

재료결정립계상의 입계확산크립 모델

김형섭*

A boundary diffusion creep model of grain boundary phase of materials

H. S. Kim

Abstract

In describing the plastic deformation behaviour of fine grained materials, a phase mixture model in which a polycrystalline material is regarded as a mixture of a crystalline phase and a grain boundary phase has been successful. The deformation mechanism for the grain boundary phase, which is necessary for applying the phase mixture model, is modelled as a diffusional flow of matter through the grain boundary. The proposed model can explain the strain rate and grain size dependence of the strength of the grain boundary phase.

Key Words : Boundary Diffusion Creep, Grain Boundary Phase, Nanocrystalline Materials

1. 서론

최근 물리, 화학, 재료과학 분야에서 결정립의 크기가 100 nm이하인 다결정재료인 나노결정재료에 대한 관심이 고조되어, 나노결정재료의 제조공정 및 기초적인 물성에 대한 이해에 많은 발전이 이루어지고 있다 (1,2). 나노결정재료는 매우 작은 결정립도로 인하여 결정립계에 존재하는 원자의 비율이 높아 조대한 다결정재료와 상이한 물성을 보인다. 재료의 결정립도가 나노미터 정도로 미세해질 때, 조대한 재료에서 보이는 결정립도 효과와 다르게 나타나는 물성의 큰 변화 중의 하나가 강도

와 경도이다.

일반 다결정금속의 강도는 결정립도가 미세해짐에 따라 증가하는 아래의 Hall-Petch식 (3,4)이 잘 알려져 있다. 비록 많은 다결정 금속에서 결정립도가 감소하면 강도와 경도가 증가하는 Hall-Petch식이 잘 적용되지만, 결정립도가 나노미터의 영역에서는 이 관계가 성립하지 않는 실험결과들이 순금속 (5), 합금 (6), 산화물 (7)에서 보고되고 있다. 실제로 이 영역에서 결정립도가 작아질 때 재료의 연화가 나타나고 이를 결정립도연화 (grain size softening) 또는 역 inverse Hall-Petch관계라고 부르고 있다. 이 결과를 나노결정재료 시편의 제조와 나노

* 충남대학교 금속공학과

결정재료의 결정립도를 조대화시키는 열처리과정에서 발생한 결함 때문이라는 주장⁽⁸⁾도 있지만, 많은 연구자들은 이를 실제의 현상이라고 보고 여러 가지의 이론으로 설명을 시도한다. 나노결정재료에서 결정립이 너무 작아 전위의 집적이 유지될 수 없고 실제로 전위가 거의 발견되지 않아 Hall-Petch식이 유도된 전위모델로는 재료강도의 변화를 설명할 수가 없다. 따라서 나노결정재료에서의 변형거동을 설명할 다른 강화기구가 필요하게 되었다.

이러한 나노결정재료의 기계적 성질의 원인을 설명하기 위한 시도가, 결정립계미끄러짐⁽⁹⁾, 결정립계크립^(5,6), 삼축선 (triple line junction) 파괴분율의 기여⁽¹⁰⁾, 상변태⁽¹¹⁾, 결정립계에서의 전위 생성과 소멸⁽¹²⁾, 전위선 인장의 결정립도 의존성⁽¹³⁾, 전위 집적의 억제⁽¹⁴⁾, 미세조직의 결정립도 의존성⁽¹⁵⁾, 삼축선 (triple line junction)을 통한 확산크립⁽¹⁶⁾, 상혼합 모델 (phase mixture model)⁽¹⁶⁻²²⁾ 등, 다양하게 진행되고 있는데, 상혼합 모델은 그 개념이 간단하고 실제 현상을 잘 설명하고 있다.

