

# AAO 나노 허니컴 구조물의 porosity 에 따른 기계적인 물성 측정

김영득<sup>†</sup> · 이헌기\* · 정봉부\* · 박현철\*

## Mechanical property measurements of AAO nanohoneycomb structure on the porosity

Youngdeuk Kim, Hunkee Lee, Bongbu Jung, Hyunchul Park

**Key Words :** AAO(양극 산화 알루미늄), Thin film(박막), Porosity(기공률), Indentation(압입)

### Abstract

The purpose of this study is to investigate the properties of the AAO nanohoneycomb structure. Especially the Elastic modulus and hardness play important role in determining the mechanical deformation of ceramic materials. The mechanical properties of the AAO nanohoneycomb structure were investigated using indentation test.

### 1. 서론

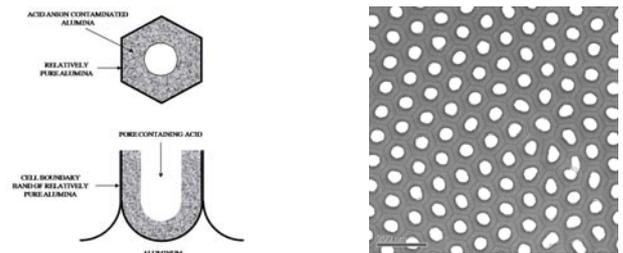
AAO(anodic aluminum oxide) 나노 허니컴 구조물은 기초적인 연구 뿐만 아니라 다양한 응용 가능성 때문에 학계에서 많은 관심을 받고 있다. 이 연구의 목적은 AAO 나노 허니컴 구조물의 물성을 조사하는 것이다. 특히 탄성계수와 경도는 세라믹 물질의 기계적인 변형을 결정하는데 중요한 역할을 한다. 다양한 modulus - porosity 관계 (Hashin-Shtrikman bounds [1], Hasselman relation [2], M. Yu. Bal'shin relation [3])에 근거하여 porosity 에 따른 실험 결과를 분석하였다.

### 2. AAO 나노 허니컴 구조물

AAO 나노 허니컴 구조물은 적당한 전해질 용액과 전압에서 알루미늄의 양극산화로 얻어진다. 본 연구에서는 포어 크기 30nm와 포어 거리

100nm의 AAO 나노 허니컴 구조물을 제작하기 위해 옥살산을 이용한 two-step anodization을 수행하였다. 먼저 7°C 일정한 온도의 Ethanol/perchloric acid 용액상에서 알루미늄 시편을 전해연마하였다. 알루미늄 시편의 크기는 1.5cm × 1.5cm 였으며, 모서리 효과(edge effect)를 피하기 위해 모서리 부분에 산 용액과 접촉을 방지하기 위한 패시베이션 물질(passivation materials)을 칠해서 반응을 방지하였다.

상대 전극(Counter electrode)으로는 등글게 굽은 알루미늄을 사용하였는데, 굽은 형태를 사용하는 것은 알루미늄에 걸리는 모서리 효과를 최소화하기 위해서이다. 양극 산화 알루미늄의 홀 직경, 두께 등 구조적 성질은 이온 종류 및 이온량, 전압, 온도 및 시간 등 양극산화 조건을 변화시킴에 따라 달라진다.



(a) Schematic sectional view (b) TEM image  
Fig.1 Formation of AAO nanohoneycomb structure

<sup>†</sup> 회원, 포항공과대학교 기계공학과

E-mail : ydk@postech.ac.kr

TEL : (054)279-2837 FAX : (054)279-5899

\* 포항공과대학교 기계공학과

15°C, 0.3 M 옥살산에서 1<sup>st</sup> 양극산화를 진행하여 불규칙한 기공이 생성된 알루미늄 시편을 얻는다. 알루미늄 층을 제거하면 뎀플이 생성된 알루미늄 시편을 얻을 수 있다. 다시 2<sup>nd</sup> 양극산화를 진행하여 기공간 거리 약 100 nm의 양극산화 알루미늄을 만들었다. Two-step anodization을 한 후에 인산에서 양극산화 시간을 늘려서 포어 확장을 수행하였다.

Porosity에 따른 기계적인 물성을 연구하기 위해 AAO 나노 허니컴 구조물의 porosity 측정은 필수적이다. 많은 연구에서 AAO 나노 허니컴 구조물의 porosity는 포어 크기의 직접적인 측정이나 이상적인 hexagonal 경우로 가정하여 계산되었다.

