

김 호 건 UNIST 기계공학과 대학원생 | e-mail : icoreaa@unist.ac.kr
 김 순 UNIST 기계공학과 대학원생 | e-mail : soon@unist.ac.kr
 김 성 엽 UNIST 기계공학과 교수 | e-mail : sykim@unist.ac.kr

이 글에서는 전산모사를 이용하여 나노스케일 소재의 역학적 특성을 이해하고자 하는 연구 분야를 소개하고자 한다.

1990년대를 전후로, 주사터널링 현미경(STM), 원자힘 현미경(AFM) 등 원자수준 현미경들이 개발되고 탄소나노튜브(CNT)와 같은 나노미터 크기의 소재들이 발견됨에 따라 나노과학 및 나노기술이 폭발적으로 발전하였다. 나노소재는 한 방향으로의 원자의 개수가 수-수십 개에 불과하기 때문에 소재 내 전자의 운동 및 에너지가 제한된다. 따라서 동일 재료라 하더라도 나노소재의 전기적, 자기적, 광학적, 화학적 특성들은 거시 크기일 때의 특성과 크게 달라지게 된다. 역학적 관점에서도 나노소재는 부피 대비 표면 또는 모서리의 비율이 매우 커서 평형상태에 도달하게 되면 소재를 구성하는 원자, 혹은 분자의 위치가 달라진다. 그 결과 재료의 물성 및 역학적 반응이 달라지는데, 이러한 현상을 표면효과 혹은 형상효과라고 부른다. 이에 따라 나노소재의 독특한 역학적 특성을 이해하기 위한 연구가 활발히 진행되어 왔으며, 이는 곧 나노역학의 등장으로 이어졌다. 한편, 나노역학에 대한 실험적인 연구는 극히 작은 재료의 크기로 인해 제약이 많아 수치해석을 이용한 전산모사가 중요한 연구 방법으로 대두되어 왔다. 이 글에서는 나노소재의 물성 및 역학적 반응의 특성에 대한 전산나노역학의 연구를 소개하고자 한다.

나노소재의 역학적 물성 변화

나노소재는 연속체(bulk)보다 뛰어난 성질을 보이기도 한다. 그 예로 긴 탄성영역, 높은 강도(strength), 음의 푸아송 비(Poisson's ratio) 등이 있다. 이렇게 나노소재가 보이는 독특한 기계적인 거동은 표면 응력(surface stress)이 주된 요인으로 작용한다.

면심입방(FCC) 금속 나노소재 자유표면의 표면응력은 일반적으로 인장응력이며 나노소재 내부에 압축응력을 유도하여 평형상태에 도달한다. 자유표면을 갖는 나노판(nanoplate)의 경우 표면응력을 f 그리고 두께를 t 라 하였을 때 내부에 유도되는 압축응력은 $-2f/t$ 로 근사할 수 있다. 아주 작은 금속 나노소재의 경우 내부에 유도되는 압축응력이 수 GPa로 매우 크기 때문에 연속체에서는 볼 수 없는 흥미로운 현상들이 관찰된다. [100] (001) 결정방향을 갖는 금(Au) 나노선(nanowire)의 단면적이 4nm^2 보다 작으면 내부의 압축응력에 의해 구조가 면심입방구조에서 체심정방정(BCT)구조로 상변화를 일으킨다. 반면에 조금 두꺼운 금 나노선의 경우 $\langle 110 \rangle$ 방향으로 방향전환(reorientation)이 일어나기도 한다. 이러한 방향전환은 면심입방 나노선에서 $\langle 110 \rangle$ 방향이 더 많이 관찰되는 이유이기도 하며, 나노선이 보이

는 의탄성(pseudoelasticity)과 형상 기억거동을 설명해주기도 한다.

