[논문] 한국소성가공학회지, 제 16 권 제 6 호, 2007
Transactions of Materials Processing, Vol.16, No.6, 2007

나노결정립 금속재료의 변형기구지도

윤승채[1] · 복천희[1] · 곽은정[1] · 김형섭[#]

Deformation Mechanism Map of Nanocrystalline Metallic Materials

S. C. Yoon, C. H. Bok, E. J. Kwak, H. S. Kim

(Received June 6, 2007)

Abstract

In this study, a deformation mechanism map of metallic nanocrystalline materials(NCMs) using the phase mixture model is proposed. It is based on recent modeling that appears to provide a conclusive description of the phenomenology and the mechanisms underlying the mechanical properties of NCMs. The proposed models adopted the concept of a 'phase mixture' in which the grain interior and the grain boundaries are treated as separate phases. The volume fraction of this grain boundary 'phase' may be quite appreciable in a NCM. Based on the theoretical model that provides an adequate description of the grain size dependence of plasticity covering all grain size range from coarse down to the nanoscale, the tensile deformation response of NCMs, especially focusing on the deformation mechanisms was investigated. The deformation mechanism map is newly proposed with axes of strain rate, grain size and temperature.

Key Words : Nanocrystalline Materials, Deformation Mechanism, Phase Mixture Model, Constitutive Equation, Dislocation Glide, Diffusion, Grain Size, Strain Rate

1. 서 론

나노결정립 재료(Nanocrystalline Materials: NCMs)는 100nm 이하의 평균 결정립 크기를 갖는 재료로, 일반적으로 금속재료분야에서는, 정의되며 최근 첨단 부품소재 분야에서 주된 관심 연구 분야이다. 나노결정립 재료의 연구에 있어서 소재의 소성변형 기구에 대한 관심이 특히 높다. 통상적으로 상용되는 조대한 결정립을 갖는 소재에 비해 나노결정립 재료의 강도, 연성 및 그 물성은 매우 우수한 특성을 기대할 수 있으므로, 여러 논문 연구를 통해 희망적인 결과들이 발표된 바가 있다[1~3].

이러한 나노결정립 재료의 기계적 특성은 최근까지도 많은 보고가 이루어지고 있으며, 이와 관련된 소성변형기구에 대한 개괄적인 이해와 실험적 분석은 원자규모 수준부터 연속체 수준까지 많은 영역에서 제공되고 있으나[4], 아직 나노결정립 재료의 변형 기구에 대한 전위 이동 및 결정립계 거동과 같은 내용은 많은 논쟁의 대상으로 남아있다. 더욱이, 최근 연구에서는 기계적 쌍정이 나노결정립 재료의 변형 거동에 중요한 역할을 할 수 있음을 시사한 바가 있을 뿐만 아니라, 또한 결정립계 미끄러짐 현상이 나노결정립 소재에 있어서 파괴 없이 높은 변형을 가능케 하여 초소성 변형의 주된 변형기구로 고찰된 바 있다[5]. Yamakov 등 [6]은 분자동역학계산을 통해 결정립계 미끄럼 현상을 관찰한 바가 있으며, 이러한 변형기구는 결정립계 확산으로 설명되기도 한다. 결정립계 확산과 결정립계 미끄러짐은 유기적

1. 충남대학교 나노공학부
교신저자: 충남대학교 나노공학부, hskim@cnu.kr

으로 결합되어 있거나, 혹은 유사한 변형기구라고 알려져 있다.

한편 변형기구지도(deformation mechanism map) 는 변형 조건의 범주에 재료의 주된 변형 기구를 나타내는 그림으로서, 기존의 일반 조대한 결정립 소재의 주된 변형기구에 대해서 Frost와 Ashby[7]는 Fig. 1과 같이 온도-변형률속도-응력 등을 축으로 하는 지도를 체계적으로 확립하였다. 그러나 이 변형기구지도는, 나노결정립 소재의 변형기구 및 제어를 위해 중요하고 실제 적용에 있어서 우수한 효과가 분명함에도 불구하고 아직 확립되어 있지 않다. 실제로, Ashby의 변형기구지도는 결정립 크기와 같은 중요한 변수가 고려되기는 하였으나, 나노결정 소재에서 나타나는 새로운 변형기구들을 고려하지 않아, 나노결정립 소재와 같은 결정립도의 주된 효과에 대해 분명히 설명할 수가 없다.

