

II. 상변태 모델링을 위한 열역학과 확산의 기초

목 차

1. 서론
2. 합금상의 Gibbs 자유 에너지 모델
 - 2.1 치환형 용체 모델
 - 1) 이상 혼합 용체 모델
 - 2) 정규 용체 모델 및 이의 확장 모델
 - 3) 2 원 용체 모델의 다원계로의 확장
 - 2.2 부격자 모델 (Sublattice Model)
 - 1) 부격자 모델의 일반식
 - 2) 침입형 고용체를 위한 부격자 모델
 - 3) 중간 화합물을 위한 부격자 모델
 - 2.3 이온 액상 모델
 - 1) 의화학 모델
 - 2) 회합 모델
 - 3) 부격자 모델
 - 2.4 순수 원소의 Gibbs 자유 에너지 모델
 - 1) Gibbs 자유 에너지에서의 온도 의존성
 - 2) Gibbs 자유 에너지에서의 자기 변태 기여 분
 - 3) Gibbs 자유 에너지에서의 압력 의존성
3. 열역학 계산 및 응용
 - 3.1 다원 합금계 열역학 수식화
 - 3.2 다원 합금계 상평형 계산
 - 3.3 열역학 계산의 활용
4. 열역학과 확산 속도론의 결합
 - 4.1 확산 계수
 - 1) 고유확산 (intrinsic diffusion), 상호확산 (inter diffusion)
 - 2) 자기확산 (self diffusion), 추적확산 (tracer diffusion)
 - 3) 고유확산 (intrinsic diffusion), 추적확산 (tracer diffusion)
 - 4.2 다원 확산 모델링
 - 1) 다원 확산 계수 모델
 - 2) 다원 확산 계수의 속도론적, 열역학적 의미
 - 3) Darken's uphill diffusion의 시뮬레이션
 - 4.3 다원 확산 simulation
 - 1) 이종 소재 간 계면 반응
 - 2) 응고 편석 및 상분포

1. 서론

합금 내의 모든 상변태는 평형을 향해 가고 있는 과정이다. 따라서 최종 평형 상태에 도달했든 안했든 평형 상태를 미리 아는 것은 상변태를 기술하기 위한 가장 기초적인 출발점이 된다. 따라서 본 교재는 다원 합금계 상평형에 대한 수치 해석적 접근을 이해하는 것으로부터 출발한다. 어떠한 경로를 통해 상변태가 일어나느냐는 속도론의 문제로서 그 내부에는 여러 가지 기구가 작용할 것이다. 상변태에 수반되는 여러 기구 중 가장 느린 기구가 전체 변태 속도를 지배한다고 볼 수 있으며, 본 교재에서 대상으로 삼는 것은 원자 확산이 전체 변태 속도를 결정짓는, 확산 율속 변태이다. 다원 합금계에서 인접하고 있는 두 상 간에 확산 율속 반응이 일어날 때, 계면에서 양 상 간에 국부 평형 (local equilibrium)이 유지된다고 가정할 수 있다. 2 원계의 경우 일정한 온도에서 두 상 간 상 경계는 정해지지만 다원계의 경우 두 상 간에 존재하는 무한한 수의 tie-line 중 어느 것이 국부 평형에 해당하는지 정해지지 않는다. 실제로 이러한 국부 평형을 나타내는 tie-line은 일정한 온도 하에서도 반응 진행과 함께 항상 변하는 것으로 확인되고 있으며, 이를 simulation 으로 재현해 낼 수 있기 위해서는 확산 방정식을 수치 해석적으로 푸는 과정 내에 계면에서의 상평형을 계산하는 과정이 포함되게 된다.

본 교재에서는 합금계 상평형을 기술하기 위한 첫 번째 단계인, 합금 상에 대한 Gibbs energy 모델, 상평형 계산 기법과 그 활용 현황을 소개할 것이다. 또한 다원 확산을 이해하는데 필수적인 다원 확산계수 모델을 다원 확산 simulation의 활용 및 연구 현황과 함께 소개하고자 한다.

