

나노구조재료의 소성변형 성질의 변형률속도 의존성

윤승채¹, 김형섭[#]

Strain Rate Dependence of Plastic Deformation Properties of Nanostructured Materials

Seung Chae Yoon, Hyoung Seop Kim

(Received October 22, 2004)

Abstract

A phase mixture model was employed to simulate the deformation behaviour of metallic materials covering a wide grain size range from micrometer to nanometer scale. In this model a polycrystalline material is treated as a mixture of two phases: grain interior phase whose plastic deformation is governed by dislocation and diffusion mechanisms and grain boundary 'phase' whose plastic flow is controlled by a boundary diffusion mechanism. The main target of this study was the effect of grain size on stress and its strain rate sensitivity as well as on the strain hardening. Conventional Hall-Petch behaviour in coarse grained materials at high strain rates governed by the dislocation glide mechanism was shown to be replaced with inverse Hall-Petch behaviour in ultrafine grained materials at low strain rates, when both phases deform predominantly by diffusion controlled mechanisms. The model predictions are illustrated by examples from literature.

Key Words : Nanocrystalline Materials, Plastic Deformation, Modelling, Grain Boundary Diffusion, Strain Rate Sensitivity, Deformation Mechanisms, Ductility

1. 서 론

일반적으로 100nm 이하의 다결정재료로 정의되는 나노결정재료 (또는 나노구조재료, 나노재료)가 최근에 재료분야에서 많은 연구 대상이 되고 있다. 일반적으로 결정립도가 조대한 다결정 재료가 강하거나 연하게 되기는 하지만, 강도와 연성을 동시에 향상시키기는 매우 어려운 반면, 나노재료에서는 동시에 향상된 강도와 연성이 기대되며 (Valiev의 paradox)[1~2], 실제로 여러 실험결과가 이를 입증하고 있다[3~4]. 그러나 최근 몇몇의 성공적인 결과에도 불구하고 여전히 나노재료의 가장 심각한 취약점은 낮은 연성이다[5]. 나노재료의

연성을 향상시키기 위하여 많은 노력이 시도되고 있다 [6~7]. Wang과 Ma[6]는 저온과 빠른 변형률 속도를 통해 나노재료의 균일한 인장 변형 거동을 제안하였고, Kim 등은 나노재료에 있어서 높은 강도와[8] 높은 연성을[5] 위해서는 변형률속도가 매우 중요함을 제시하였다.

나노재료에서 일반적으로 나타난 기계적 거동에 대해서는 최근에 많은 보고가 되고 있다[9]. 이러한 보고들은 실험과 분석을 통하여 적절한 나노재료의 변형기구를 설명하고 있으나, 결정립 내의 전위미끄럼과 결정립계의 역할은 아직 충분히 이해되지 않았다.

최근 분자동역학 시뮬레이션을 이용하여[10] 변

1. 충남대학교 대학원 금속공학과
교신저자 : 충남대학교 신소재공학부
E-mail : hskim@cnu.ac.kr

형기구에 있어서 전위 이동의 역할이 매우 중요함이 Yamakov 등에 의해 강조되었다[11]. 또한 기계적 쌍정은 나노결정재료의 소성변형에 매우 중요한 역할을 하므로[10] 쌍정이 나타나면 변형기구는 매우 복잡해진다. 분자동역학 시뮬레이션은 소성변형 기구에 대한 매우 중요한 결과들 제공하고 있으며, 실험적으로 쉽게 관찰할 수 없는 부분을 나타낼 수 있는 장점이 있으나, 시간 스케일 (sub nano-second) 측면에서 매우 큰 제한이 있다.

결정립계에서 일어나는 확산이나 결정립계 미끄럼과 같은 결정립계와 관련된 현상들은 나노재료의 변형거동에 있어서 중요한 요소이다. Yamakov 등은[11] 분자동역학 시뮬레이션을 이용하여 특정한 변형 온도, 결정립계 에너지와 미세조직의 조합 하에서 결정립계 미끄럼 현상을 관찰했다. 결정립계 미끄럼 기구에는 결정립계에서의 확산이 요구되기 때문에, 결정립계 확산과 결정립계 미끄럼은 밀접한 관계가 있다고 보여진다.

