

## 양자해석 및 분자동역학을 이용한 금속나노소재의 소성연구

유 승 화 KAIST 기계공학과 부교수

| e-mail : ryush@kaist.ac.kr

김 재 민 KAIST 기계공학과 석박통합과정

| e-mail : jaeminkim88@kaist.ac.kr

이 상 루 KAIST 기계공학과 석박통합과정

| e-mail : srlee1024@kaist.ac.kr

이 글에서는 거시소재와 나노소재의 소성 거동이 상이한 이유에 대해 간략히 논하고, 전산역학을 이용한 금속나노소재의 소성 변형 메커니즘 연구를 면심입방 소재의 예를 통해 소개하고자 한다.

다양한 새로운 소자에 응용될 수 있는 핵심구성요소로 다양한 나노소재가 연구되고 있다. 대부분의 연구는 소재의 합성 방법 및 소재의 기능에 관련된 전기적, 자기적, 광학적 특성 평가에 맞추어 진행되어 왔다. 그러나 이러한 나노소재를 실제 산업에서 사용하기 위해서는 소재의 기계적 안정성 및 신뢰성 확보가 필수적이며, 거시 소재와 상이한 나노소재의 기계적 특성을 이해해야 한다. 나노소재는 높은 부피 대비 표면 비율 및 원자로 인한 불연속성을 무시할 수 없는 작은 크기로 인해, 동일한 원소 및 형상으로 만들어졌음에도 불구하고 크기가 줄어들어 따라 소재의 기계적 특성이 달라진다. 이전 글인 전산나노역학 개괄에 이어 이 글에서는 전산역학 해석기술을 통해 도출된 면심입방 금속 나노선의 변형 메커니즘을 정리하여, 나노소재의 소성 변형 거동에 대한 연구에 대해 상술하고자 한다.

### 금속나노소재의 기계적 특성

일반적으로 소재의 미시구조는 그림 1(a)와 같이 결정(crystalline)과 비정질(amorphous) 구조로 나

눌 수 있다. 대다수의 금속은 많은 원소를 섞어서 급격히 냉각시켜 금속유리상태(metallic glass)를 만들지 않는 이상 결정구조로 이루어져 있고, 원자들은 서로 간의 방위(orientation)에 따라 세기가 크게 변하지 않는 금속결합으로 이루어져 있다. 소금결정, 다이아몬드, 그리고 실리콘과 같은 비금속소재 역시 결정구조를 지니고 있지만, 원자 간의 방위에 의해 상호작용의 세기가 많이 달라지는 공유결합 혹은 이온결합으로 결합되어 있다. 반면, 대부분의 유리소재 혹은 폴리머 소재들은 원자들이 일정한 규칙성을 띄지 않고 무질서하게 결합된 구조를 지니고 있다.

결정 구조를 지닌 거시 소재의 항복은 슬립 면(slip plane) 상에 있는 모든 원자들의 결합을 한꺼번에 끊을 필요없이 전위(dislocation)의 슬립 방향(slip direction)을 따라 존재하는 단일선 상의 원자결합을 끊는 낮은 에너지만 필요한 전위의 이동에 의해 야기된다[그림 1(b)]. 공유결합 혹은 이온결합으로 이루어진 결정재료의 경우 상온에서 전위의 이동이 어려워서 취성(brittle)을 띄는 경우가 많은 반면 원자결합의 세기가 방위에 따라 크게 달라지지 않는 금속결합으로 이루어진 대다수 금속은 원자 단위의 슬립이 용이

하여 전위의 이동이 수월하기 때문에 연성(ductile)을 띠게 된다. 면심입방(face-centered cubic) 혹은 체심입방(body-centered cubic) 결정 구조로 이루어진 대다수 금속소재는 전위가 결정 내에서 움직이는 자유도를 이해하면 소성 변형을 모사할 수 있다. 무결정성 소재의 경우 전위가 존재하지 않으므로 대부분 취성을 띤다. 또한, 상온에서 전위의 이동도(mobility)가 좋지 않더라도 고온에서는 전위의 이동성이 좋아지면서 연성-취성 전이(brittle to ductile transition)가 생기기도 한다. 분자동역학 시뮬레이션을 통해 전위의 이동도를 온도에 따라 계산하는 방법은 잘 정립되어 있으며, 이를 더 큰 스케일인 전위동역학 모델 혹은 균열(crack)과의 상호작용 모델과 연결시켜 소재의 연성이 온도에 따라 바뀌는 현상을 이해하는 데 활용할 수 있다.