Ko et al.는 양극산화 알루미늄의 표면 및 홀의 크기가 이상적인 경우인 모든 홀들의 크기가 똑같다는 가정하에 Fig.2에 의해 다음과 같은 식을 이용하여 Porosity를 구하였으며 본 연구에서도 이를 이용하여 계산하였다. Porosity와 양극산화 시간의 관계는 Table 1에 나타났다.

$$Porosity, P = \frac{\pi r^2}{5000\sqrt{3}} \quad (1)$$

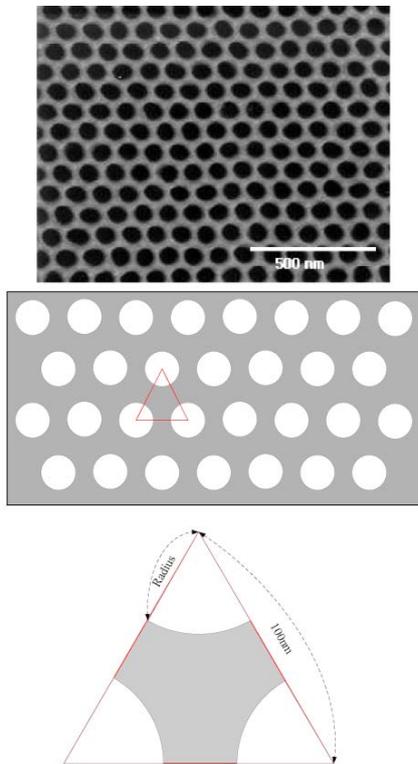


Fig.2 Schematics of porosity calculation of AAO structure

Table 1. Porosity and anodization time

	Representative hole size (nm)				
	30	40	50	60	70
Anodization time(min)	0	7	22	50	80
Calculated porosity (%)	8.2	14.5	22.7	32.6	44.4

### 3. 실험

#### 3.1 인덴테이션 이론

구형 또는 피라미드형의 인덴터에 의한 인덴테이션 실험으로 박막 시스템이나 작은 부피를 가진 재료의 기계적인 특성에 관해 해석하려는 연구가 활발히 진행되고 있다. 이런 실험의 목적은 시편의 elastic modulus와 hardness를 얻는데 있다.

Elastic modulus와 hardness는 다음의 식으로부터 얻을 수 있다.

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu_s^2)}{E_s} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad (2)$$

$$S = \frac{dL}{dh} = \frac{2}{\pi} \beta E_r \sqrt{A_c} \quad (3)$$

$$H = \frac{L_{max}}{A_c} \quad (4)$$

여기서  $E_s$ 는 시편의 elastic modulus,  $\nu_s$ 는 시편의 Poisson's ratio를 나타내고  $E_i$ 는 인덴터 팁의 elastic modulus,  $\nu_i$ 는 인덴터 팁의 Poisson's ratio를 나타낸다. 또한  $E_r$ 는 reduced modulus, L은 하중을 나타낸다. 식(2)은 하중을 가할 때와 하중을 제거하였을 때 접촉 면적은 변하지 않는다는 가정으로 2차원의 Hook's law로부터 얻어진다.

접촉 면적은 아래와 같이 접촉 깊이의 함수로 얻어진다.

$$A_c = C_0 h^2 + C_1 h + C_2 h^{1/2} + C_3 h^{1/4} + C_4 h^{1/8} + C_5 h^{1/16} \quad (5)$$

여기서  $A_c$ 는 접촉면적,  $h$ 는 접촉 깊이,  $C_0 \sim C_5$ 는 인덴터 팁의 타입에 따라 결정되는 상수이다. 완전한 Berkovich 팁에 대해서는 다음과 같은 식으로 접촉면적을 나타낼 수 있다.

$$A_c = 24.56 h^2 \quad (6)$$

본 실험에서는 fused quartz를 표준 시편으로 접촉면적에 대한 계수를 보정하여 사용하였다.

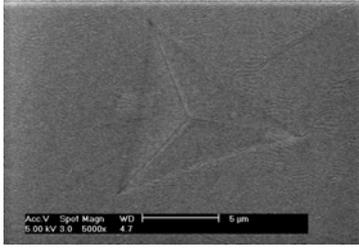
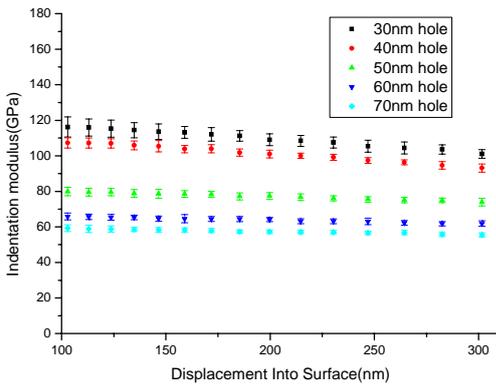


