, 세포, 조직, 장기, 개체라는 계층적 구조로 되어 있다. 이 중에서 세포 자체는 자립성을 갖는 unit이고, 세포 자체에서 대사하고 기능하고, 증식하는 능력을 갖는다.

더욱이 sensor, effector 기능을 가지며, program도 내장하고 있어 고도의 micro machine을 생각나게 한다. 세포는 생명체를 구성하는 기본적인 unit이고, 인체에는 약 60~70조개나 있다. 따라서 생명체는 세포의 집적체라고 해도 과언이 아니다.

② Software : 생명체에서 기본적으로 필요한 정보는 생명체계 중에 이루어져 있고, 필요에 따라서 정보를 출력한다. 생명체의 전형적인 built-in정보는 DNA계 유전자 정보지만, 그 외 면역정보, cytokine(세포가 생산하는 활성물질)계 정보, 호르몬계 정보, 신경계 정보 등 많은 정보

네트워크를 내재한 소프트웨어로 구성되어 있다.

③ 제어시스템 : 생명체의 제어 시스템에서 특징적인 것으로 수십만조 개의 세포가 따로 움직이고 있는 것처럼 보여도 전체로서의 조화된 자율분산제어계로 기능하는 biolonics가 있다. 또, 체온, 호르몬농도 등의 생리적 상태를 일정하게 유지하게 하는 homeostasis(동물항상성)가 있고, 더욱이 24시간 주기의 가역적 반복과 노화라는 불가역적 진행의 시기를 인식하는 시계를 갖는다.

이러한 생명체의 특징적인 구조, 소프트웨어 및 시스템은 자기

치유 기능과 깊은 관련이 있다. 생명체에서 자기치유로 잘 알려진 것은 DNA의 치유이다. 자외선 등 생명체 내외로부터 다양한 손상인자에 의해 입은 손상의 치유기구는 실로 교묘하고 정밀하다. DNA 손상치유의 불일치는 발암이나 기형의 원인이 되기 때문에 생명유지에 필수 불가결한 기능이다.

### 생명체와 공업재료의 자기치유의 비교

생명체의 자기치유 기능은 완성된 것이지만 공업재료의 자기치유는 아직 초기의 기술이다. 현 시점에서 양자를 직접 비교하는 것은 무리가 있을지도 모르겠다. 그러나 목적은 같고 치유작용 자체는 유사점도 있다.

찰과상이나 골절과 같은 재료 손상과 치유 : 치유대상의 손상을 3가지로 나누어 보았다. 즉, 용질원자 등의 자기확산에 의하여 치유되는 미소한 손상, 표면의 화학반응에 의해 치유된 표면부의 손상, 그리고 분산시켜 둔 치유물질을 이용하는 결손이 큰 손상이다. 이들에 대하여 생명체와 공업재료의 치유를 비교해 보았다.

① 미소한 손상 : 생명체에서 손상이 얇고 게다가 세포분열, 증식이 활발한 조직에서는 손상부에서 세포가 이동하여 손상이 치유된다.

한편, 공업재료는 용질원자 등의 자기확산을 이용한다. 금속이

나 세라믹스 중의 미소한 손상인 보이드(기공)는 여분의 표면 에너지를 갖기 때문에 수축하는 방향으로 된다. 고온에

서 자기확 산이 활발하다면 용질원자가 보이드로 흘러들어 보이드를 메워 치유한다.

미소한 손상에서는 주위의 세포 또는 용질원자를 모아 치유한다는 점에서 비슷하다. 용질원자가 움직일 수 있다는 것은 금속이나 세라믹스에서는 고온에서나 가능하지만 고분자는 상온에서도 가능하다.