이에 본 연구에 있어서는 여러 결정립도, 온도 그리고 변형률 속도를 고려한 상혼합모델(phase mixture model)을 적용하여 변형기구와 나노결정립 소재의 물성을 변형기구지도에 표기하였으며, 나노결정립 소재의 변형 제어에 대한 결과를 고찰하고자 한다.

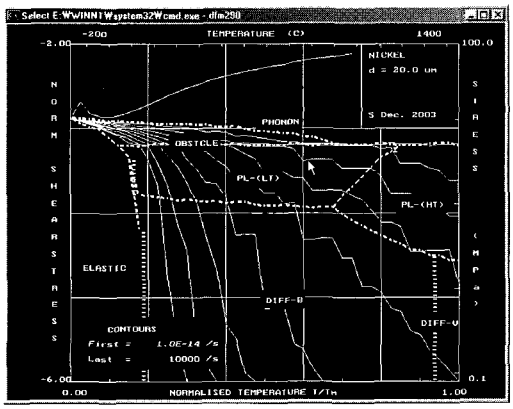

Fig. 1 Ashby's deformation mechanism map

2. 구성방정식 이론 및 계산

본 연구에서 나노결정립 재료의 기계적 거동의 해석을 위해 상혼합모델을 이용하여 금속재료의 소성변형을 지배하는 중요한 기구인 전위 미끄러짐과 확산을 결합시켜 문제에 접근하였다[8~13]. 본 구성모델의 경우, 다양한 변형률속도와 조대한 결정립에서 나노결정립 크기에 이르기까지 다양한 결정립도의 재료에 대한 가공경화를 기술할 수 있는 매우 유용한 모델이다[9]. 상혼합모델은 다결정 재료를 소재의 결정립내와 결정립계로 나누어진 2개의 복합상으로 고려한다. 결정립계의 부피비는 결정립도가 감소할수록 증가하며, 이러한 증가 경향은 100nm에서 확연하게 나타난다[10]. 특히 본 구성모델은 나노결정립 재료의 강도와 연성, 단상재료의 탄성계수와 나노복합재료의 결정립도와 결정립도 분포 효과 등 중요한 내용을 설명할 수 있다[10~12]. 이에 Cu를 본 모델에 적용하였다.

결정립계의 경우 공공의 확산 기구에 의한 변형을 기술할 수 있으며, 소성변형률에 대한 작용응력은 식 (1) 과 같이 표현할 수 있다.

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

여기서 σ_{GB}는 결정립계에서 있어서 작용응력에 해당하며, Ω는 원자 분율, T는 절대온도이며, k는 볼쯔만 상수, D_{GB}는 결정립계 확산계수이며, d는 평균 결정립 크기이고, A는 계산을 위한 상수로 취급하는데, 이와 관련된 항은 분자동역학을 통해 얻을 수 있다[6].

재료의 소성변형이 확산기구에 의해 지배되는 결정립계상으로 표현하는 상혼합모델에서 결정립내상의 전위미끄럼에 의한 소성변형률은 $\dot{\varepsilon}_{disl}$로 기술할 수 있으며, 확산이 지배하는 기구로는 결정립계확산기구(Coble Creep)와 격자확산기구(Nabarro-Herring Creep)이 고려할 수 있다. 이에 따라 결정립계상의 소성변형률속도는 다음과 같이 기술할 수 있다.

$$\dot{\varepsilon}_{GI} = \dot{\varepsilon}_{disl}(\sigma_{GI}) + \dot{\varepsilon}_{diff}(\sigma_{GI}) = \dot{\varepsilon}_{disl} + \dot{\varepsilon}_{Coble} + \dot{\varepsilon}_{N-H}$$
$$= \dot{\varepsilon}_{disl} + 14\pi\frac{\Omega\sigma_{GI}}{kT}\cdot\frac{w}{d}\cdot\frac{D_{GB}}{d^2} + 14\frac{\Omega\sigma_{GI}}{kT}\cdot\frac{D_L}{d^2} \tag{2}$$

여기서 σ_{GI}는 결정립계상에 작용하는 응력이며 w는 결정립계의 폭이다.

