

나노결정 재료의 상혼합모델과 유한요소법을 결합한 멀티스케일 모델링

윤승채* · 서민홍* · 김형섭**

(2003년 11월 18일 접수)

Multi-Scale Modelling of a Phase Mixture Model and the Finite Element Method for Nanocrystalline Materials

S. C. Yoon, M. H. Seo and H. S. Kim

Abstract

The effect of grain refinement on the plastic deformation behaviour of nanocrystalline metallic materials is investigated. A phase mixture model in which a single phase material is considered as an effectively two-phase one is discussed. A distinctive feature of the model is that grain boundaries are treated as a separate phase deforming by a diffusion mechanism. For the grain interior phase two concurrent mechanisms are considered: dislocation glide and mass transfer by diffusion. The proposed constitutive model was implemented into a finite element code (DEFORM) using a semi-coupled approach. The finite element method was applied to simulating room temperature tensile deformation of Cu down to the nanoscale grain size in order to investigate the pre- and post-necking behaviour.

Key Words : Deformation, Nanocrystalline Metals, Constitutive Equation, Phase Mixture Model, Multi-Scale Modelling

1. 서 론

일반적으로 100nm 이하의 다결정재료로 정의되는 나노결정 재료가 최근에 재료분야에서 많은 연구의 대상이 되고 있다.⁽¹⁾ 나노결정 재료는 일반적인 조대한 결정의 재료에 비해 여러 가지 특이한 성질들이 관찰되는데, 이는 결정립도가 미세해짐에 따라 증가하는 결정립계 분율의 효과로서 이해되고 있다.(Fig. 1) 예를 들어, 결정립계의 두께를 일반적으로 관찰되는 1nm⁽¹⁾ 라고 본다면, 결정립계에 존재하는 원자의 분율은 100nm 결정립의 재료에서는 3% 이던 것이 결정립이 미세해져 10nm가 되면 30%가 되고 5nm의 결정립에서는

50%까지 된다. 따라서 나노결정 재료는 무질서한 경계상과 이러한 경계에 둘러싸인 등축 결정상으로 구성된 복합재료로 간주된다.

나노결정 재료의 우수한 성질로서는 증가된 강도가 대표적이다. 재료의 결정립도가 미세해짐에 따라 강도가 증가하는 경향은 전위가 변형기구로서 큰 역할을 하는 조대한 결정립도 영역에서는 잘 알려진 Hall-Petch 관계식⁽²⁻³⁾을 따르지만, 미세한 결정립도 영역에서는 결정립도가 감소할 때에 Hall-Petch 그림의 기울기가 감소하거나 심지어 음이 되는 역(inverse) Hall-Petch 관계가 많은 순금속⁽⁴⁾, 합금⁽⁵⁾, 산화물⁽⁶⁾ 등에서 보고되고 있다. 이러한 결정립도 강화의 특이한 현상을 설명하려고

* 충남대학교 금속공학과

교신저자(hskim@cnu.ac.kr)

많은 모델들이 제시되고 있는데, 그 중에서 상혼합모델 (phase mixture model)^(7~10)은 결정립도가 강도에 미치는 효과 및 나노결정 재료의 탄성계수, 가공경화 등 많은 현상들을 설명해주고 있다.