② 표면부의 손상 : 상처가 치유된다고 하면, 먼저 떠오르는 것은 피부 표면의 딱지일 것이다. 딱지가 생기면 아픈 것이 사라지고 안심한다. 딱지는 손상을 받은 혈관부터의 혈소판이 콜라겐과 결합하여 섬유화하고 건조하여 생긴다. 골절유합으로 휘어져 접합해 있는 경우, 오목한 측으로 압박이 가해져 골피질이 두껍게 된다. 그러면 볼록한 측으로 인장이 가해져 골피질이 얇아져 휘어짐이 교정된다. 이것은, 압전현상에 의한 것으로 압력이 걸리는 측은 +전하, 장력이 걸리는 측은 -전하를 띤다. -측은 뼈가 흡수되어 약해지고, +측은 뼈가 첨가

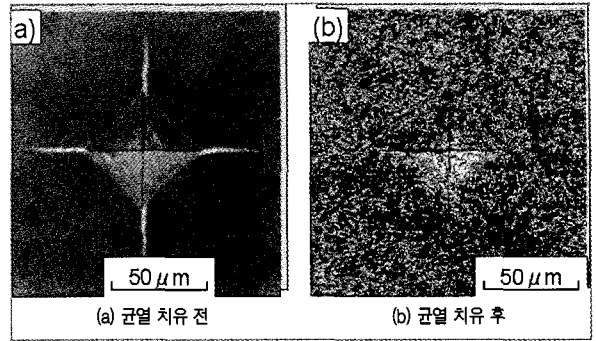


그림 1 균열치유 전후의 균열과 비커스 압흔

되어 곱어져 뼈의 자기교정이 이루어진다.

공업재료는 재료표면의 치유에 표면의 화학반응을 이용할 수 있기 때문에, 여러 가지가 시도되고 있다. 스테인리스강 표면은 부동태 피막이 형성되어 있다. 스테인리스강 표면의 얇은 산화물 피막은 자기치유 되어 있기 때문에 스테인리스강의 내식성은 극히 우수하다. 세라믹스에 있어서도 분산시킨 SiC의 산화에 의해 생성하는 SiO<sub>2</sub>를 표면크랙의 치유에 이용하고 있다. 그림 1은 질화규소/탄화규소 복합 세라믹스의 균열치유 전후를 나타낸다. 진공용기표면의 세라믹스 코팅의 자기치유에 BN이나 TiC 표면석출을 이용하고 있다.

재료의 열화나 손상은 표면에 발생하여 내부로 진행되는 것이 많다. 표면부의 열화나 손상의 자기치유는 더 광범위하게 취급하여도 좋은 과제다.

③ 결손이 큰 손상 : 결손이 커서 조직이 분리된 손상 주위는 섬유아세포가 증식해, 콜라겐 등

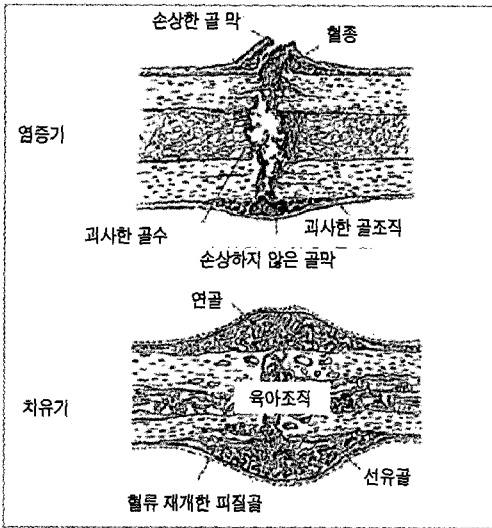


그림 2 골절의 자기치유

을 생산한다. 이들이 결합조직을 만들어 결손부를 메운다. 골절도 비슷하게 섬유아세포의 증식에 의해 골절이 연결된다. 그림 2는 골절치유의 모습을 나타낸다.

공업재료는 세포 분열·증식과 같은 기능이 없기 때문에 결손부를 메우고, 균열부를 연결하는 접착제를 미리 캡슐 등에 봉입하여 재료 중에 분산해 둔다. 균열에 의해 캡슐이 파괴되면 접착제는 모세혈관 현상에 의해 균열을 메운다. 이 과정에서 분산해 두었던 경화제와 접촉하면 경화하기 때문에 이전보다도 단단해진다.

골절 등의 손상이나 파괴로 연결되는 균열을 자기치유 하는 것은 생명체나 공업재료에 있어서 파국을 모면하는 생명체와 같이 매우 중요한 기능이다. 생명체의 자기치유는 시간이 걸리는 결점이 있고, 공업재료는 자기치

유기능을 갖게 하기 위해서 재료 본래의 기능을 떨어뜨리거나 비용이 과도하게 든다는 결점이 있다.

