

## 나노결정금속의 정도의 결정립도의존성에 관한 연구

김형섭, 조성석, 원창환

충남대학교 금속공학과 및 금속용고신소재연구소

## A Study on the Grain Size Dependence of Hardness in Nanocrystalline Metals

Hyoung Seop Kim, Seong Seock Cho and Chang Whan Won

Department of Metallurgical Engineering & RASOM ERC,

Chungnam National University, Taejeon 305-764

### Abstract

Nanocrystalline materials have been modeled as a mixture of the crystallite and the grain boundary phases. The mechanical property has been calculated using the rule of mixtures based on the volume fractions. The critical grain size concept suggested by Nieh and Wadsworth and porous material model suggested by Lee and Kim were applied to the calculation. The theoretical results fit very well with the experimental values.

Key Words : nanocrystalline metal, Hall-Petch eq., grain size, grain boundary, triple junction, rule of mixture, grain size softening

### 1. 서론

나노결정재료는 결정립의 크기가 100 nm이하인 다결정재료로 정의되며 최근 많은 주목을 받고 있다 [1]. 나노재료는 매우 작은 결정립도로 인하여 결정립계에 존재하는 원자의 분율이 커지고 일반 조대한 다결정재료보다 우수한 성질을 보인다. 재료의 결정립도가 나노미터 정도로 미세해질 때 물성의 큰 변화 중의 하나는 강도와 경도이다. 일반 다결정금속의 강도는 결정립도가 미세해짐에 따라 증가하는 아래의 Hall-Petch식 [2,3] (1)이 잘 알려져 있다.

$$\sigma_y = \sigma_0 + Kd^{-1/2} \quad (1)$$

여기서,  $\sigma_y$ 는 항복응력,  $\sigma_0$ 는 각각의 전위를 이동시키는데 필요한 격자마찰응력,  $K$ 는 재료 상수,  $d$ 는 결정립도이다. 또한 Hall-Petch식은 결정립도에 따른 경도의 변화를 기술기만 달리하여 잘 기술하고 있다.

$$H = H_0 + K_1 d^{-1/2} \quad (2)$$

비록 많은 금속에서 Hall-Petch식이 잘 적용되지만, 나노미터의 영역에서는 이 관계가 성립하지 않는 많은 실험결과들이 보고되고 있다 [4,5]. 실제로 이 영역에서 결정립도가 작아질 때 재료가 연화가 나타나고 이를 결정립도연화 (grain size softening) 또는 역 (Inverse) Hall-Petch관계라고 부르고 있다. 이 결과를 시편의 제조와 결정립도를 조대화시키는 열처리과정에서 발생한 결함 때문이라는 주장 [6]도 있지만, 많은 연구자들은 이를 실제 현상이라고 보고 여러 가지의 이론으로 설명을 시도한다 [7,8]. 그러나 Hall-Petch 식은 결정립계에서 전위의 집적에 의하여 유도되었으므로, 전위가 작용할 수 없을 정도로 결정립이 작은 나노재료에서는 맞지 않는 것이 당연하다. 결정립이 너무 작아 전위의 집적이 유지될 수 없고, 실제로 전위가 거의 발견되지 않는다. 그러므로 나노재료에서의 변형거동을 설명할 다른 강화기구가 필요하게 되었다.

최근에 Nie와 Wadsworth [9]는 변형기구가 전위에서 점성유동으로 변하는 임계결정립도  $d_c$ 를 제안하였고, 전위와 적용응력사이의 반발력이 같다는 가정에서 아래의 식을 구하였고 여러 가지 나노결정재료에서의 값을 구하였다.

