

이 병 찬 경희대학교 기계공학과 교수 | e-mail : airbc@khu.ac.kr

이 글에서는 미세조직이 물성에 미치는 영향을 알아보고, 미세조직 연구에 이용되는 전산모사 기법을 소개한다.

재료의 미세조직 연구는 크게 두 가지 방향으로 이루어진다. 하나는 CAE(Computer-aided Engineering) 등의 다양한 설계에 필요한 정보를 제공하기 위한 방향(미세조직-물성 상관관계)이고, 다른 하나는 재료의 성능을 개선하기 위한 방향(공정-미세조직 상관관계)이다. 궁극적으로 공정-미세조직-물성의 상관관계를 통하여 설계에서 역으로 공정까지 예측할 수 있는 수준으로 발전할 것으로 예상되며, 이 글에서는 합금 내 미세조직과 물성의 관계에 초점을 맞춰 관련된 전산모사 기법을 소개하고자 한다.

이원계 합금(Binary Alloys)

과거의 재료 개발은 결함을 줄이고 순도를 높이는

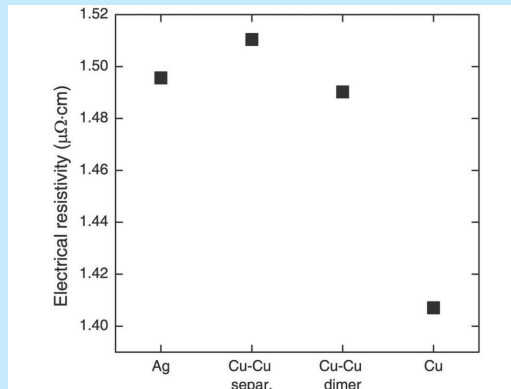
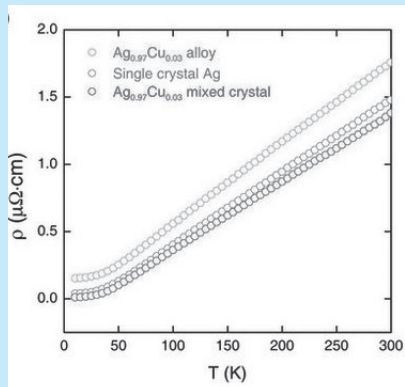


그림 1 (a) 다결정 은-구리합금, 단결정 은, 단결정 기반 은-구리 혼합결정의 전기저항도, (b) 단결정 은(Ag), 단결정 은 내 구리 원자가 떨어진 경우(Cu-Cu separ)와 붙어 있는 경우(Cu-Cu dimer), 그리고 단결정 구리(Cu)의 전기저항도[J. Y. Kim et al., Scientific Reports 4, 5450(2014)].

방향으로 진행되었다면, 지금은 미세조직을 정확히 식별하여 필요하면 의도적으로 결함을 주입시키는 방향으로 진행되고 있다. 은(Ag)의 전기 전도도에 관한 일련의 연구가 좋은 사례이다. 흔히 접할 수 있는 다결정 은의 경우, 이보다 전기저항이 더 낮은 구리를 첨가하더라도 내삽으로 저항이 떨어지기보다는 불순물의 영향으로 전기저항이 올라가는 것을 알 수 있었다. 결국 은의 전기저항을 줄이기 위해 결정립계가 없는 단결정 은을 만드는 연구가 있었고, 보통의 다결정 은에 비해 전기저항이 현저히 낮음을 확인하였다. 그런데 최근에 단결정 은에 구리를 첨가할 경우에는, 전기저항이 낮아진다는 연구 결과가 발표되었다.

