

나노압입시험법을 이용한 금속재료의 속도 의존적 변형 거동 분석

이동현¹, 최인철², 장재일³

¹충남대학교 신소재공학과, ²금오공과대학교 신소재공학부, ³한양대학교 신소재공학부

1. 서론

금속 구조재료의 사용 환경이 수소, 방사선, 극저온 등과 같은 극한 환경으로 확장됨에 따라 기존의 한계를 넘어서는 기계적 특성을 나타내는 금속 재료의 개발이 요구되어 오고 있다. 금속 구조재료의 기계적 특성으로 대표되는 강도와 인성은 합금설계와 제조공정을 활용하여 재료의 화학조성과 미세조직을 제어함으로써 더욱 향상될 수 있으므로, 사용 환경에 맞는 최적의 물성을 발현시키기 위해서는 화학조성-미세조직-역학 특성 간의 상관관계를 규명하는 것이 필수 단계라고 할 수 있다. 최근 들어, 공동-스퍼터링(co-sputtering), 적층제조(additive manufacturing) 등의 제조공정을 활용하여 하나의 샘플 내부에 불균일한 화학조성 및 미세조직을 형성시킴으로써, 화학조성-미세조직 간의 관계를 분석하는데 활용하거나 제조된 합금 자체의 고강도/고인성화를 유도하려는 연구가 많이 진행되고 있다. 하지만 이와 같은 합금은 아직까지도 개발 초기 단계로 제작 가능한 시험편의 크기가 제한적이

며 위치에 따른 미세조직의 불균일성이 존재하기 때문에, 매크로 인장/압축과 같은 기존의 표준 역학특성 시험법만으로는 화학조성-미세조직-역학특성 간의 유기적인 관계를 분석하기에 한계가 있다. 최근 들어 이를 극복하기 위해 계장화 나노압입시험(instrumented nanoindentation)을 활용하는 연구들이 진행되고 있다[1-3]. 나노압입시험은 압입자를 시험 재료에 압입하면서 연속적으로 측정된 하중-변위 곡선(load-displacement curve)으로부터 재료의 기계적 거동을 분석하는 시험법으로써, 역학특성을 미세조직(혹은 화학조성) 별 평가/분석을 가능케하여 물성 최적화를 위한 합금설계에 중요한 정보를 제공하는 역할을 한다. 특히나, 나노압입시험법은 압입속도를 변화시킬 수 있어, 다양한 시간의존적 변형 거동을 평가/분석할 수 있다. 대표적인 시간의존적 변형 거동으로는 강도(또는 경도)의 변형률속도 의존성을 들 수 있는데, 이는 재료의 가공성 및 변형 메커니즘에 대한 중요한 정보를 제공하는 인자인 변형률속도 민감도(strain-rate sensitivity, m), 활성화 부피(activation volume, V^*),

활성화 엔탈피(activation enthalpy, $\Delta\mathcal{H}$)를 계산하는데 활용될 수 있다. 따라서, 본 고에서는 이러한 속도 의존적 변형 거동을 나노압입시험을 통해 분석하는 연구들을 소개하고자 한다.

2. 속도 의존적 나노역학특성 분석 연구 사례

2.1 변형률속도 민감도 계산

변형률속도 민감도는 주어진 변형률 및 온도에서 재료에 가해지는 변형률속도(strain-rate, $\dot{\epsilon}$)를 변화시킬 때 관측되는 유동응력(flow stress, σ_f)의 변화로부터 계산될 수 있다. 압입시험의 경우, 유동응력은 Tabor의 실험식($\sigma_f = H/C$)을 통해 경도(hardness, H)로부터 예측될 수 있다. 또한, 일축 변형률속도와 압입 변형률속도($\dot{\epsilon}_i$) 사이에 비례 관계($\dot{\epsilon} = \beta\dot{\epsilon}_i$)가 성립함을 고려하면, 압입 시험 시 변형률속도 민감도는 식 (1)으로 정의될 수 있다[4].

$$m = \left(\frac{\partial \ln \sigma_f}{\partial \ln \dot{\epsilon}} \right)_{T, \epsilon} = \left(\frac{\partial \ln (H/C) \sigma_f}{\partial \ln (\beta \dot{\epsilon}_i)} \right)_{T, \epsilon} \quad (1)$$

