

# 알루미나 기재 복합재료의 고강도 고인성화 기구

## Strengthening and Toughening Mechanisms of Alumina-based Nanocomposites

淡路英夫<sup>1)</sup>, 千承昊<sup>2)</sup>, 崔成珉<sup>3)</sup> || <sup>1)</sup>屋工業大學物質工學專攻, <sup>2)</sup>(株)大洋産業技術研究所, <sup>3)</sup>富士電機デバイスステクノロジ(株)

Hideo Awaji<sup>1)</sup>, Sung-Ho Cheon<sup>2)</sup>, and Seong-Min Choi<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup>Nagoya Institute of Technology, <sup>2)</sup>The Research Institute of Daiyang Ind. Co., <sup>3)</sup>Fuji Electric Device Technology Co., Ltd.

awaji@nitech.ac.jp

### Abstract

Intra-type alumina-based nanocomposites, in which second-phase nanoparticles are embedded within alumina grains, use dislocation activities to enhance strength and fracture toughness. The dislocations are generated around the nanoparticles by residual stresses during cooling process. In this paper, first, we explain strengthening and toughening mechanisms of alumina-based nanocomposites based on dislocation activities. Second, we propose a soaking method to construct the intra-type nanostructure and fabricate alumina/nickel and alumina/silver nanocomposites. The nanocomposites are then annealed in order to enhance the fracture toughness of the materials. Finally, we discuss the relation between the strength, fracture toughness, and critical frontal process zone size of the materials.

### 1. 서론

파괴인성은 균열전파시의 균열선단에 형성되는 임계 손상역의 (FPZ) 크기에 강하게 의존된다. 그러나 세라믹스는 매우 적은 임계 FPZ를 갖기 때문에 파괴인성은 금속에 비해 매우 작고 따라서 세라믹스의 파괴인성을 본

질적으로 높이기 위해서는 이 임계 FPZ를 크게 할 필요가 있다<sup>1)</sup>.

한편 입내나노복합재료는 세라믹스입내에 나노크기의 제2상 입자를 분산시킨 것이어서, 소결후의 잔류응력에 의해 분산입자 주위에 전위를 생성하는 것으로 알려져있다<sup>2)</sup>. 여기서 세라믹스의 전위구조는 금속의 그것에 비해 대체로 크기 때문에 응력집중원으로 작용하여 나노균열 형성의 핵으로 된다. 그렇기 때문에 그 전위를 이용하는 것으로 세라믹스의 FPZ를 넓힐 수 있다. 우리는 그 기구를 이용해 나노복합재료의 파괴인성을 대폭 개선했다<sup>3)</sup>. 여기서는 알루미나에 제2상 입자로서 나노크기의 니켈과 은을 분산시켜 입내나노복합재료를 제작하여 강도 파괴인성과 임계 FPZ 크기를 구하고 어닐링효과 조사한 결과를 소개한다. 또 나아가 우리가 제안한 나노복합재료의 고인성화·고강도화 기구를 검증한다.

### 2. 입내나노 복합재료의 메커니즘

세라믹스에 약간의 나노입자를 분산시켜 강도를 대폭 향상시킨 것은 新原에 의해 보여졌다<sup>4)</sup>. 또 淡路그룹은<sup>5,6)</sup>, 나노복합재료에 적절한 어닐링에 의해 파괴인성도 대폭 향상된 것을 보여주었다. 여기서는 알루미나를 매트릭스로 하는 입내나노복합재료에 대해서 그 고강도화기구와 고인성화기구에 대해 설명한다.

### 2.1 고강도화기구

열팽창 결정 이방성에 등에 의해 알루미늄소결체 내에 상당한 크기의 소결잔류응력이 존재한다고 생각된다. 또 알루미늄 소결체의 파괴 모드는 입계파괴이며 강도는 결정입경 의존성이 매우 강한 것으로 알고있다. 이러한 것에서 알루미늄 소결체의 강도는 다음과 같이 정해 볼 수 있다.