그림 1(a)에서 나타난 것과 같이, 같은 3%의 구리를 첨가하더라도 다결정의 경우는 단결정 은보다 전기저항이 크지만, 단결정 은에 치환삽입 기반으로 구리를 첨가할 경우 전기저항이 낮아지는 현상이 발견되었다. 이를 미세조직의 관점에서 이해하기 위해 제일원리 범밀도 함수론(DFT: First Principles density functional theory)과 볼츠만 수송이론(Boltzmann transport)

에 기반한 전산모사 기법이 사용되며, 단결정 은 내부에 두 개의 구리 원자를 치환삽입하여 영향을 파악할 수 있다. 그림 1(b)에서 Cu-Cu separated의 경우에는 구리 원자가 8.3 Å 떨어진 경우이고, Cu-Cu dimer의 경우에는 두 개의 구리 원자가 최인접 이웃의 위치에 있는 경우이다. 동일한 양의 구리가 삽입되었더라도 어떤 미세조직/국소구조를 가지고 있는가에 따라 단결정 은과 비교하여 각각 전기 저항이 올라가거나 내려가는 것을 예측할 수 있었다. 위의 예에서 처럼, 전산모사 기법은 미세조직 내 나노미터 규모의 국소구조(local order 또는 motif)가 물성에 미치는 영향을 설명해주고 나아가서 소재를 설계해 줄 수 있는 중요한 방법으로 사용된다.

세조직을 조합하여 상대적인 안정도로 유추하는 방식의 연구가 진행되었다. 보통 체계적인 조합 공식과 불규칙적인 조합을 혼용하여 고속 대량 스크리닝(high-throughput screening)을 실시하며, 각각의 미세조직에 대한 상대에너지 평가는 DFT와 같은 제일원리계산이 사용된다. 그림 2에서와 같이, 조합에 따라 원자당 평균에너지 차이가 크게 나는 것을 알 수 있으며, 비슷한 구조라도 M3와 M4의 에너지 차이가 큰 것을 알 수 있다. 과거에는 원자반지름, 원자간 혼합엔탈피(mixing enthalpy 또는 heat of mixing) 등을 고려하여 확률이 높은 경우만 탐색하였다면, 현재는 많은 계산리소스를 사용해서라도 가능한 모든 조합을 탐색하는 방향으로 연구가 이루어지고 있다. 이 과정에서 얻어진 물성 정보를 이용하여 더 구체화

다원계 결정질 합금

다원계 결정질 합금(Multicomponent Alloys) 연구는 주어진 원소와 조성에서 가능한 미세조직의 탐색에서 시작된다. Ni superalloy의 기본 모형이라고 할 수 있는 $Ni_{0.5}Cr_{0.25}Fe_{0.25}$ 의 예를 들면, 이 조성에서는 γ FeNi이라 불리는 단일한 상으로 존재한다. 다만 정확한 미세조직이 알려지지 않아 여러 가지 미