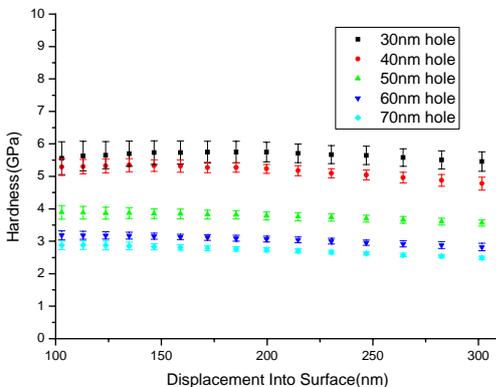
Fig.3 Indenting mark on 30nm- pore size specimen

### 3.2 인덴테이션 실험 결과

MTS nanoindentation XP 를 이용해서 시편에 harmonic load 를 가해줌으로써 30, 40, 50, 60, 70nm 의 포어 크기와 100nm 의 포어 거리를 갖는 AAO 나노 허니컴 구조물의 기계적인 물성을 연구하였다. Fig.4 는 실험 결과를 보여주고 있다. 본 연구에서는 substrate 의 영향을 배제하기 위해 시편의 두께인 3 μm 의 10%인 300nm 까지 압입실험을 하였다.



(a) Indentation modulus



(b) Hardness

Fig.4 Measured mechanical properties

### 3.3 Porosity 에 따른 물성 분석

Micromechanics 의 관점에서 효과적인 elastic modulus 를 위한 가장 좋은 bounds 는 Hashin-Shtrikman bounds 이다. AAO 나노 허니컴 구조물을 알루미늄과 void 로 이루어진 2 상의 물질이라고 가정하면, porosity 에 따른 modulus 는 다음의 식으로 표현될 수 있다.

$$\frac{G}{G_0} = 1 - \left[ \frac{15K_0 + 20G_0}{9K_0 + 8G_0 + (6K_0 + 12G_0)P} \right] P \quad (7)$$

$$\frac{K}{K_0} = 1 - \left[ \frac{3K_0 + 4G_0}{3K_0P + 4G_0} \right] P \quad (8)$$

$$E = \frac{9KG}{3K + G} \quad (9)$$

여기서  $P$  는 porosity,  $G$  는 shear modulus,  $K$  는 bulk modulus, subscript 0 는 zero porosity 를 나타낸다. Matrix 의 Poisson's ratio 를 0.2 라고 가정하면, HS upper bounds 는 식 (10)과 같이 줄일 수 있고 HS lower bounds 는 0 이 된다.[4]

$$E = E_0 \left( \frac{1-P}{1+P} \right) \quad (10)$$

이 HS bounds 를 근거로 Hasselman 은 다음과 같은 실험식을 제안하였다.

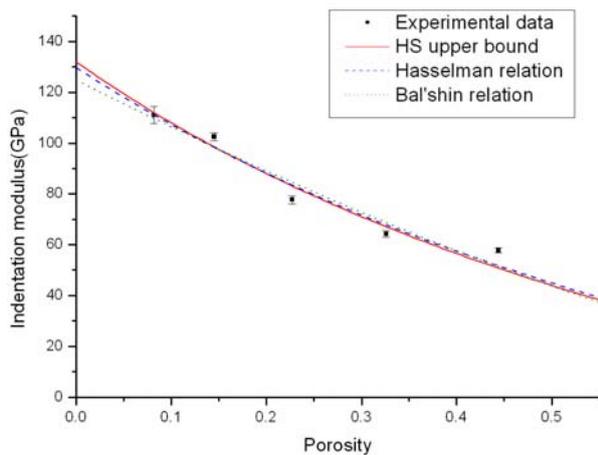
$$\frac{E}{E_0} = \frac{1-P}{1+CP} \quad (11)$$

여기서  $C$  는 empirical constant 이다.  $C=1$ , Poisson's ratio=0.2 일 경우, Hasselman relation 은 HS bounds 와 같다. M. Yu. Bal'shin 은 porosity contact 과 물성 사이에 empirical relation 을 제안하였다.