상혼합 모델은 결정립내부 (crystallite)와 결정립계를 서로 물성이 상이한 상으로 간주하여, 순수한 단일재료도 다상의 복합재료로 놓고 재료의 유효성질을 혼합물 (rule of mixtures)이나 유효요소법을 이용하여 구하는 방법이다. 그런데, 이 경우 각 상 (결정립, 결정립계)의 기계적 성질을 미리 알아야 하는데, 기존의 연구에서는 결정립내부의 기계적 성질은 조대한 재료의 성질과 같다고 놓거나 전위진화에 기초한 통합형집소성이론⁽²³⁾을 이용하고 있다. 또한 결정립계의 기계적 성질은 나노결정재료의 물성으로부터 유추하는 방법이 있으나 이는 이론적 근거가 희박하고 임의로 물성을 조절할 수 있다는 약점이 있어, 결정립 재료보다 낮은 탄성계수와 높은 항복강도를 갖는 비정질 재료의 물성과 같다는 가정이 더 타당성이 있어 보인다. 비정질 재료로 가정한 결정립계상의 모델이 상혼합모델의 적용에 있어서 좋은 결과를 나타내고는 있지만, 여전히 결정립계상의 변형을 기술할 수 있는 타당성이 있는 이론적 구성모델의 필요성은 존재한다.

저자는 기존의 연구에서 결정립계상의 결정립확산크립 모델을 제안하여 나노결정재료의 소성거동을 해석하였고, 이번의 연구에서는 결정립계 단독상의 변형거동을 기술할 수 있는 이론적인 구성모델을 설명하고 제안한 모델의 적용 예를 보이고자 한다.

2. 결정립계확산크립 모델

일반적으로 결정립계에 존재하는 원자들은 허술하게 배열되어 있으므로 결정립계상의 변형기구는 결정립계를 통한 확산에 의한 물질전달과 관계가 있을 것이다. 따라서 분리된 상으로서의 결정립계의 변형기구는 확산유동이라고 가정한다.

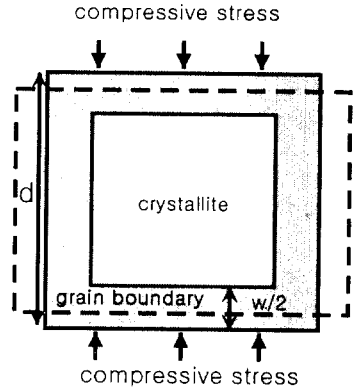


Fig. 1 A schematic model for deformation of the grain-boundary phase

Fig 1에 본 논문에서 제안한 확산기구에 의한 결정립계의 변형모델의 개략도를 나타내었다. 문제를 단순화시키기 위하여 단위포를 변의 길이가 d 인 육면체의 결정립과 이를 둘러싸고 있는 두께 w 의 결정립계로 이상화시켰다. 수직방향의 일축압축의 하중 상태를 생각하면, 결정립계의 재료는 압축응력을 받는 수평의 층에서 이에 수직인 층으로 유동을 일으킨다. 수평의 경계층의 재료가 압축을 받아 늘리는 특정시간 (characteristic time) t_c 는, 결정립계의 변형률 ϵ_{bd} 을 이용하여, 다음과 같이 구할 수 있다.

$$\epsilon_{bd} \approx \frac{\dot{w}}{w} \approx \frac{1}{t_c} \quad (1)$$

$$t_c = \frac{1}{\dot{\epsilon}_{bd}} \quad (2)$$

여기서 하첨자 bd 는 입계확산을 나타낸다. 특정시간 t_c 는 수평 경계층의 원자가 확산유동에 의해 고갈되는 시간이므로, 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$t_c = \frac{Nwd^2}{J_v[d^2 - (d-w)^2]} = \frac{Nd^2}{J_v(2d-w)} \quad (3)$$

여기서 N은 결정립계상의 단위부피 당 원자위치의 수이고, 경계층의 부피와 단면적은 각각 $w d^2$ 와 $d^2 - (d-w)^2$ 이다. 경계층을 통한 공공이 확산유속 J_v 는 Fick의 제1법칙에 의해 다음과 같이 표시된다.

$$J_v = D_{bd}^m N \frac{\Delta c}{d} \quad (4)$$

확산계수 D에서의 상첨자 m은 공공의 이동의 활성화에너지를 나타낸다. $D_{bd}^m = D_{bd,0}^m \exp(-Q_{bd}^m/kT)$ 이다.

결정립계의 수직부와 수평부 사이의 공공농도의 차이는

$$\Delta c = \frac{\Omega_b \sigma}{kT} c_0 = \frac{\Omega_b \sigma}{kT} \exp\left(-\frac{Q_{bd}^f}{kT}\right) \quad (5)$$

c_0 는 온도 T에서 응력이 없는 결정에서의 평형공공농도, Ω_b 는 원자부피, Q_{bd}^f 는 공공형성의 활성화에너지, σ 는 결정립계에 수직인 국부응력성분이다. 식 (5)에서 $\Omega_b \sigma/kT \ll 1$ 의 관계식이 사용되었다.

