

1.3 계산 열역학 (Computational thermodynamics)

집필자 : 이병주

(학부용)

모델링이란 최소한의 실험 정보로부터 대상 특성에 대한 최대한의 분석, 예측 및 제어 능력을 확보하자는 데 그 목적이 있다. 합금계에 대한 열역학 모델링은 실험적으로 측정된 열역학 특성들을 이용하여 모델 상수 값들을 구해 내고, 실험 측정이 이루어지지 못한 영역의 열역학 특성들을 계산을 통해 예측하자는 데 목적을 두고 있다. 즉, 기초 2원, 3원 합금계에 대해 기존의 알려진, 상평형을 비롯한 열역학 특성 (활동도, 엔탈피, ...)을 재현해 낼 수 있도록 열역학 모델링을 시도하고, 이를 다원 합금계로 외삽 또는 내삽하여 실용 다원 합금계의 열역학 특성을 예측해 내는 것이 계산 열역학의 주요 내용이 된다. 이러한 열역학 계산 기법은 CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams)라는 이름으로 재료공학 전 분야에서 활발히 활용되고 있으며, 최근에는 상태도의 계산이라는 본래의 기능 이외에 다원 확산 모사, 원자 포텐셜 모델링 등 다양한 분야에 응용의 폭을 넓혀가고 있다.

본 1.3 절에서는 철강 합금계에서의 계산 열역학 모델링에 필요한 기초적인 열역학 모델을, 열역학 계산 예와 함께 간략하게 소개하고자 한다.

1.3.1 합금상의 Gibbs 자유에너지

(Gibbs free energy of alloy phases)

철강 합금계에는 오스테나이트, 페라이트와 같은 기지상 이외에, 각종 탄·질화물, 금속간화합물 (σ , laves, ...), 액상, 이온 액상 (slag) 등 다양한 구조를 가진 많은 상들이 존재한다. 열역학 계산을 위해서는 이들 상들에 대해 적합한 Gibbs 에너지 모델이 설정되어야 한다.

고용범위를 가지는 합금상의 Gibbs 에너지는 일반적으로 다음과 같은 형태를 가진다.

$$G = {}^oG^{ref} + \Delta G^{mix} \quad (1.3.1)$$

${}^oG^{ref}$ 는 순수 성분들의 에너지 기여분을 나타내는 항으로, 원소간에 상호작용 (interaction)이 없는, 기계적 혼합 (mechanical mixing) 상태의 에너지에 해당한다. ΔG^{mix} 는 혼합에 따른 에너지의 변화를 나타내는 항으로, 혼합엔탈피, 혼합엔트로피 (배열 엔트로피, 열 엔트로피) 항으로 구성되며, 본 절에서 보다 상세히 살펴보고자 하는 항이다.

1.3.1.1 치환형 용체 모델 (Substitutional Solution Models)

용체라는 용어는 용액과 고용체를 합하여 표현한 것으로 열역학적 거동이 용액상과 고용체가 유사성이 많으므로 하나의 용어로 표현한 것이다. 구성 원소의 원자들이 동등한 격자자리를 공유하는 치환형 고용체, 또한 결정학적 격자자리는 존재하지 않지만 같은 원자자리를 성분 원소 원자들이 동등하게 차지할 수 있다는 면에서 공통점을 보이는 액상에 대해 가장 먼저 가정할 수 있는 것은, 특정 자리를 특정 원소의 원자가 차지하는 것이 아닌, 불규칙 혼합(random mixing) 또는 자리배분이 일어날 것이라는 점이다.

불규칙 혼합이 일어날 때 배열엔트로피는 배열이 일어날 수 있는 경우의 수를 고려하여 쉽게 수식으로 표현할 수 있다. 즉, A, B 원소의 원자가 각각 n_A , n_B 개 있고, 총 N 개의 원자로 구성된 A-B 2원 용체에서 만들어 질 수 있는 원자 배열의 경우의 수, W 는

$$W = \frac{N!}{n_A! n_B!} \quad (1.3.2)$$

로 주어진다. 배열 엔트로피, S^{conf} 는

$$S^{conf} = k \ln W \quad (1.3.3)$$

로 정의되므로 (k 는 Boltzmann 상수), $\ln x! = x \ln x - x$ 로 주어지는 Stirling 공식을 이용하면, 총 원자 개수가 1 Avogadro 수(N_0)인 치환형 A-B 2원 용체에 대해 배열 엔트로피를 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\begin{aligned} \Delta S_m^{conf} &= -N_0 k \left(\frac{n_A}{N} \ln \frac{n_A}{N} + \frac{n_B}{N} \ln \frac{n_B}{N} \right) \\ &= -R (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \end{aligned} \quad (1.3.4)$$

여기서 R 은 기체상수, x_i 는 원소 i 의 몰분율이다. 이는 불규칙 혼합을 가정할 때의 배열 엔트로피이며, 이상 혼합 엔트로피 (ideal entropy of mixing)라고 한다.

이상 혼합 용체 모델

원자의 혼합이 이상 혼합 엔트로피 이외에 또 다른 에너지 변화를 야기하지 않는다고 가정한 경우, 즉, 불규칙 혼합으로 인한 배열 엔트로피는 발생하나, 혼합 엔탈피나 열 엔트로피가 발생하지 않는 혼합을 이상 혼합 (ideal mixing)이라 한다. 이때, 혼합 에너지는 배열 엔트로피 항만으로 표현되며, 이상 혼합을

가정한 A-B 2원 용체의 Gibbs 에너지는 다음의 식으로 표현된다.

$$\begin{aligned} G_m &= {}^oG^{ref} - T \Delta S_m^{conf} \\ &= x_A {}^oG_A + x_B {}^oG_B + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \end{aligned} \quad (1.3.5)$$

여기서 oG_i 는 순수 성분 i 의 Gibbs 에너지를 나타내며, 일반적으로 온도와 압력의 함수 형태가 된다.

이상 혼합(ideal mixing)은 기체 상에 대해서는 좋은 가정이 될 수 있다. 그러나, 대부분의 액상이나 고용체 상은 이종 원소간의 상호작용이 존재하기 때문에 이상 혼합 용체 모델을 적용할 수는 없다.

정규 용체 모델 및 이의 확장 모델

이상 혼합 (ideal mixing)이라는 가정을 벗어날 경우 가장 먼저 생각할 수 있는 것은 이상 혼합 엔트로피 이외에 혼합 엔탈피가 발생할 수 있다고 가정하는 것이다. 혼합 엔탈피의 발생을 이해하기 위해 A-B 2원 용체에서 최인접 원자간 결합에너지를 고려하자. 우선 A-A, B-B, A-B 원자쌍(bond)이 각각의 결합에너지(bond energy)를 가진다고 가정하자. N개의 원자로 이루어진 A-B 2원 고용체에서 최인접 원자간 결합만이 총에너지에 기여한다고 생각하고, A-A, B-B, A-B 결합의 개수와 결합에너지를 각각 W_{AA} , W_{BB} , W_{AB} 및 E_{AA} , E_{BB} , E_{AB} 로 나타내면, 고용체의 총 에너지는 다음과 같이 표현될 것이다.

$$E_{A-B} = W_{AA}E_{AA} + W_{BB}E_{BB} + W_{AB}E_{AB} \quad (1.3.6)$$

용체에서의 평균 최인접 원자 배위수를 z 로 나타내고, 그 값이 조성에 따라 변하지 않는다고 가정하면, A, B 원소의 몰분율이 각각 x_A , x_B ($x_A+x_B=1$)인 용체에 대해 A-A, B-B, A-B 각 결합의 개수를 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$W_{AA} = \frac{1}{2} Nz x_A^2 \quad (1.3.7a)$$

$$W_{BB} = \frac{1}{2} Nz x_B^2 \quad (1.3.7b)$$

$$W_{AB} = Nz x_A x_B \quad (1.3.7c)$$

위 식을 식 (1.3.6)에 대입하면,

$$E_{A-B} = \frac{Nz}{2} (x_A E_{AA} + x_B E_{BB} + x_A x_B [2E_{AB} - E_{AA} - E_{BB}])$$

(1.3.8)