결정립계상에 작용하는 소성변형률 속도의 전위미끄럼에 기여도는 참고문헌[12]의 전위밀도 진화모델에 기초를 두고 있다. 발달된 전위밀도는 결정립도 d에 영향에 따른 모델로서, 전위의 평균 자유경로에 대한 내용을 포함하고 있어, 이에 따

라 소성변형률 속도와 그에 따른 응력은 식 3에서와 같은 관계를 가지고 있다.

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

여기서 Z는 초기전위밀도로 정규화된 전위 밀도로서 무차원 변수이고, 나머지 $\dot{\varepsilon}_o$, σ_0와 m_i는 온도에 영향을 받는 변수이다. Heviside의 단계 함수 $\Theta(d\text{-}d_c)$는 전위미끄럼에 기여하는 소성변형률 속도항에 있어서 전위가 작용하지 않는 어느 임계값이 존재함을 고려하기 위한 것으로 구리의 경우 d_c가 8nm에 해당한다고 보고된 바가 있다[15]. 정규화된 전위밀도 Z에 대한 진화 방정식은 다음과 같이 식 4로 표현할 수 있다.

$$\frac{dZ}{dt} = \dot{\varepsilon}_{disl} \left[C + C_1 \sqrt{Z} - C_2 \left(\frac{\dot{\varepsilon}_{disl}}{\dot{\varepsilon}_o} \right)^{-1/n_i} Z \right] \qquad (4)$$

여기서 t는 시간을 나타내며, 첨자 •의 의미는 미분을 의미한다. C, C_1, C_2, n_i은 고정된 온도에서 일정한 값을 갖는 상수이며, C항은 결정립도 d에 반비례하는 변수이다[12]. 이는 결정립도 효과가 응력을 통해서 직접 연관되지는 않지만, 전위밀도 Z의 진화에 영향을 미치는 응력속도를 통해서 가능하다. 반면, 결정립상의 혼합법을 고려한 응력을 다음 식 (5)와 같이 기술할 수 있다.

$$\sigma = \left[1 - \left(1 - \frac{w}{d} \right)^3 \right] \sigma_{GB} + \left(1 - \frac{w}{d} \right)^3 \sigma_{GI} \qquad (5)$$

본 모델에서의 온도에 대한 고려는 알려진 관계, $n_i=n_0/T$, $m_i=m_0/T$[14]와 확산계수의 온도의존식[7]을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

앞에서 기술한 상혼합모델을 기초로 Cu의 인장거동에 대해 여러 가지 변형조건을 고려하여 계산을 수행하였다[10~13]. 변수로는 앞에서 기술한 전위미끄럼 기구와 결정립계확산 기구를 고려하였으며, 구체적 사례로는, 10~100 nm에 해당하는 결정립 크기를 갖는 Cu에 대해, 10^{-5}~10 s^{-1}에 다양한 범위의 변형률속도의 조건에서 인장/압축 시험에 대한 상혼합모델 계산을 통해 변형률에 대한 응력 곡선을 얻었고, 이 중 10nm와 100nm에 대한 경우를 Fig. 2에 나타내었다. 변형률이 0.1에 해당할 때, 약 10배 변형률속도를 변화를 주는 Jump test를 시행하여 나노재료의 기계적 거동을 평가하였다. 일반적으로 응력곡선은 초미세 결정립보다 조대한 결정립 소재의 경우가 더 낮게 발생됨을 알 수 있었는데, 이는 Hall-Petch식과 잘 일치함을 보이고 있다. 결정립 10nm일 경우 10^{-3} s^{-1} 이하의 변형률 속도, 혹은 40nm이하의 일 때는 10^{-5} s^{-1} 이하의 변형률 속도에서는 일반적인 결정립도 거동과 반대되는 경향이 나타나는 것을 관찰할 수 있다. 이는 결정립도가 미세하여짐에 따라 응력값이 감소하는 경향을 나타내는데, 이러한 경향은 실험에서도 확인된 바가 있다[15~16]. 이와 같이 역 Hall-Petch 거동이 나타나는 이유는 나노소재의 전체적인 변형거동에 기여하는 확산의 효과로 설명할 수 있다. 즉 변형률 속도가 일정한 경우에는

