

나노결정립 CoCrFeMnNi 고엔트로피합금의 열처리에 따른 이차상 형성 및 나노압입 크리프 거동 변화 연구

이동현*[†] · 장재일**

*충남대학교 신소재공학과, **한양대학교 신소재공학과

Effects of Heat Treatment on Secondary Phase Formation and Nanoindentation Creep Behavior of Nanocrystalline CoCrFeMnNi High-entropy alloy

Dong-Hyun Lee*[†], Jae-il Jang**

*Department of Materials Science and Engineering, Chungnam National University,
Daejeon 34134, Republic of Korea

**Division of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 04763, Republic of Korea

Abstract In this study, the effects of heat treatment on the nano-scale creep behavior of CoCrFeMnNi high-entropy alloy (HEA) processed by high-pressure torsion (HPT) was investigated through nanoindentation technique. Nanoindentation experiments with a Berkovich indenter were performed on HPT-processed alloy subjected to heat treatment at 450°C, revealing that the hardness of the HPT-processed alloy (HPT sample) significantly increased with the heat treatment time. The heat treatment-induced microstructural change in HPT-processed alloy was analyzed using transmission electron microscopy, which showed the nano-sized Cr-, NiMn-, and FeCo-rich phases were formed in the HPT-processed alloy subjected to 10 hours of heat treatment (HPT+10A sample). To compare the creep behavior of HPT and HPT+10A samples, constant load nanoindentation creep experiments were performed using spherical indentation indenters with two different radii. It was revealed that the predominant mechanism for creep highly depended on the applied stress level. At low stress level, both HPT and HPT+10A samples were dominated by Coble creep. At high stress level, however, the mechanism transformed to dislocation creep for HPT sample, but continued to be Coble creep for HPT+10A sample, leading to higher creep resistance in the HPT+10A sample.

(Received May 9, 2023; Revised May 23, 2023; Accepted May 25, 2023)

Key words : High-entropy alloy, High-pressure torsion, Nanocrystalline, Nanoindentation, Creep

1. 서 론

고엔트로피 합금(HEA, high-entropy alloy)은 5 가지 이상의 원소가 거의 동일한 원자 비율로 구성된 새로운 개념의 합금으로 광범위한 온도(고온에서 극저온까지)에서 우수한 기계적 특성을 지니고 있어 [1-4], 다양한 산업 분야로의 적용이 고려되고 있다. 최근에는 등통로각압축법(ECAP, equal channel angular pressing)[5] 및 고압비틀림(HPT, high-pressure torsion)[6]과 같은 강소성공정(SPD, severe plastic deformation) 처리 방법을 통해 결정립 미세

화를 유도할 경우, HEA의 우수한 기계적 특성을 더욱 향상시킬 수 있다고 보고되고 있다. 특히, HPT 공정을 HEA에 적용할 경우, 나노결정립 구조(평균 결정립 크기, $d < 100$ nm) 형성이 용이하기 때문에, HEA 구조와 나노결정립 구조 간의 시너지 효과를 유도하는 방법으로 널리 활용되고 있다[7-9].

이러한 HEA에서는 상 안정성 문제가 항상 대두되는데, 가장 많이 연구되고 있는 CoCrFeMnNi 합금의 경우, 800°C 이하의 온도에서 열처리 시, 합금 내 기지상(matrix phase)에서 이차상(secondary phase)이 형성될 수 있음이 보고된 바 있다[8, 10, 11].

[†]Corresponding author. E-mail : dhlee@cnu.ac.kr

이 때, 결정립계(grain boundary)가 이차상의 핵생성 위치로 작용되므로, 열처리에 의한 새로운 상 형성은 나노결정립 CoCrFeMnNi 합금에서 더욱 가속화된다[8]. 관련하여, HPT 공정을 거친 나노결정립 CoCrFeMnNi 합금에 대해 600°C에서 900°C의 온도 범위에서 열처리 시 발생하는 이차상 형성을 실험 및 열역학적 계산을 통해 해석하고, 얻어진 데이터를 기반으로 해당 합금계의 상태를 제안한 연구가 보고된 바 있다[12]. 열처리에 의한 이차상 형성은 전체적인 합금의 경도(hardness) 또는 강도(strength)의 증가를 야기하지만 상당한 연성(ductility)의 손실을 야기한다고 보고되고 있으며[8], 이는 나노결정립 CoCrFeMnNi 합금의 고온 환경 노출이 기계적 신뢰성에 미치는 영향에 대한 자세한 연구가 필요함을 시사하고 있다. 그럼에도 불구하고, HPT 공정 후 열처리에 의한 CoCrFeMnNi 합금의 기계적 거동 변화 연구는 주로 단순 경도 변화, 혹은 인장 거동에만 국한되어 수행되어 왔다[8, 13]. 하지만, 재료의 장기적인 기계적 신뢰성을 평가 및 분석하기 위해서는 크리프 거동과 같은 시간 의존적 변형 거동 또한 살펴볼 필요가 있으나, 아직까지 이에 대한 연구는 수행된 바 없다. 따라서, 본 연구에서는 HPT 공정을 통해 제작된 CoCrFeMnNi 합금의 크리프 거동에 미치는 열처리 영향을 살펴보고자 하였으며, 이를 위해 나노압입시험을 활용하였다. 나노압입시험은 압입 시 재료에 인가되는 하중(load, P)과 변위(displacement, h)를 기록하여 얻은 P - h 곡선을 분석하여 다양한 기계적 특성을 추정할 수 있는 시험법으로, 최대하중에서 유지 시간을 연장시킴으로써 유사 크리프 시험을 수행할 수 있다[9, 14]. 또한, 나노압입시험의 경우, 시험법 자체가 요구하는 시료 부피가 매우 작기 때문에, 시료 크기가 제한적이고 위치 별로 미세조직의 경사(gradient)를 유도하는 HPT 공정에 적용할 수 있는 최적화된 시험법 중 하나이다.

