

나노재료 입계상의 소성변형에 대한 입계확산크립 모델

김형섭* · 오승탁** · 이재성**

(2001년 4월 28일 접수)

A Boundary Diffusion Creep Model for the Plastic Deformation of Grain Boundary Phase of Nanocrystalline Materials

H. S. Kim, S. T. Oh and J. S. Lee

Abstract

In describing the plastic deformation behaviour of ultrafine-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 to polycrystalline materials, is modelled as a diffusional flow of matter along the grain boundary. A constitutive equation for the boundary diffusion creep of the boundary phase was proposed, in which the strain rate is proportional to (stress/grain size²). The upper limit of the stress of the boundary phase was set to equal to the strength of the amorphous phase. The proposed model can explain the strain rate and grain size dependence of the strength of the grain boundary phase. Successful applications of the model compared with published experimental data are described.

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

1. 서론

최근 물리, 화학, 재료과학 분야에서 결정립의 크기가 100nm이하인 다결정재료인 나노결정재료에 대한 관심이 고조되어, 나노결정재료의 제조공정 및 기초적인 물성에 대한 이해에 많은 발전이 이루어지고 있다^(1,2). 나노결정

재료는 매우 미세한 결정립도로 인하여 결정립계에 존재하는 원자의 비율이 높음으로 인하여 조대한 다결정재료와는 상이한 물성을 보인다. 재료의 결정립도가 나노미터 정도로 미세해질 때, 조대한 재료에서 보이는 결정립도 효과와는 다르게 나타나는 물성의 변화 중의 하나가 강도와 경도이다.

* 충남대학교 금속공학과
** 한양대학교 금속재료공학과

일반 다결정금속의 강도는 결정립도가 미세해짐에 따라 증가하는 아래의 Hall-Petch식⁽³⁾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 많은 재료들⁽⁴⁻⁶⁾에서 보고되고 있다. 실제로 이 영역에서 결정립도가 작아질 때 재료의 연화가 나타나고 이를 결정립도연화 (grain size softening) 또는 역 (Inverse) Hall-Petch관계라고 부르고 있다. 나노결정재료에서는 결정립이 너무 작아 전위의 집적이 유지될 수 없고 실제로 전위가 거의 발견되지 않아 Hall-Petch 식이 유도된 전위모델로는 재료강도의 변화를 설명할 수가 없다. 따라서 나노결정재료에서의 변형거동을 설명할 다른 강화기구가 필요하게 되었다.

이러한 나노결정재료의 기계적 성질의 원인을 설명하기 위해 다양한 모델이 제안되고 있는데, 상혼합 모델 (Phase Mixture Model)⁽⁷⁻¹²⁾은 그 개념이 간단하고 실제 현상을 잘 설명하고 있어 유용하다.

상혼합 모델은 결정립내부와 결정립계를 서로 물성이 상이한 상으로 간주하여, 순수한 단일재료도 다상의 복합재료로 놓고 재료의 유효성질을 혼합률 (rule of mixtures)이나 유한요소법을 이용하여 구하는 방법이다. 그런데, 이 경우 각 상 (결정립, 결정립계)의 기계적 성질을 미리 알아야 하는데, 기존의 연구에서 결정립내부의 기계적 성질은 조대한 재료의 성질과 같다고 놓거나 전위진화에 기초한 통합형점소성이론 (Unified Viscoplastic Theory)^(10,13)을 이용하고 있다. 또한 결정립계상의 기계적 성질은 나노결정재료의 물성으로부터 유추하는 방법이 있으나 이는 이론적 근거가 희박하고 임의로 물성을 맞출 수 있다는 약점이 있으므로, 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 해석한 바가 있고, 이번의 연구에서는 결정립계 단독상의 변형거동을 기술할 수 있는 이론적인 구성모델을 설명하고 제안한 모델의 적용 예를 보이고자 한다.

2. 결정립계 확산크립 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. 또한 이 확산유동에 의한 변형기구는 결정립계가 가질 수 있는 최대강도 (본 연구에서는 비정질 상태로 가정)에 도달하기까지 작용한다고 가정하였다.