내부에 유도되는 압축응력에 의해 평형상태에 있는 나노소재는 완벽한 상태에 있는 연속체(bulk)와는 다른 격자상수를 갖는다. 평형상태에 도달할 때 나타나는 나노소재 변형은 비선형 탄성 변형이며, 평형 변형률 텐서로 나타낼 수 있다. 상

변화 또는 방향전환이 없는 금속 나노선에서는 축 방향으로 최대 5%까지 평형 변형률을 보이며, 비선형 탄성 변형은 나노소재의 탄성계수를 변화시키는 주된 요인이다. 이러한 비선형 탄성 변형은 결정방향에 의존하기 때문에 결정방향에 따라 나노소재가 더 경직될 수도 있고(stiffer) 더 부드러워질 수도 있다(softer). 예를 들어, 구리 나노선의 경우 <001> 또는 <111> 방향으로서는 작을수록 더 부드러워지는 경향을 보이지만 <110> 방향으로서는 작을수록 더 경직되는 경향을 보인다. 나노소재에서의 영률(Young's modulus) 변화처럼 푸아송 비 또한 연속체와는 다르며 (001) 표면을 갖는 금속 나노판에서는 음의 푸아송 비가 나타날 수 있다.

나노소재의 강도 및 파손

분자동역학 기법을 통해 완전 슬립(full slip), 부분 슬립(partial slip), 쌍정(twinning)이 면심입방 금속 나노선의 주요 파손모드임이 관찰되어 왔다. 임계 응력에서, 나노선의 파손모드는 이러한 파손모드들의 경쟁에 의해 결정된다. 거시적인 스케일에선, 이러한 파손모드 간의 경쟁은 온도와 응력조건에 의해 결정되지만, 나노 스케일에선 Schmid factor, 적층 결합 에너지(stacking fault energy), 결정 방향, twinability 등과 같은 많은 변수들에 의존하기 때문에 파손모드 예측이 더욱 복잡하다. 한편, 재료의 파손이 시작될 때의 응력을 나노소재의 이상강도(ideal strength)라고 정의한다.

나노스케일의 소재는 표면효과에 의해 원자 간의 거리가 변화하며, 그 결과 탄성계수를 비롯한 기계적 물성이 나노소재의 크기 및 형상에 따라 달라지며, 이는 재료 강도 및 파손 모드에도 영향을 준다

면심입방 금속나노선의 가장 흥미로운 기계적 특성 중 하나는 항복강도가 재료의 크기에 의존하며 강도가 거시스케일에서보다 매우 크다는 점이다. 뿐만 아니라, 항복강도는 가해주는 응력의 조건, 변형률(strain rate), 온도, 단면의 모양에도 의존한다. 이러한 항복강도의 크기 의존성은 표면효과로 설명

될 수 있다. 일반적인 나노소재의 항복강도에 영향을 끼치는 표면효과는 크게 두 가지로 요약될 수 있다.

(1) 표면응력효과로 항복강도의 크기와 외력조건 의존성을 설명할 수 있다. 나노 재료 내부에 유도되는 압축응력이 잔여응력으로 작용하여 인장항복강도를 높임으로써 작을수록 강해지는 경향성의 근거가 된다. 또한, 면심입방 금속나노선에서 인장항복강도의 크기가 압축항복강도의 크기보다 훨씬 큰 현상 역시 부분적으로 자유표면 때문에 재료 내에 생성되는 압축응력 때문이다.

(2) 자유표면은 전위가 생성되기 쉬운 곳이다. 전위의 생성은 나노소재의 파손을 이해하고 항복강도를 결정하는 데에 중요한 열쇠로 작용한다. 원형의 단면적을 가지는 나노선은 정사각형의 단면적을 가지는 같은 크기의 나노선보다 강도가 50% 더 크다는 연구 결과가 보고되었다. 이는 표면보다 모서리에서 전위가 생성되는데 필요한 에너지장벽이 6배 더 작기 때문에 나타나는 현상이다. 에너지 장벽은 가력속도(loading rate)와 온도에 매우 민감하기 때문에, 이러한 현상은 나노소재에서의 변형속도 및 온도 효과를 설명할 수 있다. 종합적으로, 나노소재는 전위에 의한 변형이 수반하는 완전 슬립, 부분 슬립, 쌍정 등에 의해 파손이 되지만, 특별한 경우, 전혀 다른 메커니즘에 의해 파손이 일어나기도 한다. 대표적으로, 전위의 생성이 중요한 역할을 못하는 극히 낮은 온도에선 탄성불안정성(elastic instability)이 재료의 파손을 결정한다.