거시 소재는 결정 성장 및 가공공정에 따라서 많은 전위를 포함하게 되고, 전위가 활주할 수 있는 외부 응력을 부여하면 전위의 활주에 의한 소성 변형 거동이 나타나게 된다. 그러나 소재의 크기가 나노미터에 가까워질수록 부피에 대한 표면의 비율이 급격히 증가하고 대상 재료의 내부에 존재하는 전위 밀도가 달라지게 된다. 외부응력이 전위의 움직임에 미치는 힘 및 전위와 전위 사이의 힘은 전기장이 전하에 미치는 힘 및 전하와 전하 사이의 힘과 수학적인 유사성

(analogy)이 있다. 전기장이 없는 도체의 표면 주위에 위치한 전하가 이미지 힘(image force)에 의해 표면으로 이끌리듯, 표면 인장력(surface traction)이 없는 자유표면(free surface) 근처에 존재하는 전위는 표면으로 끌려 나가는 이미지 힘을 받는다. 그러므로 소재가 작을수록 전위들이 작은 열적 기계적 요동에도 표면으로 탈출하기 쉽고, 특히 100nm 이하의 금속 나노 결정은 전위가 극히 적은(dislocation starvation) 상태로 존재하는 경우가 많다.

따라서, 시편에 이미 존재하고 있는 전위가 이동하면서 생기는 거시 소재의 항복과 달리, 나노 결정의 항복은 에너지 소모가 크고 더 높은 응력이 필요한 새로운 전위의 핵 생성(dislocation nucleation)에 의해 시작된다. 이로 인해 나노소재는 더 긴 탄성영역을 가지고 높은 항복응력을 갖게 된다. 또한, 이렇게 하나의 전위가 생성되고 이동되는 과정에 의해 생기는 소성변형이 소재의 절대적인 크기에 비해서 무시할 수 없으므로 항복 이후의 유동응력(flow stress) 영역에서 전위의 생성 및 이동에 의해 간헐적으로 상당한 크기의 응력 감소(stress drop) 현상이 관측된다. 이 글에서는 상대적으로 분석이 쉽고 정립이 잘 되어 있는 면심입방 구조 소재[그림 1(c)]의 소성이라는 구체적인 예를 통해 전산역학 해석 기법 및 구체적인 사례를 소개하고자 한다.

### 면심입방 구조의 슬립 시스템과 슈미드 지수

면심입방 구조의 결정을 가진 거시 및 나노소재의 소성변형에 대해 설명하기 위해서 면심입방 구조의 슬립 시스템, 슈미드 지수(Schmid factor), 일반화된 적층결함 에너지(generalized stacking fault energy)에 대한 이해가 필요하다. 면심입방 구조

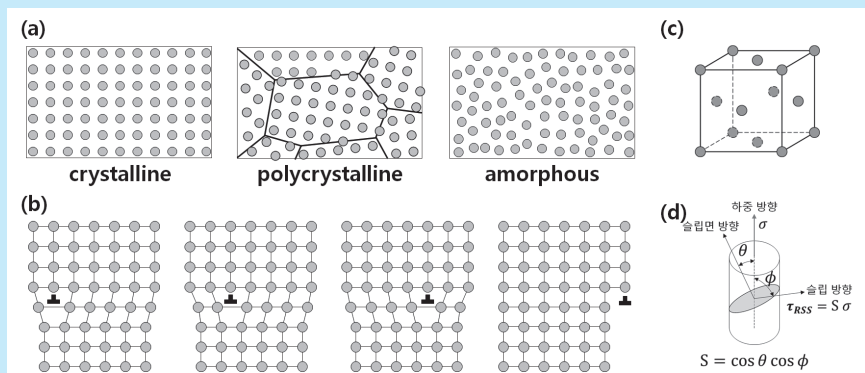


그림 1 (a) 소재의 미시구조의 예, (b) 전위의 이동에 의한 소성 변형 모식도, (c) 면심입방 구조 결정의 원자 배치, (d) 슈미드 지수(S)의 정의