2. 합금상의 Gibbs 자유에너지 모델

모델링이란 최소한의 실험 정보로부터 대상 특성에 대한 최대한의 분석, 예측 및 제어 능력을 확보하는 데 그 목적이 있다. 합금계에 대한 계산 열역학 (Computational Thermodynamics)은 CALPHAD 기법[1,2]이라는 이름으로 잘 알려져 있는데, 이는 실험적으로 측정된 열역학 특성들을 이용하여 모델 상수 값들을 구해 내고, 실험 측정이 이루어지지 못한 영역의 열역학 특성들을 계산을 통해 예측, 활용하는 데 목적을 두고 있다. 즉, 기초 2 원, 3 원 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.

합금계에 대한 열역학 모델링은 합금계에 나타나는 각 상의 Gibbs 에너지 함수를 정의하고 모델 상수 값을 구해내는 과정을 의미한다. 예를 들어, 철강 합금계에는 오스테나이트, 페라이트와 같은 기지 상 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.

$$G = {}^oG^{ref} + \Delta G^{mix} \quad (2-1)$$

${}^oG^{ref}$ 는 순수 성분들의 에너지 기여 분을 나타내는 항으로, 원소 간에 상호작용 (interaction)이 없는, 기계적 혼합 (mechanical mixing) 상태의 에너지에 해당한다. ΔG^{mix} 는 혼합에 따른 에너지의 변화를 나타내는 항으로, 혼합 엔탈피, 혼합 엔트로피 (배열 엔트로피, 열 엔트로피) 항으로 구성된다. 여기서는 우선 혼합에너지를 기술하기 위한 모델을 설명한 후, 순수 성분의 Gibbs 에너지 형태를 설명하기로 한다.

2.1 치환형 용체 모델

용체라는 용어는 용액과 고용체를 합하여 표현한 것으로, 열역학적 거동에서 용액상과 고용체가 유사성이 많으므로 하나의 용어로 표현한 것이다. 구성 원소의 원자들이 동등한 격자자리를 공유하는 치환형 고용체, 또한 결정학적 격자자리는 존재하지 않지만 같은 원자 자리를 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

$$W = \frac{N!}{n_A! n_B!} \quad (2-2)$$

로 주어진다. 배열 엔트로피, S^{conf} 는

$$S^{conf} = k \ln W \quad (2-3)$$

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.

$$\begin{aligned} \Delta S_m^{conf} &= -N_0 k \left(\frac{n_A}{N} \ln \frac{n_A}{N} + \frac{n_B}{N} \ln \frac{n_B}{N} \right) \\ &= -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \end{aligned} \quad (2-4)$$

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.

1) 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.

$$\begin{aligned} G_m &= {}^o G^{ref} - T \Delta S_m^{conf} \\ &= x_A {}^o G_A + x_B {}^o G_B + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) \end{aligned} \quad (2.5)$$

여기서 ${}^o G_i$ 는 순수 성분 i 의 Gibbs 에너지를 나타낸다.

이상 혼합(ideal mixing)은 기체상에 대해서는 좋은 가정이 될 수 있다. 그러나, 대부분의 액상이나 고용체 상은 이중 원소간의 상호작용이 존재하기 때문에 이상 혼합 용체 모델로는 그 열역학 특성을 충분히 기술할 수 없다.

2) 정규 용체 모델 및 이의 확장 모델

이상 혼합이라는 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 총 에너지에 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.

$$E_{A-B} = W_{AA}E_{AA} + W_{BB}E_{BB} + W_{AB}E_{AB} \quad (2-6)$$

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.

$$W_{AA} = \frac{1}{2}Nzx_A^2 \quad (2-7a)$$

$$W_{BB} = \frac{1}{2}Nzx_B^2 \quad (2-7b)$$

$$W_{AB} = Nzx_Ax_B \quad (2-7c)$$

위 식을 식 (2-6)에 대입하면,

$$E_{A-B} = \frac{Nz}{2}(x_A E_{AA} + x_B E_{BB} + x_A x_B [2E_{AB} - E_{AA} - E_{BB}]) \quad (2-8)$$