나노재료의 기계적 물성에 대한 많은 연구에도 불구하고 변형률속도 효과, 특히 변형기구에 대해서는 아직도 밝혀지지 않은 것이 많다.

본 연구에서는 나노재료의 기계적 물성에 있어서의 변형률속도 효과와 이에 따른 변형 기구를 고찰하기 위하여, 나노재료의 거동에 대해 상혼합 모델을 적용하고자 한다.

2. 구성이론 및 계산

본 논문에서는, 나노재료의 기계적 거동을 해석하기 위해 상혼합모델 (phase mixture model)을 이용하여 소성변형을 지배하는 필수적인 요소인 전위미끄럼과 확산을 결합하는 방법을 시도하였다. 상혼합모델은[5,8,12~15] 다양한 변형률속도와 결정립도(조대한 결정에서 나노결정립 크기까지)를 포함하여 재료의 가공경화를 기술할 수 있는 유용한 계산 방법이다. 상혼합모델은 다결정재료를 결정립내와 결정립계로 나누어진 2상의 복합체로 간주한다. 결정립계의 부피비는 결정립도가 감소할수록 증가하는데, 이러한 증가 경향은 100nm 크기 이하에서 더욱 현저하게 나타난다. 상혼합모델은 나노재료의 강도와 연성, 단상재료의 탄성계수와[13] 나노복합재료[14]의 결정립도와 결정립도 분포 효과 등 중요한 실험결과들을 설명할 수 있었다.

상혼합모델에서 소성변형의 모식도는 Fig. 1과

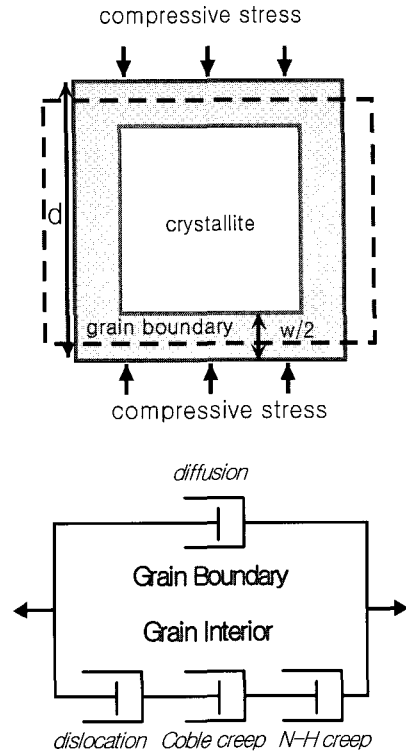


Fig. 1 A schematic illustration of the phase mixture model. The dashpots in the figure represent the respective viscoplastic mechanisms involved

같이 나타낼 수 있는데, 각 상에서 다른 변형 기구가 작용하는 것을 보여준다. 초기 상혼합모델 [14]에서는 결정립계상을 점성거동을 가지는 비정질상으로 기술하였으나, 최근 개선된 모델에서는 확산기구가 소성변형을 지배하는 결정립계상으로 기술하였고[8], 아래에 이 상혼합모델을 요약하여 기술하였다. 모델의 상세한 내용은 참고문헌[14]에 나타나있다.

결정립계상의 소성변형률속도 $\dot{\epsilon}_{GI}$ 는 결정립계상에 작용하는 응력 σ_{GI} 에 의하여 식 (1)과 같이 결정립내상에서 전위미끄럼에 의한 소성변형률속도 $\dot{\epsilon}_{disl}$ 과 확산이 지배하는 기구 $\dot{\epsilon}_{diff}$ 의 합으로 기술된다. 입내상의 확산기구는 식 (2)와 같이 결정립계확산기구 (Coble creep) $\dot{\epsilon}_{Coble}$ 와 격자 확산기구 (Nabarro-Herring creep) $\dot{\epsilon}_{N-H}$ 의 합으로 표시된다.