식 (1.3.6)의 우변에서 첫 두 항은 (기계적 혼합 상태의) 순수 성분으로부터의 기여분이고 세 번째 항은 혼합으로 인한 에너지 변화로, 혼합 엔탈피에 해당한다.

$$\begin{aligned}\Delta H_m &= \frac{N_o Z}{2} x_A x_B (2E_{AB} - E_{AA} - E_{BB}) \\ &= x_A x_B \Omega_{AB}\end{aligned}\quad (1.3.9)$$

이러한 A-B 2원 용체 1몰 당 Gibbs 에너지는 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$G_m = x_A {}^oG_A + x_B {}^oG_B + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + x_A x_B \Omega_{AB}\quad (1.3.10)$$

위와 같이 불규칙 혼합으로 인한 이상 혼합 엔트로피와 0이 아닌 혼합 엔탈피 값을 가지는 용체를 정규용체(regular solution)라 한다. 이와 같은 정규용체 모델은 이상혼합 용체 모델에 비해 많은 실제 용체의 열역학 특성을 잘 표현해 준다. 초기 정규용체는 배열 엔트로피 이외에 혼합 엔탈피 값만을 가지는 용체, 즉 상호작용계수 Ω 값이 상수인 용체로 정의되었지만, 더 많은 용체의 열역학 특성이 Ω 를 온도의 직선함수 ($a+bT$ 형태)로 가정했을 때 더 잘 표현될 수 있는 것으로 확인되었으며, 따라서 현재는 Ω 가 상수가 아닌 온도 의존성을 가지더라도 정규용체 모델이라 부르고 있다. 이 경우 Ω 의 온도 의존 항은 열 엔트로피에 해당하는 항이라 이해할 수 있다.

오랜 시간 용체 열역학에 관한 연구가 진행되면서 정규용체 모델의 Ω 를 온도의 함수 형태로 표현하는 이외에, 조성의 함수 형태로 표현을 할 경우 보다 많은 용체의 열역학 특성을 잘 표현할 수 있는 것으로 확인되었다. 이 중 가장 많이 사용되는 형태는 Ω 를 다음과 같이 조성의 1차 함수로 표현하는 것이다.

$$\Omega = \Omega_0 + \Omega_1(x_A - x_B)\quad (1.3.11)$$

위와 같은 모델을 아정규용체 모델이라 하며, A-B 원자 크기가 다른 경우 원소에 따라 최인접 원자의 배위수가 달라질 수 있다는 가정 하에 식 (1.3.6)-(1.3.9)의 유도 과정에서 위와 같은 조성 의존성을 유도할 수 있다. 즉, 아정규용체 모델은 정규용체 모델의 경험적 확장이긴 하지만 아직까지는 물리적 의미를 부여받을 수 있다고 보겠다. 아정규용체 모델로도 용체의 열역학 특성이 잘 표현되지 않는 경우 보다 복잡한 조성 의존성을 Ω 에 부여하기도 한다. 가장 일반적인 형태로, Ω 를 다음과 같이 Redlich-Kister 다항식으로 표현하는 방식이 이용된다.

$$\Omega = \sum_{v=0}^{\infty} \Omega_v (x_A - x_B)^v \quad (1.3.12)$$

위 식은 현재 액상 및 치환형 고용체에 대해 가장 일반적으로 사용되는 표현으로서 $v=0$ 인 경우 정규용체, $v=1$ 인 경우 아정규용체 모델이 해당한다. $v=2$ 이상인 경우 2원 용체의 열역학 특성을 수치적으로 보다 잘 표현할 수는 있으나 물리적 의미를 부여하기는 어렵다.

이상으로 액상과 치환형 고용체에 적용할 수 있는 정규 용체 모델 및 이를 확장한 비정규 용체 모델에 대해 알아보았다. 모든 모델들은 혼합엔에너지를 수식적으로 표현하는 데에 있어, 불규칙 혼합을 가정한, 이상혼합 배열 엔트로피를 적용하는 것까지는 서로 일치하고 있으며, 단지 과잉 혼합엔에너지를 표현하는 방법만이 다르다. 식 (1.3.10)과 식 (1.3.12)는 이러한 모델들에 의한 용체 1몰 당 Gibbs 에너지의 일반적 표현이라 할 수 있는데, 실제로 많은 합금계 용체의 Gibbs 에너지가 이 식을 통해 표현될 수 있다. 그러나 또 다른 많은 합금계 용체의 열역학 특성이 이들 식만으로는 만족스럽게 표현되지 못하는 것이 사실이다. 그 이유와 해결점을 찾기 위해서는 정규 용체 모델에 내재되어 있는 가정을 생각해야 한다. 식 (1.3.10)에 해당하는 정규 용체 모델의 유도과정에서 포함된 가정은 다음과 같다.

- (1) 혼합 엔트로피는 불규칙 혼합에 따른 배열 엔트로피뿐이다.
- (2) 최인접 원자간의 결합엔에너지만이 총 에너지에 기여한다.
- (3) 각 원소의 배위수는 조성에 관계없이 일정하다.
- (4) 각 원자쌍의 결합엔에너지는 조성에 관계없이 일정하다.

위의 가정 중 혼합엔트로피가 배열 엔트로피뿐이라는 가정은 상호작용계수 Ω 에 온도 의존성을 부여함으로써 해제되었다. 물론 배열 엔트로피가 불규칙혼합을 가정한 상태에서 유도된 것이라는 점은 아직도 남아있다. 나머지 세 가지 가정이 해제될 경우 모델의 형태와 성능에 각각 어떠한 영향을 미칠지는 명확하지 않으나, 상호작용계수 Ω 에 조성 의존성을, 그것도 물리적 의미를 상실해 가면서 식 (1.3.12)와 같은 다항식의 형태로까지 부여했다는 사실로부터, 이미 현재의 용체 모델은 위의 (2),(3),(4)에 해당하는 가정이 더 이상 유지되지 않는 것이라 볼 수 있다. 그렇다면 현재의 용체 모델에서 아직까지 남아있는 가정은 각 성분 원소의 원자간에 불규칙 혼합(random mixing)이 일어난다는 것이다.

사실 정규 용체 모델에서의 불규칙 혼합은 혼합 엔탈피의 절대값의 크기가 작은 경우에만 타당한 가정이며, 그 크기가 클 경우 자체적으로 모순을 가진다.

혼합 엔탈피를 표현한 식 (1.3.9)에 따르면, 혼합 엔탈피는 A-B 원자쌍의 결합에너지가 A-A 원자쌍과 B-B 원자쌍의 결합에너지를 평균한 것과 다르다는데서 유래한다. 즉, A-B 원자쌍이 A-A, B-B에 비해 낮은 에너지를 가진다면 혼합 엔탈피는 음(-)의 값을 가지며, 이 경우 용체 내에서 불규칙 혼합보다는 A-B 원자쌍의 수가 많아지도록 (ordering) 원자 배열이 이루어질 것이다. 반대의 경우라면 용체 내에서 A-B 원자쌍의 수가 적어지도록 (clustering) 원자 배열이 이루어질 것임을 상상할 수 있다. 어느 경우건, 혼합 엔탈피가 커다란 양이나 음의 값을 가지는 용체에 대해 불규칙 혼합이 일어날 것이라고 가정하는 것은 무리가 있으며, 식 (1.3.4)에서와 같은 배열 엔트로피 식으로는 용체의 열역학 특성을 올바르게 표현할 수 없을 것이라는 점이 치환형 용체 모델의 한계라 할 수 있다.