이 때 C 는 구속인자(constraint factor)로 일반적으로 3의 값으로 표현되며[5], β 또한 재료와 하중 인가 방

식에 따라 $\sim 0.01 - 0.09$ 값을 갖는 상수이므로[6, 7], 두 인자 모두 변형률속도 민감도 값 자체에는 영향을 주지 않는 요소이다. 이 때, 압입시험에서 일반적으로 많이 사용되는 벌코비치 압입자(Berkovich indenter) 등의 삼각뿔 형태의 첨단압입자(sharp indenter)로 압입시험을 진행할 경우, 압입되는 깊이가 증가할수록 소성영역의 크기는 커지지만 압입자와 접촉면의 각도가 계속 일정하게 압입되기 때문에 그 형태가 유지된다. 그로 인해 압입 하중(또는 깊이)에 관계없이 압입자 하부에 일정한 평균 접촉응력(mean contact pressure) 및 대표 압입변형률(representative indentation strain)을 가지게 된다. 이와 같은 현상을 압입자 기하학적 자기 유사성(geometrical self-similarity)라고 한다[8]. 따라서, 벌코비치 압입자를 이용한 압입시험의 경우, 오직 하나의 변형률 상태만을 인가하기 때문에, 일정 변형률 하에서의 경도 변화를 계산하는 식 (1)을 온전히 적용할 수 있게 된다. 따라서, 압입 변형률속도를 다르게 설정하여 경도 값만 얻는다면 압입시험을 통해 변형률속도 민감도를 쉽게 구할 수 있다. 변형률속도 민감도를 구하기 위해, 압입 변형률속도를 변화시키는 방법으로는 일정 변형률속도 방법(constant strain-rate method)과 변형률속도 점프 방법(strain-rate jump method)이 있다. 일정 변형률

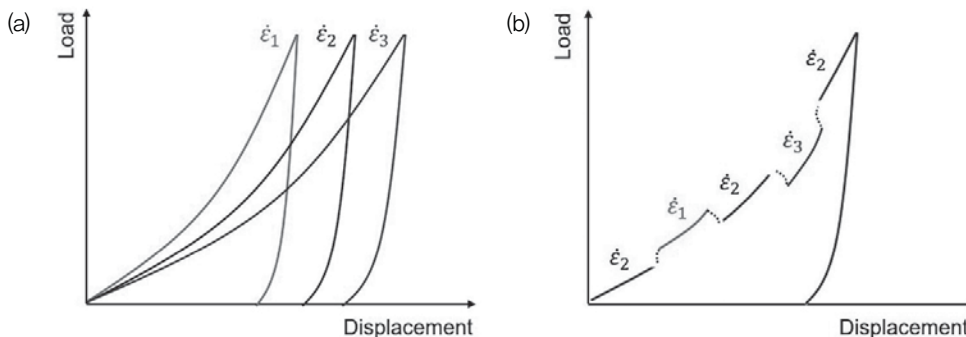


그림 1. 경도의 변형률속도 의존성을 평가하기 위한 나노압입시험법 개략도 : (a) 일정 변형률속도 방법과 (b) 변형률속도 점프 방법

속도 방법은 일정한 변형률속도가 유지되는 압입 시험을 다양한 변형률속도로 여러 번 수행하는 다중 시험법이며(그림 1a), 변형률속도 점프 방법은 압입 시험 도중 변형률속도를 순간적으로 변화시켜 한 번의 압입 시험으로 다양한 변형률속도를 인가하는 시험법이다(그림 1b). 이러한 방법들을 통해 얻은 다양한 변형률속도 하의 경도 값들로부터 경도 vs. 변형률속도에 대한 로그-로그 스케일 그래프의 기울기를 구함으로써 변형률속도 민감도를 계산할 수 있다(자세한 분석방법은 참고문헌 [1,7,9] 참조).