식 (2-6)의 우변에서 첫 두 항은 (기계적 혼합 상태의) 순수 성분으로부터의 기여분이고 세 번째 항은 혼합으로 인한 에너지 변화로, 혼합 엔탈피에 해당한다.

$$\Delta H_m = \frac{N_0 z}{2} x_A x_B (2E_{AB} - E_{AA} - E_{BB}) = x_A x_B \Omega_{AB} \quad (2-9)$$

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

$$G_m = x_A {}^oG_A + x_B {}^oG_B + RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) + x_A x_B \Omega_{AB} \quad (2-10)$$

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 정의

되었지만, 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 정규용체모델이라 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.

$$\Omega = \Omega_0 + \Omega_1(x_A - x_B) \quad (2-11)$$

위와 같은 모델을 아정규용체 모델이라 하며, A-B 원자 크기가 다른 경우 원소에 따라 최근접 원자의 배위수가 달라질 수 있다는 가정 하에 식 (2-6)~(2-9)의 유도 과정에서 위와 같은 조성 의존성을 유도할 수 있다. 즉, 아정규용체 모델은 정규용체 모델의 경험적 확장이지만 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.

$$\Omega = \sum_{\nu=0} \Omega_{\nu}(x_A - x_B)^{\nu} \quad (2-12)$$

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

3) 2원 용체 모델의 다원계로의 확장

앞 절의 식 (2-10)은 다원 합금계에 적용할 수 있는 일반적인 표현이다. 정규용체 모델의 경우, 즉 Ω 가 상수이거나 온도만의 함수일 경우 식 (2-10)은 그대로 다원 용체의 Gibbs 에너지 식으로서 사용될 수 있다. 그러나 Ω 가 조성의 함수가 되는 경우, 고려해야 하는 점이 있다. 식 (2-10)의 세 번째 항, 즉 혼합 Gibbs 에너지에서 이상혼합 엔트로피 항을 제외한 부분은 과잉 혼합에너지(excess energy of mixing)라고 하는데, 이를 A-B-C 3원 용체에 대해 다시 쓰면 다음과 같다.

$${}^{xs}G_m = x_A x_B \Omega_{AB} + x_B x_C \Omega_{BC} + x_C x_A \Omega_{CA} \quad (2-13)$$

위에서 x_A, x_B, x_C 는 각각 성분 A, B, C의 몰분율이다. 여기서 각 Ω 들이 해당 2원계 조성의 함수 형태를 가지고 있다는 점에 주목해야 한다. A-B 2원계에서는 어떤 조성에서라도, 조성의 함수로서의 Ω_{AB} 의 값을 명확하게 결정할 수 있다. 그러나 A-B-C 3원계에서는 주어진 3원 조성에서 식 (2-13)의 값을 계산할 때, Ω_{AB} 에 대해 어떠한 2원계 조성에 해당하는 값을 택해야 하는지가 분명하지 않다. 예를 들어, A-B-C 3원계에서 A, B의 몰분율이 각각 0.3, 0.4라고 했을 때 (합이 1이 아니다), 식 (2-11) 또는 식 (2-12)에 나타나는 x_A, x_B

에 대해 어떤 값을 주어야 하느냐가 이슈가 되는 것이다. 열역학 계산 초기, 식 (2-13)에서와 같이 2 원 합금계 모델 상수만의 조합으로 3 원 합금계 열역학 특성을 예측하려는 시도가 있었으며, 이때 각 Ω 에 대해 어떠한 2 원 조성에서의 값을 선택하느냐는 중요한 관심거리였고, 많은 연구가 진행되었었다. 현재는, 2 원계 모델 상수만을 가지고 3 원계 열역학 특성을 재현하는 것은 일반적으로 부족하다고 보고 있으며, 식 (2-13)에 표현한 2 원 항 이외에 보정 항으로서의 3 원 항을 도입하고 있다. 식 (2-13)에서 Ω 값을 결정하기 위한 식 (2-12)의 x_A , x_B 에는 물리적 의미나 3 원 예측 능력보다는 컴퓨터 프로그래밍을 통한 열역학 계산 시 수치해석적인 편의를 고려해 3 원계에서의 조성 값을 그대로 사용하는 모델이 보편적으로 이용되고 있다.