$$\dot{\epsilon}_{GI} = \dot{\epsilon}_{disl}(\sigma_{GI}) + \dot{\epsilon}_{diff}(\sigma_{GI}) \quad (1)$$

$$\dot{\epsilon}_{diff} = \dot{\epsilon}_{Coble}(\sigma_{GI}) + \dot{\epsilon}_{N-H}(\sigma_{GI}) \quad (2)$$

결정립내상의 전위미끄럼은 전위밀도 진화[16]에 기초한 식으로 기술되며, 총전위밀도의 진화는 결정립도에 관계한다.

결정립계와 결정립내의 두 상에서는 변형률이 같다고 가정하였고, 이러한 등변형률의 가정은 기존에 많이 사용되었다[14,17].

$$\sigma = f\sigma_{GB} + (1-f)\sigma_{GI}, \quad (3)$$

여기서 f 는 결정립계상의 부피비로서, 정육면체 등의 형상을 고려하여 구할 수 있다[15].

식 (1)-(3) 및 변형에 따른 전위밀도의 진화, 결정립내 상에서의 응력과 전위밀도에 의한 변형률속도식을 연립하여 임의의 결정립도 d 값에서 재료의 구성방정식을 기술할 수 있다. 비선형연립 구성방정식은 Newton-Raphson 방법을 사용하여 푼다. 참고문헌[14]들로부터 얻은 Cu 에 대한 매개변수값들을 이용하여 초기의 $10^{-5}, 10^{-3}, 10^{-1}, 10^0, 10^1 \text{ s}^{-1}$ 의 변형률속도로부터 변형률속도 변화 시험 (Strain Rate Jump Test)를 계산하였다. 평균 결정립도는 10 nm 에서부터 20 μm 까지의 다양한 값을 적용하였다. 변형률 0.1 에서 변형률속도 변화 시 변형률속도는 초기값으로부터 10 배씩 증가시켰다. 계산에서 구한 응력-변형률 곡선으로부터 결정립도에 따른 변형률속도 민감도 $(\partial \log \sigma / \partial \log \dot{\epsilon})_{\epsilon}$ 를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

앞에서 기술한 상혼합모델을 기초로 Cu의 인장 거동에 대한 계산을 수행하였다. Fig. 2는 10nm에서 5 μm 까지의 결정립도에서, 다양한 초기 변형률속도 10^{-5} - 10^1 s^{-1} 의 범위에 해당하는 응력-변형률 곡선을 보여준다. 급격한 변형률속도 변화는 변형률이 0.1일 때 적용하였다. 여기서 알 수 있는 나노재료의 기계적 거동의 특징을 다음과 같이 요약할 수 있다.

응력유동 곡선은 일반적으로 초미세결정립보다 조대한 결정립도의 재료의 경우에서 낮게 나타남을 알 수 있고 (Hall-Petch 관계), 매우 낮은 변형률속도의 경우 (결정립도가 10nm일 때 10^{-3} s^{-1} 이하

의 변형률속도, 40nm일 때 10^{-5} s^{-1} 이하의 변형률속도일 경우)에서는 일반적인 결정립도 거동의 반대의 경향이 나타나는 것을 발견할 수 있다. 이렇게 결정립도가 미세해짐에 따라 응력값이 감소하는 경향은 여러 실험에 의해서 관찰된 바가 있다[18]. 5%의 변형량에서 계산된 결정립도에 따른 유동 응력곡선을 보면, 조대한 결정립도를 갖는 재료의 경우 Hall-Petch 거동인 $\sigma \propto 1/\sqrt{d}$ 에 잘 일치하는 것을 Fig. 3에서 관찰할 수 있다. 유동 응력곡선에서 5%가 아닌 다른 변형량에서도 비슷한 경향을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 조대한 결정립도를 갖는 재료에서 관찰할 수 있는 Hall-Petch 거동은 결정립도가 초미세한 경우에는 이 거동과 반대 되는 경향이 일어나는 것을 볼 수 있으며, 변형률속도가 작은 값에서도 이러한 역Hall-Petch 거동은 나타난다. 이러한 역 Hall-Petch 거동이 나타나는 임계결정도 d_{cr} 는 변형률속도가 증가 함에 따라 감소하는 것을 예측할 수 있다. 즉 변형률속도 $\dot{\epsilon}$ 이 $10^{-5}, 10^{-3}, 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ 의 경우 d_{cr} 는 100nm, 20 nm, 10nm로 나타난다. 1 s^{-1} 보다 더 높은 변형률속도에서는 역Hall-Petch 거동을 찾아볼 수 없다.