식 (1.3.10), (1.3.12)와 같은 치환형 용체 모델이 잘 적용되지 못하는 대표적인 예로 고용범위를 가지는 금속간 화합물과 침입형 원소를 포함하는 침입형 고용체, 이온으로 구성된 액상 용액을 들 수 있다. 금속간 화합물은 구성 원소 원자들이 고도의 규칙성을 가지고 배열되어 있는 대표적인 예이며, 약간의 고용범위를 가지는 이유는 주로 점결합이 발생하기 때문이다. 이러한 원자 구조를 가진 금속간 화합물에 대해 구성 원소 원자간 불규칙 혼합을 가정한다는 것은 잘못된 일이다. 침입형 고용체에서는 침입형 원소 원자가 결정학 상의 격자 자리가 아닌 침입 자리(interstitial site)에 위치한다고 보는 것이 타당하다. 따라서 격자 자리를 차지하고 있는 용매 원자와 침입형 원자가 불규칙 혼합을 한다고 가정하는 것은 역시 무리가 있다. 이온 용액에서는 비록 액상일지라도 양(+)이온과 음(-)이온이 서로 최인접 관계를 유지하면서 위치할 확률이 높을 것으로 볼 수 있으며, 상호 간에 불규칙 혼합을 가정하기는 어렵다. 이상으로부터, 치환형 용체 모델이 잘 적용되지 않는 용체들의 열역학 특성을 잘 표현할 수 있기 위해서는, 불규칙 혼합보다는 용체의 원자 구조에 대한 물리적 상황을 보다 충실하게 고려한 모델이 개발되어야 한다는 결론을 내릴 수 있다. 실제 용체 모델에 대한 연구도 이러한 관점에서 이루어져 왔으며, 많은 다양한 모델들이 활용되고 있다.

1.3.1.2 부격자 모델 (Sublattice Model)

앞서, 침입형 고용체에서 격자 자리를 차지하는 용매 원자와 침입 자리를 차지하는 침입형 원자 사이에 불규칙 혼합을 가정하는 것은 문제가 있다고 지적한 바 있다. 그렇다면 보다 물리적 상황에 충실한 견해는 어떤 것일까? 정상적인 격자 자리와 침입자리를 구분해서, 격자 자리를 차지하는 원소들은 격자 자리 사이에서, 침입 자리를 차지하는 원소들은 침입 자리 사이에서 따로따로 혼합이 일어난다고 가정한다면 어떨까? 그렇다면, 배열 엔트로피는 격자 자리와 침입 자리에 대해 각각 정의되어야 하고, 성분 간 상호작용 역시 각 자리 내에서 따로

따로 정의되어야 한다. 이와 같이 정의된 Gibbs 에너지는 앞서의 치환형 용체 모델에서와는 많이 다른 조성 의존성을 보일 것 같다. 실제로 이러한 생각들은 현실로 이루어졌으며, 이러한 생각에 바탕을 두고 개발된 모델이 부격자 (sublattice) 모델이다.

부격자 모델의 일반식

부격자 모델에서는 하나의 용체가 여러 개의 부격자로 구성되어 있다고 간주하고 각 부격자 내에서는 구성 원소간에 불규칙 혼합이 일어난다고 가정한다. 여기서 정의되는 부격자는 초격자(superlattice)에서처럼 실제 존재하는 부격자일 수도 있고, 정상격자 자리와 침입 자리처럼 현상학적인 것일 수도 있다. 심지어는 이온 액상에서 양이온과 음이온이 차지하는 자리를 별개의 부격자로 간주할 수도 있다. 이러한 부격자 모델은 부격자의 종류와 각 부격자에 혼합되는 원소의 종류를 정의하는 과정이 중요하고, 그 과정이 끝나면 Gibbs 에너지의 표현식이 기계적으로 정의된다. Gibbs 에너지 표현식을 소개하기 위해 다음과 같은 부격자 구조를 생각하자.



이것은 하나의 용체가 세 개의 부격자로 이루어져 있다고 생각한 것이다. 첫 번째 부격자에는 원소 A, B, C 원자들이 혼합되고, 두 번째 부격자에는 원소 D, E 원자들이 혼합되며, 세 번째 부격자에는 원소 F, G 원자들이 혼합된다. A, B, ..., G는 각기 다른 원소들일 수도 있고 일부가 같은 원소들일 수도 있다. 즉, 하나의 원소가 복수의 부격자에 동시에 혼합될 수도 있다. 또한 일부 원소는 실제의 성분이 아니라 원자 공공 (vacancy)을 의미할 수도 있다. 실제로 침입형 고용체의 침입 자리에 해당하는 부격자에는 침입형 원소의 원자와 원자 공공 사이에 불규칙 혼합이 일어난다고 간주한다. 위의 부격자 구조식에서 아래첨자 a, b, c 는 각 부격자 사이의 자리 비율을 나타내는 수이다.

부격자 모델에서는 Gibbs 에너지를 원자 1 몰보다는 부격자 구조식 1 몰당으로 표현하는 것이 편리하다. 위에 예시한 부격자 구조식 1 몰은 $a+b+c$ 몰의 격자자리에 해당하며 이에 대한 Gibbs 에너지는 다음의 형태를 가진다.

$$G_m = {}^oG^{ref} - T\Delta^{id}S + \Delta^{xs}G \quad (1.3.14)$$

${}^oG^{ref}$ 는 각 부격자가 각기 하나의 성분으로만 채워졌을 때 정의되는 가상의 화합물 사이에 기계적 혼합이 일어났다고 가정할 때의 Gibbs 자유에너지를 나타내며, 다음과 같이 표현된다.

$$\begin{aligned}
{}^{\circ}G^{ref} = & y_A y_D y_F {}^{\circ}G_{A:D,F} + y_A y_D y_G {}^{\circ}G_{A:D,G} \\
& + y_A y_E y_F {}^{\circ}G_{A:E,F} + y_A y_E y_G {}^{\circ}G_{A:E,G} \\
& + y_B y_D y_F {}^{\circ}G_{B:D,F} + y_B y_D y_G {}^{\circ}G_{B:D,G} \\
& + y_B y_E y_F {}^{\circ}G_{B:E,F} + y_B y_E y_G {}^{\circ}G_{B:E,G} \\
& + y_C y_D y_F {}^{\circ}G_{C:D,F} + y_C y_D y_G {}^{\circ}G_{C:D,G} \\
& + y_C y_E y_F {}^{\circ}G_{C:E,F} + y_C y_E y_G {}^{\circ}G_{C:E,G}
\end{aligned} \tag{1.3.15}$$

y_j 는 각 부격자 내에서 각 성분의 자리 분율을 나타내며, 부격자 모델에서 일반적으로 사용되는 조성 변수이다. ${}^{\circ}G$ 항에서 “:”은 각 부격자를 구분하는 기호로써, 예를 들어 ${}^{\circ}G_{A:D,F}$ 는 첫 번째, 두 번째, 세 번째 부격자가 각각 A, D, F 원자만으로 채워진 가상의 화합물 $A_d D_b F_c$ 의 Gibbs 에너지를 나타낸다. 식 (1.3.15)에서 $\Delta^{id}S$ 는 각 부격자 내에서 불규칙 혼합을 가정한 이상혼합 엔트로피를 의미하며, 식 (1.3.14)와 같은 구조식의 경우 $-T\Delta^{id}S$ 항에 대한 표현은 다음과 같다.

$$\begin{aligned}
-T\Delta^{id}S = & aRT(y_A \ln y_A + y_B \ln y_B + y_C \ln y_C) \\
& + bRT(y_D \ln y_D + y_E \ln y_E) \\
& + cRT(y_F \ln y_F + y_G \ln y_G)
\end{aligned} \tag{1.3.16}$$