전위 및 결정립계의 거동 및 역학적 변화

재료의 소성변형은 제조업에서 중요한 역할을 한다. 재료의 탄성변형을 이해하기 위해 오랫동안 많은 노력을 기울여왔지만, 실제 재료의 탄성 영역은 3% 이내(금속은 1% 이하)에 그친다. 이는, 실제 실험이나 산업에선 소성이 재료의 변형을 지배함을 의미한다. 그러나 후의 법칙(Hooke's law)으로 매우 간단히 설명되는 탄성 변형과 달리, 소성 변형을 정확히 이해하기 위해선 재료의 미세구조 파악이 필수적이며, 이러한 미세구조들 중 특히, 전위의 거동이 소성의 주된 원인임이 증명되었다. 그러나 '90년대 말, 거시적인 스케일에서 적용되어왔던 기존의 역학 이론들로 설명되기 어려운 다양한 소성 현상들이 나노스케일에서 보고되었다. 이러한 특이 현상들은 나노스케일에서 발생하는 전위의 특이 메커니즘으로 설명 될 수 있다.

일반적인 금속재료의 소성은 재료 내부에 존재하는 전위들의 복잡한 운동과 다른 결함들과의 상호작용에 의해 지배되지만, 나노스케일에선 내부에 존재하는 전위의 수가 제한되기 때문에 외력에 의해 전위들이 새롭게 생성 및 소모되는 메커니즘이 더욱 중요하게 고려되어야 한다. 이러한 특성은 면심입방구조에서 특히 두드러진다. 대표적으로, 면심입방재료가 수백 나노미터에서 수 마이크로미터 이하의 크기를 가질 때 항복강도가 증가하는 현상이 있다. 이러한 현상은 가해주는 외력에 의해 초기에 존재했던 전위들이 표면으로 빠져나가는 전위결핍(dislocation starvation) 메커니즘 때문에 발생하며, 그 결과, 재료 내부는 완벽에 가까운 상태가 된다. 재료의 크기가 이보다 더 작아지면, 재료의 표면이 전위를 끌어당기는 image force가 증가하기 때문에 재료의 강도는 더욱 증가한다.

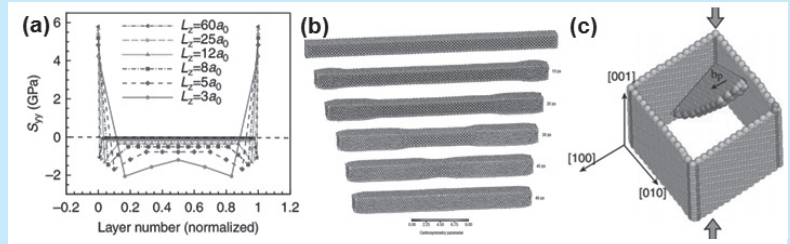


그림 1 나노소재의 특이한 역학 특성 : (a) 나노판에서의 표면에 의해 발생하는 내부 압축응력[DT Ho *et al.*, Nature Comms. 5, 3255 (2014)], (b) 나노선에서의 표면에 의한 내부 압축응력으로 일어난 상변화[J Diao *et al.*, Nature Mater. 2, 656 (2003)], (c) 나노선의 주요 파손모드: 모서리에서의 전위 발생[S Ryu *et al.*, PNAS 108, 5174 (2011)].