세라믹스의 파괴는 조직내의 가장 약한 결합에 지배된다(최약 링설)<sup>1)</sup>, 입계3중점에 있는 공극이 파괴의 기점으로 되는 경우가 많다. 또 소결잔류응력은 결정립마다 다르나 전체로서는 자기평형상태이다. Fig. 1(a)에 보듯이 최약 결합 주위의 결정립에 어느 정도 크기의 인장 잔류응력이 있어서 외력이 작용하지 않으면 잔류응력에 의해 그 결합에서 입계정도의 균열이 성장할 가능성이 있다. 이러한 것으로 알루미늄 소결체에서 측정된 강도는 보기보다 높은 값이 나오고 잔류응력이 없는 다결정체의 본래의 강도는 보다 높은 것이라 생각된다<sup>2)</sup>.

소결체중에 나노크기의 제2상 입자를 함유시킨 입내 나노복합재료를 만들면 소결후의 냉각과정에서 매트릭스와 나노입자간 열팽창차에 의해 나노크기 넓이를 가진 잔류응력분포가 형성되고 그 최대치는 알루미늄에 대해서는 전위를 생성하기에 충분한 크기가 되나 균열이 되는 응력분포의 넓이는 아니다<sup>3)</sup>. 여기서 전위가 생성된 알루미늄 입내에 이미 존재하는 소결잔류응력도 없어지게 되어, 소결후 나노복합재료의 최약결합은 Fig. 1(b)에 나타낸 것같이 원래의 공극은 그대로 정지하게 된다. 따라

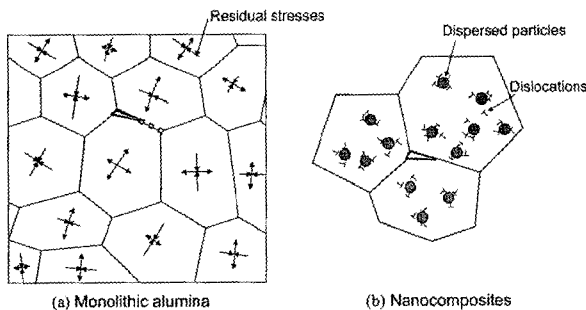


Fig. 1. Schematic description of (a) strength degradation in monolithic alumina and (b) residual stress releasing mechanism in intra-type nanocomposites.

서, Fig. 1(a)에 비해 (b)의 최약결합의 크기가 작게되어 그것에 의해 나노복합재료의 강도는 대폭 개선된다. 이것이 나노복합재료의 고강도화의 기본적인 메카니즘이다<sup>4)</sup>.

### 2.2 고인성화기구

알루미늄의 전위는 실온에서는 부동전위로 되나<sup>5)</sup>, 고온에서는 입계분해 선단 응력은 상당히 작게되고 알루미늄 입계의 전위는 750°C 이상에서 활발하게 움직인다<sup>6)</sup>. 반면 세라믹스의 FPZ는 나노균열에 의해 형성되었다고 생각되며 세라믹스의 고인성화를 위해서는 FPZ를 확대하는 것이 필수적이다<sup>7)</sup>. 또 다공질 세라믹스는 큰 FPZ를 가지는 것으로 나타났다<sup>8)</sup>. 따라서 매트릭스 입계내의 전위를 다수 생성시키면 전위 주위에 나노 균열이 형성되어 그것에 의해 FPZ가 확대되어 파괴인성을 높일 수 있다고 생각된다.