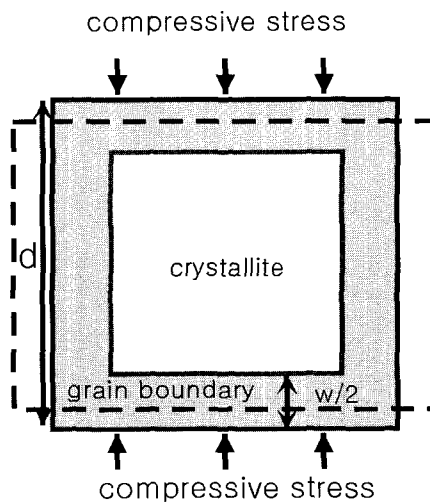


Fig.1 A schematic model for deformation of the grain boundary phase

Fig. 1에 본 논문에서 제안한 결정립계확산기구에 의한 결정립계의 변형모델의 개략도를 나타내었다. 문제를 단순화시키기 위하여 단위포를 변의 길이가 d인 육면체의 결정립과 이를 둘러싸고 있는 두께 w의 결정립계로 이상화시켰다. 수직방향의 일축압축의 하중 상태를 생각하면, 결정립계의 재료는 압축응력을 받는 수평의 층으로부터 이에 수직인 층으로 유동을 일으킨다. 수평의 경계층의 재료가 압축을 받아 놀리는 특정시간 (characteristic time) t_c 는, 결정립계의 변형률속도 $\dot{\epsilon}_{bd}$ 을 이용하여, 다음과 같이 구할 수 있다.

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

따라서

$$t_c \approx 1 / \dot{\epsilon}_{bd} \quad (2)$$

여기서 하첨자 bd는 입계확산을 나타낸다. 특징시간 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.

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

위 식에서, 확산계수 D에서의 상첨자 m은 공공의 이동을 위한 활성화에너지에 관계됨을 나타낸다. 결정립계의 확산계수 $D_{bd}^m = D_{bd,0}^m \exp(-Q_{bd}^m/kT)$ 이다. 결정립계의 수직부와 수평부 사이의 공공농도의 차이 Δc 는 다음과 같다.

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

여기서 c_0 는 온도 T에서 응력이 없는 상태의 결정에서의 평형공공농도, Ω_b 는 결정립계에서의 원자부피, Q_{bd}^f 는 공공의 형성에 필요한 활성화에너지, σ 는 결정립계에 수직으로 작용하는 국부응력성분이다. 식 (5)의 유도에서 $\Omega_b \sigma / kT \ll 1$ 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

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

결정립도 d가 결정립계의 폭 w보다 훨씬 크다면 식 (6)은 다음 식(8)이 된다.

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

변형률속도가 응력에 비례하는 최종식 (8)은 점성이 결정립도와 결정립계의 자기확산계수에 의해서 결정되는 점성뉴토니안 유동법칙의 특별한 형태이다. 식 (8)의 소성변형률속도식이 결정립계 두께 w를 포함하고 있지 않은 것이 기존의 경계확산크립 모델인 Coble의 확산크립식⁽¹⁴⁾과 다른 중요한 점이다. 결정립계상이 비압축성이라는 가정을 이용하여 식 (8)로부터 결정립계 수직층의 소성변형량을 구할 수 있다.

Table 1에 입내확산식 (Nabarro-Herring creep)⁽¹⁴⁾, 입계확산식 (Coble creep)⁽¹⁴⁾, Raj-Ashby 모델⁽¹⁵⁾, Conrad-Narayan 모델⁽¹⁵⁾, Harper-Dorn 모델⁽¹⁴⁾ 및 본 연구에서 제안하는 경계층입계확산식 (K-E-B creep)을 비교하여 나타내었다. 여기서 하첨자 ld는 입내확산을 나타낸다. b는 버거스벡터, h는 결정립계돌기의 높이, ν_D 는 Debye 주파수이다. 경계층입계확산크립식은 N-H크립식과 마찬가지로 변형률속도가 d^2 에 비례하지만 Coble크립과 마찬가지로 경계확산계수를 사용함이 특징적이다.