나노압입시험을 활용한 크리프 시험에서 주의해야 할 점은 사용하는 압입자의 형상이다. 일반적인 나노압입시험에서는 끝이 뾰족한 첨단 압입자(sharp indenter)를 사용하지만, 이 경우 형상학적 자기 유사성(geometrically self similarity)로 인해 압입 시 고정된 변형율을 재료에 인가하게 된다[9, 14]. 이를

해결하기 위해, 본 연구에서는 형상학적 자기 유사성이 없는 구형 압입자(spherical indenter)를 사용하여 크리프 시험을 수행하였다. 특히, 다양한 응력을 인가하기 위해 압입자 반경(radius, R)이 다른 두 개의 구형압입자를 사용하였으며, 이 때 얻어진 나노결정립 CoCrFeMnNi 합금의 크리프 변형 거동을 미세조직 및 응력 변화 등의 관점에서 해석하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 CoCrFeMnNi 합금은 순금속(순도 > 99.95 wt.%) 혼합물을 고순도 Ar 분위기에서 arc-melting으로 제작하였다. 주조된 합금을 방전 가공(EDM, electrical discharge machining)을 통해 10 mm 직경, 0.8 mm 두께의 디스크로 가공한 뒤, 이들에 대한 HPT 공정을 수행하여 나노결정립 구조를 형성시켰다. HPT 공정 시 속도, 압력, 회전 수는 각각 1 rpm, 6.0 GPa, 2 회전으로 설정하였다. Fig. 1은 HPT 디스크의 외곽(edge) 부분의 미세조직을 관찰한 결과이며, 이를 통해 HPT 공정을 통해 결정립 크기가 ~40 nm 인 나노결정립 구조가 CoCrFeMnNi 합금에 형성된 것을 확인할 수 있었다. 또한, 화학 원소 분포 맵을 살펴보면 구성 원소들이 균일하게 분포하고 있어, 단일 상으로 구성된 것을 볼 수 있었다. HPT 공정을 통해 제작된 나노결정립 CoCrFeMnNi 합금에 대해 열처리를 수행한 논문들[8, 13]에 따르면, 열처리 온도가 450°C일 때 경도 변화가 가장 크다고 알려져 있다. 이에 본 연구에서는 열처리 온도를 450°C로 설정하고 해당 온도에서 1시간, 10시간, 72시간까지 변화시켜 미세조직의 변화를 유도하였다. 편의를 위해, HPT 공정을 거친 합금을 HPT 시료, 1시간, 10시간, 72시간 열처리한 시료를 각각 HPT+1A, HPT+10A, HPT+72A라고 명명하도록 하겠다.

열처리에 따른 나노결정립 CoCrFeMnNi 합금의 경도 및 크리프 특성 변화를 평가하기 위해 나노압입시험을 진행하였다. 나노압입시험을 위해 시료를 아크릴 수지와 함께 핫 마운팅 장비(ETOS-100, MTDI, Daejeon, South Korea)를 사용하여 마운팅하였다. 마운팅한 샘플을 SiC 종이를 사용하여 기계적 연마를 진행하였고, 다이아몬드 서스펜션 및 실리

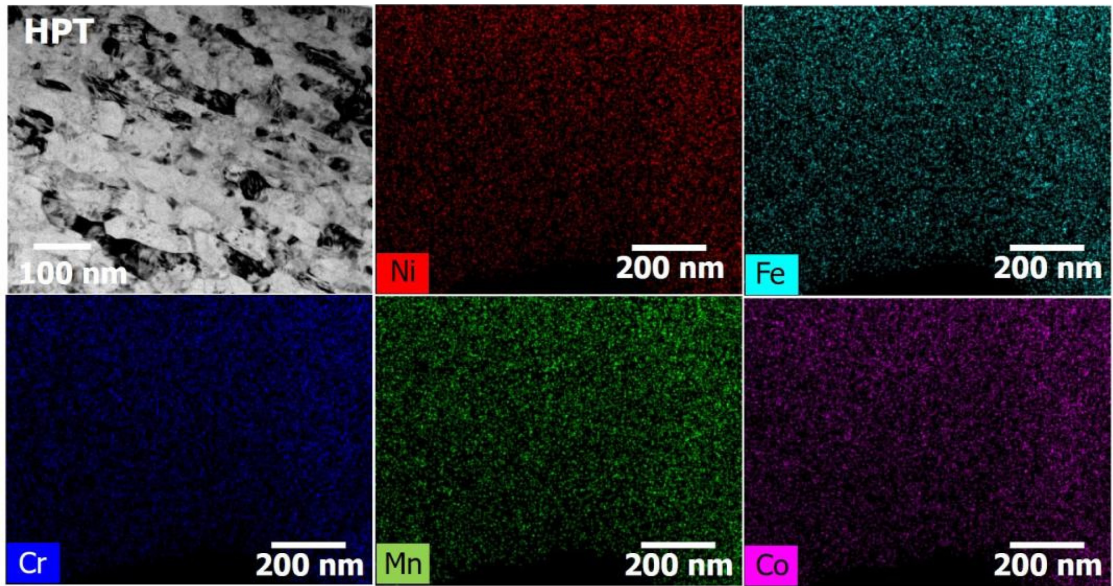


Fig. 1. TEM image and the elemental distribution maps of HPT sample.

카 서스펜션을 사용하여 최종 연마를 진행하였다. 나노압입시험은 나노압입시험기(i-Micro Nanoindentation, KLA Co., Milpitas, CA, USA)를 사용하였으며, Berkovich 압입자를 사용하여 일반 경도 값을 구하였다. 이 때, 최대하중(P_{max})은 100 mN, 압입 변형률 속도($(dP/dt)/P$)는 0.05/s로 설정하였다. 크리프 실험을 위해서는 구형압입자를 사용하였으며, 이 경우 다양한 응력을 인가하기 위해 반경 R 이 $\sim 5.4 \mu\text{m}$ 와 $\sim 32.4 \mu\text{m}$ 인 두 개의 구형압입자를 사용하였다. 각 구형압입자의 반경은 fused silica에 압입한 결과를 Hertzian 분석[15]을 통해 계산되었다. 구형압입 실험 시, 하중인가 속도(dP/dt)는 1 mN/s, 최대하중 유지시간은 1000 s로 고정하여 다양한 최대하중 값 ($P_{max} = 100 - 500 \text{ mN}$)에서 크리프 실험을 수행하였다. 모든 나노압입시험은 나노결정립이 형성된 HPT 디스크 외곽부분에서 수행되었다.