Fig. 2는 매트릭스 입내에 전위가 적당히 확산된 조직을 얻은 것으로, 주균열이 이러한 조직내를 전파할 때의 FPZ형성 모델을 나타낸 것으로 세라믹스의 전위구조는 금속결합의 전위에 비해 크고<sup>9)</sup>, 균열선단 같이 높은 응력

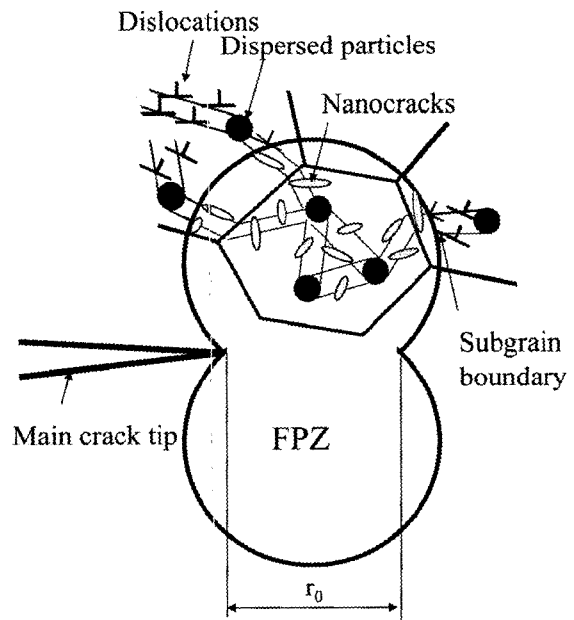


Fig. 3. Schematic description of toughening mechanism for intra-type nanocomposites due to nanocrack formation around a dislocation in a frontal process zone.



장을 가지고 미소한 응력집중원으로서 작용하여, 나노균열의 핵으로 되기 때문에 다수의 전위를 함유한 조직을 만들면 FPZ를 크게 할 수 있고 그 결과 파괴인성을 높일 수 있다. 이것이 나노복합재료에서 고인성화 기구이다<sup>8)</sup>.

### 3. 실험

#### 3.1 용액침적법

상술한것 같은 나노복합재료의 고강도화·고인성화 기구를 유효하게 작용시키려면 세라믹스 입내에 제2상 입자를 분산시켜 즉 입내나노복합구조를 만들지 않으면 안되고 여기서는 출발원료인 알루미나분말중에 나노크기의 금속입자를 포함시켜 입내나노 구조를 얻는 용액침적법을 소개한다<sup>4,5)</sup>.

시판  $\gamma$ -알루미나(AKP-G015, 住友化學)는 수십나노의 공극을 다수 함유한 분말이다. 이것에 금속염용액을 진공주에서 침적시키고 여분의 용액을 원심분리와 여과제정에 의해 제거한다. 그 뒤, 하소·환원하면 분말내부에 나노크기의 금속입자를 함유한  $\gamma$ -알루미나 응집체를 얻을 수 있다. 개략의 공정도는 Fig. 3에 나타냈다.

이 분말에 결정 시드로  $\alpha$ -알루미나(AKP-53, 住友化學)를 10 mass% 가하고 펄스통전법에 의해 소결했다. 여기서는 알루미나·니켈계<sup>4,5)</sup>와 알루미나·은계 나노복합재료의<sup>6)</sup> 실험결과를 소개한다. 여기서 알루미나·니켈계에서는 약 3 vol%<sup>4,5)</sup>, 알루미나·은계에서는 약 1 vol%<sup>6)</sup>이다.

#### 3.2 실험결과

강도시편의 크기는  $2 \times 2 \times 10$  mm (스팬 8 mm) 로 3점 곡강도시험에 의해 강도를 구했다. 파괴인성도 같은 시험편으로 V 노치를 가공하여 SEVNB법<sup>11, 12)</sup>에 의해 구했다. 임계FPZ 크기는 얻어진 곡강도와 파괴인성치로 계산했다<sup>6,7)</sup>. 그 계산법은 제 4 장에서 설명한다.