역Hall-Petch 거동이 나타나는 이유는 전체적인 변형에 기여하는 확산의 효과로 설명을 할 수 있다. 즉, 변형률속도가 일정할 경우 결정립도 미세화에 따라, 응력은, 식 (3)에서 두 기구 즉 확산기구의 증가와 전위미끄럼 기구의 감소의 결합된 결과로서, 감소하게 되고 역Hall-Petch 거동이 나타난다. 실제로, 전위미끄럼기구에 의한 응력은 $\sqrt{\rho}$ 에 비례하며, 전위밀도 ρ 의 성장속도는 결정립도 d 에 반비례하는 항이 있다. 따라서 결정립도가 감소함에 따라 확산에 의한 변형이 전체 변형기구에 크게 기여하는 것이다.

또 다른 흥미로운 점은 결정립내상의 변형에 있어서의 전위미끄럼 기구와 확산 기구와의 상대적인 역할이다. 전위기구 ($\dot{\epsilon}_{disl} / \dot{\epsilon}_{total}$)와 확산기구 ($\dot{\epsilon}_{diff} / \dot{\epsilon}_{total}$)의 상대적인 크기는 Fig. 4에서 관찰할 수 있다. 빠른 변형률속도와 조대한 결정립도에서는 전위기구가 분명히 전체적인 변형 기구를 지배하지만, 반대의 경우에는 확산이 전체적인 변형을 지배하는 것을 알 수 있다.

Fig. 2에서 관찰할 수 있는 두 번째 특징은 모든 결정립도 범위에서 더 높은 변형률속도일 때는 더 큰 유동응력 값을 나타내는 것이다. 이는 변형률속도 변화 시험 (Strain Rate Jump Test)에 의해 응력 증가의 민감성을 통해 알 수 있는 바와 같이, 변형률속도

민감도가 변형기구에 기초하는 관계없이 양(+)의 값이기 때문이다. 가공경화지수 ($\partial \ln \sigma / \partial \ln \dot{\epsilon}$) _{ϵ} 와 변형률속도 민감도 ($\partial \ln \sigma / \partial \ln \dot{\epsilon}$) _{ϵ} 는 재료의 인장연성을 결정하는 두 개의 중요한 재료 파라미터이고, 이런 파라미터들은 결정립도와 관계가 있다.

Fig. 2에서 볼 수 있는 중요한 결과는, 조대한 결정립도의 재료 ($\geq 100\text{nm}$)에 있어서 변형률속도 변화 실험 시 응력 증가는 상당하나, 나노결정구조 재료에서는 높은 변형률속도 (결정립도가 10 nm일 때 10^{-3} 이하일 경우, 40nm일 때 10^{-5} 이하의 경우)에서 응력 증가는 거의 무시할 만 한 것이다. 반면에, 변형률속도 변화 (증가) 시 유동응력 증가는 작은 결정립도와 낮은 변형률속도 조건에서 뚜렷이 나타난다. 이러한 변형률속도 효과에 의한 유동응력과 압축하중의 증가는 나노재료에서 이전에 보고된 바가 있다. Schwaiger 등[19]에 의하면 320nm의 Ni이 변형률속도에 거의 영향을 받지 않고 40nm의 Ni에서는 변형률속도가 증가함에 따라 압축하중, 경도, 인장응력이 증가한다. 본 연구의 시뮬레이션에서도 위와 같은 결과를 나타내고 있다.