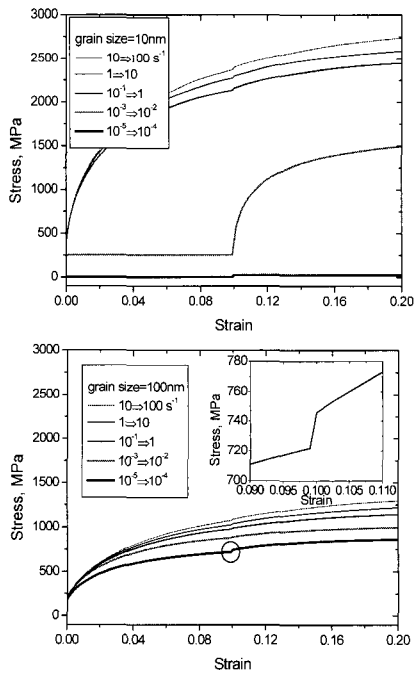

Fig. 2 Calculated stress-strain curves for Cu of different grain sizes at various strain rates, Stress response to strain rate jumps at $\varepsilon = 0.1$ is pronounced for sufficiently small grain size and low strain rate, An insert in the figure show detail of stress increments in the latter case

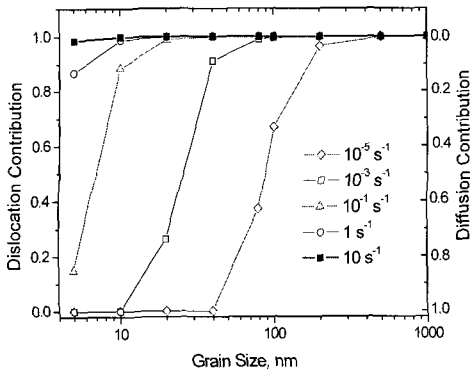

Fig. 3 Relative contributions of the dislocation mechanism(left axis) and the diffusion mechanism(right axis) to the grain interior strain rate($\dot{\varepsilon}_{disl}/\dot{\varepsilon}_{total}$ and $\dot{\varepsilon}_{diff}/\dot{\varepsilon}_{total}$)

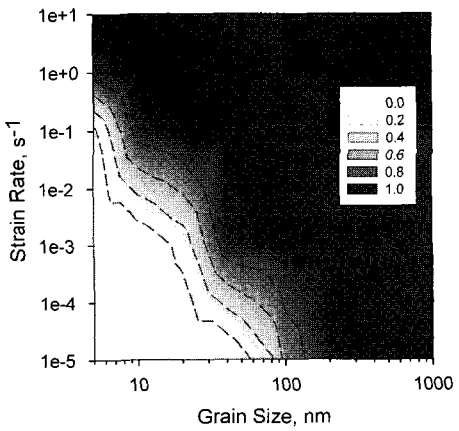

Fig. 4 Deformation mechanism map showing the areas with different values of the relative contribution of dislocation glide mechanism $\dot{\varepsilon}_{disl}/\dot{\varepsilon}_{total}$ (Scale: from zero(no dislocation controlled plasticity) to unity(no diffusion controlled plasticity))

결정립 미세화에 따라 응력은 식 (1)과 식 (2)의 두 기구, 즉 확산 기구의 증가와 전위미끄럼 기구의 감소가 결합된 결과로서 감소하게 되어 역 Hall-Petch 거동이 나타나게 된다. 이와 관련된 식 (3)과 식 (4), 역시 결정립도가 감소함에 따라 전위 미끄러짐으로 인한 응력을 고려할 수 있는데, 이는 결정립도가 감소함에 따라 확산이 응력 발생에 기여하는 것이 다른 경향을 알 수 있다.