Table 1 Constitutive equations for diffusion plastic deformation mechanisms

Model	Equation	Ref.
Nabarro-Herring	$\dot{\epsilon} = 14 \frac{\Omega}{kT} \frac{D_{ld}\sigma}{d^2}$	[14]
Coble	$\dot{\epsilon} = 14\pi \frac{\Omega}{kT} \frac{wD_{bd}\sigma}{d^3}$	[14]
Raj-Ashby	$\dot{\epsilon} = \frac{w}{h^2} \frac{\Omega}{kT} \frac{D_{bd}\sigma}{d}$	[15]
Harper-Dorn	$\dot{\epsilon} = 10^{-9} \frac{b}{kT} D_{bd}\sigma$	[14]
Kim-Estrin-Bush	$\dot{\epsilon} = 2 \frac{\Omega}{kT} \frac{D_{bd}\sigma}{d^2}$	present

3. 이론적 해석 및 고찰

제안된 경계상의 결정립계확산크립 모델을 Cu에 대하여 적용하였다. 결정립과 결정립계상의 부피비에 기초한 상혼합모델을 이용하여 다결정 Cu재료의 강도의 결정립도 및 변형속도 의존성을 조사하였다. 결정립상의 응력은 전위밀도 진화에 기초한 통합형점소성 구성이론으로부터 구하여 재료의 조직학적 특성을 고려할 수 있도록 하였다. 자세한 상혼합모델의 계산은 문헌 [12]에 나타나 있다. Cu 결정립계상의 확산크립식 (8)에 필요한 물성자료는 $D_{gb}^{sd}=2.6 \times 10^{-21} \text{ m}^2/\text{s}$ ⁽¹¹⁾로 하였는데, 이 값은 조대한 결정에서의 값 $D_{gb}^{sd}=4.8 \times 10^{-24} \text{ m}^2/\text{s}$ ⁽¹⁴⁾과는 차이가 나지만 나노결정 Cu에서 구한 $D_{gb}^{sd}=1.61 \times 10^{-21} \text{ m}^2/\text{s}$ ⁽¹⁶⁾과는 비슷한 값이다.

식 (8)에 따르면 결정립도와 변형률속도가 증가함에 따라 결정립계상의 응력값이 무한대로 증가할 수 있으므로, 이를 방지하도록 상한선이 필요하다. 본 연구에서는 이 결정립계상의 강도의 최대값을 비정질의 강도 σ_{am} 로 설정하였다. 이번 연구에서 결정립계상은 비정질상과 같이 완전소성거동을 한다고 보고, 비정질 Cu의 강도를 990 MPa ⁽¹²⁾로 하였다. 또 다른 가능한 결정립계상의 상한강도는 결정재료의 이론강도인 3800 MPa이 될 수 있는데, 이 값은, 계산한 결과, 전체 강도를 너무 크게 나타내므로, 이를 배제시켰다.

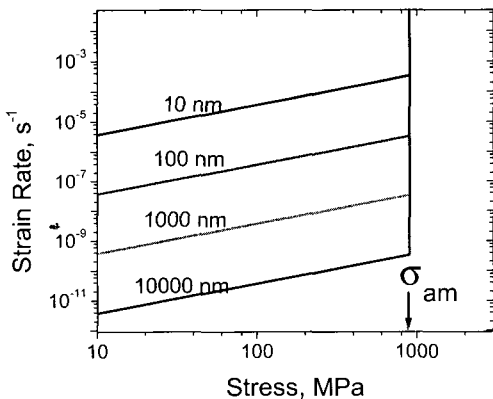


Fig. 2 Effect of grain size on the stress dependence of the creep rate for the grain boundary phase of Cu (σ_{am} denotes the strength of amorphous Cu)

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 증가 경향을 보인다. 이 그림으로부터 결정립도가 미세해질수록 결정립계확산크립으로부터 비정질재료의 강도로 천이되는 임계변형률속도는 증가함을 알 수 있다. 또한 동일한 응력상태에서는 결정립이 미세할수록 변형률속도가 증가하는, 즉 역 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-Petch그림을 그렸다. 일정한 변형률속도에서 결정립도 d 가 증가할수록, 식 (8)과 Fig. 2에서 나타난 것과 마찬가지로, 응력이 증가하여 최대값인 σ_{am} 에 도달한다. 최대값에 도달한 이후에는 일정한 값으로 유지된다.