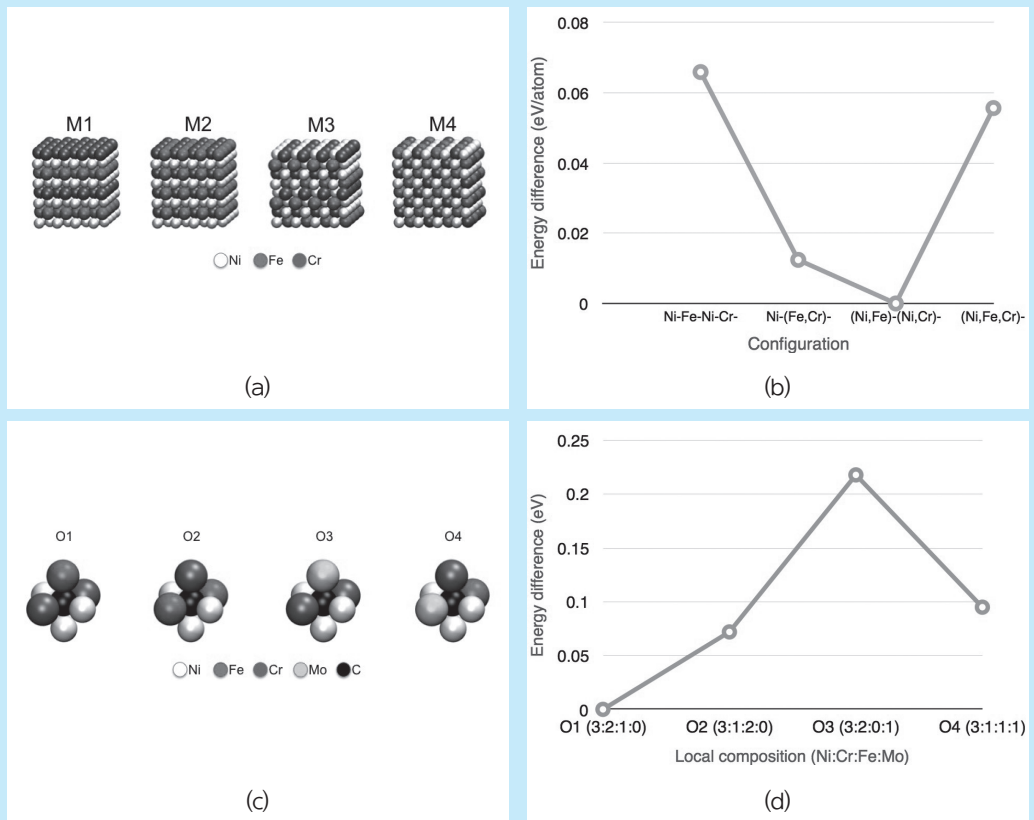


그림 2 (a) $Ni_{0.5}Cr_{0.25}Fe_{0.25}$ 미세조직 조합의 예, (b) 각 조합의 상대적 에너지, M3 구조의 에너지가 가장 낮음, (c) Ni-Fe-Cr-Mo 4원계 합금 격자내의 octahedral 위치에 침투한 탄소 원자 국소 구조 조합 예, (d) 각 조합의 상대적 에너지, O1 구조의 에너지가 가장 낮음.(B. Lee, unpublished).

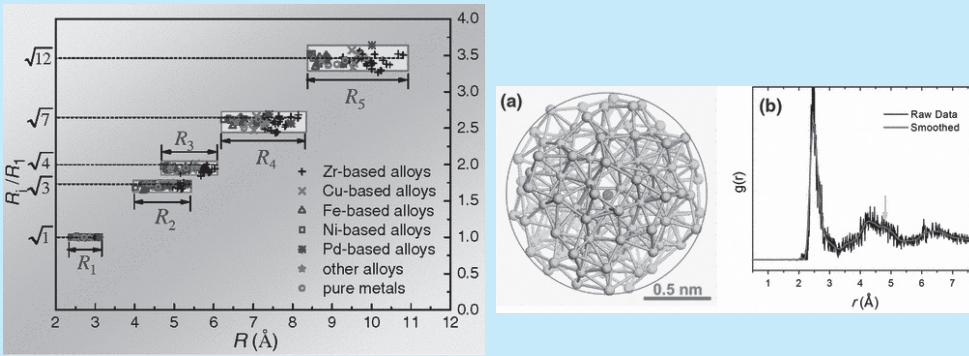


그림 3 (a) 다양한 비정질 금속과 액체 금속에서 나타나는 거리비. 최인접 원자까지의 평균 거리인 R1으로 표준화한 거리비로 표기, (b) 지금 1nm 정도의 중거리 질서를 포함한 원자 모델과 이에 해당하는 pair distribution function $g(r)$ 분석[X. J. Liu, et al., Phys. Rev. Lett. 105, 155501(2010)].