열처리 전과 후의 미세조직은 TEM(transmission electron microscope; Talos F200X, FEI Co., Hillsboro, OR, USA)을 통해 분석하였으며, Nova 200 NanoLab(FEI Co., Hillsboro, OR, USA) 장비로 FIB(focused ion beam) 밀링을 수행하여 TEM 시료를 제작하였다. TEM 분석 동안, EDS(energy dispersive X-ray spectroscopy)을 통한 화학원소 맵

핑을 진행하여 해당 영역 내 이차상 및 편석(segregation) 정도를 살펴보았다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 HPT, HPT+1A, HPT+10A, HPT+72A 시료들에 대해 Berkovich 압입자로 나노압입시험을 수행하여 얻은 결과를 나타낸다. 해당 그림 내 삽입된 그래프는 각 시료에서 얻은 하중-변위 곡선을 나타내며, 이를 Oliver-Pharr 방법[16]을 이용해 계산한 경도 값은 메인 그래프에 나타내었다. HPT 공정 후 450°C 온도에서 열처리 시 최대하중에서의 압입 깊이가 확연하게 감소하는 것이 관찰되어, 열처리에 의해 경도가 증가했음을 유추할 수 있다. 실제로, HPT 공정 후 CoCrFeMnNi 합금의 경도는 $\sim 6.7 \text{ GPa}$ 를 나타내는데, 열처리 시간에 따라 경도가 급격히 증가해 HPT+10A 시료에서는 경도가 $\sim 8.9 \text{ GPa}$ 를 나타내었다. HPT+72A 시료의 경도는 HPT+10A 시료보다 약간 높은 $\sim 9.3 \text{ GPa}$ 로 10시간 이후로는 열처리에 의한 경도 변화가 크지 않는 것을 볼 수 있었다. 따라서, 앞으로의 추가적인 분석은 열처리 영향이 가장 크게 관찰된 HPT+10A에 대해서만 진행하였다.

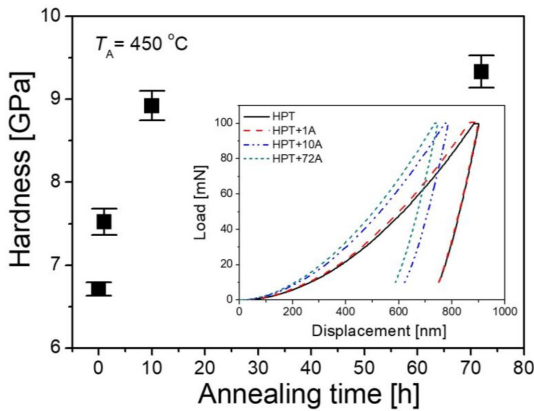


Fig. 2. The variation in nanohardness with the heat treatment time (with inset image showing the representative load-displacement curves for each condition).

열처리로 인한 미세조직 변화를 관찰하기 위해 HPT+10A 시료에 대해 TEM 분석을 수행하였다. HPT+10A 시료의 대표적인 STEM 이미지 및 동일한 영역에 대해 EDS 맵핑을 진행한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 열처리에 의해 결정립 크기가 HEA 시료보다 약간 더 증가했지만 그 크기는 ~60 nm로 여전히 나노결정립 구조임을 볼 수 있다(Fig. 3). 하지만, EDS 맵핑 결과(Fig. 3)에서 볼 수 있듯이,

10시간 열처리에 의해 상분리가 발생하여 HPT+10A 시료 내 다양한 상이 존재하고 있음을 확인할 수 있었다. 특히, HPT+10A 시료는 Ni-/Mn-rich 상, Cr-rich 상, 그리고 Fe-/Co-rich 상이 존재하고 있으며, 앞으로는 이 세 가지 상을 각각 NiMn 상, Cr 상, FeCo 상이라 명명하고자 한다. Table 1은 각 상에 대해 세 개 이상의 EDS 점 스펙트럼에서 얻은 평균 화학 성분을 요약한 것이다. 이 세 가지 상들은 500°C에서 500일 동안 열처리한 CoCrFeMnNi HEA에 대해서도 보고된 바 있으며[8, 11], 해당 연구에서 Cr 상은 BCC 고용체이며, NiMn 상은 L1₀ 구조, FeCo 상은 B2 구조임을 밝혔다. 해당 상들의 화학적 조성이 Table 1과 유사한 것을 통해, 본 연구에서 관찰된 Cr, NiMn 및 FeCo 상은 이전에 관찰된 상(즉, 각각 BCC 상, L1₀ 상 및 B2 상)과 동일하다고 결론 내릴 수 있었다. 이 중 NiMn 상과 FeCo 상은 금속간화합물(intermetallic compound)로서 FCC 구조의 기지 상보다 더 경도가 높은 상이므로, 이들의 형성이 Fig. 2에서 관찰된 열처리에 의한 경도 증가의 주된 원인일 것으로 판단된다. 하지만, 열처리에 의해 형성된 새로운 상들의 크기가 기지 상의 크기와 유사한 것을 통해(Fig. 3) 새로운 상에 의한 강화 메커니즘은 석출 경화(precipitation