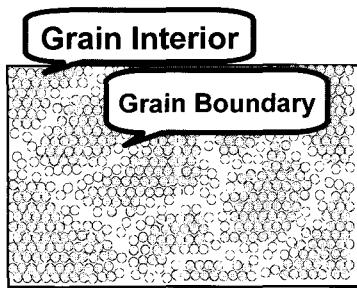


Fig. 1 Schematic diagram of nanocrystalline materials

한편, 개발된 나노결정 재료의 연성에 관해서는 아직도 논란의 여지가 많다, 즉, 조대한 결정립에서는 연성이 거의 없는 세라믹⁽¹¹⁾이나 금속간화합물^(1,12)이 나노결정이 되면 연성이 증가하는 결과가 있고, 나노결정의 세라믹이나 금속간화합물에서도 연성이 증가하지 않는다는 보고⁽¹³⁾도 있다. 한편, 조대한 상태에서 연성이 있는 금속의 경우에는 결정립도가 나노미터 영역으로 감소하면 연성이 급격히 감소하는 결과⁽¹³⁾를 나타낸다. 이러한 나노재료에서의 연성감소 형상은, 분말로부터 별크를 제조하는 2 단계 공정에서도 나타나지만, 분말의 고형화 공정이 없는 전기도금법이나 대변형의 소성가공을 이용하여 결정립을 초미세화시키는 ECAP(Equal Channel Angular Pressing)⁽¹⁴⁾법과 같은 1 단계 공정에서도 같은 것으로 보아, 제조공정 시 수반되는 결함에 의한 현상이 아닌 재료의 고유성질인 것으로 해석할 수 있다.

저자는 기존의 연구^(9~10)에서 나노재료의 강도에 관한 이론을 제안하고 해석을 수행한 바 있다. 이해석에서는 나노결정 재료를 결정립 내부상과 결정립계상의 복합재료로 보는 상혼합모델을 이용하였고, 각 상의 변형기구로서 결정립 내부상은 전위와 확산(Nabarro-Herring creep, Coble creep) 기구를, 결정립계상은 결정립계확산(K-E-B creep) 기구를 적용하였다. 또한, 연성조건으로 가공경화와 변형률속도를 고려하는 Har 의 조건⁽¹⁵⁾을 사용하여 연성의 결정립도 의존성과 변형률속도 의존성을 규명하였다. 그러나 Har 의 조건을 이용한 인장연

성은 네킹이 시작되는 불안정의 시작 조건이므로, 그 후의 거동을 알려주지는 못한다.

실제 재료의 파괴연신율은 불안정 즉 네킹의 시작점이 아니므로, 네킹 이후의 거동을 연구하기 위해서는 연속체역학에 기초한 수치해석 도구, 즉 유한요소법(FEM)이 필요하다. 또한, 최근에 많은 나노재료들이 개발되고 있고 이를 이용한 부품의 제조가 시도되고 있는데, 이 경우에도 나노재료의 기계적 성질 및 별크 성형 공정에 대한 거시적 모델링이 요구된다. 그러나 현재까지의 연구들은 대부분 실험적 연구이거나 나노재료의 미시적 변형기구들을 제안하는데 그치고 있다.

본 논문에서는 미시적인 상혼합모델을 거시적인 해석수단인 유한요소법에 결합시켜, 재료의 미세조직학적인 특성을 고려한 시편전체의 변형거동의 해석(멀티스케일 모델링)을 시도하였다. 해석의 일례로서 나노결정 재료에서 네킹이 시작되기 이전뿐 아니라 네킹 후의 재료의 인장거동을 고찰하고자 한다.

2. 이론적 모델

2.1 미시적 구성방정식: 상혼합모델

Kim 등이 제안한 초미세 재료의 상혼합모델⁽⁹⁾에서, 단일상 재료의 소성변형 시 구성방정식의 기술은 결정립과 결정립계를 각각 분리되어 있는 다른 상으로 가정하고 있다.(Fig. 2)

본 모델에서 확산이 소성변형을 지배하는 결정립계상에서의 소성유동 (변형률속도 $\dot{\varepsilon}_{GB}$)은 다음의 식 (1)과 같이 유도된다.

$$\dot{\varepsilon}_{GB} = A \frac{\Omega \sigma_{GB}}{kT} \frac{D_{GB}}{d^2} \quad (1)$$

여기서 σ_{GB} 은 결정립계상의 응력이고, Ω 는 원자부피, T 는 절대온도, k 는 볼츠만상수, D_{GB} 는 결정립계확산을 위한 자기확산계수이다. 하첨자 GB는 결정립계상에 대한 값을 의미한다. A 는 상수 (2)로 취급되어 진다. 비록 A 의 값으로서 2가 아닌 다른 값을 취해도, 확산식은 계수만 차이나는 것이 분자동력학 시뮬레이션⁽¹⁶⁾에서도 관찰되었다.