이상으로 액상과 치환형 고용체에 적용할 수 있는 정규 용체 모델 및 이를 확장한 비정규 용체 모델에 대해 알아보았다. 모든 모델들은 혼합엔타피를 수식적으로 표현하는 데에 있어, 불규칙 혼합을 가정한, 이상혼합 배열 엔트로피를 적용하는 것까지는 서로 일치하고 있으며, 단지 과잉 혼합엔타피를 표현하는 방법만이 다르다. 식 (2-10)과 식 (2-12)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 (2-10)에 해당하는 정규 용체 모델의 유도과정에서 포함된 가정은 다음과 같다.

- (1) 혼합 엔트로피는 불규칙 혼합에 따른 배열 엔트로피뿐이다.
- (2) 최인접 원자 간의 결합에너지만이 총 에너지에 기여한다.
- (3) 각 원소의 배위수는 조성에 관계없이 일정하다.
- (4) 각 원자 쌍의 결합에너지는 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 (2-12)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 원자 간에 불규칙 혼합(random mixing)이 일어난다는 것이다.

사실 정규 용체 모델에서의 불규칙 혼합은 혼합 엔탈피 절대 값의 크기가 작은 경우에만 타당한 가정이며, 그 크기가 클 경우 자체적으로 모순을 가진다. 혼합 엔탈피를 표현한 식 (2-9)에 따르면, 혼합 엔탈피는 A-B 원자 쌍의 결합에너지가 A-A 원자 쌍과 B-B 원자 쌍의 결합에너지를 평균한 것과 다르다는데서 유래한다. 즉, A-B 원자쌍이 A-A, B-B 평균에 비해 낮은 에너지를 가진다면 혼합 엔탈피는 음(-)의 값을 가지며, 이 경우 용체 내에서 불규칙 혼합보다는 A-B 원자 쌍의 수가 많아지도록 (ordering) 원자 배열이 이루어질 것이다. 반대의 경우라면 용체 내에서 A-B 원자 쌍의 수가 적어지도록 (clustering) 원자 배열이 이루어질 것임을 상상할 수 있다. 어느 경우 건, 혼합 엔탈피가 커다란 양이나

음의 값을 가지는 용체에 대해 불규칙 혼합이 일어날 것이라고 가정하는 것은 무리가 있으며, 식 (2.4)에서와 같은 배열 엔트로피 식으로는 용체의 열역학 특성을 올바르게 표현할 수 없을 것이라는 점이 치환형 용체 모델의 한계라 할 수 있다.

식 (2-10), (2-12)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 고용 범위를 가지는 이유는 주로 점 결함이 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, 현재 가장 많이 사용되는 모델들을 다음의 두 절 (2.2, 2.3절)에서 소개할 것이다.

2.2 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 침입 자리를 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 따로따로 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) 모델[3,4]이다.

1) 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 몰 당으로 표현하는 것이 편리하다. 위에 예시한 부격자 구조식 1 몰은 $a+b+c$ 몰의 격자자리에 해당하며 이에 대한 Gibbs 에너지는 다음의 형태를 가진다.