그림 2에서는 고압력 비틀림(high-pressure torsion) 공정을 거친 CoCrFeMnNi 고엔트로피합금(high-entropy alloy)에 대해 나노압입시험법(일정 변형률속도 방법)을 적용하여 경도의 변형률속도 의존성을 살펴본 결과를 나타내었다[1]. 고압력 비틀림 공정의 경우 가해지는 변형률의 크기가 샘플 위치 별로 달

라지기 때문에, 그로 인한 미세조직 변화도 샘플 위치 별로 달라지게 된다. 일반적으로 원형의 고압력 비틀림 샘플 중앙부에서 멀어질수록 가해지는 변형률이 증가하여 더욱 미세한 결정립이 얻어지게 되므로, 결정립 크기(grain size, d) 별 역학특성을 평가하기 위해서는 국부 영역에 대한 물성 평가가 가능한 나노압입시험을 활용할 필요가 있다. CoCrFeMnNi 하이엔트로피 합금의 경우, 고압력 비틀림 공정 초기 단계에서부터 결정립 크기가 나노결정립 영역($d < 100$ nm)까지 감소하는 것이 관측되었다(그림 2). 변형률속도에 따른 경도 변화를 살펴보면, 모든 합금에서 변형률속도 증가함에 따라 경도가 증가하는 것이 관측되었으며, 특정 변형률속도 하에서의 경도 값을 비교해보면 결정립 크기가 $\sim 40 \mu\text{m}$ 에서 ~ 59 nm로 감소할 때 경도 값이 크게 증가하였으며, 결정립 크기가 ~ 38 nm로 더욱 미세화됨에 따라 추가적인 경도 증가가 관측되었다. 이를 통해

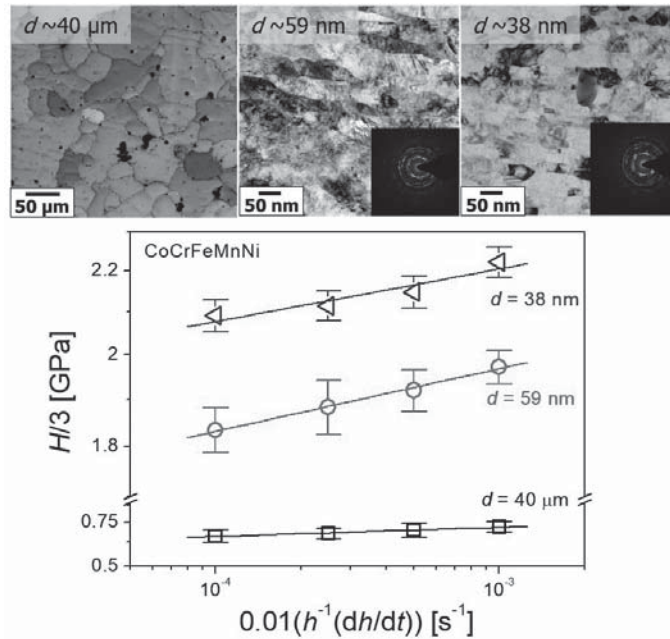


그림 2. 경도의 변형률속도 의존성 분석 예[1]

관측된 모든 결정립 크기 영역에서 변형률속도에 따른 경도 증가 현상이 발생하였음을 알 수 있었다. 그림 3a는 그림 2의 자료를 바탕으로 결정립 크기에 따른 변형률속도 민감도의 변화를 나타낸 결과이며[1,10], 비교를 위해 동일한 합금에 대해 일축 인장시험을 통해 얻은 변형률 속도 민감도 값도 함께 나타내었다[11-13]. CoCrFeMnNi 합금의 경우, 결정립 크기가 나노결정립 영역으로 줄어들어 따라 경도가 크게 증가하지만, 변형률속도 민감도에는 큰 변화가 없는 것이 관측되었다. 일반적으로 변형률속도 민감도 값이 재료의 가공성(plasticity)과 연관된다는 것을 고려하면, 나노결정립화가 고엔트로피합금의 가공성에 큰 영향을 주지 않는다는 사실을 위 결과로부터 확인할 수 있었다. 또한, 나노압입시험을 통해 얻어진 변형률속도 민감도 값이 일축 인장시험을 통해 얻어진 값과 유사한 것을 볼 수 있는데, 이는 재료의 변형률속도 민감도를 분석하는데 있어서 나노압입시험법이 충분히 적용될 수 있음을 시사하는 결과라고 할 수 있다.