결정립계상의 소성유동은 전위슬립 기구(소성변

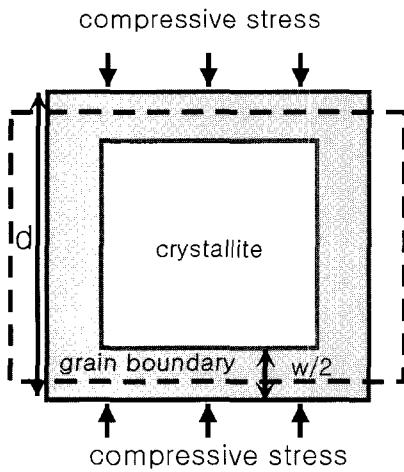


Fig. 2 Phase mixture model

형속도 항 $\dot{\varepsilon}_{disl}$ 와 확산제어 기구 (Coble 변형 속도 $\dot{\varepsilon}_{Coble}$)로 기술된다. 따라서 결정립내상을 위한 소성변형률속도는 다음과 같이 표현된다.

$$\dot{\varepsilon}_{GI} = \dot{\varepsilon}_{disl}(\sigma_{GI}) + \dot{\varepsilon}_{Coble}(\sigma_{GI}) \quad (2)$$

위에서 하첨자 GI는 결정립내상 (grain interior)을 의미한다. 결정립내상이 전위미끄럼에 기여하는 소성변형률속도 $\dot{\varepsilon}_{disl}$ 는 전위밀도의 진화에 기초한 모델⁽¹⁷⁾로 구할 수 있다. 이 전위미끄럼에 의한 소성변형속도 $\dot{\varepsilon}_{disl}$ 은 식 (3)으로 주어진다.

$$\dot{\varepsilon}_{disl} = \dot{\varepsilon}_o (\sigma_{GI}/\sigma_o)^{m_i} Z^{-m_i/2} \Theta(d - d_c) \quad (3)$$

여기서 Z는 초기전위밀도로 정규화된 무차원 전위밀도이고, $\dot{\varepsilon}_o$, σ_o , m_i 는 상수들이다. Heaviside 단계함수 $\Theta(d - d_c)$ 는 $\dot{\varepsilon}_{disl}$ 항에 있어서 전위가 작용하지 않는 어느 임계값이 존재함을 고려하기 위한 것으로서, 구리의 경우 임계결정립도 d_c 를 8 nm이다.⁽¹⁸⁾ 전위밀도 Z에 대한 진화방정식은 식 (4)로 나타내어진다.

$$\dot{Z} = \dot{\varepsilon}_{disl} \left[C + C_1 \sqrt{Z} - C_2 (\dot{\varepsilon}_{disl}/\dot{\varepsilon}_o)^{-1/n} Z \right] \quad (4)$$

위에서 첨자(·)는 시간에 대한 미분을 의미한다. C, C1, C2, n는 고정된 온도에서는 일정한 상수이다. C항은 결정립도 d에 반비례한다. 이는 결정립도의 효과가 응력을 통해서 직접 들어갈 수 있지만, 전위밀도 Z의 진화에 영향을 미치는 응력속도를 통해서는 가능하다는 것이 매우 흥미로운 점이다.

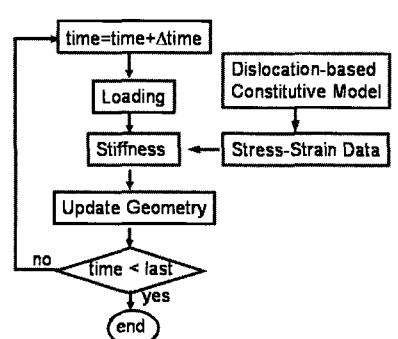
2.2 멀티스케일 모델링

일반적으로 네킹의 발달이 늦으면 인장시편은 네킹시작 이후에도 많은 변형을 유지할 수 있다. 따라서 메조스케일 연속체 역학에 기초한 유한요소해석은 네킹 전 뿐만 아니라 네킹 후의 재료변형거동을 위해 필수적이며, 특히 초소성을 위한 초미세 결정립 재료의 분석에 유용할 것이다.