$$G_m = {}^o G^{ref} - T\Delta^{id}S + \Delta^{xs}G \quad (2-15)$$

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

$$\begin{aligned}
{}^{\circ}G^{ref} = & y_A y_D y_F {}^{\circ}G_{A:D:F} + y_A y_D y_G {}^{\circ}G_{A:D:G} \\
& + y_A y_E y_F {}^{\circ}G_{A:E:F} + y_A y_E y_G {}^{\circ}G_{A:E:G} \\
& + y_B y_D y_F {}^{\circ}G_{B:D:F} + y_B y_D y_G {}^{\circ}G_{B:D:G} \\
& + y_B y_E y_F {}^{\circ}G_{B:E:F} + y_B y_E y_G {}^{\circ}G_{B:E:G} \\
& + y_C y_D y_F {}^{\circ}G_{C:D:F} + y_C y_D y_G {}^{\circ}G_{C:D:G} \\
& + y_C y_E y_F {}^{\circ}G_{C:E:F} + y_C y_E y_G {}^{\circ}G_{C:E:G}
\end{aligned} \tag{2-16}$$

y 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 $A_dD_bF_c$ 의 Gibbs 에너지를 나타낸다. 식 (2-15)에서 $\Delta^{id}S$ 는 각 부격자 내에서 불규칙 혼합을 가정한 이상혼합 엔트로피를 의미하며, 식 (2-14)와 같은 구조식의 경우 $-T\Delta^{id}S$ 항에 대한 표현은 다음과 같다.

$$\begin{aligned}
-T\Delta^{id}S = & aRT(y_A \ln y_A + y_B \ln y_B + y_C \ln y_C) \\
& + bRT(y_D \ln y_D + y_E \ln y_E) \\
& + cRT(y_F \ln y_F + y_G \ln y_G)
\end{aligned} \tag{2-17}$$

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

$$\begin{aligned}
\Delta^{xs}G = & y_A y_D y_F y_G L_{A:D:F,G} + y_A y_E y_F y_G L_{A:E:F,G} \\
& + y_B y_D y_F y_G L_{B:D:F,G} + y_B y_E y_F y_G L_{B:E:F,G} \\
& + y_C y_D y_F y_G L_{C:D:F,G} + y_C y_E y_F y_G L_{C:E:F,G} \\
& + y_A y_D y_E y_F L_{A:D,E:F} + y_A y_D y_E y_G L_{A:D,E:G} \\
& + y_B y_D y_E y_F L_{B:D,E:F} + y_B y_D y_E y_G L_{B:D,E:G} \\
& + y_C y_D y_E y_F L_{C:D,E:F} + y_C y_D y_E y_G L_{C:D,E:G} \\
& + y_A y_B y_D y_F L_{A,B:D:F} + y_A y_B y_D y_G L_{A,B:D:G} \\
& + y_A y_B y_E y_F L_{A,B:E:F} + y_A y_B y_E y_G L_{A,B:E:G} \\
& + y_B y_C y_D y_F L_{B,C:D:F} + y_B y_C y_D y_G L_{B,C:D:G} \\
& + y_B y_C y_E y_F L_{B,C:E:F} + y_B y_C y_E y_G L_{B,C:E:G} \\
& + y_C y_A y_D y_F L_{C,A:D:F} + y_C y_A y_D y_G L_{C,A:D:G} \\
& + y_B y_C y_E y_F L_{B,C:E:F} + y_B y_C y_E y_G L_{B,C:E:G}
\end{aligned} \tag{2-18}$$

L 은 상호작용계수로서 아래첨자 중 “,”는 같은 부격자 내의 원소를, “:”는 다른 부격자 간 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 (2-12)와 같은 조성의 함수 형태를 가질 수 있다. 앞서 언급한 것처럼 식 (2-14)와 같은 부격자 구조식이 결정되면, 식 (2-16)~(2-18)의 Gibbs 에너지 식은 기계적으로 결정됨을 확인할 수 있다.

2) 침입형 고용체를 위한 부격자 모델

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

$$(\text{Fe,Mn})_a(\text{C,Va})_c \quad (2-19)$$

즉, 부격자 모델에서는 침입형 고용체를 정상 격자 자리와 침입 자리의 두 개의 부격자로 이루어진 초격자라고 생각하고, 각각의 부격자 내에서는 해당 원소 원자 사이에 불규칙 혼합이 이루어진다고 가정한다. 이때 각 부격자 간 자리 비율을 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 (2-19)의 부격자 구조에 해당하는 고용체의 구조식 1몰 당 Gibbs 에너지는 다음과 같다.