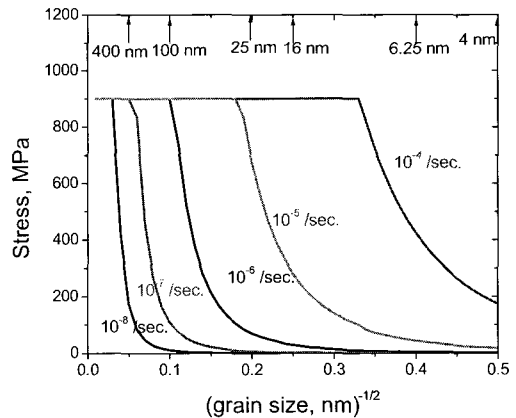


Fig. 3 Grain size dependence of stress for the grain boundary phase of Cu at different strain rates

Fig. 4에 상혼합모델을 이용하여 계산한 여러 가지 결정립도의 Cu에 대한 응력-변형률 곡선을 문헌의 실험값과 함께 나타내었다. 나노결정재료에서 많이 나타나는 결함 및 결정립도, 측정 등에서의 실험의 오차를 고려하면 이론결과와 계산결과의 변형거동은 잘 일치한다고 볼 수 있다. 이 그림에서는 결정립도가 20nm 이하로는 내려가지 않아 역Hall-Petch 현상은 나타나지 않았다.

후 기

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구 (2000-1- 30100-007-3) 지원으로 수행되었음.

참 고 문 헌

- (1) Gleiter, H., 1989, "Nanocrystalline Materials", Prog. Mater. Sci., Vol. 33, pp. 223~315.
- (2) Chiang, Y-M., 1997, "Introduction and Overview: Physical Properties of nanocrystalline Materials", J. Electroceramics, Vol. 1, pp. 205~209.
- (3) Dieter, G. E., 1976, "Mechanical Metallurgy", McGraw-Hill Inc. Tokyo, p. 195.
- (4) Chokshi, A. H., Rosen, A., Karch, J. and Gleiter, H., 1989, "On the Validity of the Hall-Petch Relationship in Nanocrystalline Materials", Scripta Metall., Vol. 23, pp. 1679~1684.
- (5) Hoefler, H. J. and Averback, R. S., 1990, "Grain Growth in Nanocrystalline TiO₂ and Its relation to Vickers Hardness and Fracture Toughness", Scripta Metall. Mater., Vol. 24, pp. 2401~2406.
- (6) Sanders, P. G., Eastman, J. A. and Weertman, J. R., 1995, "Tensile Behaviour of Nanocrystalline Copper", in Processing and Properties of Nanocrystalline Materials, Suryanarayana, C., Singh, J. and Froes, F. H. Ed., TMS, pp. 397~405.
- (7) Carsley, J. E., Ning, J., Milligan, W. W., Hackney, S. A. and Aifantis, E. C., 1995, "A Simple Mixtures-based Model for the Grain Size Dependence of Strength in Nanocrystalline Metals", Nanostructured Mater., Vol. 5, pp. 441~448.
- (8) Kim, H. S., Suryanarayana, C., Kim, S-J. and Chun, B. S., 1998, "A Finite Element Analysis of Mechanical Behavior of Nanocrystalline Copper", Powder Metall., Vol. 41, pp. 217~220.
- (9) Kim, H. S., 1998, "A Composite Model for Hardness of Nanocrystalline Materials", J. Kor. Inst. Met. & Mater., Vol. 36, pp. 2080~2084.
- (10) Kim, H. S., Bush, M. B. and Estrin, Y., 2000, "A Phase Mixture Model of a Particle Reinforced Composite with Fine Microstructure", Mater. Sci. Eng., Vol. A276, pp. 175~185.