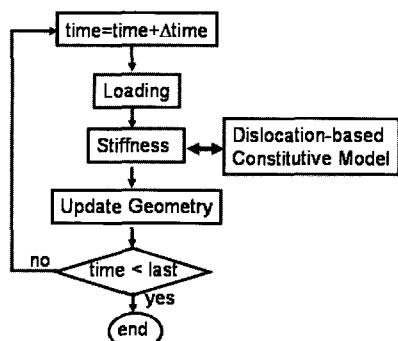
FEM에 있어서 미세구조의 변화에 기초한 구성방정식의 통합을 위해 마이크로 스케일과 마크로 스케일을 연결하는 방법은 완전결합(full-coupling)과 반결합(semi-coupling)의 두 가지 접근법이 있다. Fig. 3에서 보듯이, i) 반결합법은 다양한 변형률속도에 해당하는 응력-변형률 관계가 미리 구해지고 이를 유한요소해석의 재료 데이터로 이용하는 방법이고, ii) 완전결합법은 구성방정식을 재료 서부루틴을 이용하여 유한요소 프로그램 내부에 집어 넣어 매 계산 단계마다 각 요소들에서의 물성을 갱신하여 가공경화를 고려하는 접근법이다.

분명히 완전결합법이 더 많은 정보와 일반적으로 더 타당성이 있는 결과를 제공한다. 그러나 완전결합법은 프로그래밍이 복잡할 뿐 아니라 더 많은 계산시간이 소요되고 또한 응력-변형률-변형률속도의 정보가 제공된 반결합법과 크게 다르지 않은 결과를 보여주므로, 이번 연구에서는 반결합법을 사용하였다.

Fig. 4는 원통형 시편의 일축인장 계산에 사용된 유한요소망과 경계조건, 하중조건이다. 대칭을 고려하여 1/4의 형상을 계산범위로 설정하였다. 계산은 DEFORM2D⁽¹⁹⁾를 사용하였다. 물성은 상혼합모델에서 구한 변형률과 변형률속도에 의존하는 응력값 결과들을 이용하였다.



SEMI-COUPLING



FULL-COUPLING

Fig. 3 Flow charts showing possible finite element calculation

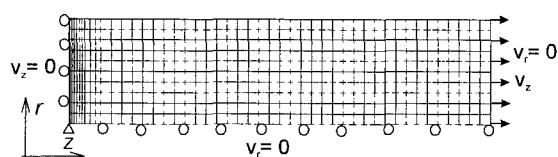


Fig. 4 Calculation mesh, boundary condition and loading condition

3. 결과 및 고찰

여러 가지 다른 변형률속도와 결정립도에서 계산된 응력-변형 곡선을 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 실선은 Hall-Petch 관계 영역, 점선은 역Hall-Petch 거동을 보여준다. 조대한 다결정재료에서는 전위 기구가 지배적이므로 가공경화가 나타나지만, 미세한 결정립도의 영역에서는 확산 기구가 더