$$\begin{aligned} G_m = & y_{\text{Fe}} y_{\text{C}} {}^\circ G_{\text{Fe}:\text{C}} + y_{\text{Mn}} y_{\text{C}} {}^\circ G_{\text{Mn}:\text{C}} + y_{\text{Fe}} y_{\text{Va}} {}^\circ G_{\text{Fe}:\text{Va}} + y_{\text{Mn}} y_{\text{Va}} {}^\circ G_{\text{Mn}:\text{Va}} \\ & + aRT(y_{\text{Fe}} \ln y_{\text{Fe}} + y_{\text{Mn}} \ln y_{\text{Mn}}) \\ & + cRT(y_{\text{C}} \ln y_{\text{C}} + y_{\text{Va}} \ln y_{\text{Va}}) \\ & + y_{\text{Fe}} y_{\text{Mn}} y_{\text{C}} L_{\text{Fe,Mn}:\text{C}} + y_{\text{Fe}} y_{\text{Mn}} y_{\text{Va}} L_{\text{Fe,Mn}:\text{Va}} \\ & + y_{\text{Fe}} y_{\text{C}} y_{\text{Va}} L_{\text{Fe}:\text{C,Va}} + y_{\text{Mn}} y_{\text{C}} y_{\text{Va}} L_{\text{Mn}:\text{C,Va}} \end{aligned} \quad (2-20)$$

만일 탄소 성분이 전혀 없다면 ($y_{\text{C}}=0$, $y_{\text{Va}}=1$), 위의 고용체는 Fe-Mn 2원 치환형 고용체가 된다. 이 경우, 식 (2-20)은 다음과 같은 형태가 된다.

$$\begin{aligned} G_m = & y_{\text{Fe}} {}^\circ G_{\text{Fe}:\text{Va}} + y_{\text{Mn}} {}^\circ G_{\text{Mn}:\text{Va}} + RT(y_{\text{Fe}} \ln y_{\text{Fe}} + y_{\text{Mn}} \ln y_{\text{Mn}}) \\ & + y_{\text{Fe}} y_{\text{Mn}} L_{\text{Fe,Mn}:\text{Va}} \end{aligned} \quad (2-21)$$

${}^\circ G_{\text{Fe}:\text{Va}}$ 와 ${}^\circ G_{\text{Mn}:\text{Va}}$ 는 각각 순수한 Fe와 Mn의 Gibbs 에너지가 되며, 식 (2-21)은 식 (2-10)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.

3) 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 원소 간 상호작용으로 인한 과잉 혼합 에너지 항이 없고 단순히 ${}^\circ G_{\text{Fe:C}}$ 하나의 항으로만 표현된다.

$$G_m = {}^\circ G_{\text{Fe:C}} \quad (2-23)$$

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.

$$G_m = y_{\text{Fe}} {}^\circ G_{\text{Fe:C}} + y_{\text{Mn}} {}^\circ G_{\text{Mn:C}} + aRT(y_{\text{Fe}} \ln y_{\text{Fe}} + y_{\text{Mn}} \ln y_{\text{Mn}}) + y_{\text{Fe}} y_{\text{Mn}} L_{\text{Fe,Mn:C}} \quad (2-25)$$

위에서 ${}^\circ G_{\text{Fe:C}}$ 와 ${}^\circ G_{\text{Mn:C}}$ 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. 이들에 대한 Gibbs 에너지 식은 순수 원소에 대한 Gibbs 에너지와 식과 같은 형태를 가진다. 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



의 형태로 표현할 수 있다. 여기서 a , c 값은 금속:탄소 원자 비율에 의해 결정되며, 각각의 구조식 1몰 당 Gibbs 에너지는 식 (2-25)와 같은 형태를 지닌다.