$$d_c = \frac{3Gb}{\pi(1-\nu)H} \quad (3)$$

여기서 G는 전단탄성계수, b는 버거스벡터,  $\nu$ 는 포아송비, H는 경도이고 계산한 임계결정립도는 Cu에서 18.2 nm, Pd에서 11.2 nm, Fe에서 3.4 nm, Ni에서 2.5 nm이다. Kim 등 [10]은 나노결정재료를 전위가 없으므로 가공경화가 일어나지 않는 완전탄소성의 결정과 비정질의 결정립으로 이루어진 복합재료로 모델화하여 유한요소해석을 실시하였고, 이로부터 나노결정재료의  $d^{-1/2}$ 에 따른 항복응력의 변화가 직선이 아닌 S곡선을 그리는 결과를 얻었고 이것으로부터 실험결과를 설명하였다. 또한 유한요소해석의 결과는 부피비에 기초한 혼합률과 잘 일치함을 알았고 기공의 효과를 고찰하였다. Carsley 등 [11]은 나노재료를 결정상과 결정립상의 혼합상태로 보고 혼합률을 적용시켜 결정립도연화를 예측하였다. 그러나 이들은 결정립상을 전위가 역할을 하지 않는 미세영역을 포함한 전체 결정립도 범위에서 Hall-Petch 거동을 하는 재료로 가정하였고 기공의 효과를 고려하지 않았다. Palumbo 등 [12]은 나노결정에서는 결정립계 뿐아니라 3결정교선 (Triple Line Junction)의 부피분률도 증가함을 제시하여 경도의 감소를 정성적으로 설명하였다.

이 연구에서는 나노결정재료를 결정상과 결정립상으로 이루어진 혼합체로 모델화하고 Nie와 Wadsworth의 임계결정립도와 기공모델을 도입하여 결정립도에 따른 강도와 경도의 변화를 해석하고자 한다.

## 2. 혼합모델

나노재료를 3차원 공간상에서 보면 그림 1과 같이 결정립상, 결정립계, 3결정교선 (Triple Line Junction) 및 4결정절점 (Quadratic Node)로 세분된다. 결정립도에 따른 각 상의 부피분률을 구하기 위하여 결정립의 단위포를 규칙적인 정육면체로 생각하면 결정립, 결정립계,

3결정교선, 4결정교점의 각각의 부피분율  $V_c$ ,  $V_{gb}$ ,  $V_{tl}$ ,  $V_{qn}$ 은 다음과 같이 된다. 이는 단위포를 14면체인 Tetrakaidecahedron으로 놓았을 경우 [12]와도 같다.

$$\begin{aligned} V_c &= (d-w)^3/d^3 \\ V_{gb} &= 6(d-w)^2(w/2)/d^3 \\ V_{tl} &= 12(d-w)(w/2)^2/d^3 \\ V_{qn} &= w^3/d^3 \end{aligned} \quad (4)$$

여기서  $d$ 는 결정립도,  $w$ 는 결정립계의 폭이다. 결정립계의 폭을 일반적으로 알려진 1 nm [1]로 놓았을 때, 그림 2에 부피분율의 변화를 보였다. 결정립도 100 nm 이상에서는 결정립의 부피가 지배적이지만 10 nm 정도부터는 결정립계 및 3결정교선의 분율이 매우 커짐을 알 수 있다.

나노재료를 결정립, 결정립계, 3결정교선, 4결정절점으로 이루어진 것으로 보는 혼합체모델에서 결정립은 일반적인 조대한 금속과 같은 성질을 가지지만 나머지 성분들은 많은 전위, 기공 및 무질서한 원자의 배열로 이루어져 있으므로 비정질의 기계적 성질을 보인다고 가정하였다. 실제적으로는 결정립계보다는 3결정교선에서 더 많은 무질서도를 보이지만 이 둘을 차이를 나타내기가 어려워 결정립계, 3결정교선, 4결정절점은 모두 결정립계와 같은 상이라고 보았다. 따라서 나노재료의 경도는 다음의 혼합률을 따른다고 할 수 있다.

$$\sigma = \sigma_c V_c + \sigma_{gb} V_{gb} \quad (5)$$

결정립의 기계적 성질은 Nie와 Wadsworth의 개념을 도입하  $d_c$ 여, 전위가 변형기구인 입계 결정립도  $d_c$  이상의 결정립도에서는 Hall-Petch식을 따르고 이하에서는  $d_c$ 일 때의 값으로 일정하다고 가정하였다. 비정질로 가정한 결정립계는 나노분말의 압분, 소결 시 소멸되지 않은 기공이 결정립계에 존재한다고 가정하여 다공질금속의 항복식에 도입한 기지금속의 항복응력과와의 관계 [13]를 이용하였다.

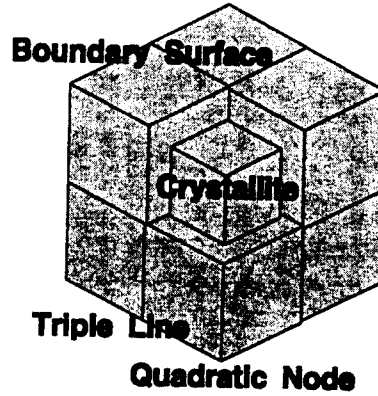


Fig. 1 Three dimensional material model.