한편, 전위의 운동은 결정립계에 의해 크게 방해받는데 이러한 특성을 이용해 재료의 연성을 크게 증가시킬 수 있다. 뿐만 아니라, 전위와 결정립계 간의 상호작용이 금속의 피로균열을 일으키는 원인이 되고, 방사선 조사에 의한 취성을 설명하는 중요한 메커니즘이 되기 때문에 이들 간의 상호작용의 중요성은 더욱 강조되고 있다. 결정립계는 크게 전위들에 대해 싱크(sink), 트랩(trap), 원천(source)으로서 작용할 수 있다. 이러한 상호작용들은 전위와 결정립계의 종류, 결정립계의 주위의 국소응력, 재료내부구조 등 나노스케일에서 구별되는 다양한 요인에 의해 결정되기 때문에 전산나노모사를 통한 해석이 현재 활발히 진행되고 있다.

나노소재의 파괴역학

기존의 파괴역학은 연속체를 기반으로 이론이 전개되었기 때문에 불연속성을 가지는 나노소재에서는 기존의 파괴역학으로는 설명할 수 없는 현상이 발생하곤 한다. 대표적인 예로는 격자트랩(lattice trapping) 효과가 있다. 나노크기의 균열은 원자간 결합이 끊어지면서 진전하기 때문에 연속체에서의 균열과는 다르게 균열의 길이가 불연속적으로 증가하게 된다. 이때 균열이 진전하기 위해서는 에너지 장벽을 넘어야 하고 그로 인해서 Griffith 응력보다 큰 힘을 가야해만 균열이 진전하게 된다. 하지만 원자의 종류나 배열 또는 온도 등에

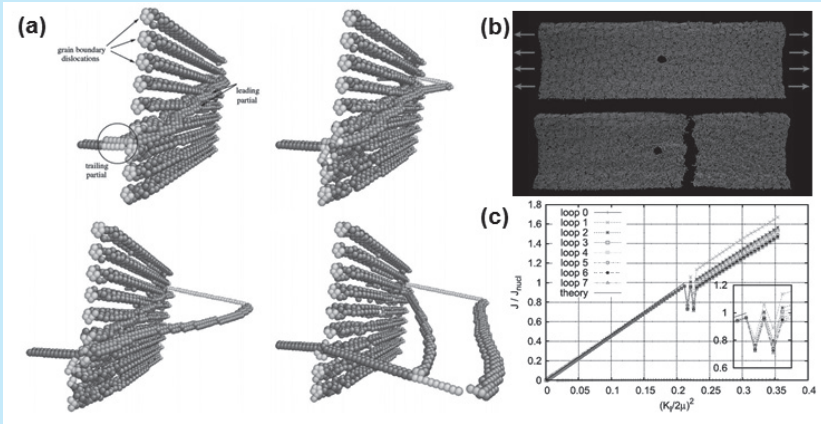


그림 2 나노소재에서의 전위 해석 및 파괴 특성 : (a) 전위와 쌍정결정립계의 상호작용[DV Bachurin *et al.*, *Acta Mater.* 58, 5232 (2010)], (b) 나노소재에의 파손; 균열이 작아 다른 곳에서 파괴가 일어남[T Zhang *et al.*, *Nano Lett.* 12, 4605 (2012)], (c) 균열선단에서 전위 방출 후 J적분이 경로의존이 됨[J Zimmerman and RE Jones, *J Phys. Condens. Matt.* 25, 155402 (2013)].

따라서 격자트랩 효과가 미미하기도 하다. 그렇기 때문에 같은 표면이라도 균열의 방향에 따라서 응력집중계수(stress intensity factor)가 달라지는 비등방성을 보이기도 한다. 이뿐만 아니라 나노소재가 보이는 독특한 현상으로는 균열이 무시되는 것이 있다. 파괴강도는 균열 크기의 제곱근에 반비례하기 때문에 균열의 크기가 나노스케일로 작아지면 그 크기가 너무 작아서 파괴강도가 재료의 강도보다 커져서 균열이 무시되는 것이다.