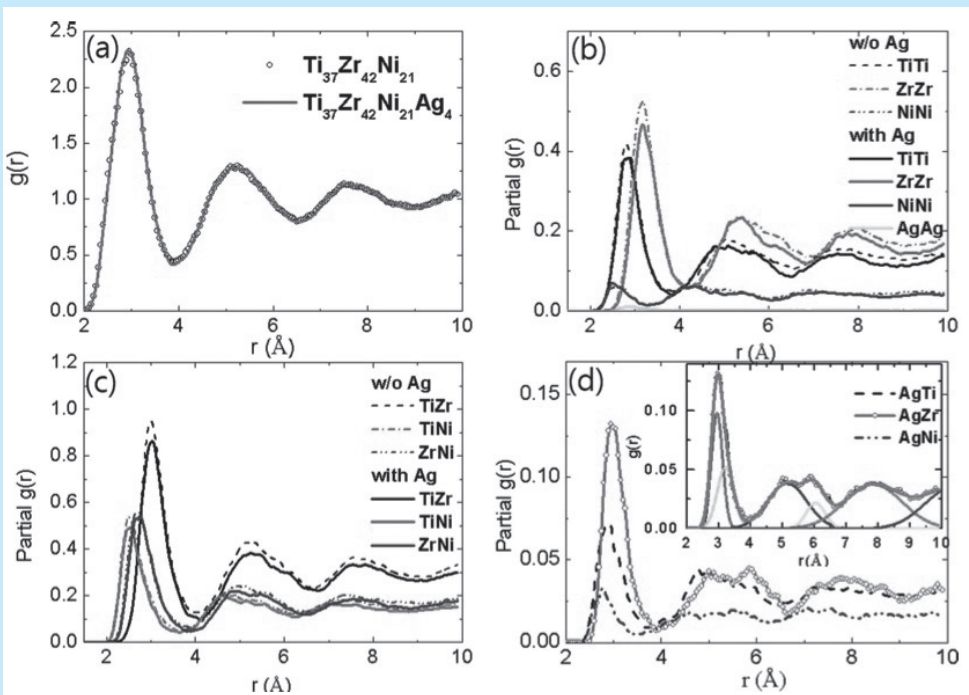


그림 4 두 가지 과냉 액체 금속의 pair distribution function : (a) 전체 비교, (b) 동일 원소간 partial $g(r)$ 비교, (c) 이종 원소간 partial $g(r)$ 비교, (d) Ag와 다른 원소간 partial $g(r)$ 비교[G. W. Lee et al., Phys. Rev. B 95, 054202 (2017)].

치환되어 들어가기 보다는 격자 구조 사이에 침투(interstitial)된 상태로 존재할 가능성이 높다. 다만, 같은 침투 구조라도 주위 원소에 따른 에너지 차이가 크기 때문에, 동일한 합금 내에 서라도 특정 자리를 선호한다. 그림 2(c)에 예시된 몇 가지 조합의 상대적 안정도를 DFT를 이용하여 에너지로 평가해 보면, 상당히 큰 차이가 남을 알 수가 있다.

비정질 합금(Metallic Glasses)

비정질 금속은 다결정 재료를 기준으로 보았을 때, 단결정과는 반대의 방향이면서도 유사한 면을 가지고 있다. 가장 큰 특징은 결정립계가 없기 때문에 생기는 다양한 물성의 개선이다. 과거에는 합금원소의 수를 늘려서 비정질을 만들었다면, 지금은 냉각속도를

높이는 방법을 포함한 더 넓은 영역에서 탐색이 이루어지고 있다. 과거 비정질 금속은 특별한 구조가 없을 것이라 생각하였으나, 다양한 연구를 통해 국소 구조(local order) 또는 단거리 질서(SRO: short-range order)뿐 아니라 중거리 질서(MRO: medium-

된 미세조직이나 물성을 유추하는 데에는 기계학습이나 데이터과학의 방법이 사용되기도 한다. 조합을 이용한 스크리닝은 더욱 복잡한 조성의 합금에서도 유용하게 사용된다. Ni-Fe-Cr-Mi-C의 5원계 합금의 경우, 탄소는 원자 반지름이 작기 때문에

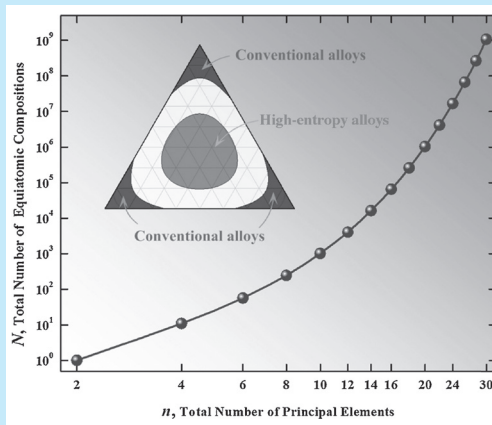
를 높이는 방법을 포함한 더 넓은 영역에서 탐색이 이루어지고 있다. 과거 비정질 금속은 특별한 구조가 없을 것이라 생각하였으나, 다양한 연구를 통해 국소 구조(local order) 또는 단거리 질서(SRO: short-range order)뿐 아니라 중거리 질서(MRO: medium-

range order)가 있을 것으로 예상하고 있다.