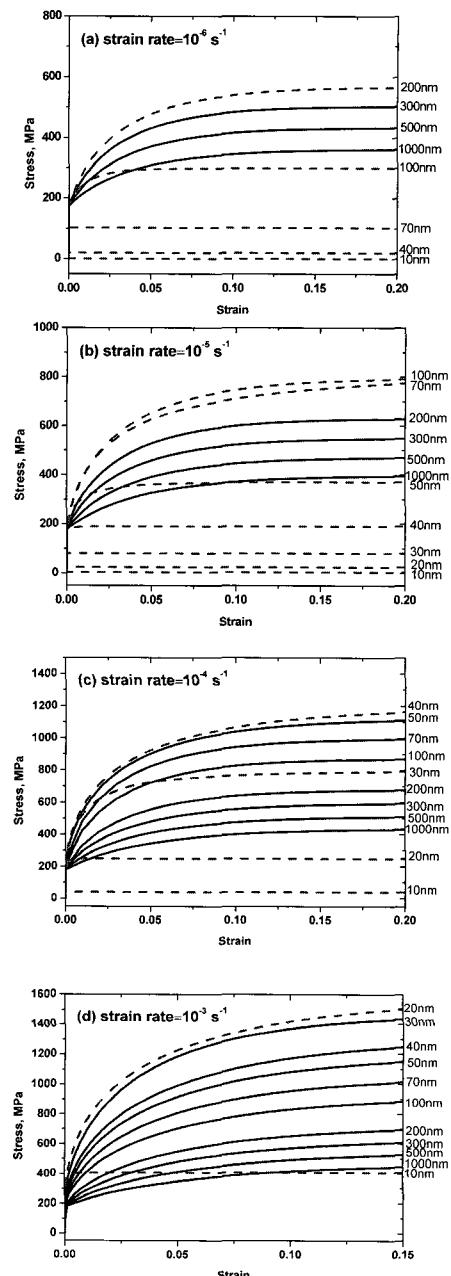


Fig. 5 Calculated stress-strain curves.

욱 지배적이므로 가공경화가 없음을 알 수 있다. 가공경화와 비가공경화 사이의 천이가 나타나는 결정립도는 변형률속도에 의존한다. 부과된 변형률속도가 감소할수록 가공경화/비경화의 천이 결정립도는 조대한 쪽으로 이동한다. 흥미로운 사실

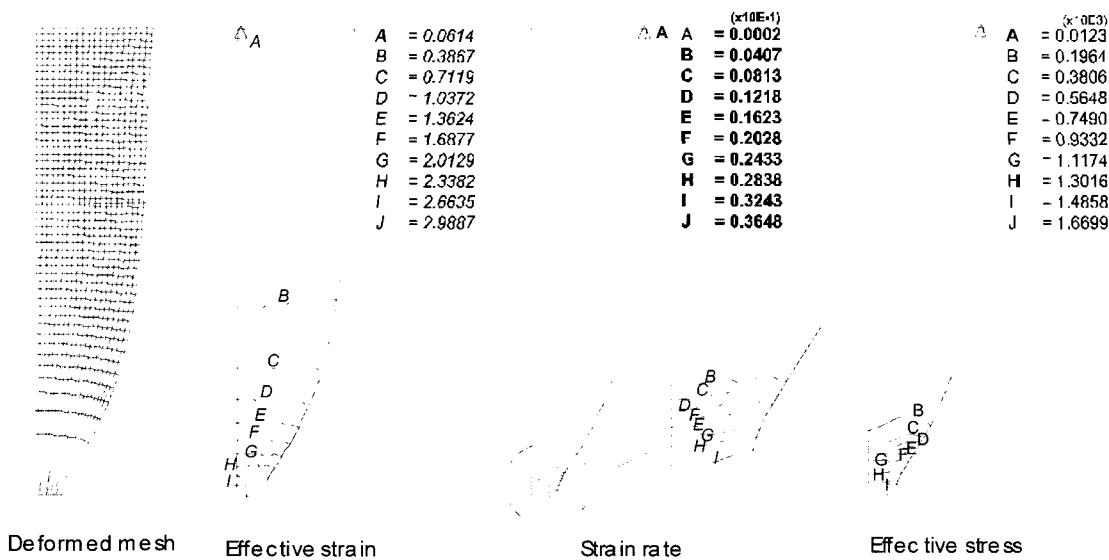


Fig. 6 FE result values of Cu of 100 nm grain size for imposed strain rate of 10^{-2} s^{-1} after 69% elongation

은 초미세 결정립도 범위에서는 확산제어 변형 기구가 상온에서도 전체 유동에 지배적인 점이다. 상혼합모델에 기초한 구성식과 반결합된 유한요소해석을 이용하여 인장거동에 대한 결정립도의 존성을 고찰하였다.