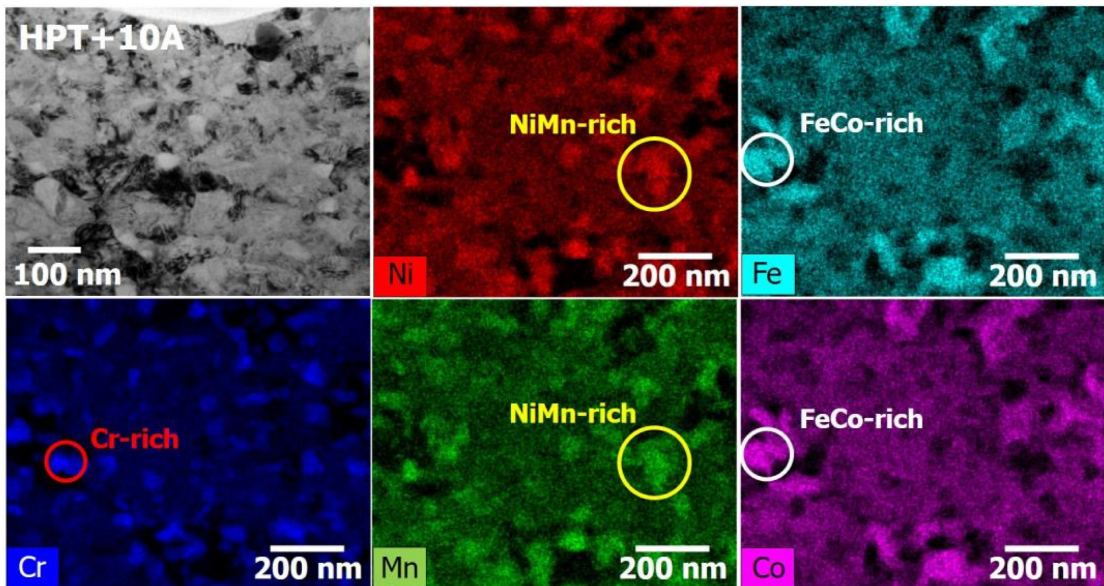
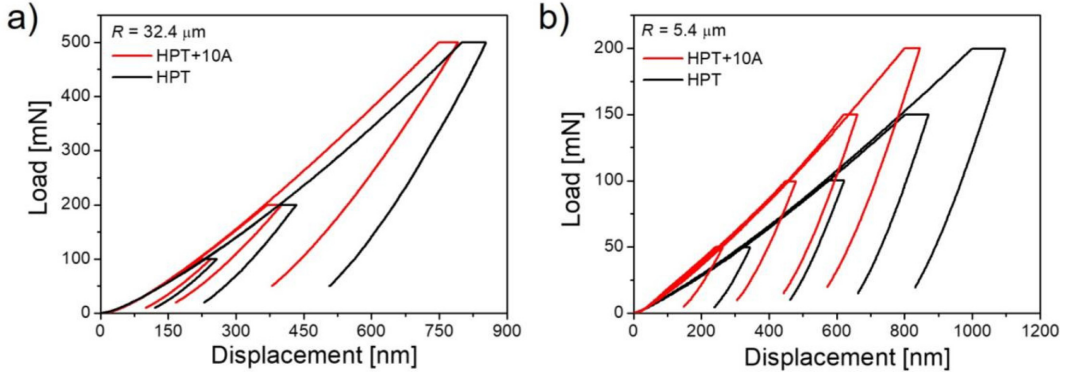


Fig. 3. TEM image and the elemental distribution maps of HPT+10A sample.

Table 1. Chemical compositions (at.%) of the phases existing in HPT+10A sample

Phase	Co	Cr	Fe	Mn	Ni
NiMn	4.7	2.3	2.3	40.6	50.0
Cr	4.3	81.2	8.2	4.3	2.0
FeCo	41.6	1.8	41.1	9.0	6.6

**Fig. 4.** Typical examples of load-displacement curves obtained during spherical indentation creep tests for indenters with (a) $R = 32.4 \mu\text{m}$ and (b) $R = 5.4 \mu\text{m}$.

hardening)보다는 복합재 강화(composite strengthening)에 더 가까울 것으로 사료된다.

다음으로, HPT 시료와 HPT+10A 시료의 크리프 거동을 비교하기 위해 구형 압입자를 사용하여 정하중 나노압입 크리프 실험을 수행하였다. Fig. 4a와 4b는 각각 반경이 $32.4 \mu\text{m}$ 와 $5.4 \mu\text{m}$ 인 구형 압입자로 크리프 시험을 수행하여 얻은 하중(P)-변위(h) 곡선을 보여준다. $32.4 \mu\text{m}$ 반경의 구형 압입의 경우, 최대 하중을 100, 200, 500 mN으로 설정하였으며, $5.4 \mu\text{m}$ 반경의 경우에는 최대 하중을 50, 100, 150, 200 mN로 설정하여 크리프 시험을 수행하였다. 모든 시험 조건에서 최대 하중에서 유지 시 추가적인 변위 증가가 발생하는 것을 통해, 유의미한 크리프 변형이 발생한 것을 볼 수 있다.

얻어진 하중-변위 곡선으로부터 크리프 변형을 정량화하기 위해 먼저 최대 하중 유지 시 발생하는 변형율인 크리프 변형율(ϵ_{creep})을 계산할 필요가 있다. 구형 압입의 경우, 압입 변형율(ϵ_i)은 $0.2a/R$ 로 계산될 수 있는데, 여기서 a 는 접촉 반경으로 구형 압입 시 접촉 형상을 단순히 고려함으로써 $a = \sqrt{2hR - h^2}$ 로 계산될 수 있다[17]. 따라서, 특정 하중 유지 시간(t_{hold})에서의 크리프 변형율은 $0.2(a - a_0)/R$ 로 정의