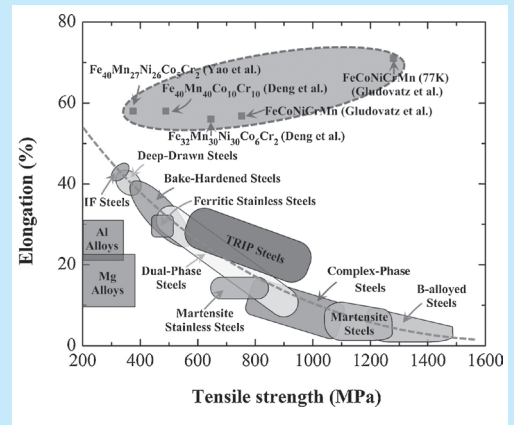
그런데, 비정질 금속을 이루는 물질들의 특징을 구조적으로 살펴보니, 최인접 원자 간에서 볼 수 있는 SRO뿐 아니라, 한 원자를 기준으로 다섯 번째로 떨어진 원자군(atomic shell 또는 atomic group)까지 일정한 간격으로 떨어져 있는 것이 실험적으로 밝혀졌다. 이를 원자 모델을 이용하여 구조 정보를 볼 수 있는 pair distribution function을 예측한 것이 그림 4(b)이다. 이와 더불어 glass-forming ability(GFA)가 사용되기도 하며, 다양한 국소 구조 분석 기법이 사용되기도 한다. 모두, 원자단위 전산모사에서 나오는 미세조직을 기반으로 얻을 수 있는 것들이다.

원소에 따른 구조 변화와 GFA를 제일원리 분자동역학(first principles molecular dynamics)를 사용하여 연구하기도 한다. $Ti_{37}Zr_{42}Ni_{21}$ 의 합금 액체 금속에 4%의 은을 첨가할 경우 전체 미세조직의 구조 특성은 크게 변하지 않는다[그림 5(a)]. 하지만, 은을 첨가할 경우 GFA가 월등히 향상되는 것이 실험에서 확

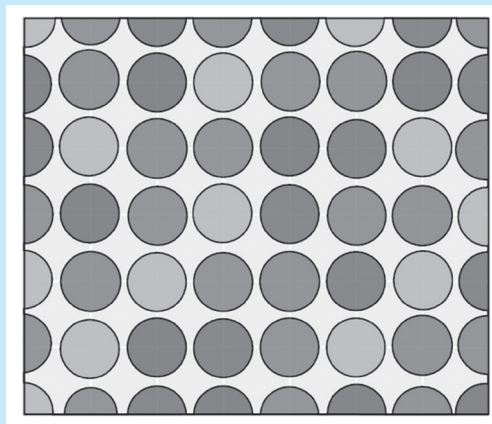
인되었다. 이를 전산모사에서 예측된 구체적인 미세조직 분석을 통해 확인할 수 있다. 성분별로 분석해보면, 은을 첨가할 경우 Ag-Zr의 결합 특성이 두드러지는 것을 그림 5(d)에서 볼 수 있다. 비슷한 성분비의 Ti은 Ag-Ti 결합의 절반 이하로만 발견되었으며, Ag-Ni의 경우 두 번째 원자군부터 구조적인 특성이 희박해진 것으로 보아, 미세조직에 특징적인 기여를 하지 않는 것으로 볼 수 있다. 또한, Ag-Zr의 원자군의 위치는 그림 4의 규칙(R2와 R3의 위치)과 잘 일치하고 나머지 조합은 그렇지 않은 것으로 보아, Ag-Zr가 MRO를 형성하며 GFA를 높인 것으로 보인다. 이