또한, $\Delta^{xs}G$ 는 과잉 혼합에너지로서 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$\begin{aligned}
\Delta^{xs}G = & y_A y_D y_F y_G L_{A:D,F,G} + y_A y_E y_F y_G L_{A:E,F,G} \\
& + y_B y_D y_F y_G L_{B:D,F,G} + y_B y_E y_F y_G L_{B:E,F,G} \\
& + y_C y_D y_F y_G L_{C:D,F,G} + y_C y_E y_F y_G L_{C:E,F,G} \\
& + y_A y_D y_E y_F L_{A:D,E,F} + y_A y_D y_E y_G L_{A:D,E,G} \\
& + y_B y_D y_E y_F L_{B:D,E,F} + y_B y_D y_E y_G L_{B:D,E,G} \\
& + y_C y_D y_E y_F L_{C:D,E,F} + y_C y_D y_E y_G L_{C:D,E,G} \\
& + y_A y_B y_D y_F L_{A,B,D,F} + y_A y_B y_D y_G L_{A,B,D,G} \\
& + y_A y_B y_E y_F L_{A,B,E,F} + y_A y_B y_E y_G L_{A,B,E,G} \\
& + y_B y_C y_D y_F L_{B,C,D,F} + y_B y_C y_D y_G L_{B,C,D,G} \\
& + y_B y_C y_E y_F L_{B,C,E,F} + y_B y_C y_E y_G L_{B,C,E,G} \\
& + y_C y_A y_D y_F L_{C,A:D,F} + y_C y_A y_D y_G L_{C,A:D,G}
\end{aligned}$$

$$+ y_B y_C y_E y_F L_{B,C,E,F} + y_B y_C y_E y_G L_{B,C,E,G} \quad (1.3.17)$$

L 은 상호작용계수로서 아래첨자 중 “,”는 같은 부격자 내의 원소를, “:”는 다른 부격자간 원소를 구분한다. 예로써 $L_{A:D,F,G}$ 는 첫 번째, 두 번째 부격자가 각각 A와 D로 차있을 때, 세 번째 부격자 내에서 F와 G 간의 상호작용을 나타내는데, 각각의 L 은 온도의 선형 함수 및 식 (1.3.12)와 같은 조성의 함수 형태를 가질 수 있다. 앞서 언급한 것처럼 식 (1.3.13)과 같은 부격자 구조식이 결정되면, 식 (1.3.15)-(1.3.17)의 Gibbs 에너지 식은 기계적으로 결정됨을 확인할 수 있다.

침입형 고용체를 위한 부격자 모델

Fe-Mn-C 3원 합금계에서 fcc나 bcc 고용체는 치환형 원소 Mn이 격자 자리에서 Fe와 혼합되고, 침입형 원소 C가 격자간 자리(침입자리)에서 원자공공(vacancy)과 혼합된다고 생각할 수 있다. 이 경우 Fe-Mn-C 3원 고용체의 부격자 구조식은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$(\text{Fe,Mn})_a(\text{C,Va})_c \quad (1.3.18)$$

즉, 부격자 모델에서는 침입형 고용체를 정상 격자 자리와 침입자리의 두 개의 부격자로 이루어진 초격자라고 생각하고, 각각의 부격자 내에서는 해당 원소 원자 사이에 불규칙 혼합이 이루어진다고 가정한다. 이때 각 부격자간 자리비율을 나타내는 a, c의 값은 해당 원자 구조를 고려하여 결정하며, 정상 격자자리와 8면체 공극의 수의 비가 fcc에서는 1:1, bcc에서는 1:3이라는 점을 고려하여, fcc에 대해서는 a=c=1, bcc에 대해서는 a=1, c=3의 값이 사용된다. hcp 구조는 정상 격자 자리와 8면체 공극의 비율이 fcc에서와 같은 1:1이지만, 침입형 원소가 c 축 방향으로 모든 8면체 공극에 침입하지 않고 반만 점유한다고 (하나 걸러 하나씩) 가정하여 a=1, c=0.5의 값을 이용한다. 식 (1.3.18)의 부격자 구조에 해당하는 고용체의 구조식 1몰 당 Gibbs 에너지는 다음과 같다.

$$\begin{aligned} G_m = & y_{Fe} y_C {}^oG_{Fe,C} + y_{Mn} y_C {}^oG_{Mn,C} + y_{Fe} y_{Va} {}^oG_{Fe,Va} + y_{Mn} y_{Va} {}^oG_{Mn,Va} \\ & + aRT(y_{Fe} \ln y_{Fe} + y_{Mn} \ln y_{Mn}) \\ & + cRT(y_C \ln y_C + y_{Va} \ln y_{Va}) \\ & + y_{Fe} y_{Mn} y_C L_{Fe,Mn,C} + y_{Fe} y_{Mn} y_{Va} L_{Fe,Mn,Va} \\ & + y_{Fe} y_C y_{Va} L_{Fe,C,Va} + y_{Mn} y_C y_{Va} L_{Mn,C,Va} \end{aligned} \quad (1.3.19)$$

만일 탄소 성분이 전혀 없다면 ($y_C=0$, $y_{Va}=1$), 위의 고용체는 Fe-Mn 2원 치환형 고용체가 된다. 이 경우, 식 (1.3.19)는 다음과 같은 형태가 된다.

$$G_m = y_{Fe} {}^{\circ}G_{Fe:Va} + y_{Mn} {}^{\circ}G_{Mn:Va} + RT(y_{Fe} \ln y_{Fe} + y_{Mn} \ln y_{Mn}) + y_{Fe} y_{Mn} L_{Fe, Mn: Va} \quad (1.3.20)$$

${}^{\circ}G_{Fe:Va}$ 와 ${}^{\circ}G_{Mn:Va}$ 는 각각 순수한 Fe와 Mn의 Gibbs 에너지가 되며, 식 (1.3.20) 은 식 (1.3.10)의 치환형 고용체 모델과 정확하게 같은 표현이 된다. 즉, 부격자 모델을 사용하여 Fe-Mn-C 3원계 Gibbs 에너지를 표현하더라도, Fe-Mn 2원계 부분은 기존의 치환형 모델을 사용할 수 있고, 그 때 사용된 모델 상수 값이 그대로 활용될 수 있음을 의미한다.

중간 화합물을 위한 부격자 모델

중간 화합물 중 가장 간단한 것은 조성 범위가 전혀 없는 선형 화합물이다. 예를 들어, Fe-C 2원계에서 시멘타이트는 조성 범위를 전혀 가지지 않는다고 가정하여 Fe_3C 로 표현할 수 있다. 이 경우의 부격자 구조식은



이 된다. 이는 Fe와 C가 별도의 부격자를 형성하면서 각각 각자의 부격자 자리를 모두 차지한다고 본 것이다. 이러한 상의 Gibbs 에너지에는 배열 엔트로피나 원소간 상호작용으로 인한 과잉 혼합 에너지 항이 없고 단순히 ${}^{\circ}G_{FeC}$ 하나의 항으로만 표현된다.

$$G_m = {}^{\circ}G_{FeC} \quad (1.3.22)$$

위의 Fe-C 합금계에 Mn이 추가된다면, 시멘타이트 상 내에서 Mn 원자는 C의 부격자 자리가 아닌 Fe의 부격자 자리를 차지하면서 Fe와 혼합된다고 보는 것이 타당하다. 이 경우의 시멘타이트 상의 부격자 구조식은 다음과 같이 표현된다.



여기서 $a=3$, $c=1$ 이다. 또한, 위 부격자 구조식에 따른 구조식 1몰 당 Gibbs 에너지는 다음과 같다.

$$G_m = y_{Fe} {}^{\circ}G_{Fe:C} + y_{Mn} {}^{\circ}G_{Mn:C} + aRT(y_{Fe} \ln y_{Fe} + y_{Mn} \ln y_{Mn}) + y_{Fe} y_{Mn} L_{Fe, Mn:C} \quad (1.3.24)$$

위에서 ${}^{\circ}G_{Fe:C}$ 와 ${}^{\circ}G_{Mn:C}$ 는 각각 첫 번째 부격자는 Fe 또는 Mn으로만 채워지고, 두 번째 부격자는 C로만 채워진 화합물의 Gibbs 에너지를 나타내는데, 이 경우 각

화합물은 가상의 화합물이 아니라 실존하는 화합물, Fe_3C , Mn_3C 가 된다. 철강 합금계에는 시멘타이트 이외에도, 탄소에 관해서는 선형화합물이지만 치환형 금속 원소에 대해서는 고용 범위를 가지는 탄화물 상들이 다수 존재한다. M_7C_3 , M_{23}C_6 , M_3C_2 , M_5C_2 등이 그러한 상들이며 이들의 부격자 구조식은

$$(\text{Fe}, \text{M}_1, \text{M}_2, \dots)_a(\text{C})_c \quad (1.3.25)$$

의 형태로 표현할 수 있다. 여기서 a, c 값은 금속:탄소 원자비에 의해 결정되며, 각각의 구조식 1몰 당 Gibbs 에너지는 식 (1.3.24)와 같은 형태를 지닌다.