탄화물 상은 아니지만, 금속 합금계에서 자주 언급되는 중요한 금속간 화합물로서 σ 상을 들 수 있다. 이 σ 상은 단위격자 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 [5]. 단위격자 내에서 a , b , c , d , e 각 부격자에 해당하는 격자점 수는 각각 2, 4, 8, 8, 8 이다. σ 상이 출현하는 많은 2 원 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 3 개의 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, 2 원계에서 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 2 원계에 대해 표현하면 다음과 같다.

$$(A)_a(B)_b(A,B)_c \quad (2-27)$$

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

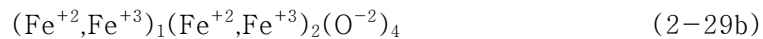
$$G_m = y_A \text{}^{\circ}G_{A:B:A} + y_B \text{}^{\circ}G_{A:B:B} + cRT (y_A \ln y_A + y_B \ln y_B) + y_A y_B L_{A:B:A,B} \quad (2-28)$$

식 (2-27)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.

위와 같은 부격자 모델은 산화물과 같은 이온화합물에 대해서도 광범위하게 적용되고 있다. 대표적인 예로 spinel 구조를 가지는 magnetite에 대한 Gibbs 에너지 모델을 살펴보자 [6]. Magnetite의 이상적인 분자식은 Fe_3O_4 이다. Spinel 구조에서는, 산소 이온이 fcc 격자 구조를 가지는 가운데, 8면체 공극과 4면체 공극에 Fe^{+2} 이온과 Fe^{+3} 이온이 자리를 차지하게 된다. Fcc 구조에서 8면체 공극과 4면체 공극의 자릿수는 각각 격자 자리의 1배, 2배인데, spinel 구조에서는 8면체 공극의 1/2 만이, 4면체 공극의 1/8 만이 Fe 이온에 의해 채워진다. 정상적인 spinel은 8면체 공극에 Fe^{+3} 이온이, 4면체 공극에 Fe^{+2} 이온이 채워지는데, 이때의 분자식은 4면체 공극, 8면체 공극, fcc 격자구조를 각각의 부격자로 보고, 실제로 이온이 채워지는 부격자 자릿수를 고려하여



로 나타낼 수 있다. 한편, 낮은 온도에서 magnetite는 역 spinel (Inverse spinel)구조를 가지는데, 이때 4면체 공극은 Fe^{+3} 이온으로 채워지고 8면체 공극은 Fe^{+2} 와 Fe^{+3} 이온이 서로 섞인 형태가 된다. Magnetite의 이러한 역 spinel 구조는 온도가 상승함에 따라 점차로 정상적인 spinel 구조로 바뀌면서 융점 근처에서는 거의 불규칙한 혼합 상태가 되는 것으로 알려져 있다. 이러한 이온 분포의 변화를 표현할 수 있기 위해서는, 처음의 두 부격자에 두 종류의 Fe 이온이 모두 들어갈 수 있는 다음과 같은 구조식이 필요하다.



이와 같은 이온화합물에 대한 부격자 모델이 일반 금속간 화합물에 대한 부격자 모델과 다른 점은 각 부격자 내에서의 성분간 자리비율에 제한이 따른다는 점이다. 식 (2-29b)의 구조식에서 첫 번째 부격자 내에서의 Fe^{+3} 이온의 자리비율을 y^I , 두 번째 부격자 내에서의 Fe^{+3} 이온의 자리비율을 y^{II} 라고 하자. 일반 금속간 화합물이라면 y^I 와 y^{II} 는 0과 1 사이의 임의의 값을 가질 수 있다. 그러나 이온화합물에서는 전기적 중성을 만족시켜야 하는 제한이 따른다. 식 (2-29b)의 구조식에서 음의 전하량과 양의 전하량이 같아야 한다는 조건으로부터 다음의 식이 부여된다.