본 상혼합 모델에 있어서 매우 중요한 사항은 결정립내상의 변형에 있어서 전위미끄럼 기구와 확산 기구와의 상대적인 역할에 관한 것인데, Fig. 3에서 관찰하는 바와 같이 전위 기구와 확산 기구의 상대적 차이를 고려할 수 있다. 이는 빠른 변형률속도와 조대한 결정립에서는 전위 기구가 분명히 전체적인 변형 기구를 지배함을 알 수 있지만, 그 반대의 경우에서는 확산이 전체적인 변형을 제어함을 알 수 있다.

이를 기초로 재료의 변형기구지도를 Fig. 4와 같이 표현할 수 있다. 본 변형기구지도의 경우 전위 기구와 확산 기구가 상대적으로 기여하는 정도를 나타낸 것으로서, 이를 통해 다시 한번 확인할 수 있는 사실은 결정립 크기가 크고, 높은 변형률 속도에서는 전위 기구가 지배적인 변형 기구이며, 반대의 경우는 확산 기구가 지배적이다. 이에 반해, 결정립 크기가 매우 미세하다 하더라도 높은 변형률 속도에서는 나노결정립 재료에서 전위 기구가 지배적인 변형 기구로 작용될 수 있음을 알 수 있다. 이처럼 재료의 변형기구지도는 결정립도와 변형률 속도에 있어서의 상관관계 및 재료의 변형 제어 기구를 설명할 수 있는 매우 중요한 의미가 있다.

실제 산업 현장에서 재료의 가공에 있어서 결정립도와 변형률 속도는 매우 중요한 제어 변수이며, 또한 이러한 변형기구지도를 통해 재료 가공시 실제 형상에 대단히 유용한 근거 자료가 됨을 알 수 있다. 이러한 분석적 접근을 기초로 추후 재료의 네킹(Necking)과 네킹 이후(Post-Necking)의 거동에 대해 설명할 수 있다. 반면 재료의 중요한 변형 변수로서, 온도 역시 매우 큰 영향을 미치는데, 상혼합모델의 가장 주요 강점은 대부분의 변수들에서 온도에 의존하는 함수로서 이를 구현할 수 있다는 점이다[10]. 이는 나노결정립 재료에 있어서도 결정립도, 변형률 속도 및 온도의 영향을 따라 지배하는 변형기구에 대해서도 명확히 설명할 수 있다.

Fig. 5는 변형기구지도를 3차원 형태로 나타낸 것으로서, 각 상관 관계에 있어서 전위미끄럼 기구가 전체 변형에 영향을 미치는 정도를 나타내었다. 여기서 전위변형 기구는 낮은 온도, 높은 변형률 속도 그리고 조대한 결정립도를 갖는 재료에서 매우 지배적으로 작용함을 알 수 있었다. 반대의 경우는 확산이 변형 기구에 주요 지배 기구임을 확인하였다.

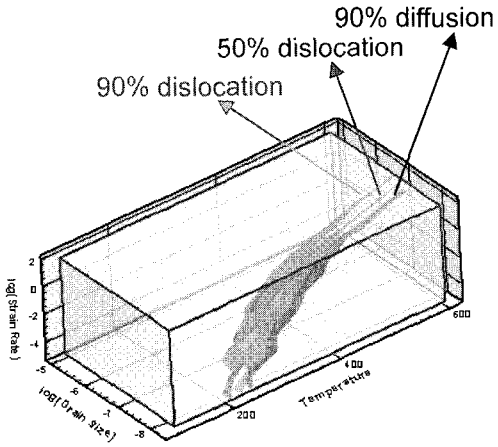

Fig. 5 Three dimensional deformation mechanism map($\dot{\varepsilon}_{disl}/\dot{\varepsilon}_{total}$) in a temperature-strain rate-grain size space showing the regions with different values of the relative contribution of dislocation glide mechanism