탄화물 상은 아니지만, 철강 합금계에서 자주 언급되는 중요한 금속간 화합물로서 σ 상을 들 수 있다. 이 σ 상은 단위 격자 당 30개의 원자로 구성되어 있는데, 각 격자 자리의 주위 격자 환경이 동일하지 않다. 즉, 30개의 격자 자리는 크게 a, b, c, d, e 다섯 개의 부격자로 나누어질 수 있는데, 각 부격자 자리는 최인접 원자 배위수가 서로 틀리고, 주로 점유하는 원소의 종류도 다른 것으로 알려져 있다. 단위 격자 내에서 a, b, c, d, e 각 부격자에 해당하는 격자점 수는 각각 2, 4, 8, 8, 8 이다. σ 상이 출현하는 많은 2원 합금계에서 a, b 부격자는 서로 다른 원소 원자에 의해 배타적으로 점유되고, d 부격자는 주로 a 부격자를 점유하는 원소 원자에 의해 역시 배타적으로 점유되며, c 와 e 부격자에는 두 원소의 원자가 혼합되는 것으로 되어 있다. 부격자 모델에서는 이러한 σ 상을 3개의 부격자로 구성된 상으로 간주한다. 즉, 배위수가 같고, 2원계에서 같은 종류의 원소에 의해 배타적으로 점유되는 a, d 부격자를 묶어 10개의 자릿수를 가진 하나의 부격자로 간주한다. 또한, 역시 배위수가 같고, 2원계에서 두 원소 원자의 혼합이 일어나는 c, e 부격자를 묶어 16개의 자릿수를 가진 또 하나의 부격자로 간주하며, 나머지 b 부격자를 독립적인 부격자로 간주한다. 이와 같이 결정된 σ 상의 부격자 구조식을 A-B 2원계에 대해 표현하면 다음과 같다.

$$(\text{A})_a(\text{B})_b(\text{A,B})_c \quad (1.3.26)$$

여기서 $a=10, b=4, c=16$ 이 된다. 이러한 구조식 1몰에 대한 Gibbs 에너지는 다음과 같이 표현될 것이다.

$$\begin{aligned} G_m = & Y_A {}^\circ G_{\text{A:BA}} + Y_B {}^\circ G_{\text{A:BB}} + cRT (Y_A \ln Y_A + Y_B \ln Y_B) \\ & + Y_A Y_B L_{\text{A:BA:BB}} \end{aligned} \quad (1.3.27)$$

식 (1.3.26)과 같은 형태의 분자식은 σ 상과 비슷한 결정구조를 가지는, R, μ 상과 같은 TCP (Topologically Closed Packed)상에 대해서도 동일하게 적용된다. 물론, 결정구조에 따라 다른 a, b, c 값들이 적용된다.

지금까지, 1.3.1.1 절의 치환형 모델로는 기술되기 어려운, 침입형 고용체, 금속간 화합물 등의 Gibbs 에너지 표현에 부격자 모델이 어떻게 적용될 수 있는지를 설명하였다. 사실, 식 (1.3.12)와 같은 다항식을 고차원까지 적용하여 치환형 모델로도 위의 상들에 대한 Gibbs 에너지를 표현하는 것이 불가능한 일은 아니다. Fe-C 2원계를 bcc, fcc 각 상에 대해 4개의 모델 상수 (온도 의존성을 가진 아정규용액 모델)를 사용하여 열역학 모델링을 행한 예가 있다. 반면, 부격자 모델을 사용하는 경우 각 상에 사용된 모델 상수($L_{Fe,C,Va}$)의 수는 1개이다. 문제는, 물리적 상황과 동떨어진 모델로 Gibbs 에너지를 표현할 경우 단순히 필요한 모델 상수의 수가 늘어난다는 데에 있는 것이 아니라, 2원계에 대해 이러한 모델을 사용할 경우 이를 다원 합금계로 확장할 때 많은 비상식적인 결과가 야기된다는 데에 있다. 다원 합금계로의 확장이 체계적으로 이루어질 수 있다는 점, 물리적 의미를 고려하여 다양한 형태의 부격자 구조를 상정할 수 있다는 점 등으로 인해 부격자 모델은 고상 열역학 모델링의 실질적인 표준으로 자리잡았으며, 전세계 대부분의 열역학 모델링 연구가 부격자 모델에 근거하여 이루어지고 있는 실정이다. 일반 치환형 모델이 주로 상호작용계수(Ω)에 복잡한 온도, 조성 의존성을 부여하여 용체 상의 열역학 특성을 표현하려 하는 반면, 부격자 모델은 상호작용계수(L)보다는 복잡한 부격자의 설정 및 이에 따른 가상의 화합물의 Gibbs 에너지 ($^{\circ}G$)에 보다 많은 비중을 두고 있다. 또한, 부격자 모델의 개념을 활용하여 다양한 구체적인 모델링이 가능하다는 점에서 Compound Energy Formalism으로 불리우기도 한다.

1.3.1.3 이온 액상 모델 (Models for Ionic Liquids)

대부분의 금속 액상은 식 (1.3.10) 및 (1.3.12)와 같은 치환형 용체 모델을 통해 Gibbs 에너지가 잘 표현되며, 실제로 철강 합금계를 이루는 많은 2원 합금계 액상이 치환형 용체 모델을 통해서 기술되고 있다. 그러나 치환형 용체 모델을 적용할 수 없는 액상도 많이 존재하는데, 이러한 액상들의 공통점은 혼합 엔탈피나 혼합 엔트로피의 조성 의존성에 있어서 치환형 용체 모델로는 도저히 재현해 낼 수 없는 거동을 보인다는 데에 있다. 이러한 거동은 주로 이온 액상 용액에서 많이 나타나는데, 철강 관련 합금계에서는 대표적인 예로 Fe-S계를 들 수 있다. Fe-S 2원 액상에서의 1600°C 혼합 엔탈피와 혼합 엔트로피, 활동도 등 열역학 특성의 조성 의존성은 그림 1.3.1(a)-1.3.1(c)에 도시한 바와 같다. $x_S=0.5$ 조성을 중심으로 나타나는 제반 열역학 특성의 급격한 변화는 식 (1.3.10)에서의 배열 엔트로피와 식 (1.3.12) 형태의 다항식으로는 표현할 수 없는 것들이다. 이러한 액상 용액은 같은 조성을 중심으로 전기전도도, 점성, 밀도 등 여러 물리적

특성들도 급격한 변화를 보이는 것으로 알려져 있다. 또한 이러한 합금계의 상
 태도 상에서의 특징은 음의 혼합 엔탈피를 가지면서도 일부 액상 영역에 공용간
 극(miscibility gap)을 보인다는 점이다. (그림 1.3.1(d)) 정규용액 모델에서 공용
 간극은 양의 혼합 엔탈피를 가지는 합금계에서 나타나게 되어있다. 이를 식
 (3.12)의 다항식을 이용하여 기술하려 할 경우 많은 무리가 따르며, 따라서 이와
 같은 이온 액상 용액의 열역학적 거동을 기술하고자 많은 용액 모델들이 개발되
 었다. 대표적인 예로, 의화학 (quasi-chemical) 모델, 회합(associate)모델, 이온
 액상을 위한 부격자 (sublattice) 모델 등을 들 수 있다.