Fig. 4는 나노복합재료와 같은 프로세스로 제작된 모노리스 알루미나와(a) 알루미나·니켈복합재료 소결한 그대로의 재료(b)에 대하여 강도 파괴인성 임계, FPZ크기를 구한 것이다<sup>7)</sup>. 횡축은 소결온도이다. 그것에서 모노

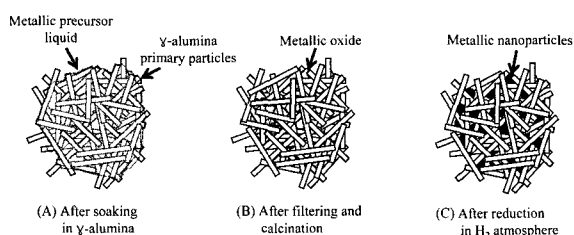


Fig. 3. Schematic description of a soaking method.

리스 알루미나의(a) 강도와 파괴인성의 평균치는 470 MPa과  $3.66 \text{ MPam}^{1/2}$ 인 것에 대해 소결한 그대로의 나노복합재료의(b) 강도는 소결온도 $1450^\circ\text{C}$ 에서 984 MPa, 파괴인성은 소결온도  $1350^\circ\text{C}$ 에서  $5.49 \text{ MPam}^{1/2}$ 로 되고, 강도는 모노리스 알루미나의 2배 이상 파괴인성은 1.5배이고 임계FPZ 크기의 거동에 대해서는 다음에 기술한다.

#### 3.3 어닐링효과

다음에 나노복합재료의 어닐링효과에 대해 고찰한다. Fig. 4(b)에 보는 것 같이  $1350^\circ\text{C}$ 에서 소결한 나노복합재료가 가장 높은 파괴인성치를 보인다. 여기서 이 시험편의 어닐링 효과에 대해 조사했다. 어닐링 조건은 온도를 800, 900,  $1000^\circ\text{C}$ , 유지시간을 0, 5, 10 min로 알곤 분위기 중에서 이행했다. 결과를 Fig. 5에 나타냈다. 여기서 횡축은 어닐링시간이고 그림에서 가운데가 찬 사각은 모

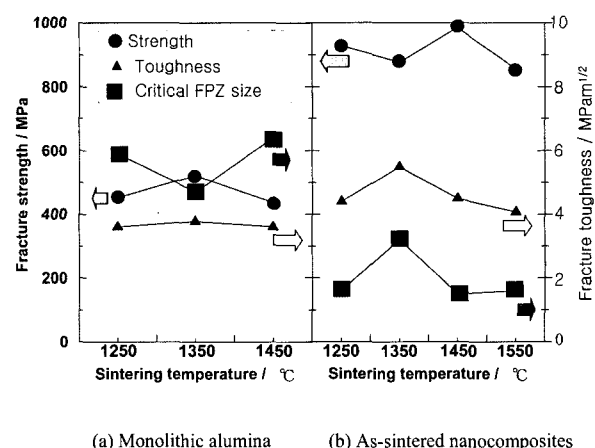
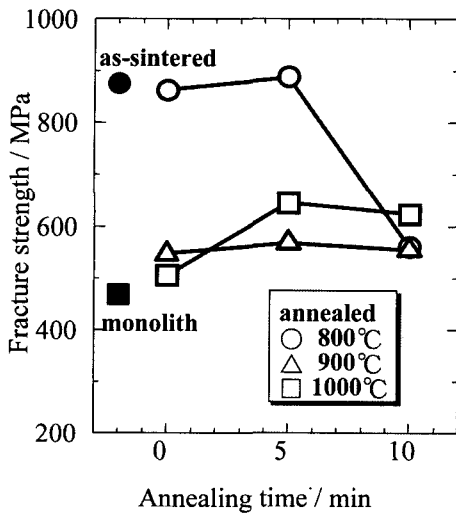
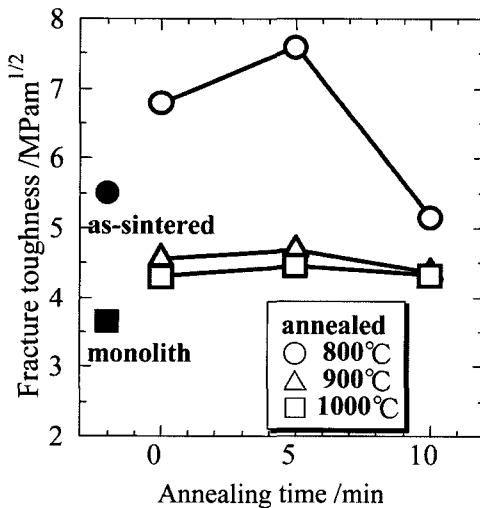