에서의 슬립은 4개의 독립적인 {111}면 상에서 이루어지고, 각 면에서 3개의 독립적인 <110> 방향으로 슬립이 가능하다. 그러므로 도합 12개의 슬립시스템이 존재한다. <110> 방향으로의 슬립은 두 개의 <112> 방향으로의 부분슬립이 순차적으로 이루어지면서 이뤄지며 이는 그림 2에 묘사되어 있다.

만일 소재가 단결정이라면, 소재의 인장 및 압축에 따른 변형은 외부에서 가하는 인장 혹은 압축 응력에 특정 슬립 방향에 가해지는 전단응력의 비율을 계산하여 예측할 수 있고, 그 비율을 슈미드 지수(Schmid 지수)라고 일컫는다. 그림 1(d)와 같이 나노선의 하중 축과 슬립면이 이루는 각도가  $\theta$ 이고, 슬립 방향과 이루는 각도가  $\phi$ 이고, 인장 응력이  $\sigma$ 일 때, 그 슬립계에 기여하는 전단응력(resolved shear stress on the slip system)은  $\sigma \cos \theta \cos \phi$ 으로 계산되고, 슈미드 지수  $S$ 는  $\cos \theta \cos \phi$ 로 정의된다. 이렇게 계산된 전단응력이 해당 슬립계의 임계전단응력(critical resolved stress), 즉 전위를 움직이게 하기 위한 최소한의 전단응력보다 크면 그 슬립계를 따라 전위가 움직이고 소성변형이 시작된다. 면심입방 구조는 전위의 방위(screw or edge dislocation)에 따라서 임계전단응력이 크게 변하지 않지만, 체심입방 구조는 전위의 방위에 따라 이동도가 매우 다른 특징이 있다. 만일 다결정 구조의 거시 소재라면 각 결정립(grain)에 존재하는 슬립시스템 중 가장 슈미드 지수가 높은 방향에서 소성변형이 시작된다.

슬립의 원자레벨의 메커니즘을 이해하기 위해서는 일반화된 적층결함 에너지의 개념을 이해하는 게 아주 중요하다. 일반화된 적층결함 에너지 표면은 슬립면인

{111}면을 기준으로 위쪽에 존재하는 원자들의 블록을 면에 접하는 평면 방향으로 이동시키는 데 필요한 에너지를 계산함으로써 얻어질 수 있고, 부분슬립이 일어나는 <112> 방향으로의 에너지만을 나타내는 경우가 많다. 결정소재의 주기성을 잘 이용하면 매우 적은 수의 원자로 이루어진 주기 경계 조건(periodic boundary condition)의 시뮬레이션 셀을 구축하여 양자해석(ab initio calculation)을 통해 금속의 슬립시스템의 특성을 정확히 예측할 수 있다. 이미 대부분의 면심입방 금속에 대해 양자해석을 통해 일반화된