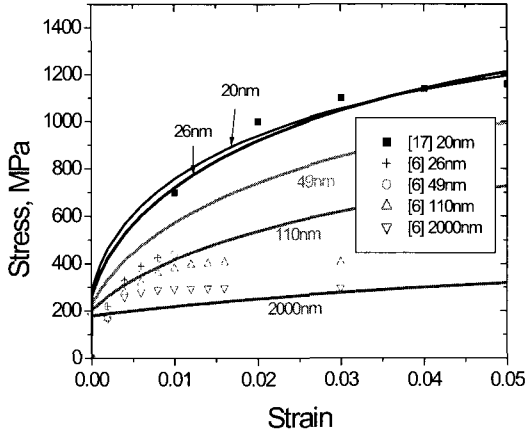


Fig. 4 Calculated and experimental stress-strain curves for Cu at the strain rate of 10^{-3} s^{-1} at room temperature

최근의 문헌 [15]에 나타난 또 다른 실험 (초미세 결정 MgO) 및 계산결과를 Table 2에 보였다. 1500 °C 및 1600 °C에서 미세한 MgO의 실험결과에서도 본 모델의 결과가 다른 모델의 이론치보다 잘 일치함을 알 수 있다.

Table 2 Comparison of predicted values of $\dot{\epsilon}T/\sigma$ (K/Pa-S) of Mg²⁺ ion with experiment⁽¹⁵⁾

T, K	N-H	Coble	R-A	C-N	present	Exper.
1773	7.8×10^{10}	1.9×10^{11}	1.0×10^{24}	1.9×10^{10}	1.3×10^8	1.38×10^8
1873	2.0×10^{10}	3.8×10^{11}	2.0×10^{24}	4.0×10^{10}	2.5×10^8	2.80×10^8

4. 결 론

결정립계 단독상의 응력-변형률 관계를 구하기 위하여 경계확산기구에 의한 크립모델 (K-E-B 크립)을 제시하였다. 결정립계를 통한 공공의 확산에 의해 경계층이 변형되는 제안된 모델의 이론식에서, 변형률속도는 (응력x 경계확산계수/결정립도²)에 비례하며 결정립계의 두께에는 무관함을 보인다. 여러 가지 결정립도의 Cu에서, 본 모델과 상혼합모델을 이용하여 구한 응력-변형률곡선은 실험과 비교적 잘 일치하였다. Conrad 등의 실험과 계산 결과에 의하면 본 모델의 계산결과가 N-H크립이나 Coble 크립 등 다른 모델보다 훨씬 잘 일치하였다.

- (11) Kim, H. S. and Bush, M. B., Nanostructured Mater., 1999, "The Effect of Grain Size and Porosity on the Elastic Modulus of Nanocrystalline Materials", Vol. 11, pp. 361~367.
- (12) Kim, H. S., Estrin, Y. and Bush, M. B., 2000, "Plastic Deformation Behaviour of Fine Grained Materials", Acta Mater., Vol. 48, pp. 493~504.
- (13) Estrin, Y., 1996, in Unified Constitutive Laws of Plastic Deformation, A. S. Krausz and K. Krausz Ed., Academic Press, pp. 69~106.
- (14) Frost, H. J. and Ashby, M. F., 1982, Deformation Mechanism Maps, The Plasticity and Creep of Metals and Ceramics, Pergamon Press, Oxford (1982) p. 21.
- (15) Conrad, H. and Narayan, J., 2000, "On the Grain Size Softening in Nanocrystalline Materials", Scripta Mater., Vol. 42, pp. 1025~1030.
- (16) Masumura, R. A., Hazzledine, P. M. and Pande, C. S., 1998, "Yield Stress of Fine Grained Materials", Acta Mater., Vol. 46, pp. 4527~4542.
- (17) Youngdahl, C. J., Sanders, P. G., Eastman, J. A. and Weertman, J. R., 1997, "Compressive Yield Strength of Nanocrystalline Cu and Pd", Scripta Mater., Vol. 37, pp. 809~813.
- (18) Yang, D. and Conrad, H., 2000, Metall. Mater. Trans., submitted.