Fig. 4. Strength, fracture toughness, and critical frontal process zone size of (a) monolithic alumina and (b) as-sintered alumina/nickel nanocomposites.



(a) Strength after annealing



(b) Fracture toughness after annealing

Fig. 5. (a) strength and (b) fracture toughness of alumina/nickel nanocomposites after annealing.

노리스 알루미늄의 값이고 가운데가 찬 원형은 소결한 그대로의 나노복합재료치이다.

다음에 어닐링시간의 영향을 보면 10 min 유지한 경우 강도도 파괴인성도 크게 저하되는 것에서 너무 어닐링됐다고 판단되어 이후 이 데이터는 제외하고 토론한다. 다음에 어닐링온도의 영향이 있으며 800°C에서 어닐링한 재료의 강도는 소결한 그대로의 것과 거의 변화가 없

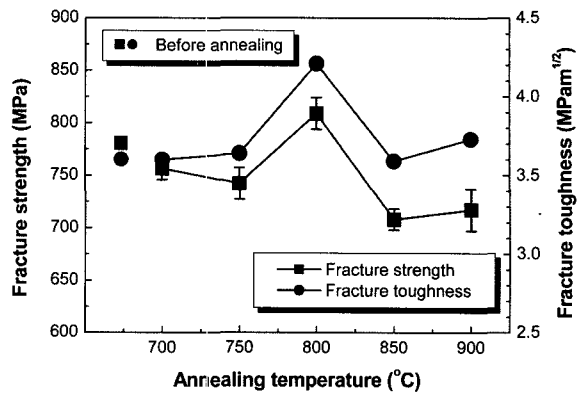


Fig. 6. Strength and fracture toughness of alumina/silver nanocomposites.

는 것에 대해 파괴인성은 크게 향상 되었다. 특히 5 min 유지 시킬 때 파괴인성은 7.59 MPam<sup>1/2</sup>라는 매우 높은 값을 보였다. 그러나 어닐링 온도가 900°C와 1000°C일 때는 강도도 파괴인성도 대폭 저하되어 모노리스 알루미늄에 가깝게 된다. 이러한 것으로 800°C 이상의 어닐링에서는 알루미늄 입내의 전위 확산이 활발하게 되어 전위의 다수가 입내에서 소실되는 것이 아닌가 생각된다.

Fig. 6은 알루미늄·은나노복합재료에 대하여 강도·파괴인성과 어닐링 온도의 관계를 나타낸다. 이 나노복합재료의 제작방법 및 어닐링 조건은 알루미늄·니켈계의 것과 같고 어닐링 유지시간은 모두 5 min로 했다. 그 결과 어닐링 시간이 700°C와 750°C일때 강도·파괴인성도 어닐링전과 거의 변화가 없으나 800°C에서 어닐링에서는 양자 모두 대폭향상 되었다. 그러나 더 고온에서의 어닐링은 강도는 어닐링 전보다 저하되고 파괴인성도 거의 어닐링전의 값이었다. 이러한 것을 Fig. 5에 나타냈고 알루미늄·니켈계의 거동과 유사하다.

이상의 것에서 나노복합재료내의 전위는 어닐링온도에 매우 민감하다는 것, 파괴인성을 높이기 위해서 매트릭스내에 분산된 전위를 많이 만들 필요가 있다는 것, 그런 것을 위한 어닐링조건을 밝힐 필요가 있다는 것을 알 수 있다.