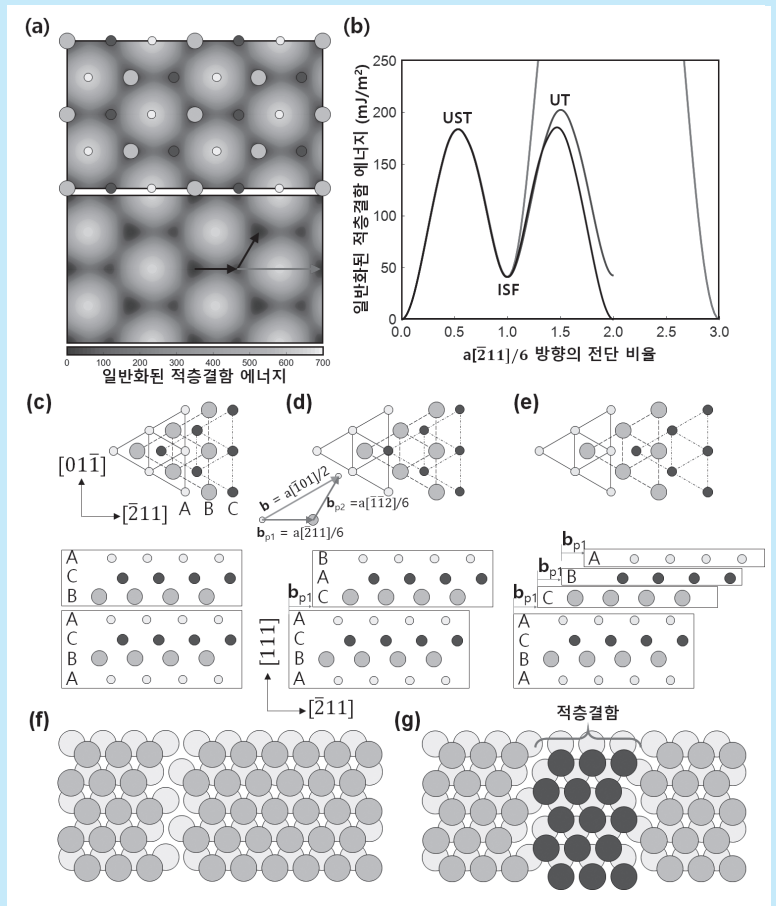
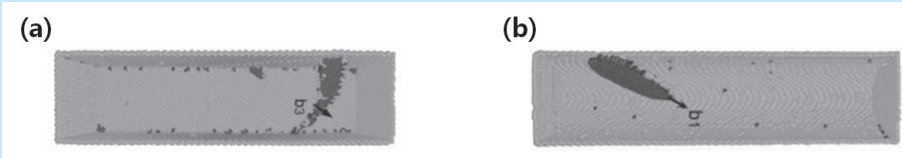


그림 2 (a) 알루미늄의 일반화된 적층결함 에너지 표면, (b) <112> 방향으로의 일반화된 적층결함 에너지 곡선, (c) 면심입방결정의 구조, (d) 적층결함의 구조, (e) 거울대칭을 보이는 쌍정의 구조, (f)  $a[\bar{1}01]/2$ 의 버거스 벡터를 지닌 완전 전위, (g)  $a[\bar{2}11]/6$ ,  $a[\bar{1}\bar{1}2]/6$ 각기, 의 버거스 벡터를 지닌 선행/후발 부분전위 및 그 사이에 존재하는 적층결함. 적층결함 에너지는 (b)의 ISF에 해당함.



**그림 3** (a) 구리  $\langle 111 \rangle$  나노선의 압축 시 생기는 완전 슬립, (b) 동일 나노선의 인장 시 생기는 부분 슬립. 선발 부분 전위만 생성 및 이동하여 적층결합(붉은 띠)이 넓어지는 형태를 띤다(figure copyright: A. Cao and E. Ma, Acta Mater., 2008, 56, 4816).

적층결합에너지가 계산되어 있고 실험과도 잘 일치하는 것이 알려져 있다.