Fig. 3은 100nm 결정립도의 다결정 구리 재료에 대한 일축인장(10^{-3} s^{-1}) 시 소성변형과 유효응력의 분포 결과를 보여준다. 최근 발표⁽²⁰⁾에서, 네킹의 시작점을 분석함으로써 나노결정립 Cu에 있어서 연성에 미치는 결정립도의 효과에 대한 연구가 시작되어, $(\partial \ln \sigma / \partial \dot{\varepsilon})_{\dot{\varepsilon}} + (\partial \ln \sigma / \partial \ln \dot{\varepsilon})_{\dot{\varepsilon}} \leq 1$ 로 표현되는 Hart의 네킹조건⁽¹⁵⁾이 이용되었다. 이 경우 미세해짐에 따라 연성의 감소 경향을 관찰할 수 있었다.

네킹의 발생은 시편의 중간부에서 관찰할 수 있다. 연신률 $\dot{\varepsilon} = 0.525$ 부근부터 급격한 단면적의 감소가 발생하였다. Fig. 5의 인장결과와 Hart의 불안정조건을 이용하여 구한 이론적인 네킹의 시작지점은 $\dot{\varepsilon} = 0.165$ 이다. 그러나 Fig. 6을 보면 네킹의 시작점($\dot{\varepsilon} = 0.165$) 이후에 상당한 정도의 연신률 $\dot{\varepsilon} = 0.525$ 까지도(초과 변형률 0.36) 시편의 파괴가 없이 연신이 가능함을 나타낸다. 네킹 후의 거동은 변형률속도 민감도($\partial \ln \sigma / \partial \ln \dot{\varepsilon}$), 가공경화율과 응력의 수준에 의존한다. 특히, 네킹의 발생 후 성장속도는 1/m에 비례한다. Fig. 6에서 변형률

속도를 보면 네크부근에서 변형률속도가 가장 높음을 알 수 있다. 이 효과로 인하여 변형속도민감도가 큰 나노재료는 네킹 이후의 변형이 더 유지될 수 있다. 결정립도 d 와 $\dot{\varepsilon}$ 이 감소함에 따라 이 변형률속도 민감도는 증가하고, 온도가 증가함에 따라 점성유동값(Newtonian) 1에 가까워진다. 따라서 큰 변형을 위해서는 공정조건(온도와 변형률속도)을 재료의 결정립도를 고려하여 결정해야 한다.

나노결정 재료의 미시적 거동과 거시적 변형 거동을 결합하여 고찰한 본 논문의 이론적 접근법 및 결과는 가공공정에 미치는 결정립도의 효과를 고려하여 공정을 해석하는 방법의 좋은 예가 된다.

4. 결 론

기존의 관점에서는 단상인 재료를 전위 미끄럼과 확산의 서로 다른 변형 기구에 의해 지배되는 두 개의 다른 상으로 분리하여 생각하는 재료의 구성모델을 보였다. 결정립계는 이 모델의 접근법에 있어서 확산을 통한 중요한 역할을 수행한다. 전위미끄럼 기구와 결정립계면을 통한 물질이동의 확산 기구가 미치는 결정립도의 효과를 소개하였다. 이 모델은 나노결정 금속의 변형을 모사하는데 편리한 도구로서 사용될 수 있다. 나노스

케일부터 조대한 재료에 이르는 상태에서의 변형 속도의존성을 고찰하였다. 결정재료의 마이크로스케일의 구성모델을 연속체 역학과 결합시킨 멀티스케일 모델링의 예를 제시하여, 나노결정 재료의 인장거동을 해석하였다.

후기

본 연구는 나노핵심연구사업단의 지원으로 수행되었다.