2.2 활성화 부피 계산을 통한 변형 메커니즘 예측

2.1 절에서 소개된 변형률속도 vs. 경도의 자료로부터 더 추가적으로 변형에 대한 활성화 부피를 식 (2)으로

부터 계산할 수 있다.

$$V^* = \sqrt{3}kT \left(\frac{\partial \ln \beta \dot{\epsilon}_i}{\partial (H/C)} \right) = \sqrt{3}kTC \left(\frac{\partial \ln \dot{\epsilon}_i}{\partial H} \right) \quad (2)$$

여기서 k 는 Boltzmann 상수, T 는 온도이다. 변형에 대한 활성화 부피는 재료의 변형메커니즘에 따라 그 값이 크게 변화한다고 알려져 있으므로, 활성화 부피를 계산할 경우 해당 재료의 주요 변형 메커니즘을 규명할 수 있다. 면심입방(face-centered cubic, FCC)구조의 금속의 경우, 전위숲 절단(dislocation forest cutting)으로 대표되는 일반적인 전위의 움직임은 $\sim 100 b^3 - 1000 b^3$ 의 활성화 부피를 가지며(여기서, b 는 Burger vector의 크기), 결정립계에서의 전위 생성/소멸(dislocation nucleation/annihilation at grain boundary), 결정립계 미끄럼(grain boundary sliding), 결정립 회전(grain rotation)과 같은 결정립계 매개 전위 활동(grain boundary mediated dislocation activity)은 $\sim 10 b^3$, 결정립계/격자 내부를 통한 확산은 $\sim 10 b^3 - 1 b^3$ 의 값을 갖는다고 알려져 있다[14,15]. 식 (2)으로부터 로그 변형률속도 vs. 경도에 대한 그래프의 기울기를 구함으로써 활성화 부피를 계산할 수 있다.(자세한 분석방법은 참고문헌 [1] 참조).

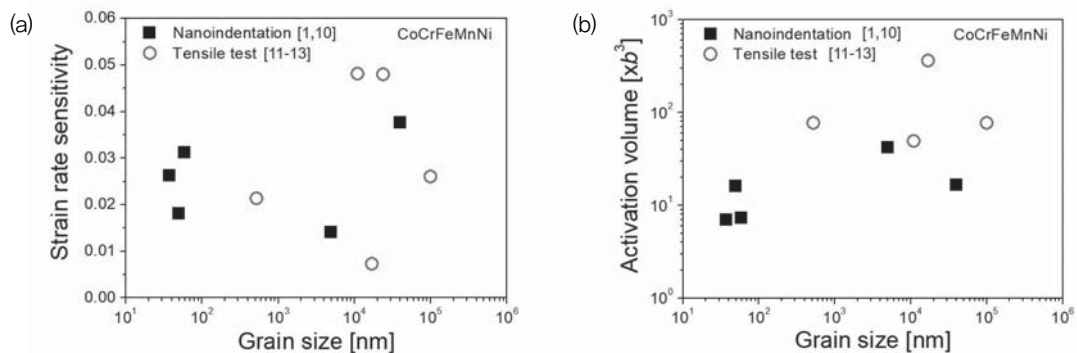


그림 3. 결정립 크기에 따른 변형률속도 의존성 변화 분석 예[1,10-13] : (a) 결정립 크기 vs. 변형률속도 민감도 (b) 결정립 크기 vs. 활성화 부피



그림 2의 자료로부터 계산된 활성화 부피를 결정립 크기에 따라 나타낸 결과를 그림 3b에 나타내었다. CoCrFeMnNi 합금의 경우, 조대립(coarse grain) 영역에서 활성화 부피 값이 $\sim 16 b^3$ 으로 일반적인 FCC 합금에서의 값($\sim 100 b^3 - 1000 b^3$)보다 매우 작은 것을 볼 수 있는데, 이는 고엔트로피합금의 극심한 격자왜곡에 의한 높은 격자마찰응력(lattice friction stress) 때문인 것으로 사료된다[16,17]. 반면, 결정립 크기가 나노결정립 영역으로 줄어들어 따라 활성화 부피 값이 $\sim 10 b^3$ 이하로 감소하는 것을 볼 수 있는데, 이를 통해 나노결정립 영역에서 주요 변형 메커니즘이 결정립계 매개 전위 활동으로 전환됨을 확인할 수 있었다(상세내용은 [1] 참조). 이처럼 활성화 부피 계산은 합금의 주요 변형 메커니즘을 유추하는데 활용될 수 있다. 하지만, 몇몇 변형 메커니즘들은 비슷한 활성화 부피 값을 나타내는 경우가 존재하는데, 대표적인 예가 결정립계에서의 전위 생성/소멸, 결정립계 미끄럼, 결정립 회전 등과 같은 결정립계 매개 전위 활동들이다. 이들은 모두 활성화 부피가 값이 $\sim 10 b^3$ 로 비슷하기 때문에 활성화 부피 계산만으로는 이들을 구별하기 어렵다. 따라서, 이들을 구별하기 위해서는 추가적으로 활성화 엔탈피가 추가적으로 계산될 필요가 있다.