생명체의 자기치유는 구성의 기본인 세포의 자기증식과 자기치유에 관계하는 많은 세포간 물질을 조정하는 바이오호로닉스재가 기본이다. 이것을 공업재료에서 기대

할 수는 없다. 사전에 치유물질을 분산시키거나 필요한 곳에 편석이나 석출시키는 등의 재료 설계가 필요하다. 자기치유 작용은 비슷하지만, 기구나 제어 시스템은 본질적으로 다르다. 현 단계에서 공업재료의 자기치유는 생명체와 비교하면 아직 초보적이고 불충분하다.

인간은 하늘을 날고 싶다는 꿈을 실현하기 위하여 새의 날개와 유사한 여러 가지 도구를 만들었다. 그러나 새 날개의 움직임이나 기능을 재현한다는 것은 쉬운 일이 아니고, 새 날개를 그대로 흉내낸 시도는 실패로 끝났다. 새의 날개를 단순히 흉내 내는 것이 아니라, 날개를 단순화하고 고정 날개로 한 후에 성공하였다. 새보다도 높고 빠르고 멀리 날 수 있는 비행기와 같이 자기치유 재료도 산업이나 생활을 안전하

게 유지하기 위하여 필수 불가결한 재료가 될 것으로 기대한다.

## 탄화규소 세라믹스의 균열 치유

시험편은 표면 연삭 및 경면 연마를 실시한 후, 시험편의 균열 치유현상 및 강도 특성을 조사하기 위하여 시험편 표면에 비커스 경도기를 이용한 indentation법으로 균열을 도입하였다. 표면 균열은 압입 하중 조절에 의하여 균열 길이가  $2C \approx 50 \sim 700 \mu\text{m}$ 가 되도록 하고, 안정한 균열을 형성시키기 위하여 20초 정도 하중을 유지했다. 균열의 치유를 위한 기본적인 열처리 조건은  $1,500^\circ\text{C}$ , 대기 중에서 1시간이다. 치유시간에 따른 강도변화를 조사하는 실험은 치유시간을 40분에서 40시간까지로 하여, 균열 치유시간이 균열치유재의 실온 굽힘 강도에 미치는 영향을 조사하였다. 그리고  $1,500^\circ\text{C}$ 에서 1시간 열처리한 균열 치유재의 굽힘강도 특성을 조사하기 위하여 실온에서  $1,400^\circ\text{C}$ 까지 3점 굽힘강도 시험을 실시하였다.

탄화규소(SiC) 시험편에서 치유거동을 보이기 시작하는 치유 온도는  $1,500^\circ\text{C}$ 였고, 치유시간에 따른 치유재의 실온 강도 특성을 조사하였다. 균열길이  $2C \approx 200 \mu\text{m}$ 의 시험편을 이용하여 40분에서 40시간까지 치유시간을 변화시켜 굽힘시험을 실시한 결과를