Fig. 2를 보면, 결정립도 $d=10\text{nm}$ 와 $d=40\text{nm}$ 의 시편에서 변형률속도를 10^{-5} 에서 10^{-4} s^{-1} 로 변화시킨 경우에 특별히 높은 변형률속도 민감도를 나타낸다. 이 때의 큰 응력 변화는 느린 변형률속도의 경우에서의 확산지배 변형기구로부터 빠른 변형률속도가 전위미끄럼 지배로 변형기구의 변화가 일어나기 때문이다. 반면, 큰 변형률속도 단계에서의 변형률속도 변화시험에서 변형률속도민감도 값은 나노결정립 크기에 있어서도 높지 않게 나타난다. 다양한 변형률 속도의 경우에 결정립 크기에 따른 변형률 속도 민감도의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 10^{-1} s^{-1} 보다 높은 변형률 속도인 경우에는 변형률속도민감도가 처음부터 끝까지 매우 낮게 나타나며, 이는 주변형기구가 전위미끄럼이기 때문이다.

10^{-3} s^{-1} 보다 낮은 변형률속도의 경우에는 결정립 미세화에 따라 재료의 변형률속도 민감도가 증가하여, 결정립도 $d < 20\text{nm}$ 에서는 변형의 확산기구 지배로 인해, 거의 1이 된다. 나노재료에 있어서 변형률속도 민감도의 예상값은 Dalla Torre 등에 의해 얻어진 실험값과 잘 일치함을 알 수 있다 [20]. 즉, 위 Dalla Torre 등은 변형률속도 범위 $5.5 \times 10^{-5} \sim 5.5 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ 에서 20nm Ni의 경우 뚜렷한 인장강도와 가공경화율의 변화를 관찰함에 비해 10^1

$\sim 10^3 \text{ s}^{-1}$ 변형률속도 범위 이상의 빠른 변형에서는 변형률속도 효과가 약하게 나타났다.

결정립도에 따른 변형률속도민감도와 가공경화지수의 정량적인 값은 인장 시 네킹이 시작되는 불안정조건[5]을 예측할 수 있도록 해준다. 상혼합 모델과 유한요소법을 결합시켜 네킹이 일어날 조건과 네킹 이후의 거동은 후후의 논문에서 분석을 할 것이다.

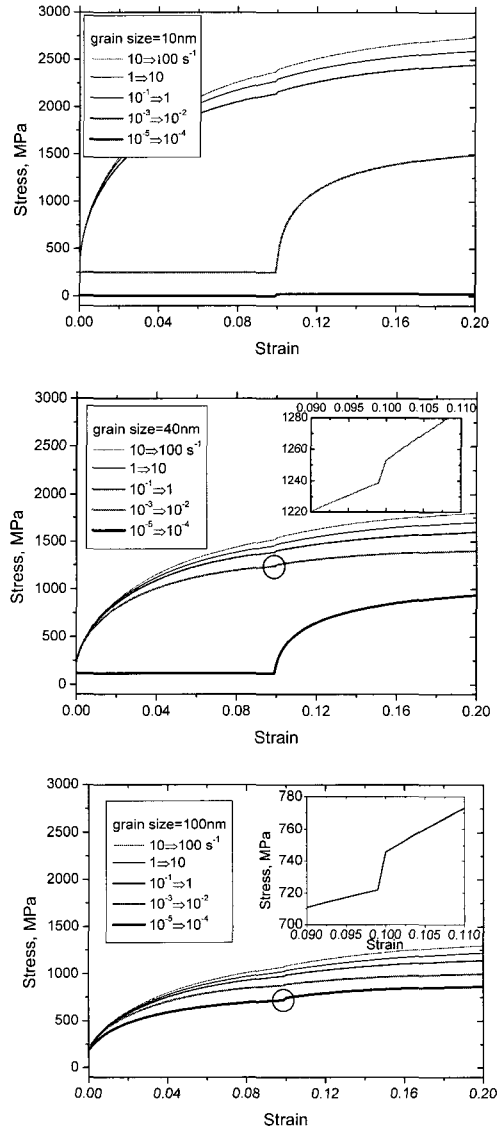


Fig. 2 Calculated stress-strain curves for copper of different grain sizes at various strain rates. Stress response to strain rate jumps at $\epsilon = 0.1$ is pronounced for sufficiently small grain size and low strain rate