2.3 활성화 에너지 계산을 통한 변형 메커니즘 예측

일반적으로 변형률속도의 온도 의존성은 Arrhenius 타입의 방정식, $\dot{\epsilon} = \dot{\epsilon}_0 \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right)$, 으로 표현 될 수 있는데, 여기서 $\dot{\epsilon}_0$ 는 상수, Q 는 소성 변형에 대한 활성화 장벽(activation barrier)을 의미한다. 활성화 장벽 Q 는 종종 응력 의존적 Gibbs 자유 에너지 G 로 표현될 수 있는데, 이는 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 로 나타낼 수 있다. 여기서, ΔH 와 ΔS 는 각각 활성화 엔탈피(activation enthalpy)와 활성화 엔트로피(activation entropy)를 의미한다. 일반적으로 변형에 대한 활성화 엔트로피 ΔS 는 매우 작은 값을 나타내므로 무시할 수 있다

(예를 들어, $\sim 18 \mu\text{m}$ 의 결정립 크기를 갖는 Cu의 경우 ΔS 는 $\sim 0.0004 \text{ eV/K}$ 의 값을 갖는다고 알려져 있다[14]). 따라서, 소성 변형의 경우, Gibbs 자유 에너지

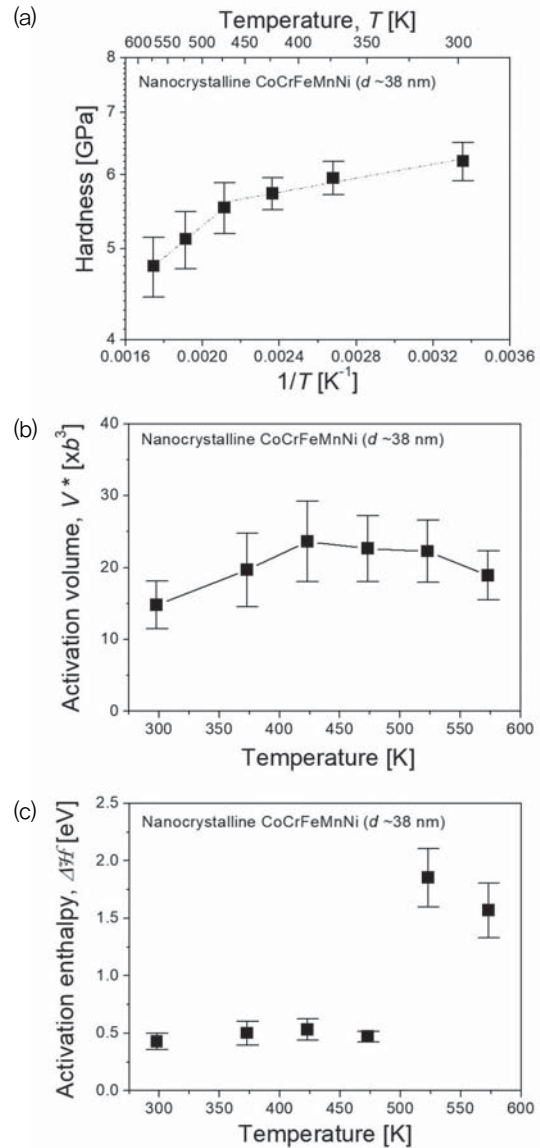


그림 4. 온도에 따른 (a) 경도, (b) 활성화 부피, (c) 활성화 엔탈피 변화 분석 예 [20]