4. 결 론

나노결정립 재료를 지배하는 변형 기구를 설명하기 위해 상혼합모델을 기초로 하여 결정립도-온도-변형률 속도를 고려한 변형기구 지도를 구현하였다. 또한 변형 기구에 있어서 변형률 속도와 결정립도의 상관관계에서 재료의 변형을 지배하는 전위미끄럼 기구와 확산 기구에 대해서 상대적 거동을 고찰하였으며, 이러한 고찰을 통해 통상적인 Hall-Petch 현상을 구현할 뿐만 아니라, 결정립도와 변형률 속도에 따라 역 Hall-Petch 현상도 이론적 접근이 가능하다. 전체 변형에 있어서 확산 기구의 기여는 결정립도가 작아지고, 변형률 속도가 감소할수록 또한 높은 온도에서 현저하게 발생됨을 알 수 있었다.

후 기

이 논문은 2007년도 과학기술부의 재원으로 한국과학재단의 국가 지정연구실 사업으로 수행된 연구입니다.

참 고 문 헌

[1] R. Z. Valiev, 2001, Developing SPD methods for processing bulk nanostructured materials with enhanced properties, Metal. Mater. Inter. Vol. 7, pp. 413~420.

[2] H. S. Kim, 1998, A composite model for hardness of nanocrystalline materials, J. Kor. Inst. Met. & Mater., Vol. 36, pp. 2080~2084.

[3] Y. Wang, M. Chen, F. Zhou, E. Ma, 2002, High tensile ductility in a nanostructured metal, Nature, Vol. 419, pp. 912~915.

[4] K. S. Kumar, H. V. Swygenhoven, S. Suresh, 2003, Mechanical behavior of nanocrystalline metals and alloys, Acta Mater., Vol. 51, pp. 5743~5774.

[5] H. V. Swygenhoven, P. M. Derlet, A. G. Froseth, 2004, Stacking fault energies and slip in nanocrystalline metal, Nature Mater., Vol. 3, pp. 399~403.

[6] V. Yamakov, D. Wolf, S. R. Phillpot, H. Gleiter, 2002, Grain-boundary diffusion creep in nanocrystalline palladium by molecular dynamics simulation, Acta Mater., Vol. 50, pp. 61~73.

[7] H. J. Frost, M. F. Ashby, Deformation Mechanism Maps, The Plasticity and Creep of Metals and Ceramics, Cambridge University, UK.

[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, M. B. Bush, 1999, The effects of grain size and porosity on the elastic modulus of nanocrystalline materials, Nanostruct. Mater., Vol. 11, pp. 361~367.

[10] H. S. Kim, M. B. Bush, Y. Estrin, 2000, A phase mixture model of a particle reinforced composite with fine microstructure, Mater. Sci. Eng. A, Vol. 276, pp. 175~185.

[11] H. S. Kim, Y. Estrin, M. B. Bush, 2001, Constitutive modeling of strength and plasticity of nanocrystalline metallic materials, Mater. Sci. Eng. A, Vol. 316, pp. 195~199.

[12] H. S. Kim, Y. Estrin, M. B. Bush, 2000, Plastic deformation behavior of fine grained materials, Acta Mater., Vol. 48, pp. 493~504.

[13] H. S. Kim, Y. Estrin, 2005, Phase mixture modeling of the strain rate dependent mechanical behavior of nanostructured materials, Acta Mater., Vol. 53, pp. 765~772.

[14] Y. Estrin, 1996, Unified Constitutive Laws of Plastic Deformation, Academic Press, New York, p. 69.

[15] N. Wang, Z. Wang, K. T. Aust, U. Erb, 1995, Effect of grain size on mechanical properties of nanocrystalline materials, Acta Metall. Mater., Vol. 43, pp. 519~528.

[16] A. H. Chokshi, A. Rosen, J. Karch, H. Gleiter, 1989, On the validity of the Hall-Petch relationship in nanocrystalline materials, Scripta Metall., Vol. 23, pp. 1679~1683.