될 수 있으며, 여기서 a_0 는 $t_{\text{hold}} = 0$ 에서의 접촉 반경을 나타낸다. 본 연구에서는 접촉 반경 계산 시 계산의 편리성을 위해 압입 깊이를 실제 접촉 깊이 대신 압입 깊이를 사용하였다. 먼저, HPT 및 HPT+10A 시료에 대해 $R = 32.4 \mu\text{m}$ 인 압입자로 얻어진 크리프 변형 곡선들을 각각 Fig. 5a와 5b에 나타내었다. Fig. 5 내 삽입된 그래프는 각 크리프 시험 조건에서의 $\epsilon_{\text{creep}}-t_{\text{hold}}$ 곡선을 보여준다. 얻어진 $\epsilon_{\text{creep}}-t_{\text{hold}}$ 곡선을 살펴보면, 초기(primary) 및 정상 상태(steady-state) 영역으로 구성된 일반적인 고온 크리프 곡선의 초기 단계와 어느 정도 유사한 것이 관찰되었다. 또한, 최대 하중이 증가함에 따라 ϵ_{creep} 양이 증가한다는 점도 관찰되었으며, 이러한 결과들 모두 본 연구에서 관찰된 나노 압입 크리프 거동이 열적 요동(thermal drift)에 의한 artifact가 아닌 것을 뒷받침하고 있다.

얻어진 $\epsilon_{\text{creep}}-t_{\text{hold}}$ 곡선으로부터 크리프 변형율 속도(혹은 크리프 속도, $\dot{\epsilon}$)를 얻기 위해서, 일축 크리프 시험에 주로 활용되는 Garofalo의 수식인 식 (1)로 $\epsilon_{\text{creep}}-t_{\text{hold}}$ 곡선을 피팅하였다[18].

$$\epsilon_{\text{creep}} = \alpha(1 - e^{-rt_{\text{hold}}}) + \omega t_{\text{hold}} \quad (1)$$

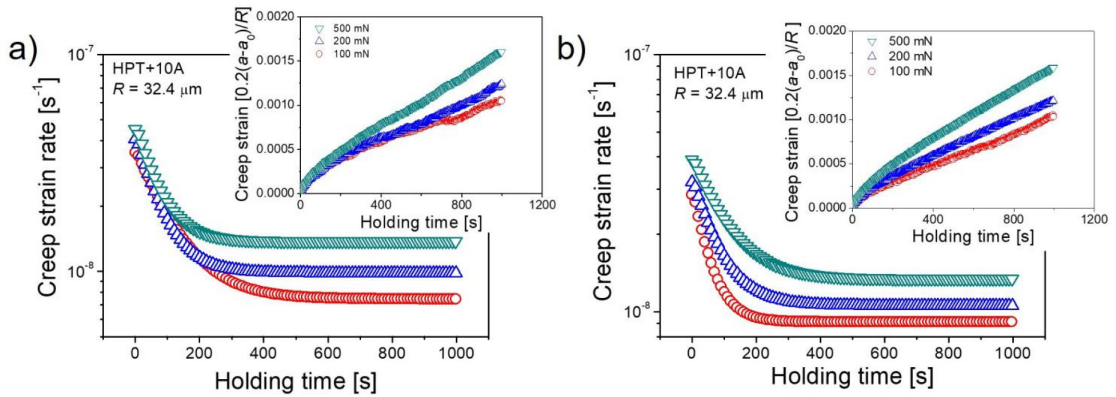


Fig. 5. Typical examples of strain rate vs. holding time (with the inset showing creep strain vs. holding time) obtained from indenter with $R = 32.4 \mu\text{m}$; (a) HPT sample and (b) HPT+10A sample.

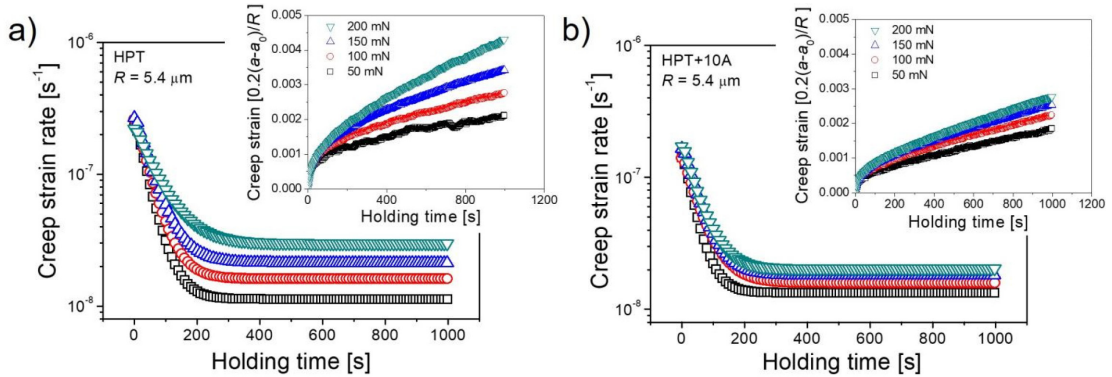


Fig. 6. Typical examples of strain rate vs. holding time (with the inset showing creep strain vs. holding time) obtained from indenter with $R = 5.4 \mu\text{m}$; (a) HPT sample and (b) HPT+10A sample.

여기서 α , ω 및 r 은 크리프 상수이다. 피팅을 통해 얻어진 방정식을 t_{hold} 와으로 미분함으로써, t_{hold} 에 따른 크리프 속도를 구할 수 있으며, 이에 대한 결과를 Fig. 5a와 5b의 메인 그래프에 나타내었다. 동일한 과정을 $R = 5.4 \mu\text{m}$ 인 압입자로 얻은 결과에 적용하였으며, 이 때 얻은 HPT 및 HPT+10A 시료의 나노 압입 크리프 거동을 각각 Fig. 6a와 6b에 정리하였다.