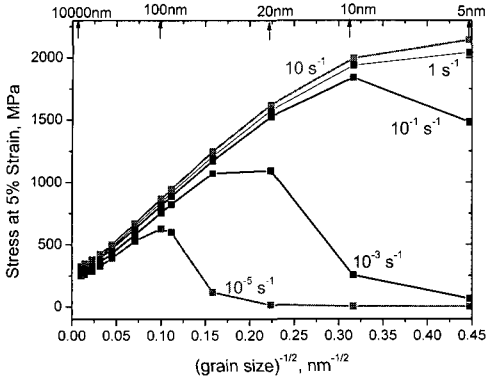


Fig. 3 Grain size dependence of the flow stress of Cu at a proof strain of 5% presented in a Hall-Petch diagram

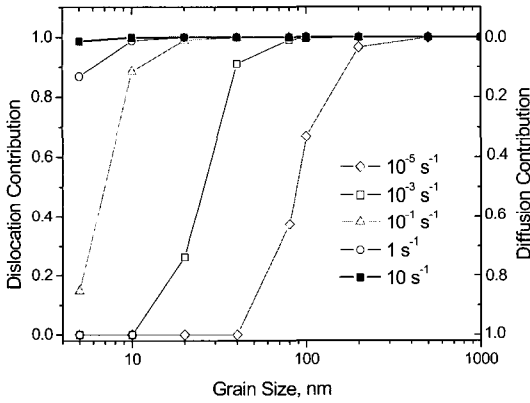


Fig. 4 Relative contributions of the dislocation mechanism(left axis) and the diffusion mechanism (right axis) to the grain interior strain rate ($\dot{\epsilon}_{GI} / \dot{\epsilon}_{total}$ and $\dot{\epsilon}_{diff} / \dot{\epsilon}_{total}$) at 5% strain

4. 결론

나노결정재료의 변형률속도 의존성을 상혼합 모델을 이용하여 해석하였다. 변형률속도민감도의 변형률속도와 결정립도 효과를 고찰하였다. 일반적인 Hall-Petch 거동으로부터 역Hall-Petch 거동에 이르는 소성 유동 응력의 결정립도 효과를 수치해석적 계산을 통해 얻었다. 전체 변형에 영향을 미치는 확산 기구의 기여도는 결정립 미세화와

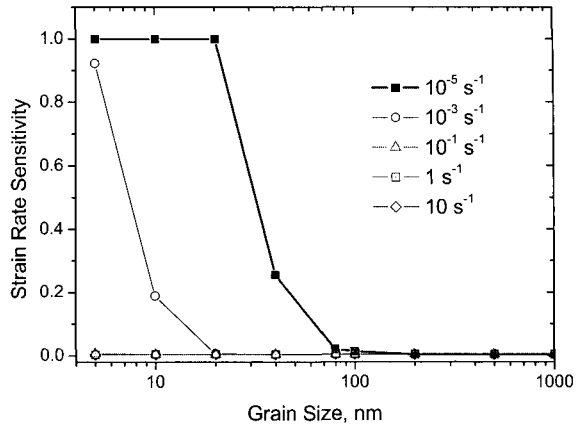


Fig. 5 Strain rate sensitivity at 5% strain as a function of the grain size calculated for various base strain rates

변형률속도의 감소에 따라 증가하는 경향을 정량적으로 평가하였다. 결정립 미세화에 따라 결정립 계상의 부피비가 증가하고 확산이 지배하는 기구의 역할이 증가하여 변형률속도 민감도는 증가한다. 확산식은 Newtonian 점성유동 경향을 보이기 때문에 결정립이 미세해짐에 따라 유효 변형률속도 민감도는 결국 1에 근접한다. 이 연구의 유용한 결과는 변형률속도와 결정립도에 따른 상대적인 변형기구의 역할을 정량적으로 나타낸 것이다. 결정립도와 변형률속도에 따른 변형률속도 민감도에 관한 정량적 결과는 재료의 연성을 증가시키기 위한 여러 조건들을 결정하는 데 유용한 자료를 제공한다.