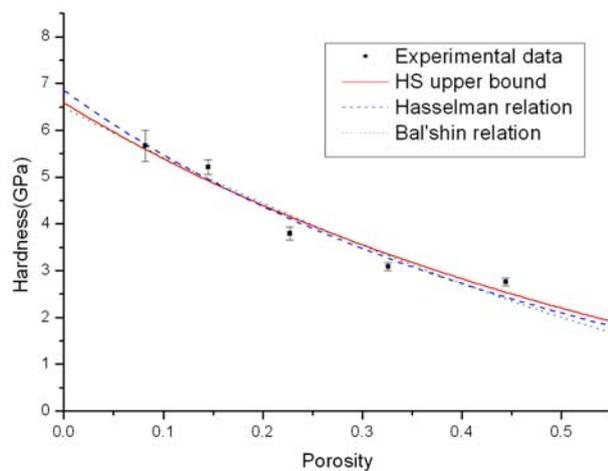
$$\frac{E}{E_0} = (1-p)^\alpha = \left( \frac{\rho}{\rho_0} \right)^\alpha \quad (12)$$

여기서  $\rho$  는 밀도,  $\alpha$  는 포어의 형상과 강도에 따른 상수를 나타내며, 이 관계식은  $P$  가 0.5 보다 작을 때 유효하다.

Porosity 에 따른 인덴테이션 modulus 는 앞에서 보여준 3 개의 관계식으로 분석되었다. hardness 도 마찬가지로  $E$  대신  $H$ 를,  $E_0$  대신  $H_0$ 를 대입하여 3 개의 관계식으로 분석되었다.



(a) Indentation modulus



(b) Hardness

Fig.5 Porosity dependent properties analysis

Table 2. Parameter of indentation modulus

	HS upper bounds	Hasselmann relation	Bal'shin relation
c		0.88762	
$\alpha$			1.51234
$E_0$	131.98102	129.77859	124.78955

Table 3. Parameter of hardness

	HS upper bounds	Hasselmann relation	Bal'shin relation
c		1.27342	
$\alpha$			1.69842
$H_0$	6.59329	6.85736	6.48384

Table 2 와 Table 3 은 각각 인덴테이션 modulus 인 경우와 hardness 인 경우의 앞에서 보여준 3 개의 관계식의 계수를 보여준다.

#### 4. 결론

MTS nanoindentation XP 를 이용하여 AAO 나노 허니컴 구조물의 기계적인 물성을 연구하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 30, 40, 50, 60, 70nm 의 포어 크기와 100nm 의 포어 거리를 갖는 AAO 나노 허니컴 구조물의 인덴테이션 modulus 와 hardness 가 측정되었다.

- 이를 통해 porosity 에 따른 기계적인 물성에 대해 해석할 수 있었다.

- 인덴테이션 modulus 와 hardness 실험값과 3 개의 관계식을 비교한 결과 전체적으로 인덴테이션 modulus 가 좀 더 식과 수렴하는 것을 알 수 있었다.

- 실제로는 포어 사이의 경계면의 물성도 다르기 때문에 AAO 나노 허니컴 구조물은 two-phase 복합재료라는 가정이 수정된다면 알루미늄의 기계적인 물성을 좀 더 정확히 연구할 수 있을 것이다.

#### 후 기

이 연구는 국가 R&D Program M10214000191-02B1500-2910 에 의해 지원을 받아 연구를 수행했으며, 이에 저자들은 감사의 뜻을 전합니다.

#### 참고문헌

- 1) Hashin, Z. and Shtrikman, S. , 1963, "A variational approach to the theory of the elastic behavior of multiphase materials," *J. Mech. Phys. Solids*, Vol. 11, pp. 127-140.
- 2) Hasselman, D. P. H. , 1962, "On the dependence of the elastic moduli of polycrystalline refractory materials," *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 45, pp.452-453.
- 3) M. Yu. Bal'shin, 1964, "Relationship between porosity contact cross-section and properties of powers," *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, Vol. 154, pp.80.
- 4) W. Pabst, E. Gregorova, G. Ticha, 2006, "Elasticity of porous ceramics-A critical study of modulus-porosity relations," *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 26, pp. 1085-1097.
- 5) G. E. Thompson, G. C. Wood., 1981, "Porous anodic film formaton on aluminum," *Nature*, Vol. 290, pp. 230-232.
- 6) K. Nielsch, J. Choi, K. Schwirn, R. B. Wehrspohn, U. Gosele, 2002, "Self-ordering regimes of porous alumina : The 10 % porosity rule," *Nano Lett.*, Vol. 2, No. 7, pp. 677 ~ 680.
- 7) P. Mardilovich, A. Govyadinov, N. Mukhurov, A. Rzhetskii, R. Paterson, 1995, "New and modified anodic alumina membranes Part II, Comparison of solubility of amorphous(normal) and polycrystalline anodic alumina membranes," *J. Membr.Sci.*, Vol. 98,

No. 1, pp. 143 ~ 155.

- 8) S. H. Ko, D. W. Lee, S. E. Jee, H. C. Park, K. H. Lee, W. B. H. ,2006, "Mechanical properties and residual stress in porous anodic alumina structures," *Thin Solid Films*, Vol. 515, No. 4, pp.1932-1937.