그럼에도 불구하고 기존의 파괴역학 이론을 나노균열에 적용하고자 하는 노력은 계속되어 왔고 기존 파괴역학 이론을 수정하여 성공적으로 나노균열에 적용한 연구도 있다. 강한 취성거동을 보이는 균열에 대해서는 파괴강도 또는 그리피스 기준(Griffith criterion)을 적용하는데, 기존 파괴역학에서는 영률과 표면에너지를 재료상수로 취급한다. 하지만 영률과 표면에너지가 변형률에 의존함을 고려하여 기존 파괴역학 식의 수정을 제안하여 나노소재에서 보다 정확한 예측이 가능하였다. 또한 균열선단에서의 응력을 구하는 잉글리스 해답(Ingles solution)에서 가정한 균열이 충분히 길다는 가정이 나노소재에서는 적합하지 않음을 들어 파괴응력보다는 파괴변형률로 균열의 진전을 예측하기도 했다. 더

나아가 나노소재가 불연속임을 고려하여 기존 파괴역학 식을 불연속화(discretize)하여 quantized fracture mechanics(QFM) 라는 새로운 방법을 제안하였고 나노균열에서 선형탄성파괴역학과 비교하였을 때 더 적합한 결과를 보이기도 했다.

반면에 연성거동을 보이는 재료의 경우 J적분 계산이 필요하다. 그러나 그리피스 기준보다 복잡한 계산이 필요하기 때문에 J적분을 나노소재에 적용하는 다양한 방법이 제시되었다. 나노균열에서의 J적분은 1995년도 H. Inoue가 처음 시도하였는데 재료의

불연속성을 고려하여 적분을 시그마로 변환하고 H-sum이라고 명명하였다. 하지만 이 방법은 J적분의 경로적분을 그대로 차용하여 불연속적인 나노소재에 적용하기는 다소 어려운 면이 있었다. 따라서 그 이후에는 경로적분인 J적분을 발산정리(divergence theorem)를 이용하여 면적분으로 변환하여 나노균열에 적용하는 방법이 제안되었다. 더욱이 나노소재에서 변형률 구배(strain gradient)를 구하는 방법, 응력을 정의하는 방법 등에 따라 다양한 방법이 논의되었으나 모든 방법에서 나노소재에서의 J적분이 기존 파괴역학과 동일하게 경로독립임을 확인하였다. 하지만 전위가 균열선단에서 생성된 후에는 경로의존으로 바뀌게 된다는 연구 결과도 있기 때문에 연성거동을 보이는 나노균열에 대해서는 추후 연구가 필요하다.

나노소재의 탄성과 전파 및 진동특성

관 구조물에서 탄성과의 전파 특성은 일정 두께를 사이에 두고 존재하는 한 쌍의 자유표면으로 인해 벌크 구조물과 다르며, 이는 연속체역학에서 Lamb파 거동으로 잘 알려져 있다. 나노스케일의 금속판에서 자유표

면은 추가적으로 높은 표면응력과 표면완화(relaxation)을 일으키기 때문에 Lamb파 특성에 변화를 주게 된다. 또한 대표적 나노소재인 그래핀의 경우, 원자 한 층으로 이루어진 구조로 인해 Lamb파의 종파가 아닌 벌크의 종파 특성으로 탄성파가 전파되는, 즉 자유표면 효과가 전혀 없는 특이 현상을 보인다.

나노소재의 경우 그 크기로 인해 불연속성을 갖게 되므로 나노판에서 전파되는 탄성파의 주파수가 일정 값 이하로 제한되는 특성도 함께 나타난다. 보다 복잡한 형상과 구조를 갖는 나노소재에서의 탄성파 전파 특성에 대한 연구는 후속 연구가 필요한 상황이다.