#### 4. 강도·파괴인성·임계FPZ크기

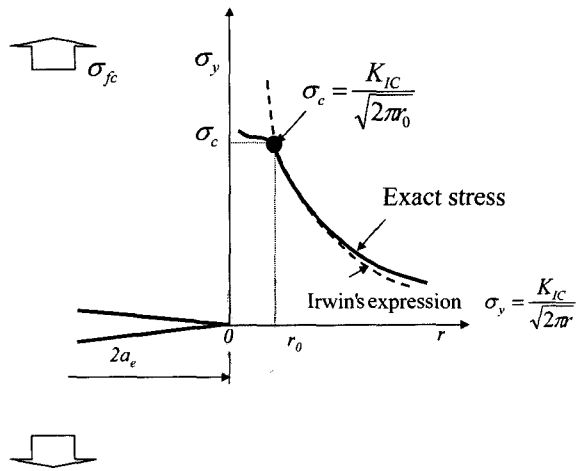
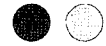


Fig. 7. Stress distribution ahead of a crack tip in an infinite plate with a long crack under a critical stress state.

여기서 우선 임계 FPZ 크기를 구하는 방법을 소개한다. 그 뒤에 강도 · 파괴인성의 실험결과와 계산된 임계 FPZ 크기와의 관계를 기술한다<sup>7)</sup>.

Fig. 7은 무한 판 중에 균열이 임계 FPZ 크기에 비해 충분히 길 때 균열선단 근방의 응력장을 나타낸 것으로 균열전과 개시한 임계상태 ( $K_I = K_{IC}$ )에서 응력장을 나타냈다. 균열이 충분히 길면 균열 선단 근방의 응력장은  $K_I$  근사값이 성립되며 다음과 같은 Irwin의 표시가 유효하다.

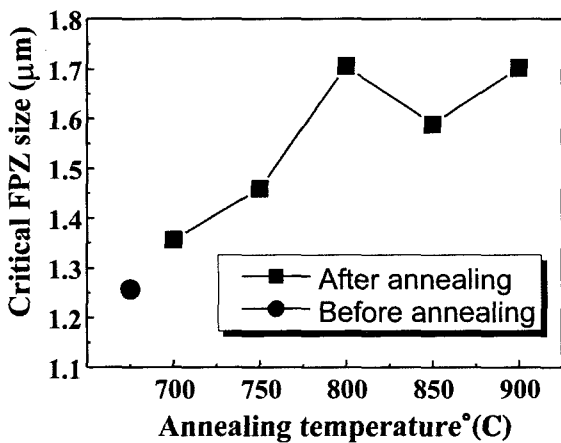
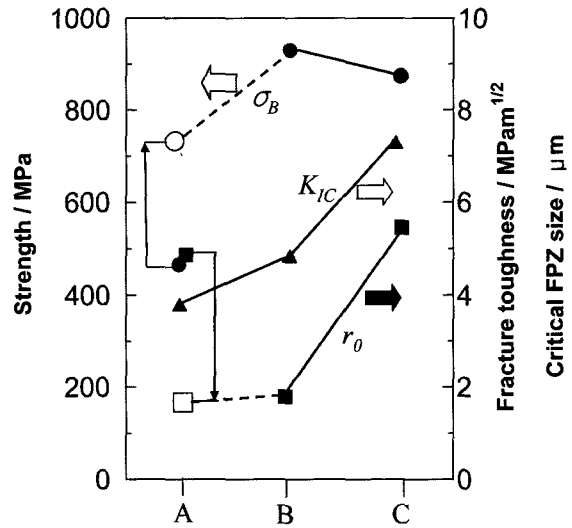


Fig. 8. Relation between critical frontal process zone sizes and annealing temperatures for alumina/silver nanocomposites.