Fig. 5와 Fig. 6에서 볼 수 있듯이, 모든 조건에서 일정 t_{hold} 이상에서 변형률 속도가 일정해지는 구간이 나타나고 있으며, 이를 통해 본 연구의 나노압입 시험 조건 하에서 정상 상태가 얻어진 것을 확인할 수 있었다. 앞으로는 이를 유사 정상 상태(QSS, quasi-steady-state) 구간이라 명명하겠다. 특히, HPT

시료보다 HPT+10A 시료에서 QSS 구간에서의 크리프 속도가 상대적으로 더 높은 것이 관찰되었으며, 이러한 경향은 압입자 반경이 작을 때 더 뚜렷하게 나타남을 볼 수 있었다. 이를 통해, HPT+10A 시료의 크리프 저항성이 HPT 시료보다 높음을 간접적으로 확인할 수 있었다.

일반적으로, QSS 구간의 크리프 속도는 응력(σ), 온도(T), 결정립 크기(d)에 크게 의존한다고 알려져 있으며, 식 (2)와 같이 표현되어진다[19, 20].

$$\dot{\epsilon}_{QSS} = f\left(\frac{b}{d}\right)^p \left(\frac{\sigma}{G}\right)^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (2)$$

여기서 f 는 재료 및 온도에 의존하는 상수이며, G 는 전단 탄성 계수(shear modulus), b 는 Burgers

vector, Q 는 크리프에 대한 활성화 에너지, R 은 기체 상수, p 는 결정립 크기 지수(grain-size exponent), n 은 응력 지수(stress exponent)를 의미한다. 식 (2)에서 응력 지수(n)는 주요 크리프 메커니즘을 추론하는데 유용한 지표로 잘 알려져 있다[19, 20]. (격자 확산에 의한) Nabarro-Herring 크리프 및 (결정립계 확산에 의한) Coble 크리프와 같은 확산 크리프의 경우, $n=1$ 이며, 결정립계 미끄러짐(grain boundary sliding)의 경우 $n=2$, 전위(dislocation) 크리프의 경우 $n=3-8$ 를 나타낸다. 따라서, HPT 및 HPT+10A 시료에서의 우세한 크리프 메커니즘을 살펴보기 위해 앞서 얻은 구형 압입 크리프 데이터로부터 $n = (\partial \ln \dot{\epsilon}_{QSS} / \partial \ln \sigma)$ 값을 계산하고자 하였다. 여기서 QSS 크리프 속도는 $t_{\text{hold}} = 1000$ 초에서 값을 사용하였으며, 응력 값은 Tabor의 경험식인 $\sigma = \frac{H}{C}$ (H 는 경도, C 는 구속인자를 의미)을 활용하여 $t_{\text{hold}} = 1000$ 초에서의 경도 값으로부터 계산하였다. 여기서 C 값은 완전 소성 영역(fully plastic regime)을 가정하여 3의 값을 사용하였다[15]. 이러한 정보들의 활용하여, $R = 32.4 \mu\text{m}$ (Fig. 5) 및 $R = 5.4 \mu\text{m}$ (Fig. 6)의 데이터로부터 응력에 따른 QSS 크리프 속도 변화를 구할 수 있으며, HPT 및 HPT+10A에 대한 $\ln \sigma$ vs. $\ln \dot{\epsilon}_{QSS}$ 그래프를 Fig. 7에 나타내었다. $R = 32.4 \mu\text{m}$ 의 압입자로 압입 시 시료에 가해지는 응력이 $R = 5.4 \mu\text{m}$ 압입자보다 상대적으로 낮은 것을 볼 수 있다. 이는 구형 압입자의 반경이 작아질수록 가해지는 응력이 증가하는 압입자 크기 효과(indenter size effect) 때문인 것으로 사료된다[21]. $\ln \sigma$ vs. $\ln \dot{\epsilon}_{QSS}$ 그래프 내 결과 값들로 선형 피팅을 수행해 얻어지는 기울기로부터 n 값을 구한 결과, $R = 32.4 \mu\text{m}$ 압입자에서는 HPT와 HPT+10A 시료 모두 $n \sim 1$ 을 보이는 반면, $R = 5.4 \mu\text{m}$ 압입자에서는 HPT 시료는 $n \sim 3$, HPT+10A 시료는 $n \sim 1$ 로 서로 다른 n 값을 나타냈다. 이는 열처리 전후 크리프 변형 거동이 변화하는 것을 의미한다. 즉, HPT 시료의 경우에는 응력이 증가함에 따라 크리프 변형이 확산에 의한 크리프에서 전위에 의한 크리프로 메커니즘이 변화하는 반면에, HPT+10A 시료에서는 낮은 응력 뿐만 아니라 높은 응력 상황에서도 크리프 거동이 확산에 의해 지배되는 것을 볼 수 있다.

낮은 응력 영역에서 HPT 및 HPT+10A 시료 모

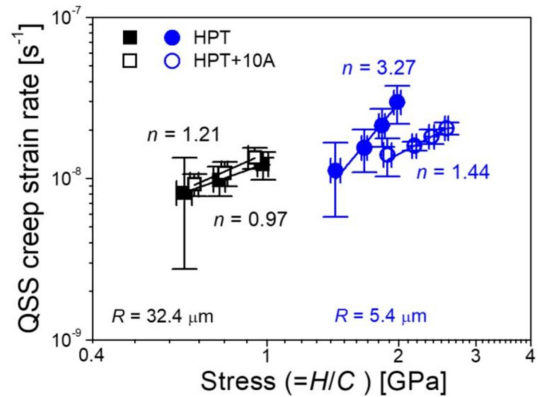


Fig. 7. Relationship between QSS creep strain rate and stress, of which slope corresponds to the creep stress exponent, n .