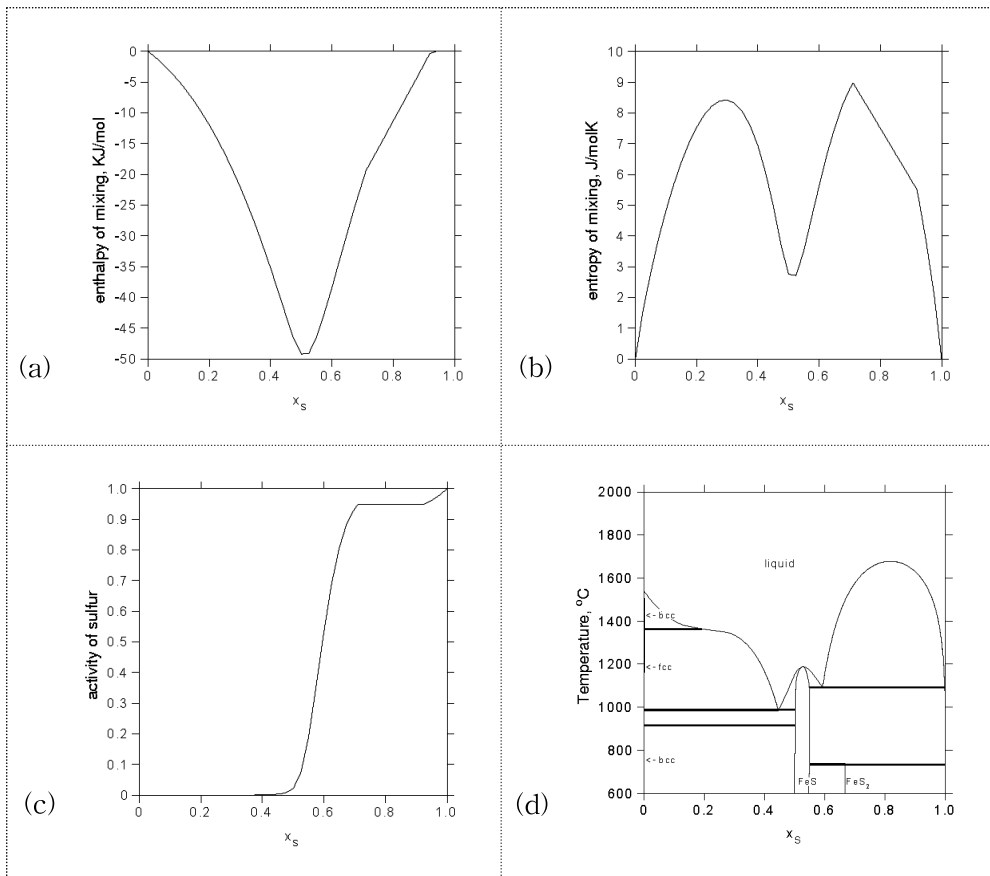


그림 1.3.1 Fe-S 2 원계의 열역학 특성 (TCFE2000을 이용한 계산 결과임).
 (a) 혼합 엔탈피, (b) 혼합 엔트로피, (c) S 활동도 (이상 1600°C),
 (d) 상태도

1.3.2 열역학 계산 및 응용

(Thermodynamic calculation and applications)

합금계에 대해 수식화된 열역학 자료를 이용 컴퓨터 계산에 의해 필요한 상평형 자료를 구하려는 연구는 70 년대이래 꾸준히 진행되어 왔으며 이제 학문적 관심의 영역을 넘어 실제 재료 개발에 응용되는 단계로까지 발전하였다. 열역학 자료의 수식화란 합금계 각 상에 대해 Gibbs 에너지 모델을 설정하고 관련 상평형 및 열역학 실험 정보들로부터 모델 상수 값을 구해내는 과정을 말한다. 열역학 계산의 활용성이 인식되고 재료 개발에서의 비중이 커짐에 따라 새로운 모델, 연구 기법의 개발 못지 않게, 정확히 수식화된 열역학 자료 역시 그 중요성을 더해가고 있다. 수식화된 열역학 자료는 Gibbs 에너지 최소화 조건에 의해 열역학 계산에 사용되는데, 열역학 계산은 상태도의 계산이라는 본래의 목적 이외에도 다양한 응용 분야에서 활용되고 있다. 여기서는 실용 다원 합금계에 대한 열역학 수식화 및 열역학 계산 예를 소개한다.

1.3.2.1 다원 합금계 열역학 수식화

4원계 이상 다원 합금계 열역학 자료를 수식화할 때, 우선 이를 구성하는 2원 합금계에 대한 열역학 수식화가 필수적이며 뒤를 이어 3원계, 4원계, ..., 최종 다원 합금계 열역학 수식화로 이어지는 것이 통상의 예이다. 이를 이해하기 위해, 대표적 스테인레스강의 성분을 나타내는 Fe-Cr-Ni-C 합금계의 열역학 수식화를 고려하자. 이 합금계 고용체 상의 부격자 구조식은 다음과 같이 표현된다.



두 개의 부격자는 각각 격자자리와 8면체 공극을 나타내고, 아래첨자 a 와 c 가 두 부격자 상의 자리 비율을 나타낸다는 것은 앞의 1.3.1절에서 이미 소개한 바 있다. 위의 부격자 구조식 1 몰 당 Gibbs 에너지 식은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} G_m = & y_{\text{Fe}} y_{\text{Va}} {}^oG_{\text{Fe:Va}} + y_{\text{Cr}} y_{\text{Va}} {}^oG_{\text{Cr:Va}} + y_{\text{Ni}} y_{\text{Va}} {}^oG_{\text{Ni:Va}} \\ & + y_{\text{Fe}} y_{\text{C}} {}^oG_{\text{Fe:C}} + y_{\text{Cr}} y_{\text{C}} {}^oG_{\text{Cr:C}} + y_{\text{Ni}} y_{\text{C}} {}^oG_{\text{Ni:C}} \\ & + aRT (y_{\text{Fe}} \ln y_{\text{Fe}} + y_{\text{Cr}} \ln y_{\text{Cr}} + y_{\text{Ni}} \ln y_{\text{Ni}}) \\ & + cRT (y_{\text{Va}} \ln y_{\text{Va}} + y_{\text{C}} \ln y_{\text{C}}) \\ & + y_{\text{Fe}} y_{\text{Va}} y_{\text{C}} L_{\text{Fe:Va,C}} + y_{\text{Cr}} y_{\text{Va}} y_{\text{C}} L_{\text{Cr:Va,C}} + y_{\text{Ni}} y_{\text{Va}} y_{\text{C}} L_{\text{Ni:Va,C}} \end{aligned}$$

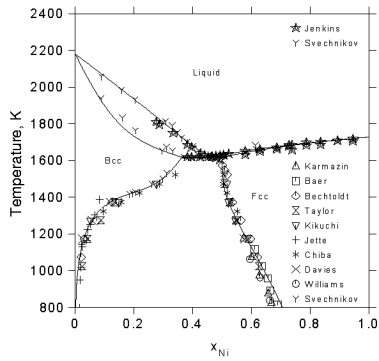
$$\begin{aligned}
& + y_{Fe} y_{Cr} y_{Va} L_{Fe, Cr, Va} + y_{Fe} y_{Ni} y_{Va} L_{Fe, Ni, Va} + y_{Cr} y_{Ni} y_{Va} L_{Cr, Ni, Va} \\
& + y_{Fe} y_{Cr} y_C L_{Fe, Cr, C} + y_{Fe} y_{Ni} y_C L_{Fe, Ni, C} + y_{Cr} y_{Ni} y_C L_{Cr, Ni, C} \\
& + y_{Fe} y_{Cr} y_{Ni} y_{Va} L_{Fe, Cr, Ni, Va} + \Delta G^{mo} \tag{1.3.29}
\end{aligned}$$

위의 식에서 각 항의 의미는 이미 1.3.1절에서 설명한 바 있다. 여기서는 열역학 수식화의 관점에서 각 항을 다시 한번 살펴보기로 한다. $^{\circ}G_{M:Va}$ 는 순수 원소 M의 비자성 상태에서의 Gibbs 에너지를 나타낸다. 이는 합금계와는 관계없이 독립적인 Gibbs 에너지 식으로 수식화된다. $^{\circ}G_{M:C}$ 는 격자간 자리가 모두 C로 채워진 가상의 M-C 화합물의 Gibbs 에너지를 나타내며 M-C 2원계 수식화 과정에서 그 값을 구하게 된다. aRT 및 cRT 로 시작되는 항은 각 부격자 내에서 원자 배열 엔트로피로 인한 Gibbs 에너지 항이며, 마지막의 ΔG^{mo} 는 자기 변태에 의한 Gibbs 에너지의 변화를 나타내는 항으로 별도의 수식적 형태를 가진다. 상호작용을 나타내는 L 상수들은 M-C 2원계 ($L_{M:Va,C}$), M-M 2원계 ($L_{M,M:Va}$), M-M-C 3원계 ($L_{M,M,C}$) 및 Fe-Cr-Ni 3원계 ($L_{Fe,Cr,Ni:Va}$)에 대한 항들로 분류될 수 있다. 각각의 값들은 해당 2, 3원계를 수식화하는 과정에서 구해지게 되며, 위의 경우 최종 4원 합금계에 대한 Gibbs 에너지가 구성 2원계 및 3원계에 대한 모델 상수들만으로 표현됨을 알 수 있다. 합금계나 상(phase)에 따라서는 이외에 4원 상호작용 에너지 항이 추가되기도 한다.