ΔG 는 활성화 엔탈피 $\Delta \mathcal{H}$ 로 근사될 수 있다. 정의식 $\Delta \mathcal{H} = \Delta G - T(\partial \Delta G / \partial T)$ 을 Arrhenius 타입 방정식에 적용함으로써, 변형에 대한 활성화 엔탈피 $\Delta \mathcal{H}$ 는 식 (3)으로 표현될 수 있다[14,18,19].

$$\Delta \mathcal{H} = -kT^2 \frac{\partial \ln(\dot{\epsilon}/\dot{\epsilon}_0)}{\partial T} = -kT^2 \frac{\partial \ln(\dot{\epsilon})}{\partial H} \frac{\partial H}{\partial T} \quad (3)$$

여기에 활성화 부피의 정의 식 (2)를 대입하면, 활성화 엔탈피 $\Delta \mathcal{H}$ 는 최종적으로 식 (4)와 같이 표현될 수 있다.

$$\Delta \mathcal{H} = -k \frac{V^*}{\sqrt{3}c} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right) = -T \frac{V^*}{\sqrt{3}c} \left(-\frac{H}{T} \frac{\partial(\ln H)}{\partial(1/T)} \right) = \frac{HV^*}{\sqrt{3}cT} \frac{\partial(\ln H)}{\partial(1/T)} \quad (4)$$

식 (4)에서 볼 수 있듯이, 활성화 엔탈피를 구하기 위해서는 온도에 따른 경도 및 활성화 부피 변화에 대한 자료가 필요하므로, 다양한 온도에서의 나노압입시험이 요구된다. 그림 4a와 4b는 나노결정립 CoCrFeMnNi 고엔트로피합금을 대상으로 온도를 298 K에서 573 K까지 변화시켰을 때 관측되는 경도 변화와 활성화 부피의 변화를 보여준다[20]. 그림 4a에서 볼 수 있듯이 나노결정립 CoCrFeMnNi 합금의 경도가 온도 증가에 따라 감소하는 것이 관측되었다. 이 때 관측되는 고온 연화 현상을 살펴보면, 온도 증가에 따른 경도 감소폭이 고온 영역($T > 473$ K)에서 더 커지는 것을 통해, 고온 영역에서 변형 메커니즘이 변화되는 것으로 예상된다. 하지만, 이 때 활성화 부피 값을 살펴보면 온도와 무관하게 거의 일정한 값($\sim 10 - 20 b^3$)을 나타내는 것이 관측되었다. 이는 고온 영역과 저온 영역에서 변형 메커니즘은 다르지만 서로 비슷한 활성화 부피를 갖기 때문인 것으로 판단된다. 따라서, 이러한 경우 추가적으로 활성화 엔탈피를 계산함으로써 변형 메커니즘을 좀 더 구체적으로 규명할 수 있다. 변형에 대한 활성화 엔탈피 값은 그림 4a와 4b의 자료를 식 (4)에 대입하여 계산할 수 있으며, 이 때 얻어지는 온

도 vs. 활성화 엔탈피 그래프를 그림 4c에 나타내었다. 473 K 이하의 온도 영역에서는 활성화 엔탈피가 ~ 0.5 eV으로 일정하게 유지되는 것이 관측되었는데, 이 값이 결정립계에서의 전위 생성에 대한 활성화 엔탈피 값($\sim 0.7 - 1$ eV[19,21-23])과 유사한 것을 볼 수 있다. 반면, 523 K 이상의 온도에서 활성화 엔탈피가 급격히 증가하여 ~ 1.8 eV의 값을 나타내고 있는데, 그 값은 해당 합금의 결정립계 확산에 대한 활성화 엔탈피 값(~ 2.3 eV[24])에 유사한 것을 볼 수 있다. 따라서, 나노결정립 CoCrFeMnNi 합금의 경우, 473 K 온도($0.3 T_m$)를 기준으로 그 이하의 온도에서는 결정립계에서의 전위 생성 메커니즘이 우세하지만, 그 이상의 온도에서는 결정립계 확산에 의한 결정립계 미끄럼, 결정립 회전 등이 더 우세한 것으로 결론 내릴 수 있다(상세내용은 [20] 참조).