식 (2)-(5)를 결합시키면 결정립계에서의 변형률속도는,

$$\dot{\epsilon}_{bd} = D_{bd}^{sd} \frac{\Omega_b \sigma}{kT} \frac{(2d-w)}{d^3} \quad (6)$$

여기서 결정립계 내부에서의 자기확산계수 D_{bd}^{sd} 는

$$D_{bd}^{sd} = D_{bd}^m \exp\left(-\frac{Q_{bd}}{kT}\right) = D_{bd,0}^m \exp\left(-\frac{Q_{bd}^f + Q_{bd}^m}{kT}\right) \quad (7)$$

d가 w보다 훨씬 크다면 식 (6)은 다음 식 (8)이 된다.

$$\dot{\epsilon}_{bd} = 2 \frac{\Omega_b \sigma}{kT} \frac{D_{bd}^{sd}}{d^2} \quad (8)$$

식 (8)에서 소성변형률속도식이 결정립계 두께인 w를 포함하고 있지 않는 것이 다른 확산크립식과 다른 중요한 점이다. 결정립계상이 비압축성이라는 가정을 이용하여 식 (8)로부터 결정립계 수직층의 소성변형량을 구할 수 있다.

3. 이론적 해석 및 고찰

제안된 모델을 Cu에 대하여 적용하였다. Cu 결정립계상의 $D_{gb}^{sd} = 2.6 \times 10^{-21} \text{ m}^2/\text{s}$ (1)로 하였다. 식 (8)에서 결정립도와 변형률속도에 따라 응력값이 무한대로 증가하는 것을 방지하도록, 본 연구에서는 결정립계상의 강도의 최대값을 비정질의 강도 σ_{am} 로 설정하였다. 비정질 Cu의 강도를 990 MPa로 하였다.

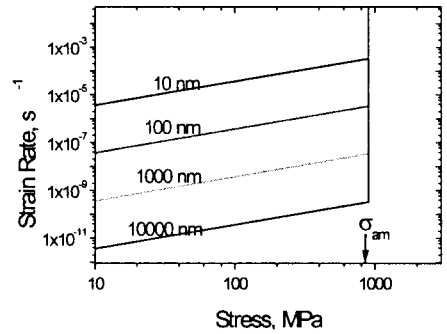


Fig. 2 Effect of grain size on the stress dependence of the creep rate for the grain-boundary phase of Cu (σ_{am} denotes the strength of amorphous Cu)

Fig 2에 식 (8)에 따른 결정립계상의 이론적인 응력-변형률속도를 log-log그림으로 나타내었다. 일정한 결정립도의 Cu에서 응력에 증가할수록 변형률속도는 선형적으로 증가하여 응력의 최대치인 σ_{am} 에 도달한다. 결정립도가 감소하면 변형률속도는 증가하였으며, 결정립도에 무관하게 응력-변형률의 log-log그림에서 같은 기울기의 증가경향을 보인다. 이 그림으로부터 결정립도가 미세해질수록 결정립계확산크립으로부터 비정질재료의 강도로 천이되는 임계변형률속도는 증가함을 알 수 있다. 또한 동일한 응력상태에서는 결정립이 미세할수록 변형률속도가 증가하는, 즉 inverse Hall-Petch 관계가 됨을 알 수 있다.

결정립계상 응력의 결정립도 의존성을 고찰하기 위하여 Fig 3에 여러 가지 변형률속도에서 Cu의 응력-(결정립도) $^{-1/2}$ 인 Hall-Petch 그림을 그렸다. 일정한 변형률속도에서 결정립도 d가 증가할수록, 식 (8)과 Fig 2에서 나타난 것과 마찬가지로, 응력이 증가하여 최대값인 σ_{am} 에 도달한다. 최대값에 도달한 이후에는 일정한 값으로 유지된다.