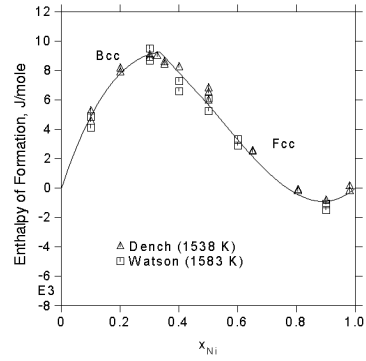
위에서 보듯, 다원 합금계의 열역학 계산을 위해서는 이를 구성하는 2원, 3원 합금계에 대해 열역학 수식화가 선행되어야 한다. 이미 상태도가 비교적 정확히 알려져 있는 2원 또는 3원 합금계에 대해 열역학 자료를 수식화하고 이미 알려져 있는 상태도를 다시 계산으로 재현해 낸다는 것은 언뜻 무의미하게 보일지 모르나, 이때 중요한 것은 계산된 상태도가 아니라 특정 합금계에 대해 - 열역학적으로 밀접한 관계에 있는 - 열역학 특성(엔탈피, 활동도 등등)과 상평형 거동에 관한 실험 정보들을 동시에 잘 재현해 낼 수 있는 열역학 모델 상수들을 구해냈다는 사실이다. 여러 작은 합금계(lower order system)들에 대해 수식화된 열역학 모델 상수들은 식 (1.3.29)에서처럼 서로 합쳐져서 보다 큰 합금계(higher order system)의 열역학 수식화에 이용되며, 이러한 과정이 반복되면 최종적으로 다원 실용 합금계의 열역학 수식화가 자동적으로 이루어지고, 이때 비로소 실험이 이루어지지 않은 미지의 합금의 열역학 특성 및 상 안정성에 대해서도 실험 오차 이내의 예측 기능을 가짐으로 해서 실험을 대체할 수 있는 열역학 계산이 가능해지는 것이다.

2원 합금계에 대한 수식화의 예로 Ni-Cr 2원계를 고려하자. 합금계가 수

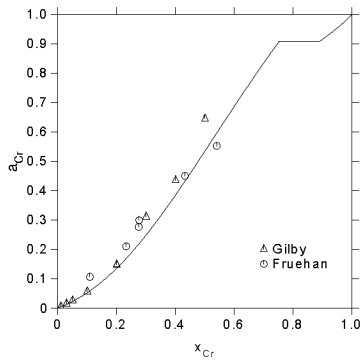
식화되었다는 것은 그 합금계의 상태도, 구성 성분의 활동도, 혼합 엔탈피 등 제반 열역학 특성을 실험 자료와 일치하게 계산해 낼 수 있는 열역학 모델 상수가 수식화되었다는 것을 의미한다. Ni-Cr 2원계에 대한 이와 같은 열역학 특성의 계산 결과는 그림 1.3.2에 실험자료와 함께 제시되어 있다. 실제로 다양한 열역학 특성들이 계산을 통해 잘 재현됨을 확인할 수 있다. 이와 같은 열역학 수식화는 Fe-Cr, Fe-Ni 등의 2원계에 대해서도 수식화되어 있으며, 그 결과를 종합하고 3원 상호작용 계수를 도입함으로써 Fe-Cr-Ni 3원계의 열역학 수식화가 완성된다. 그림 1.3.3에는 Fe-Cr-Ni 3원계의 주요 온도에서의 등온 단면도와 액상에서 각 원소의 활동도에 대한 계산 결과가 실험 자료와 비교되어 있다. 같은 방법으로 Fe-Cr-C, Fe-Ni-C, Cr-Ni-C 등의 3원 합금계가 수식화되면 이들을 종합하여 Fe-Cr-Ni-C 4원 합금계 열역학 수식화가 진행되게 되고, 다른 4원 합금계에 대한 수식화 자료가 합쳐져서 Fe-Cr-Ni-Mo-Mn-Si-C-N과 같은 실용 다원 합금계에 대한 열역학 계산이 가능하게 되는 것이다. 다원 합금계에 대한 열역학 계산의 예로써, 그림 1.3.4는 316 스테인레스 강에서 온도와 탄소 함량에 따른 $M_{23}C_6$ 탄화물의 석출 조건에 대한 계산 결과를 나타낸다. 그림 1.3.5는 두 개의 서로 다른 이상조직 강 중에 대해 온도에 따른 오스테나이트 분율을 계산한 것이다. 두 경우 모두 계산 결과가 실험 오차 이내에서 실험 정보와 잘 일치하고 있음을 확인할 수 있다. 중요한 것은, 위의 계산에 사용된 열역학 모델 상수 값들이 특별히 위의 실험 정보를 잘 재현해 내기 위해 수식화된 것이 아니라는 점이다. 실용 다원 합금계에 대한 열역학 수식화가 완성되었다는 것은 특정 조성을 가진 강 종뿐만 아니라, 같은 원소로 구성되어 있는 임의의 조성을 가진 미지의 강 중에 대한 열역학 계산이 가능함을 의미하며, 다양한 강 중에 대해 그림 1.3.4와 그림 1.3.5에 제시한 정도의 예측 능력을 기대할 수 있음을 의미하는 것이다.



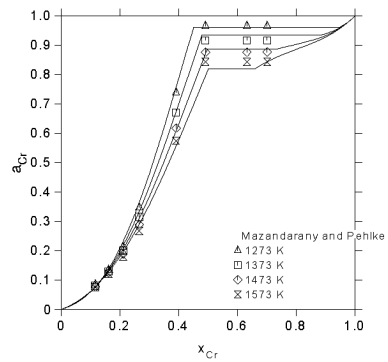
(a)



(b)



(c)



(d)

그림 1.3.2 Ni-Cr 2원계의 열역학 특성 - 계산 결과와 실험 자료의 비교.
 (a) 상태도 (b) 엔탈피 (c) 액상 (1873K) 및 (d) 고상에서의 Cr 활동도