후 기

본 연구는 나노핵심연구사업단의 지원으로 수행되었다.

참 고 문 헌

- [1] R. Z. Valiev, 2002, Materials Science: Nanomaterial Advantage, Nature, vol.419, pp.887~888.
- [2] R. Z. Valiev, I. V. Alexandrov, Y. T. Zhu, T. C. Lowe, 2002, Paradox of Strength and Ductility in

- Metals Processed by Severe Plastic Deformation, *J. Mater. Res.*, vol.17, pp.5~8.
- [3] L. Lu, M. L. Sui, K. Lu, 2000, Superplastic Extensibility of Nanocrystalline Copper at Room Temperature, *Science*, vol.287, pp.1463~1466.
- [4] W. Y. Wang, M. Chen, F. Zhou, E. Ma, 2002, High Tensile Ductility in a Nanostructured Metal, *Nature*, vol.419, pp.912~914.
- [5] H. S. Kim, Y. Estrin, 2001, Ductility of Ultrafine Grained Copper, *Appl. Phys. Lett.*, vol.79, pp. 4155~4117.
- [6] Y. M. Wang, E. Ma, 2004, Three Strategies to Achieve Uniform Tensile Deformation in a Nanostructured Metal, *Acta Mater.*, vol.52, pp. 1699~1709.
- [7] Y. Zhu, X. Liao, 2004, Nanostructured Metals: Retaining Ductility, *Nature Mater.*, vol.3, pp.351~352.
- [8] H. S. Kim, Y. Estrin, M. B. Bush, 2000, Plastic Deformation Behaviour of Fine-Grained Materials, *Acta Mater.*, vol.48, pp.493~504.
- [9] D. G. Morris, 1998, Mechanical Behaviour of Nanostructured Materials, *Materials Science Foundations*, vol.2 Trans Tech Publications Ltd, Switzerland.
- [10] V. Yamakov, D. Wolf, S. R. Phillpot, A. K. Mukherjee, H. Gleiter, 2002, Dislocation Processes in the Deformation of Nanocrystalline Aluminium by Molecular-Dynamics Simulation, *Nature Mater.*, vol.1, pp. 45~49.
- [11] 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.
- [12] H. S. Kim, 1998, A Composite Model for Mechanical Properties of Nanocrystalline Materials, *Scripta Mater.*, vol.39, pp. 1057~1061.
- [13] 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.
- [14] H. S. Kim, M. B. Bush, Y. Estrin, 2000, A Phase Mixture Model of a Particle Reinforced Composite with Fine Microstructure, *Mater. Sci. Eng.*, vol. A276, pp. 175~185.
- [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] Y. Estrin, 1996, Unified Constitutive Laws of Plastic Deformation (Krausz, A. S. and Krausz, K. Eds.), Academic Press, New York, p. 69.
- [17] H. S. Kim, S. I. Hong, S. J. Kim, 2001, On the Rule of Mixtures for Predicting the Mechanical Properties of Composites with Homogeneously Distributed Soft and Hard Particles, *J. Mater. Proc. Techn.*, vol. 112, pp. 109~113.
- [18] 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.
- [19] R. Schwaiger, B. Moser, M. Dao, N. Chollacoop, S. Suresh, 2003, Some Critical Experiments on the Strain-Rate Sensitivity of Nanocrystalline Nickel, *Acta Mater.*, vol. 51, pp. 5159~5172.
- [20] F. Dalla Torre, H. Van Swygenhoven, M. Victoria, 2002, Nanocrystalline Electrodeposited Ni: Microstructure and Tensile Properties, *Acta Mater.*, vol. 50, pp. 3957~3970.