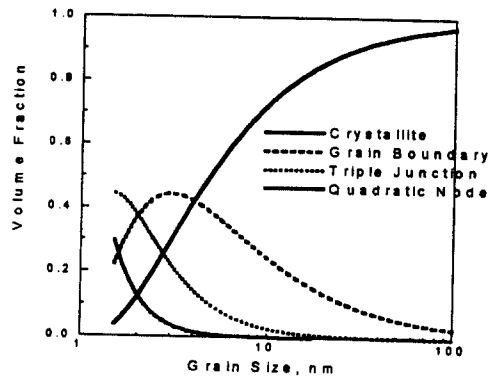
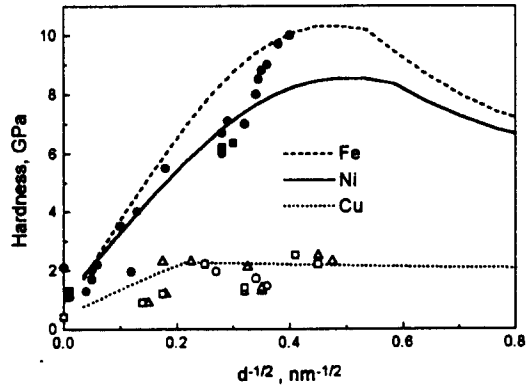


Fig. 2 The effect of grain size on the calculated volume fractions for intercrystalline regions, grain boundaries, triple junctions, and quadratic nodes assuming a grain boundary thickness of 1 nm.

### 3. 결과 및 고찰

그림 3에 나노결정 Fe, Ni, Cu의 입도에 따른 경도값의 실험과 계산된 결과를 비교하였다. 실험결과를 보면 입계결정립도가 낮은 Fe와 Ni에서는 연화현상이 나타나지 않고 입계결정립도가 높은 Cu에서는 연화가 발생한다. 혼합모델에 기초한 이론적 계산결과는 실험치와 매우 잘 일치한다.



### 4. 결론

나노결정재료의 결정립도에 따른 기계적 성질의 변화를 고찰하기 위하여, 재료를 결정립과 결정립계로 이루어졌다고 생각하는 혼합체모델을 도입하였다. 결정립은 입계결정립도 이상에서는 Hall-Petch 거동을 하고 입계입도 이하에서는 입계입도의 값으로 일정하며, 결정립도는 비정질의 거동을 한다고 가정하였다. 시편 제조 시 잔류한 기공의 효과를 고려하기 위하여 다공질재료의 항복응력의 밀도의존성을 도입하였다. 계산 결과 여러 가지 나노결정재료에서 결정립도에 따른 경도값의 변화를 잘 예측하였다.

Fig. 3 Calculated and experimental hardness as a function of  $d^{-1/2}$ .

### 참고문헌

1. C. Suryanarayana : Int. Mater. Rev., 40 (1995) 41.
2. E. O. Hall : Proc. Phys. Soc., B64 (1951) 747.
3. N. J. Petch : J. Iron. Steel Inst, 174 (1953) 25.
4. A. H. Chokshi, A. Rosen, J. Karch and H. Gleiter : Scripta Metall. et Mater., 23 (1989) 1679
5. K. Lu, W. D. Wei and J. T. Wang : Scripta Metall. et Mater., 24 (1990) 2319.
6. G. E. Fougere, J. R. Weertman, and R. W. Siegel, NanoStructured Mater., 5 (1995) 127.6
7. R. O. Scattergood and C. C. Koch : Scripta Metall. et Mater., 27 (1992) 1195
8. J. Lian, B. Baudelet and A. A. Nazarov : Mater. Sci. Eng., A172 (1993) 23.
9. T. G. Nieh and J. Wadsworth : Scripta Metall et Mater., 25 (1991) 955.
10. H. S. Kim, C. Suryanarayana, S. S. Cho and B. S. Chun : Powder Metall., submitted.
11. J. E. Carsley, J. Ning, W. M. Milligan, S. A. Hackney and E. C. Aifantis : NanoStructured Mater., 5 (1995) 441.
12. G. Palumbo, S. J. Thorpe and K. T. Aust : Scripta Met., 24 (1990) 1347.
13. D. N. Lee and H. S. Kim : Powder Metall., 35 (1992) 275.