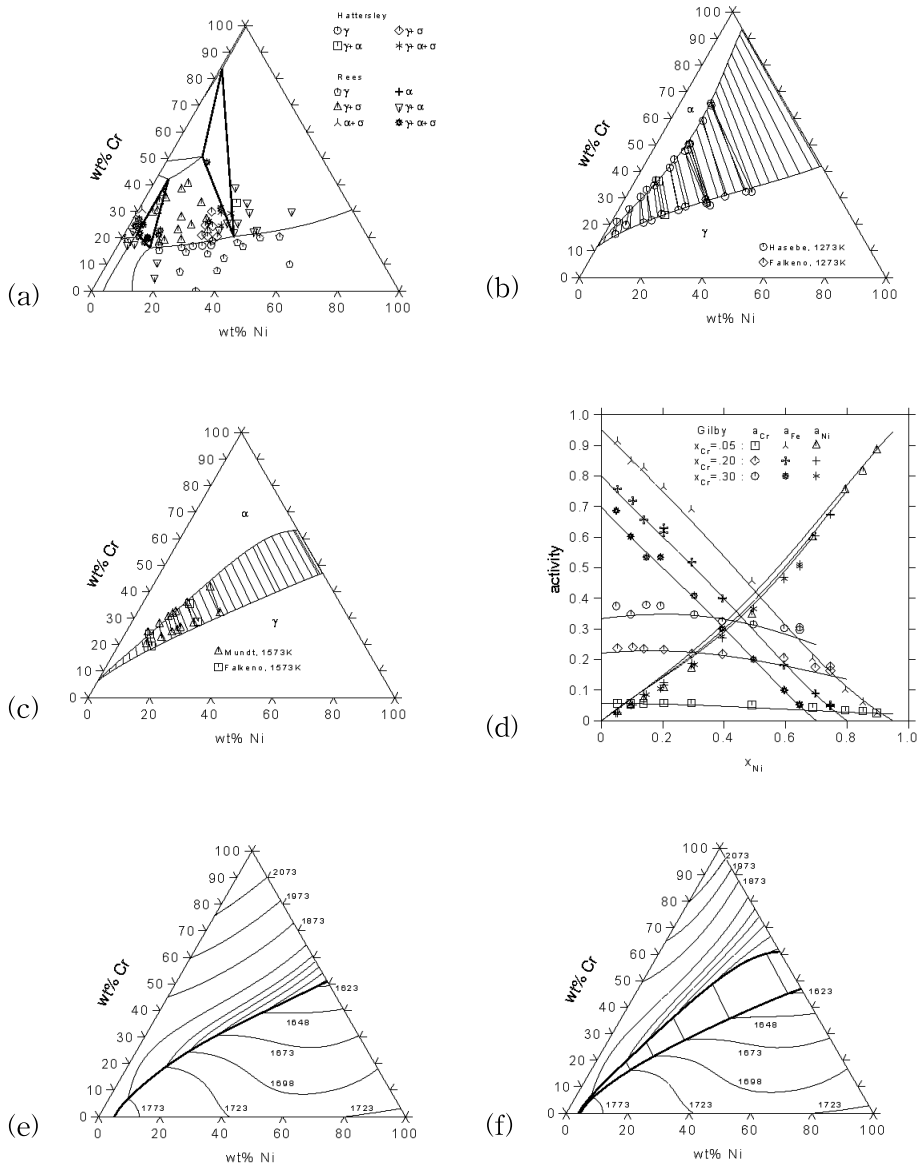


그림 1.3.3 Fe-Ni-Cr 3원계의 열역학 특성 - 계산 결과와 실험 자료의 비교.

(a) 923K 등온단면도

(b) 1273K 등온단면도

(c) 1573K 등온단면도

(d) 1873K 각 원소의 활동도

(e) 액상선

(f) 고상선

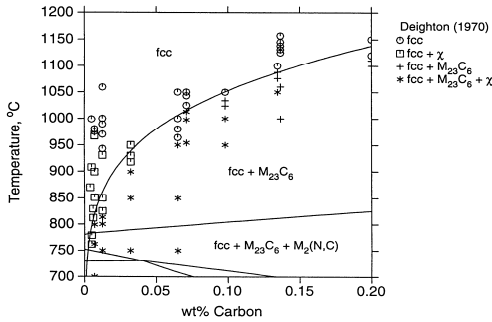


그림 1.3.4

316 스테인레스 강에서 온도와 탄소 함량에 따른 $M_{23}C_6$ 탄화물 석출 조건

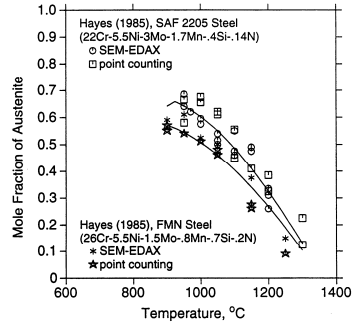


그림 1.3.5

두 이상조직 강 종에서의 온도에 따른 오스테나이트 분율 변화

1.3.2.2 열역학 계산용 software 및 database

일반적으로 N 성분계의 열역학 수식화가 완성되기 위해서는 N_C2 개의 2원 계, N_C3 개의 3원 계 등 수많은 합금계에 대해 열역학 수식화를 필요로 한다. 이때 각각의 2, 3원 합금계에 대한 열역학 수식화는 동일한 열역학 모델에 의해 이루어져야 하고, 특히 순수 원소에 대해 각기 동일한 Gibbs 에너지 식이 이용되어야 한다. 예를 들어, Fe-Cr 과 Fe-Ni 계의 수식화된 열역학 자료를 이용하여 Fe-Cr-Ni 3원계의 열역학 수식화를 행하고자 할 때, 두 2원계에서 액상이 서로 다른 용체 모델에 의해 수식화되었거나 Fe에 대해 서로 다른 Gibbs 에너지 식이 이용되었다면 이의 결합은 이루어질 수 없다. 마찬가지로 Fe-Cr-Ni 및 Ni-Cr-C 계를 수식화 할 때, Ni-Cr 2원계에 대해 각각 다른 수식화 자료가 이용되었다면, 위의 두 3 원계 자료를 결합한 Fe-Cr-Ni-C 4원 합금계의 수식화는 불가능하게 되고 만다. 따라서 효율적인 연구를 위해서는 국제적으로 인정되어 모든 나라의 연구자들이 이용할 수 있는 열역학 모델의 개발이 필수적이었으며, 1, 2원 합금계들에 대한 수식화 결과를 database 형태로 운영하여 중복 연구를 피할 필요가 있었다. 이러한 필요에 따라 유럽 국가들을 중심으로 국제 공동연구그룹이 탄생하여 SGTE (Scientific Group ThermoData Europe)라는 이름 하에 database를 운영하고 있다. SGTE는 순수 원소의 Gibbs 에너지를 표현하는 방법을 제안하고, 이에 따른 Gibbs 에너지 값을 공개함으로써 전세계 연구 결과의 통합을 유도하여 왔다. 이러한 국제적 공동체의 노력과 개개 연구자들의 오랜

기간에 걸친 노력의 결과로 주요 합금계에 대해 열역학 database가 구축되기에 이르렀다. 현재, 열역학 계산용 database가 구축되어 있는 합금계로는 Fe-합금계를 비롯 Al-, Ni-, Ti-, Mg-합금계 및 슬래그 계 등을 들 수 있으며, 이외에도 순수 화합물, 수용액, 원진재료, 솔더 등 광범위한 분야의 열역학 database가 구축되어 있고, 지속적인 보완과 확장이 세계 각국의 연구기관에서 이루어지고 있다. 참고로 본 1.3절에서 제시하는 모든 열역학 계산 결과는 저자와 스웨덴 KTH의 ThermoCalc 그룹에서 공동으로 제작한 Fe-합금계 database TCFE2000을 이용한 것임을 밝힌다.

한편, 열역학 계산용 프로그램 역시 여러 연구그룹에 의해 개발되어 있는 상태인데, 많이 활용되는 프로그램으로 스웨덴 KTH의 ThermoCalc (www.thermocalc.se), 영국 NPL의 MTDATA (www.npl.co.uk/npl/cmmt/mtdata/mtdata.html), 독일 RWTH-Aachen의 ChemSage와 캐나다 Ecole Polytechnique의 FACT가 합쳐진 FactSage (www.factsage.se), 미국 Univ. of Wisconsin-Madison의 Pandat (www.computherm.com) 등을 들 수 있다. 각각의 프로그램들은 주로 사용자 환경에서 커다란 차이를 보이나 각각의 장단점이 있으며, 개발자들은 비전문가들이 사용하기 편리한 사용자 환경을 제공하는데 많은 비중을 두고 있다. 각 프로그램들은 또한 고유의 열역학 database를 연계시켜 활용도를 높이고 있다. 보다 상세한 사항은 각각의 Web Site를 참고할 수 있을 것이다.

참고 문헌

1. M. Hillert and L.-I. Staffansson, *Acta Chem. Scand.* 24, 3618 (1970).
2. B. Sundman and J. Ågren, *J. Phys. Chem. Solids* 42, 297 (1981).
3. A.D. Pelton and M. Blander, *Metall. Trans.* 17B, 805 (1986).
4. G. Eriksson, P. Wu and A.D. Pelton, *CALPHAD* 17, 189 (1993).
5. F. Sommer, *Z. Metallkd.* 73, 72 and 77 (1982).
6. M. Hillert, B. Jansson, B. Sundman and J. Ågren, *Metall. Trans.* 16A, 261 (1985).
7. 이동녕, 이병주 “상평형 열역학”, 문운당, 1995.
8. N. Saunders and A.P. Miodownik, “*CALPHAD: A Comprehensive Guide*”, Pergamon Materials Series, vol.1, Pergamon, 1998.
9. Byeong-Joo Lee, *CALPHAD* 16, 121 (1992).
10. 이병주, *대한금속학회지* 31, 480 (1993).
11. 이병주, *대한금속학회지* 33, 766 (1995).
12. M. Hillert, *Physica* 103B, 31 (1981).
13. 이병주 외, “합금계 확산 변태 Computer Simulation”, 한국표준과학연구원 연구보고서 KRIS-98-118-IR, 1998.
14. A.T. Dinsdale, *CALPHAD* 15, 317 (1991).