두 $n=1$ 로 확산에 의한 크리프 변형이 우세하다. 두 시료의 결정립 크기가 각각 $\sim 40 \text{ nm}$, $\sim 60 \text{ nm}$ 로 매우 작은 것을 고려하였을 때, 두 시료 모두 결정립계를 통한 확산 크리프 메커니즘인 Coble 크리프가 우세한 것으로 사료된다. 일반적으로, 결정립계는 빠른 확산 통로로 작용하므로[22-24], 나노결정 재료의 경우 상온에서도 유의미한 확산 크리프 변형이 발생 가능하고 알려져 있어[9, 17], 본 연구 결과가 어느 정도 타당한 것을 볼 수 있다. HPT+10A 시료의 경우, FCC 상뿐만 아니라 Cr, NiMn 및 FeCo 상과 같은 이차상들이 존재하므로, 결정립계뿐만 아니라 상간 계면(inter-phase boundary)로 존재한다. 하지만, 상간 계면도 결정립계와 비슷하게 빠른 확산 통로로 작용하므로[25], 이 경우에도 Coble 크리프가 우세하다고 볼 수 있다. 이처럼 Coble 크리프가 우세한 경우, 식 (2)에서의 p 값은 3으로 QSS 크리프 속도는 결정립 크기에 의존한다. 따라서, 낮은 응력 구간에서 HPT+10A 시료가 HPT 시료와 유사한 QSS 크리프 속도를 나타내는 원인은 나노결정립 구조 때문인 것으로 생각할 수 있다.

반면에, 높은 응력 영역에서는 HPT 시료와 HPT+10A 시료가 서로 다른 n 값을 나타내며, 그로 인해 두 시료 간의 QSS 크리프 속도 차이도 커지는 것을 볼 수 있다. 일반적으로, 동일한 재료에 대해 크리프 실험을 수행할 때 가해지는 응력이 증가함에 따라 크리프 메커니즘이 확산 크리프($n=1$)에서 전위 크리프($n=3-8$)로 전이가 된다고 알려져 있

Table 2. Comparison of phase composition, grain size, hardness, and stress exponent in HPT and HPT+10A samples

Sample	Phase	Grain size	Hardness	Stress exponent, n	
				Low σ	High σ
HPT	FCC	~40 nm	~6.7 GPa	~1	~3
HPT+10A	FCC, BCC (Cr-rich), L1 ₀ (NiMn-rich), B2 (FeCo-rich)	~60 nm	~8.9 GPa	~1	~1

다[19, 20]. 이러한 내용을 고려하면, HPT 시료의 경우 $1 \text{ GPa} < \sigma < 1.4 \text{ GPa}$ 에서 Coble 크리프에서 전위 크리프로 전이가 발생한 것으로 보여지는 반면, HPT+10A 시료에서는 본 연구의 응력 구간($0.6 \text{ GPa} < \sigma < 2.6 \text{ GPa}$) 동안 Coble 크리프로 유지되는 것으로 해석할 수 있다. 이는 HPT+10A 시료에서 전위 크리프가 활성화되기 위해 필요한 응력이 HPT 시료보다 더 높다는 것을 의미한다. 이러한 결과는 석출 혹은 입자 경화 재료에서 종종 나타나며, 식 (3)으로 표현된다[20].

$$\dot{\epsilon}_{QSS} = A(\sigma - \sigma_{th})^{n_m} \quad (3)$$

여기서 A 는 재료 상수이며, σ_{th} 는 문턱 응력(threshold stress), n_m 의 기지상의 응력 지수를 의미한다. σ_{th} 는 석출상 혹은 입자 생성으로 인한 강화량(혹은 전위 움직임 억제 정도)과 연관이 되는 값이다[20]. 따라서, 식 (3)과 같은 거동은 전위의 움직임이 활발해지는 영역($n = 3-8$)에서 나타나며, 해당 영역에서 석출/입자 경화 재료의 $\ln \sigma$ vs. $\ln \dot{\epsilon}_{QSS}$ 그래프는 기지상보다 $\ln \sigma_{th}$ 만큼 오른쪽으로 평행이동 되는 것을 의미한다. 즉, 석출/입자 경화 재료에서 기지상과 같은 QSS 크리프 속도를 나타내기 위해서는 σ_{th} 만큼의 추가적인 응력 부하가 요구되며, Coble 크리프에서 전위 크리프로 전이가 발생하는 응력 또한 σ_{th} 만큼 증가하는 것을 의미한다. Fig. 7에서 볼 수 있듯이, HPT+10A 시료에서 Coble 크리프에서 전위 크리프로 전이되는 응력은 2.6 GPa 이상일 것으로 생각되며, σ_{th} 값은 1.2 GPa 이상일 것으로 판단된다. 여기서 주의해할 것은 구형 압입자에서 얻어진 응력 값은 압입자 크기 효과로 인해 매크로 스케일의 응력 값보다 높다는 점이다. 따라서, σ_{th} 의 절대값에 의미를 갖기보다는 HPT+10A 시료에서 유의미한 σ_{th} 값이 존재하며, 그로 인해 높은 응력 구간에서 HPT

시료보다 낮은 QSS 크리프 속도를 나타낸다는 점에 초점을 맞출 필요가 있다. 즉, HPT 시료보다 HPT+10A 시료에서 전위의 움직임이 제한적임을 시사하며 이러한 결과를 열처리에 따른 경도 변화(Fig. 2)와 일치한다. 따라서, HPT+10A 시료의 경우, 열처리에 의해 생성된 NiMn 및 FeCo 상과 같은 금속간화합물로 인해 경도가 증가(전위의 움직임 억제)되었으며, 그 결과로 높은 응력 구간에서도 크리프 메커니즘이 Coble 크리프로 유지되어, 전위 크리프를 나타내는 HPT 시료보다 더 낮은 크리프 속도(혹은 높은 크리프 저항성)를 나타낸 것으로 결론 내릴 수 있다. 반면, 응력이 낮은 구간에서는 전위에 의한 크리프 변형이 우세하지 않아 HPT 시료와 HPT+10A 시료 모두 비슷한 크리프 메커니즘과 저항성을 나타낸 것으로 결론 지을 수 있다. HPT 시료와 HPT+10A 시료에 대한 구성상, 결정립 크기, 경도, 응력 지수를 비교한 결과는 Table 2를 참고하기 바란다.