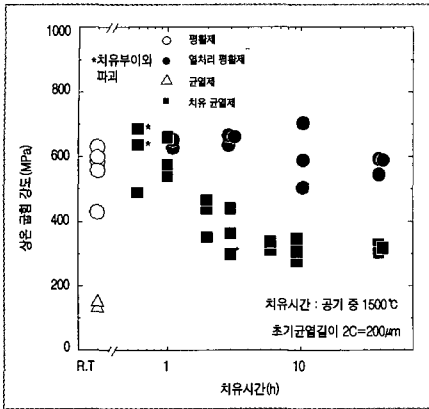


그림 3 탄화규소 세라믹스의 실온에서 치유 시간과 굽힘강도의 관계

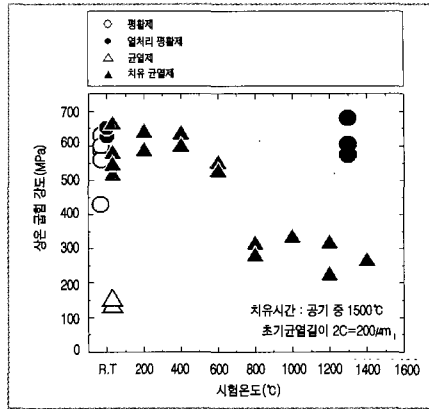


그림 4 균열 치유된 탄화규소 세라믹스의 굽힘강도와 시험온도의 관계

그림 3에 나타낸다. 그림에서 \* 표시로 나타낸 실험결과는 균열이 완전하게 치유된 경우로 균열 치유부 이외에서 파단을 일으킨 것이다. 그림 2에 나타내는 균열이 없는 평활재의 경우 평균 굽힘응력( $\delta_B$ )은 약 560MPa이었으며, 균열의 도입에 의하여 평균  $\delta_B$ 는 약 140MPa까지 저하하였다. 이 균열재를 대기 중, 1,500°C에서 1시간 치유처리 한 치유재의  $\delta_B$ 는 약 560MPa까지 강도가 회복한 것을 알 수 있다. 그러나 1시간 이상 치유한 경우, 시간증가와 함께 평균  $\delta_B$ 가 저하하기 시작하였고, 10시간 이상의 치유에 의하여 약 310MPa 정도의 낮은  $\delta_B$ 를 보였다. 이러한 치유거동의 원인은 치유재의 표면에서 산화물이 관찰되었고, 이 산화물이 강도를 회복시키는 치유물질로 추정된다. 또한 시간증가에 따라 산화물 생성이 현저함에도 불구하고 강도가 저하하는 원

인은 열 노화나 과도한 산화물의 생성에 의한 시험편의 손실, 균열의 확장에 의한다고 판단된다.

탄화규소와 같은 구조용 세라믹스는 고온에서 많이 사용하므로 고온강도의 평가가 매우 중요하다. 통상 세라믹스는 1,000°C 이상의 고온에서 사용되므로 치유에 의한 내열한계의 증가가 이루어져야 할 것이다. 이에 따라, 균열재에 치유처리를 실시하고 치유부의 고온강도특성을 평가한 결과를 그림 4에 나타낸다. 고온강도 시험에 사용된 시험편은  $2C \approx 200\mu m$ 인 균열을 도입하였고, 최적치유조건(1,500°C, 1시간)에서 치유한 뒤 실온에서부터 1,400°C까지 온도를 변화시키며 굽힘강도시험을 실시하였다. 그림에 나타내듯이 실온에서 평활재의 굽힘강도는 약 560MPa이고, 균열의 도입으로 굽힘강도는 약 140MPa까지 저하하였다. 균열 치유재의 경우, 최적 치유조건으

로 치유함으로써 약 600MPa까지 실온의 굽힘강도가 회복하였고, 일부는 평활재보다 더 높은 강도를 보였다. 그러나 실험 온도가 600°C를 넘으면 굽힘강도가 급격히 저하하기 시작하였고, 800°C에서는 300MPa 정도로 낮은 값을 보였다. 그리고 800°C에서 1,400°C 사이에서 굽힘 강도는 온

도에 크게 의존하지 않고 300~330MPa 값을 보이고 있다. 이러한 고온 강도의 회복과 급격한 저하의 이유는 치유물질로 추정되는 유리상의  $SiO_2$ 가 실온에서는 비교적 강도를 갖지만, 고온에서는 취약하므로 강도저하의 원인이 되었다고 판단된다. 이 상에서 본 연구에 사용한 탄화규소의 내열한계 임계점을 600°C로 정의하였다. 특이한 점은 균열을 도입하지 않은 SiC 치유재의 경우, 1,400°C까지 강도의 저하를 동반하지 않고 실온의 강도를 유지한다는 점이다.