A: Monolithic, B: As-sintered, C: Annealed

Fig. 9. Comparison between strength, fracture toughness, and critical frontal process zone sizes of monolithic alumina, and as-sintered and annealed alumina/nickel nanocomposites.

$$\sigma_y = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \quad (1)$$

특히 임계상태에 있어서  $r = r_0$  (임계 FPZ 크기)의 위치  $r$  축상 수직응력  $\sigma_y$ 를  $\sigma_c$ 로 표시하면

$$\sigma_c = \frac{K_{IC}}{\sqrt{2\pi r_0}} \quad (2)$$

이라는 관계가 얻어진다. 여기서,  $\sigma_c$ 는 Local fracture criterion<sup>13)</sup>의 임계국소응력,  $K_{IC}$ 는 파괴인성이다.

식(2)로,  $\sigma_c$ 의 값을 구하면 임계 FPZ 크기  $r_0$ 가 계산된다.  $\sigma_c$ 와 삼중점 곡강도  $\sigma_B$ 와의 관계는 세라믹스의 손상 역과 곡강도 시편의 파괴에 따른 균열에 지배된다고 사료되며, 이러한 유효체적을 이용하여 Weibull 통계<sup>11)</sup>에 의해 다음과 같이 나타난다<sup>7)</sup>.

$$\frac{\sigma_c}{\sigma_B} = \left\{ \frac{V_B}{V_{FPZ}} \right\}^{1/m} \quad (3)$$

여기에,  $V_B$ 와  $V_{FPZ}$ 는 각각 곡강도 시편의 임계FPZ의 유효체적,  $m$ 은 Weibull분포의 형상계수이다.  $V_B$ 와  $V_{FPZ}$

는 다음과 같다<sup>7)</sup>.

$$V_B = \frac{V}{2(m+1)^2} \quad (4)$$

$$V_{FPZ} = 3.29r_0^2 B \quad (5)$$

또 V는 곡강도 시편의 체적 (V = 두께 B × 높이 H × 스펀 S)이다.

따라서 곡강도와 그 형상계수, 이에 다른 파괴인성은 이미 알고, r<sub>0</sub>의 계산수순은 다음과 같이 된다. 또 식(5)에서 r<sub>0</sub>의 값을 가정하여 V<sub>FPZ</sub>를 계산한다. 다음에 식(4)에서 V<sub>B</sub>를 구하여, V<sub>FPZ</sub>와 V<sub>B</sub>의 값을 식(3)에 대입해 α<sub>c</sub>를 구한다. 마지막으로 식(2)에서 r<sub>0</sub>를 구해 최초에 가정한 r<sub>0</sub>와 비교하여, 차이가 나면 다시 같은 수순으로 반복하여 r<sub>0</sub>를 정한다.

Fig. 8은 알루미늄·은나노복합재료의 어닐링 전후의 임계 FPZ 크기를 어닐링온도를 횡축으로 하여 비교한 것이다. 그것에 의해 어닐링에 의해 임계 FPZ 크기가 커게 되고 또 800°C에서 어닐링할 때 최대치인 것을 알 수 있다. 그때 파괴인성도 최대치로 되는 것을 Fig. 6에 나타냈다.

Fig. 9는 모노리스 알루미늄와(A) 알루미늄·니켈나노복합재료의 어닐링 전(B)과 후(C)의 강도, 파괴인성과 임계 FPZ 크기를 비교한 것이다<sup>7)</sup>. 여기서 2.1절에 보이는 이유에 의해 모노리스 알루미늄에 대해 소결잔류응력에 의한 강도의 저하가 260 MPa로 가정했다. 이 강도의 저하량에 대해서 명확한 근거는 없으나, 여기에서 r<sub>0</sub>의 값이소결한 그대로의 재료의 값(B) 보다 약간 작다고 결정했다. 즉 Fig. 9의 횡축A에서 가운데가 찬 원은 곡강도의 측정치, 가운데가 찬 사각은 그 측정치에서 계산한 r<sub>0</sub> 값, 가운데 빈 원형은 예상된 재료 본래의 곡강도(측정강도+260 MPa), 가운데가 빈 사각은 본래 곡강도에서 계산한 r<sub>0</sub>값이다. 그 결과 강도와 파괴인성은 나노복합재료 그대로와(B) 어닐링후(C)의 어느 것이나 모노리스 알루미늄보다 높게 되고, 특히 파괴인성은 어닐링후에 가장

높게된다. 동시에 임계 FPZ 크기도 어닐링후에 가장 커서 임계 FPZ 크기가 크게되어 파괴인성이 개선되었다고 이해된다.