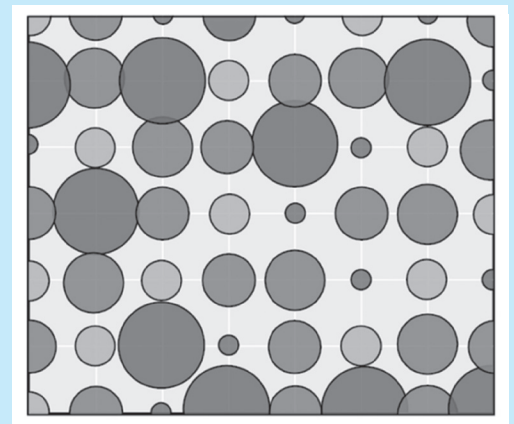
(a)



(b)



(c)



(d)

그림 5 (a) 고엔트로피 합금 개념, (b) 고엔트로피 합금의 연성-강도 상관관계, (c) 원소들의 크기가 비슷한 경우의 고엔트로피 합금, (d) 원소들의 크기가 다른 경우의 고엔트로피 합금[Y. F. Ye et al., Materials Today 19, 349(2016)].

처럼 원자단위 전산모사를 이용한다면 비정질 재료의 미세조직을 분석할 수 있고, 실험과의 비교 분석을 통해 실험을 설명하고 이해할 수 있는 이론적 뒷받침이 되기도 한다.

고엔트로피 합금

최근에는 하나의 기저 물질(base material)이 아닌, 여러 개의 물질이 비슷한 조성비를 가진 고엔트로피 합금(High-entropy Alloys, HEAs)이 주목을 받고 있다. 그림 5(a)에서 볼 수 있는 것과 같이 종래의 합금과는 전혀 다른 영역에서 재료를 탐색하고 있으며, 합금 원소의 종류가 많아질수록 짜임새 엔트로피(configurational entropy)의 조합 성질 때문에 엔트로피가 지수적으로 증가하게 된다. 이는 결국 자유에너지를 안정화시키기 때문에 또다른 형태의 안정한 합금을 만들어낸다. 고엔트로피 합금은 다양한 물성향상을 보여주는데, 그림 5(b)에 있는 연성-강도 관계에서도 놀라운 성능을 보여준다. 고장력 강도의 하나인 TRIP강보다도 월등히 높은 연성과 강도를 보여주는 다양한 고엔트로피 합금이 보고되었으며, 새로운 조성과 물성에 대한 탐색이 당분간 계속될 것으로 보인다. 고엔트로피 합금이 여러 가지 원소에 대한 정확한 예측이 필요한 만큼, 전산모사에서는 DFT와 같은 제일원리계산이 주를 이루고 있으나 계산량의 문제로 탐색에 제약을 받고 있다. 향후 체계적인 다원계 원자간포텐셜이 개발된다면, 보다 다양한 환경에서

고엔트로피 합금의 미세조직과 물성의 상관관계 예측이 가능할 것으로 기대한다.

미세조직 관점에서의 고엔트로피 합금은 크게 두 가지로 구분이 된다. 고용체(solid solution)와 같이 원자들의 크기가 같은 경우, 그림 5(c)에서처럼 경우의 수 증가가 짜임새 엔트로피를 지배하고 혼합엔탈피의 영향은 크지 않다. 반대로 다양한 크기의 원소가 포함된 경우, 그림 5(d)에서 볼 수 있는 것과 같이 엔탈피에서는 패널티가 있지만 초과 혼합 엔트로피(excessive entropy of mixing)에서의 이득이 있기 때문에 미세조직의 안정화에 기여한다. 후자의 방법으로 더 넓은 범위의 탐색이 가능하지만, 안정한 영역이 그만큼 축소되기도 한다.

극한 환경과 앞으로의 기대

다양한 이유로 극한 환경에서의 물성이 연구되고 있는 요즘, 앞에 나열한 다양한 미세조직의 안정성도 많은 주목을 받고 있다. 예를 들면 원소의 크기가 다른 고엔트로피 합금의 경우 고온의 환경에 노출되면 석출상이 생기면서 성능이 급격히 저하되기도 한다. 반면에 석출상에 의한 물성 저감을 막기 위해 의도적으로 나노클러스터를 침투시키기도 한다. 이 모든 것들이 나노스케일에서의 미세조직 전산모사를 통해 연구가 되고 있으며, 컴퓨터의 발달로 향후 전산모사가 미세조직 연구에 더 큰 역할을 할 것으로 기대된다.