참고문현

- (1) H. Gleiter, 1989, "Nanocrystalline materials", *Prog. Mater. Sci.*, Vol. 33, pp. 223~315.
- (2) N. J. Petch, 1953, *J. Iron. Steel Inst.*, Vol. 174, p. 25.
- (3) H. Chokshi, A. Rosen, J. Karch and H. Gleiter, 1989, "On the validity of the Hall-Petch relationship in nanocrystalline materials", *Scripta Metall. Mater.*, Vol. 23, pp. 1679~1683.
- (4) G. E. Fouger, J. R. Weertman, R. W. Siegel and S. Kim, 1992, "Grain-size dependent hardening and softening of nanocrystalline Cu and Pd", *Scripta Metall. Mater.*, Vol. 26, pp. 1879~1883.
- (5) K. Lu, W. D. Wei and J. T. Wang, 1990, "Microhardness and fracture properties of nanocrystalline Ni---P alloy", *Scripta Metall. Mater.*, Vol. 24, pp. 2319~2323.
- (6) H. J. Hofsler and R. S. Averback, 1990, "Grain growth in nanocrystalline TiO₂ and its relation to vickers hardness and fracture toughness", *Scripta Metall. Mater.*, Vol. 24, pp. 2401~2406.
- (7) H. S. Kim, C. Suryanarayana, S-J. Kim and B. S. Chun, 1998, "A finite element analysis of mechanical behavior of nanocrystalline copper", *Powder Metall.*, Vol. 41, pp. 217~220.
- (8) H. S. Kim, 1998, "A composite model for mechanical properties of nanocrystalline materials", *Scripta Mater.* Vol. 39, pp. 1057~1061.
- (9) H. S. Kim, Y. Estrin and M. B. Bush, 2000, "Plastic deformation behaviour of fine grained materials", *Acta Mater.*, Vol. 48, pp. 493~504.
- (10) H. S. Kim, M. B. Bush and Y. Estrin, 2000, "A phase mixture model of a particle reinforced composite with fine microstructure", *Mater. Sci. Eng.* Vol. 276A, pp. 175~185.
- (11) U. Betz and H. Hahn, 1999, "Ductility of nanocrystalline zirconia based ceramics at low temperatures", *Nanostructured Mater.*, Vol. 12, pp. 911~914.
- (12) M. S. Choudry, J. A. Eastman, R. J. DiMelfi and M. Dollar, 1997, "Evidence of room temperature ductility in nanocrystalline NiAl from biaxial disk bend tests", *Scripta Mater.*, Vol. 37, pp. 843~849.
- (13) C. C. Koch, D. G. Morris, K. Lu and A. Inoue, 1999, "Ductility of Nanostructured Materials", *MRS Bull.*, Feb., p. 54.
- (14) T. Mukai, M. Kawazoe and K. Higashi, 1998, "Dynamic mechanical properties of a near-nano aluminum alloy processed by equal-channel-angular-extrusion", *Nanostructured Mater.*, Vol. 10, pp. 755~765.
- (15) E. W. Hart, 1967, "Theory of the tensile test", *Acta Metall.*, Vol. 15, pp. 351~355.
- (16) V. Yamakov, D. Wolf, S. R. Phillpot and H. Gleiter, 2002, "Grain-boundary diffusion creep in nanocrystalline Pd by molecular-dynamics simulation", *Acta Mater.*, Vol. 50, pp. 61~73.
- (17) Y. Estrin, in *Unified Constitutive Laws of Plastic Deformation*, ed. A. S. Krausz and K. Krausz (Academic Press, New York, 1996), pp. 69~106.
- (18) N. Wang, Z. Wang, K. T. Aust and U. Erb, 1995, *Acta Metall. Mater.*, Vol. 43, p. 519.
- (19) DEFORM2D, SFTC.
- (20) H. S. Kim and Y. Estrin, 2001, "Ductility of nanostructured metals", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 79, pp. 4115~4117.