3. 맺음말

이상에서 금속재료의 변형 거동에 미치는 변형률속도의 영향을 나노압입시험법으로 분석한 사례를 소개하고 있는데, 최근에는 이러한 나노압입시험을 다양한 환경(온도, 수소 분위기, 방사선)에서 수행함으로써 외부 환경 요인에 의한 변형 메커니즘의 변화를 분석하고자 하는 연구들이 해외에서 활발히 진행 중에 있다. 이를 적극 활용할 경우, 극한환경 적응형 금속재료를 개발하는데 있어서 시간과 비용을 획기적으로 절약할 수 있을 것으로 기대되므로, 향후 국내에서도 관련 연구가 적극적으로 이루어지길 것으로 예상된다.

4. 감사의 글

본 기고는 2020년도 정보(산업통상자원부)의 재원으로 한국산업기술진흥원의 지원(P0002019, 2020년 산업전문인력역량강화사업)을 받아 작성되었습니다.

5. 참고문헌

1. D.-H. Lee, I.-C. Choi, M.-Y. Seok, J. He, Z. Lu, J.-Y. Suh, M. Kawasaki, T.G. Langdon, and J.-i. Jang, *J. Mater. Res.* **30**, 2804 (2015)
2. 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**, 314 (2016)
3. J.-M. Park, Y. Zhao, T. Voisin, D.-H. Lee, S. Komazaki, Y. Ko, D.-I. Kim, J.-Y. Suh, H.N. Han, Y.M. Wang, U. Ramamurty, and J.-i. Jang, *Scripta Mater.* **194**, 113718 (2021)
4. I.-C. Choi, Y.-J. Kim, B. Ahn, M. Kawasaki, T.G. Langdon, and J.-i. Jang, *Scripta Mater.* **75**, 102 (2014)
5. S. Shim, J.-i. Jang, and G.M. Pharr, *Acta Mater.* **56**, 3824 (2008)
6. C.L. Wang, Y.H. Lai, J.C. Huang, and T.G. Nieh, *Scripta Mater.* **62**, 175 (2010)
7. V. Maier, K. Durst, J. Mueller, B. Backes, H.W. Höppel, and M. Göken, *J. Mater. Res.* **26**, 1421 (2011)
8. W.C. Oliver and G.M. Pharr, *J. Mater. Res.* **19**, 3 (2004)
9. V. Maier, C. Schunk, M. Göken, and K. Durst, *Phil. Mag.* **95**, 1766 (2015)
10. V. Maier-Kiener, B. Schuh, E.P. George, H. Clemens, and A. Hohenwarter, *J. Mater. Res.* **32**, 2658 (2017)
11. Z. Wu, Y. Gao, and H. Bei, *Acta Mater.* **120**, 108 (2016)
12. G. Laplanche, J. Bonneville, C. Varvenne, W.A. Curtin, and E.P. George, *Acta Mater.* **143**, 257 (2018)
13. M. Shabani, J. Indeck, K. Hazeli, P.D. Jablonski, and G.J. Pataky, *J. Mater. Eng. Perform.* **28**, 4348 (2019)
14. H. Conrad, *Mater. Sci. Eng. A* **341**, 216 (2003)
15. H. Conrad, *Nanotechnology* **18**, 325701 (2007)
16. F. Otto, A. Dlouhý, C. Somsen, H. Bei, G. Eggeler, and E.P. George, *Acta Mater.* **61**, 5743 (2013)
17. Z. Wu, H. Bei, G.M. Pharr, and E.P. George, *Acta Mater.* **81**, 428 (2014)
18. J.R. Trelewicz and C.A. Schuh, *Scripta Mater.* **61**, 1056 (2009)
19. A.S. Argon, *Strengthening Mechanisms in Crystal Plasticity*, Oxford University Press, Oxford (2008)
20. D.-H. Lee, I.-C. Choi, G. Yang, Z. Lu, M. Kawasaki, U. Ramamurty, R. Schwaiger, and J.-i. Jang, *Scripta Mater.* **156**, 129 (2018)
21. R.J. Asaro and S. Suresh, *Acta Mater.* **53**, 3369 (2005)
22. P. Gu, M. Dao, R. Asaro, and S. Suresh, *Acta Mater.* **59**, 6861 (2011)
23. Y.M. Wang, A.V. Hamza, and E. Ma, *Acta Mater.* **54**, 2715 (2006)
24. M. Vaidya, K.G. Pradeep, B.S. Murty, G. Wilde, and S.V. Divinski, *Sci. Rep.* **7**, 12293 (2017)