## 5. 결론

여기서 입내나노복합재료의 고강도화·고인성화 기구에 대해 전위의 거동에 착안하여 설명했다. 또 입내나노재료의 제조방법으로 용액침적법을 소개했다. 다음에 알루미늄·니켈과 알루미늄·은나노복합재료를 만들어 그것들의 강도·파괴인성·임계손상역 크기의 어닐링 전후의 변화로 나노복합재료의 고인성화를 위하여서는 임계손상역크기를 커게하는 것이 중요하다는 것을 보였다.

## 참고문헌

1. Awaji, H., *Strength of Ceramic Materials*, Corona Pub. Co., Ltd., 2001(in Japanese).
2. Niihara, K., *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **99**, 974-82 (1991).
3. Choi, S-M. and Awaji, H., *Sci. & Tech. of Advanced Materials*, **6**, 2-10 (2005).
4. Matsunaga, T., Leela-adisorn, U., Kobayashi, Y., Choi, S-M., and Awaji, H., *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **113**, 123-125 (2005) (in Japanese).
5. Leela-adisorn, U., Matsunaga, T., Kobayashi, Y., Choi, S-M., and Awaji, H., *Ceramics Int.*, **31**, 803-09 (2005).
6. Cheon, S-H., Choi, S-M., Honda, S., and Awaji, H., *J. Ceram. Soc. Jpn.*, under contribution.
7. Awaji, H., Matsunaga, T., and Choi, S-M., *Materials Trans.*, **47**, 1532-39 (2006).
8. Awaji, H. Choi, S-M., and Yagi, E., *Mechanics of Materials*, **34**, 411-22 (2002).
9. Langerlöf, K. P. D., Heuer, A. H., Castaing, J., Rivière, J. P., and Mitchell, T. E., *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 385-97 (1994).
10. Awaji, H., Chen, C-H., and Kishi, N., *Key Engineering Materials*, Vols. 317-318, 281-84, Trans Tech Publication, Switzerland 2006.
11. Awaji, H. and Sakaida, Y., *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 3522-23 (1990).
12. Awaji, H., Watanabe, T., Yamada, T., Sakaida, Y., Tamiya, H., and Nakagawa, H., *Trans. Japan Soc.*



*of Mechanical Engineers*, **56(A)**, 1148-53 (1990) (in Japanese).

13. Besson, J. ed., *Local approach to fracture*, École des Mines, Paris 2004.

●● **淡路 英夫 (아와지 히데오)**



- 1966年 北海道大學工學部卒, 福島高卒, 파인 세라믹스센터, 鹿野島大學을 거쳐1995年 부터 現職.
- 專門分野: 세라믹스의 機械의 特性評價, 高革新 나노複合材料

●● **千 承昊 (천 승호)**



- 2004年 慶南大學校材料工學科博士課程修了, 工學博士 同年韓國 ENERGY技術研究院院究員
- 05 年大洋産業技術學究所首席研究員
- 05-06 年名古屋工業大學포스닥研究員
- 門分野: 질화규소, 탄화규소합성 및 소결, 나노복합세라믹스 開發

●● **崔 成珉 (최 성민)**



- 1997年 明知大學校 無機材料工學科 修士卒
- 2003年 名古屋工業大學 物質工學科 博士卒
- 2003年-2006年 7月 名古屋工業大學 非常勤講師
- 現在 富士電機디바이스테크놀로지(株)
- 專門分野: 세라믹스의 作製과 機械의 特性評價, 나노複合材料