4. 결 론

본 연구에서는 고압력비틀림 공정으로 제작된 나노결정립 CoCrFeMnNi 고엔트로피합금(결정립 크기 ~40 nm)의 나노스케일 상온 크리프 거동에 미치는 열처리의 영향을 살펴보았으며, 그 결과를 요약하면 아래와 같다.

1. 450°C 온도로 열처리 시, 열처리 시간에 따라 나노결정립 CoCrFeMnNi 합금(HPT 시료)의 경도가 크게 증가하였다. 10시간 열처리 시 경도가 약 8.9 GPa로 가장 큰 경도 증가폭을 보였으나, 그 후로는 완만한 증가폭증가를 보여 72시간 열처리 후에는 경도가 약 9.3 GPa를 기록하였다.
2. 경도 증가폭이 가장 큰 10시간 열처리 시료(HPT+10A 시료)에 대해 TEM 분석을 수행한 결과,

평균 입자 크기가 ~60 nm로 약간의 조대화가 발생하였으며 추가적으로 Cr, NiMn 및 FeCo 상과 같은 이차상이 형성됨이 관찰되었다. 이 중 NiMn 및 FeCo 상은 금속간화합물로 열처리에 의한 정도 증가의 주된 원인을 시사하고 있다.

3. 나노스케일 상온 크리프 변형은 모든 실험 조건에서 관찰되었으나, 시료에 가해지는 응력 구간에 따라 다른 메커니즘이 발현되었다. 상대적으로 낮은 응력구간에서는 HPT 및 HPT+10A 시료 모두 Coble 크리프가 우세하였다. 반면, 상대적으로 높은 응력구간에서는 HPT 시료는 전위 크리프로 메커니즘이 변화하였지만, HPT+10A 시료의 경우 Coble 크리프로 계속 유지가 되어 HPT 시료보다 높은 크리프 저항성을 보여주고 있다.

감사의 글

이 연구는 2023년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구(NRF-2021R1F1A1048393)입니다.

References

1. Y. Zhang, T. T. Zuo, Z. Tang, M. C. Gao, K. A. Dahmen, P. K. Liaw, and Z. P. Lu : *Prog. Mater. Sci.* **61** (2014) 1.
2. D. B. Miracle and O. N. Senkov : *Acta Mater.* **122** (2017) 448.
3. F. Otto, A. Dlouhý, C. Somsen, H. Bei, G. Eggeler, and E. P. George : *Acta Mater.* **61** (2013) 5743.
4. B. Gludovatz, A. Hohenwarther, D. Catoor, E. H. Chang, E. P. George, and R. O. Ritchie : *Science* **345** (2014) 1153.
5. R. Z. Valiev and T. G. Langdon : *Prog. Mater. Sci.* **51** (2006) 881.
6. A. P. Zhilyaev and T. G. Langdon : *Prog. Mater. Sci.* and (2008) 893.
7. D. -H. Lee, I. -C. Chi, M. -Y. Seok, J. He, Z. Lu, J. -Y. Suh, M. Kawasaki, T. G. Langdon, and J. -i. Jang : *J. Mater. Res.* **30** (2015) 2804.
8. B. Schuh, F. M. Martin, B. Volker, E. P. George, H. Clemens, R. Pippan, and A. Hohenwarther : *Acta Mater.* **96** (2015) 258.
9. D. -H. Lee, M. -Y. Seok, Y. Zhao, I. -C. Choi, J. He, Z. Lu, J. -Y. Suh, U. Ramamurty, M. Kawasaki, T. G. Langdon, and J. -i. Jang : *Acta Mater.* **109** (2016) 314.
10. E. J. Pickering, R. Munoz-Moreno, H. J. Stone, and N. G. Jones : *Scr. Mater.* **113** (2016) 106.
11. F. Otto, A. Dlouhý, K. G. Pradeep, M. Kubenov a, D. Raabe, G. Eggeler, and E. P. George : *Acta Mater.* **112** (2016) 40.
12. N. Park, B. -J. Lee, and N. Tsuji : *J. Alloys. Compd.* **719** (2017) 189.
13. D. -H. Lee, J. -A. Lee, Y. Zhao, Z. Lu, J. -Y. Suh, J. -Y. Kim, U. Ramamurty, M. Kawasaki, T. G. Langdon, and J. -i. Jang : *Acta Mater.*, **140** (2017) 443.
14. I. -C. Choi, B. -G. Yoo, Y. -J. Kim, and J.-i. Jang : *J. Mater. Res.* **27** (2012) 3.
15. K. L. Johnson : *Contact Mechanics*, Cambridge University Press, Cambridge, 1985
16. W. C. Oliver, and G. M. Pharr : *J. Mater. Res.* **7** (1992) 1564.
17. I. -C. Choi, B. -G. Yoo, Y. -J. Kim, M. -Y. Seok, Y. M. Wang, and J. -i. Jang : *Scr. Mater.* **65** (2011) 300.
18. F. Garofalo : *Fundamentals of Creep and Creep-Rupture in Metals*, (Macmillan, New York, USA, 1965.
19. G. E. Dieter : *Mechanical Metallurgy* (McGraw-Hill, London, 1988).
20. M. E. Kassner and M. T. Pérez-Prado : *Fundamentals of Creep in Metals and Alloys* (Elsevier, Oxford, 2004).
21. J. G. Swadener, E. P. George, and G. M. Pharr : *J. Mech. Phys. Solids* **50** (2002) 681.
22. Z. B. Wang, K. Lu, G. Wilde, and S. V. Divinski : *Acta Mater* **58** (2010) 2376.
23. S. V. Divinski, G. Reglitz, H. Rosner, Y. Estrin, and G. Wilde : *Acta Mater* **59** (2011) 1947.
24. X. Sauvage, G. Wilde, S. V. Divinski, Z. Horita, and R. Z. Valiev : *Mater. Sci. Eng. A* **540** (2012) 1.
25. R. J. McCabe and M. E. Fine : *Metall. Mater. Trans. A*, **33** (2002) 575.