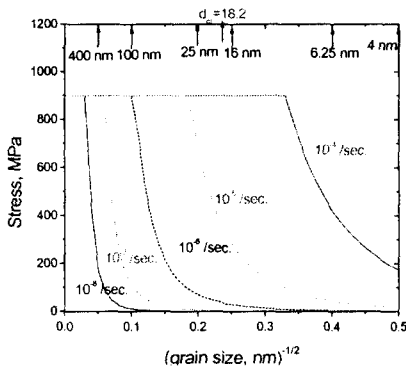


Fig. 3 Grain size dependence of stress for the grain-boundary phase of Cu at different strain rates

4. 결론

결정립계 단독상의 응력-변형률관계를 구하기 위하여 경계확산기구에 의한 크립기구에 의한 모델을 제시하였다. 전위모델에 의한 결정립계상의 변형거동과 함께 상 혼합모델에 이용하면, 다결정재료의 변형거동의 결정립도 의존성 및 변형률속도 의존성을 설명할 수 하는 기초 이론으로서 그 중요성이 있다.

참고 문헌

- (1) Gleiter, H., 1989, *Prog. Mater. Sci.* Vol. 33, p. 224.
- (2) Suryanarayana, C., 1995, *Int. Metal. Rev.* Vol. 40, p. 41
- (3) Hall, E. O., 1951, *Proc. Phys. Soc.* Vol. B64, p. 747.
- (4) Petch, N. J., 1953, *J. Iron. Steel Inst.* Vol. 174, p. 25.
- (5) Chokshi, A. H., Rosen, A., Karch, J. and Gleiter, H., 1989, *Scripta Metall.* Vol. 23, p. 1679.
- (6) Lu, K., Wei, W. D. and Wang, J. T., 1990, *Scripta Metall. Mater.* Vol. 24, p. 2319.
- (7) Hofler H. J. and Averback, R. S., 1990, *Scripta Metall. Mater.* Vol. 24, p. 2401.
- (8) Youngdahl, C. J., Sanders, P. G., Eastman J. A. and Weertman, J. R., 1997, *Scripta Mater.* Vol.

- 37, p. 809.
- (9) Hahn, H. and Padmanabhan, K. A., 1997, *Phil. Mag.* Vol. B76, p. 559.
- (10) Suryanarayana, C., Mukhopadhyay, D., Patankar, S. N., and Froes, F. H., 1992, *J. Mater. Res.* Vol. 7, p. 2114.
- (11) Grzeta, B., Stubicar, M., Cowlam N. and Trojko, R., 1987, *Phil. Mag.* Vol. A55, p. 227.
- (12) Morris, D. G. and Morris, M. A., 1991, *Acta Metall. Mater.* Vol. 39, p. 1763.
- (13) Scattergood, R. O., and Koch, C. C., 1992, *Scripta Metall. Mater.* Vol. 27, p. 1195.
- (14) Nieh T. G. and Wadsworth, J., 1996, *Scripta Metall. Mater.* Vol. 25, p. 955.
- (15) Liu, X. D., Nagumo M. and Umemoto, M., 1997, *Mater. Trans. JIM* Vol. 38, p. 1033.
- (16) Wang, N., Wang, Z., Aust, K. T. and Erb, U., 1995, *Acta Metall. Mater.* Vol. 43, p. 519.
- (17) Carsley, J. E., Ning, J., Milligan, W. M., Hackney, S. A. and Aifantis, E. C., 1995, *Nanostructured Mater.* Vol. 5, p. 441.
- (18) Kim, H. S., Suryanarayana, C., Kim, S-J. and Chun, B. S., 1998, *Powder Metall.* Vol. 41, p. 217.
- (19) Bush, M. B., 1993, *Mater. Sci. Eng.* Vol. A161, p. 127.
- (20) Kim, H. S., *Scripta Mater.* 1998, Vol. 39, p. 1057.
- (21) Kim, H. S., Bush, M. B. and Estrin, Y., 2000, *Mater. Sci. Eng.* Vol. 276, p. 180.
- (22) Kim, H. S., Estrin, Y. and Bush, M. B., 2000, *Acta Mater.* Vol. 48, p. 493.
- (23) Estrin, Y., 1996, "Unified Constitutive Laws of Plastic Deformation" (edited by A. S. Krausz and K. Krausz), pp. 69-106. Academic Press.