나노소재는 그 크기의 제한성으로 인해 상대적으로 내부 결함이 적거나 아예 없는 경우가 많으며, 역시 크기 제한성으로 인해 아주 높은 주파수 영역에서의 진동특성을 갖는다. 이러한 장점을 이용하여 극소 질량 센서 또는 화학 센서로서의 높은 가능성을 주목 받고 있다. 특히 부착된 질량에 따른 나노소재의 고유 진동 특성의 변화를 이용하기 위한 많은 방법들이 제안되어 왔으며, 이를 위해 나노판 및 나노선의 진동 특성 연구가 활발하게 진행되고 있다. 특히 감쇄진동 특성을 기술하는 loss factor의 연구에서는 연속체 판 또는 보(beam)와의 차이점이 두드러지고 있다.

나노역학 분야는 기계공학 및 재료공학 연구자들을 중심으로 폭넓게 진행되고 있다. 아직까지는 여러 나노소재 또는 구조물에 대한 특이 현상을 관찰하고 그 이유를 찾아가는 초기 연구단계로, 연속체 역학처럼 체계적으로 잘 정립된 연구에 이르기까지는 많은 시간이 남아 있는 것으로 보인다. 예를 들어 다양한 나노선 및 나노판 소재에 대한 일축 인장 및 압축 특성에 대한 연구는 광범위하게 진행되어 왔으나 굽힘이나 뒤틀림과 같은 기초연구는 아직까지 미미한 실정이다. 더 나아가, 최근의 나노소재의 연구가 이중 또는 다중 나노소재의 접합 및 적층연구

나노스케일의 소재의 독특한 특성은 마이크로 역학, 파괴역학, 탄성파 전파, 소재 진동 혹은 감쇄 특성에도 영향을 주며, 이에 따라 잘 정립된 연속체 역학과의 체계적인 비교연구가 필요할 것으로 보인다.

로 이동함에 따라, 나노역학 분야에서도 이중 재료 간의 계면 문제, 즉 부정합 변형률, 계면 파괴, 계면으로 인한 물성 변화, 계면의 뒤틀림/좌굴, 계면과 전위 및 결정립계의 상호역학 작용 등의 주제가 새로운 주목을 받고 있다. 이러한 점을 고려할 때, 나노소재에 대한 연구에서 역학에 대한 이해가 깊은 기계공학자들의

의 참여와 역할이 더욱더 중요해질 것으로 보인다.

전통적으로 전산역학 전공자들은 유한요소법 등 연속체 전산기법을 활용해 왔으며, 나노소재의 일부특성 규명에 여전히 연속체 전산기법은 유용성을 보인다. 하지만, 기본적으로 불연속적이고, 크기 및 형상에 따라 물성이 달라지는 특성 때문에, 나노역학 연구에서 연속체 전산기법은 한계도 분명하다. 분자동역학이나 양자역학계산 등의 나노전산기법들 또한 그 자체의 특성으로 인해 해석 가능한 공간 및 시간 영역이 크게 제한되는 치명적인 한계를 가지고 있다. 따라서 나노스케일에서의 불연속성으로 인한 고유특성을 기술할 수 있는 동시에 나노전산기법들의 스케일 한계를 벗어날 수 있는 연구가 꼭 필요하다. 최근 부상하고 있는 멀티스케일 해석 기법이나 빅데이터 또는 인공지능을 이용하는 IT 접목 연구, 그리고 슈퍼컴퓨터를 활용하는 대량 계산연구 등이 대안의 하나로 활발하게 진행되고 있다.

마지막으로, 나노역학이 연속체역학처럼 체계적으로 잘 정립된 학문 분야로 되기 위해서는, 연속체역학과의 비교연구가 반드시 필요하다. 다시 말해, 나노소재가 보여주는 특이한 역학거동의 관찰과 분석을 넘어서, 연속체역학과의 공통점과 차이점을 분석하고 역학의 프레임 안에서 그 근원적인 이유를 규명하는 방향으로의 연구가 독려되어야 한다. 학부 고체역학 교과서에 나노역학이 하나의 부분으로 포함되는 미래를 그려보며, 전산나노역학이 실험연구와 더불어 나노역학 정립에 있어 큰 공헌을 할 수 있기를 기원한다.