면심입방 구조를 [011] 방향에서 투사해서 본 그림을 보면, {111} 면의 원자층이 ...ABCABC... 형태로 적층되어 있는 것을 볼 수 있다. 그림 2에서 보이듯이 한층의 원자층이  $a\sqrt{2}[11]/6$  지점에 위치한 국소 최소점(local minimum)으로 움직인 상태를 적층결합이라고 일컫는다. 해당 원자층이 다시  $a\sqrt{2}[11]/6$ 만큼 움직여 전역 최소점(global minimum)으로 이동하면 최종적으로  $a\sqrt{2}[101]/2$ 의 슬립이 생기고[슬립의 크기는 버거스 벡터(Burgers vector)라고 함], 그림 2(f)와 같은 선결함을 완전 전위(perfect dislocation)라고 일컫는다. 그림 2(g)와 같이 먼저 형성되는  $a\sqrt{2}[11]/6$  방향의 부분 슬립(partial slip)에 의한 선결함을 선발 부분 전위(leading partial dislocation), 뒤따라 형성되는  $a\sqrt{2}[\bar{1}\bar{1}1]/6$  방향의 부분 슬립에 의한 선결함을 후발 부분 전위(trailing partial dislocation)라고 일컫는다. 두 부분 전위의 사이에는 적층 결함이 존재하게 된다. 이와 대조적으로 같은 원자층이 움직여서 전역 최소점으로 가는 대신, 인접한 원자층들이  $a\sqrt{2}[11]/6$  지점으로 이동하는 현상이 반복되면 그림 1(e)와 같이 ...ABCA/CBACBA... 형태의 거울 대칭성을 갖는 구조가 형성되는데 이를 쌍정(twin)이라고 일컫는다.

### 면심입방 금속나노선의 변형 메커니즘: 슬립과 쌍정

거시적인 면심입방 금속 소재의 경우, 전위가 2개

의 부분 전위로 나누어지더라도 두 전위 사이에 존재하는 적층 결합의 너비(수 나노미터 가량)가 시편의 크기나 미시구조의 크기에 비해 매우 작기 때문에,  $a\sqrt{2}[101]/2$ 의 완전 버거스 벡터만을

고려한 슈미드 지수 계산으로 변형 메커니즘을 설명할 수 있다. 그러나 금속 나노선의 경우 세 가지의 다른 변형 메커니즘이 실험과 시뮬레이션에 의해 관측되었다. 완전한 버거스 벡터만큼의 전단을 수반하는 완전 슬립(full slip), 시편의 여러 곳에 부분 버거스 벡터만큼의 전단과 다수의 적층 결함 형성을 수반하는 부분 슬립(partial slip), 하중이 가해짐에 따라서 쌍정(twin)이 생성되고 성장하는 변형메커니즘으로 대별될 수 있다.

거시 소재와 가장 다른 나노선 변형의 특징은 압축과 인장에서의 비대칭적인 기계적 특성이다. 우선, 높은 표면 비율로 인해 표면응력(대부분 압축응력)이 마치 잔류응력과 같이 작용하여 격자길이(lattice constant)가 거시소재와는 달라지고 선형 탄성영역의 길이를 압축과 인장에 대해 조금 다르게 하는 요인으로 작용한다. 나노선의 소성 역시 그림 3과 같이 압축에서는 완전 슬립이 관측되는 반면, 인장에서는 부분 슬립이 생기는 것과 같은 비대칭적 변형 메커니즘 현상이 관측되고 이를 슈미드 지수 및 일반화된 적층결합 에너지 측면에서 이해할 수 있다.

표 1에 면심입방 금속 나노선의 결정 방위와 하중 방향에 따른 세 가지 버거스 벡터(선발 부분 전위, 후발 부분 전위, 완전 전위)에 대한 슈미드 지수가 표현되어 있다. 완전 전위에 대해서는 압축과 인장 방향 하중에 대해 슈미드 지수가 동일하나, 부분 전위들에 대해서는 하중 방향에 따라서 슈미드 지수가 달라지므로 변형 메커니즘 역시 달라진다. 선발 부분 전위의 슈미드 지수가 후발 부분 전위의 슈미드 지수보다 높



표 1 면심입방 금속 나노선의 결정 방위 및 하중 방식에 따른 슈미드 지수

방위	하중 방식	선발 부분 전위	후발 부분 전위	완전 전위	예측된 변형 메커니즘
〈100〉	인장	0.24	0.47	0.41	완전 슬립
	압축	0.47	0.24	0.41	부분 슬립/쌍정
〈110〉	인장	0.47	0.24	0.41	부분 슬립/쌍정
	압축	0.24	0.47	0.41	완전 슬립
〈111〉	인장	0.31	0.16	0.27	완전 슬립
	압축	0.16	0.31	0.27	부분 슬립/쌍정

을 경우는 부분 슬립 혹은 쌍정 변형이 예측되고, 후발 부분 전위의 슈미드 지수가 더 높은 경우에는 선발 부분 전위가 생성된 직후 곧바로 후발 부분 전위가 생성되므로 완전 슬립 변형이 될 것을 예측할 수 있다.