### 알루미나/탄화규소 ( $Al_2O_3/SiC$ ) 복합 세라믹스의 균열치유

그림 5는  $Al_2O_3/SiC$  복합 세라믹스를 소결할 때, 소결 보조제  $Y_2O_3$  3% 첨가한 것을 사용하여

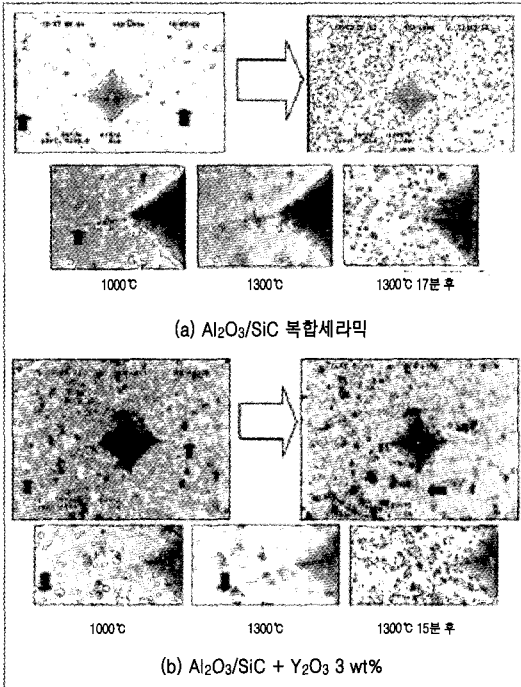


그림 5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC 복합 세라믹스의 균열 치유 현상 관찰

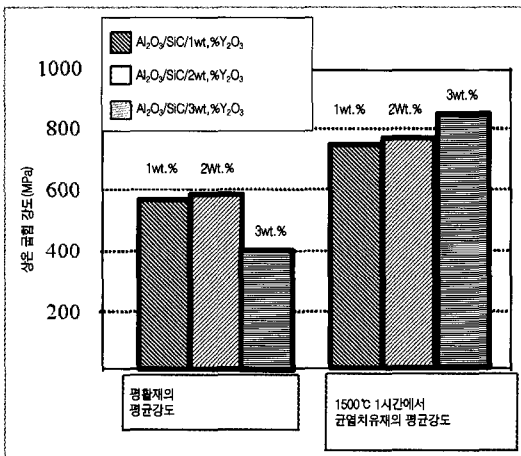


그림 6 소결 보조제 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>양에 따른 강도특성

1,300°C에서 1시간 경과에 따른 균열 치유 현상을 나타낸다. (a)는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC 복합 세라믹스로 1,300°C에서 17분 정도 경과 후, 표면의 균열을 쉽게 찾아볼 수

없고, 1시간 후에는 완전히 균열 치유되었다. (b)는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ SiC/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3wt%의 경우로 1,300°C, 15분 경과 후, 가로 축의 표면균열은 쉽게 찾아 볼 수 없지만, 세로 축의 표면 균열은 1시간 후에도 미세하게 남아 있었다.

소결 보조제 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 굽힘강도와 균열치유거동에 미치는 영향을 그림 6에 나타낸다. 모재의 평균 굽힘강도는 1, 2%가 약간 높고 3%는 낮다. 그러나 열처리한 후 3% 첨가한 경우가 균열치유 특성이 가장 우수하다는 것을 알 수 있다.

### 자기치유 재료의 전망

미국 우주왕복선 space shuttle 'Columbia호'의 사고, 원자력발전소의 파이프의 균열이 문제가 되어 파열한 사고 등등 국내외적으로 많은 문제가 제기되었다. Columbia호의 경우, 사고원인은

확실하게 알려져 있지 않지만, 증폭기의 단열재가 분리되어 떨어져 왼쪽 날개에 해당하는 날개의 단열타일이 파손되었기 때문이라고 보고되었다. 그러나 타일이나 손상 받은 재료의 자기치유가 가능했다면 이런 사고는 발생하지 않았을 것 아닌가? 사람의 상상을 초월하는 자연현상이나 사람의 실수에 의한 재료의 파괴를 동반한 사고를 재료가 자기치유하는 것으로 막을 수가 있다면? 모든 재료가 스스로 치유하는 기능을 가질 수는 없고, 모든 손상이 치유 가능할 수도 없다.

현재까지 자기치유 재료의 손상치유 메커니즘은 크게 두 가지로 나뉜다.

- ① 재료 중에 치유하는 물질(원소)이 손상을 고친다.
  - ② 손상을 치유하기 위한 치유제를 증상으로 하거나 캡슐 내에 투입해 재료 중으로 분산시킨다.
- ①은 미리 원자, 전자 레벨에서 치유가 실시되어, 미래에도 이 방법은 계속 사용될 것이라고 생각된다. ②는 캡슐의 소형화나 분산방법의 개량이 진행되어 복합재나 콘크리트 이외의 재료에도 응용될 것이다. 더구나 옛날에는 상상도 할 수 없었던 새로운 재료가 개발되어 지금의 자기치유가 얼마나 진보했는지, 또한 완전히 새로운 자기치유 재료가 나타나지는 않을까?