슈미드 지수만으로 완전 슬립의 진행 여부는 예측할 수 있으나, 부분 슬립과 쌍정은 동일한 슈미드 지수를 갖기 때문에 슈미드 지수만으로는 둘 중에 어떤 메커니즘이 발현될지 예측하기에 한계가 있다. 이 때, 일반화된 적층 결함 에너지 곡선을 비교하여 부분 슬립과 쌍정 중에 더 선호되는 메커니즘을 예측할 수 있다. 그림 2(b)에 적층 결함 형성 후, 바로 인접한 슬립 면에서 동일한 방향으로 슬립이 생기는 경우에 대한 에너지 곡선이 파란 선으로 도시되어 있다. 결함이 없는 구조에서 적층 결함이 형성될 때까지의 에너지 장벽[그림 2(b)의  $E_{USF}$ ]과, 적층결함[그림 2(b)의  $E_{ISF}$ ]이 형성된 후 인접 슬립 면에서 같은 방향으로 슬립이 될 때의 에너지 장벽[그림 2(b)의  $E_{UT}$ ]의 크기를 비교해서, 전자가 크면 나노선의 여러 위치에서 적층결함이 형성되는 것이 선호되고, 후자가 크면 쌍정의 형성 및 성장을 통한 변형이 선호되는 것을 알 수 있다.

즉, 아래와 같은 무차원수  $\tau = \frac{E_{USF}}{E_{UT} - E_{ISF}}$ 을 정의할 때,

$\tau$ 가 1보다 작으면 부분슬립이, 1보다 크면 쌍정을 통한 변형이 선호된다고 할 수 있다.

## 맺음말

전산나노역학을 이용한 소성 연구는, 양자해석을 이용한 경험적 포텐셜(empirical potential)의 향상으로 분자동역학의 정확도를 높이거나 소재의 탄성 계수 및 일반화된 적층결함 에너지를 정확히 계산하는 연구, 분자동역학을 이용한 100nm 이하 크기 소재의 소성 연구, 분자동역학에서 구한 전위의 이동도 및 전위 간의 상호작용을 입력치로 한 전위동역학을 이용한  $10\mu\text{m}$  이하 소재의 연구, 분자동역학과 전위동역학의 결과를 반영한 결정 소성 유한요소법(crystal plasticity FEM)을 이용한 거시적인 연구 등 다양한 영역에 사용되고 있다.

전산나노역학의 주요방법론인 양자해석, 분자동역학, 전위동역학 등은 기존의 연속체 역학에서 모사할 수 없는 원자레벨의 해상도와 정확도를 가능케 한다. 그러나 이 글의 예처럼 시뮬레이션을 효과적으로 설계하고 해석하기 위해서는 소재의 슬립시스템에 대한 원자레벨에서의 이해는 물론, 모든 원자 혹은 모든 전위를 포함하는 극히 많은 자유도의 모델링 결과 해석을 위한 통계열역학이나 전위역학 이론에 대한 깊은 이해가 없다면 그 효용성이 많이 제한적일 것이다. 전통적인 기계공학 지식의 탄탄한 바탕 위에 재료공학 및 물리학의 지식을 쌓은 융합연구를 할 수 있는 인재의 육성을 도모하고 전산나노역학의 방법론이 기존 소재의 해석을 넘어 뛰어난 기계적 특성을 가진 소재의 설계까지 효과적으로 활용되고 공헌할 수 있기를 기원한다.