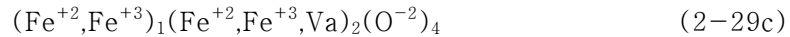
$$2(1 - y^I) + 3y^I + 2[2(1 - y^{II}) + 3y^{II}] = 8 \quad (2-30a)$$

이를 정리하면

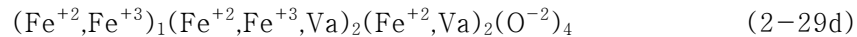
$$y^I + 2y^{II} = 2 \quad (2-30b)$$

가 되고, 전기적 중성을 유지하기 위해, magnetite의 각 부격자 자리에서 Fe^{+3} 이온은 임의의 비율로 자리를 차지하는 것이 아니라 식 (2-30b)의 조건을 만족시키는 비율로 자리를 차지한다는 것이다. 실제로 정상적인 spinel은 $y^I=0$, $y^{II}=1$ 에 해당하므로 식 (2-30b)을 만족한다. 역 spinel의 경우는 $y^I=1$ 이므로 $y^{II}=0.5$ 가 되어야 한다. 즉, 8면체 공극에 Fe^{+2} 이온과 Fe^{+3} 이온이 동일한 비율로 섞여야 한다는 것을 알 수 있다.

한편, 위의 구조식 (2-29b)는 정확하게 화학양론적 비(stoichiometry)를 가지는 Fe_3O_4 에 대한 식이지만, 실제 magnetite의 경우 고온에서 산소 과잉조성 (O-rich) 영역으로 고용범위를 가진다. 이는 8면체 공극에 해당하는 부격자의 가능한 자리가 모두 Fe 이온으로 채워지지 않는다고 생각함으로써, 즉, 식 (2.29b)의 두 번째 부격자에 원자 공극을 새로운 성분으로 도입함으로써 기술될 수 있다. 이에 따른 새로운 부격자 구조식은 다음과 같다.



Magnetite는 또한 Fe 과잉조성 (Fe-rich) 영역으로도 조성이 벗어나는 경우가 있는데, 이는 Fe^{+2} 이온이, 비어 있어야 할 8면체 공극 자리 (8면체 공극은 정상적인 자리의 1/2 만 Fe 이온으로 차있다고 언급한 바 있다)에 끼어 들어가기 때문이다. 이를 기술하기 위해 나머지 8면체 공극 자리를 또 하나의 부격자로 간주하고, 이 부격자에서 Fe^{+2} 이온과 원자공극 (vacancy) 간에 혼합이 일어난다고 가정한다. 이러한 점을 고려하여 최종적으로 설정된 magnetite에 대한 부격자 구조식은 다음과 같다 [6].



식 (2-29d)의 구조식은 12개의 °G 값을 포함하는 등 2 원계 상에 대한 것으로는 대단히 복잡한 Gibbs 에너지 식을 야기한다. 더구나 °G 값이 주어져야 하는 대부분의 가상의 화합물들은 $Fe^{+2}:Fe^{+3}:Va:O^{-2}$ 를 제외하고는 전기적 중성도 맞지 않고 물리적 의미도 부여하기 힘든 화합물들이다. 실제 계산에서는 식 (2-30b)와 같은 제한과 몇 가지 단순화 과정을 통해 4 개의 독립적인 모델 상수만으로 magnetite의 Gibbs 에너지를 표현하게 된다.

지금까지, 2.1 절의 치환형 모델로는 기술되기 어려운, 침입형 고용체, 금속간 화합물, 이온 화합물의 Gibbs 에너지 표현에 부격자 모델이 어떻게 적용될 수 있는지를 설명하였다. 사실, 식 (2-12)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, 2 원계에 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 자리 잡았으며, 전 세계 대부분의 열역학 모델링 연구가 부격자 모델에 근거하여 이루어지고 있는 실정이다. 일반 치환형 모델이 주로 상호작용계수(Ω)에 복잡한 온도, 조성 의존성을 부여하여 용체상의 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.

이러한 부격자 모델은 원래는 NaF 와 CsCl의 혼합체와 같은, 이온 액상 용액의 열역학 모델링에 적용할 목적으로 Hillert 등에 의해 정리되었던 것이며 [3], 이후 Sundman과 Ågren에 의해 일반화되면서 [4] 다양한 상의 Gibbs 에너지 모델링에 활용되고 있다. 이온 액상 용액의 경우, NaF/CsCl 혼합체 또는 $\text{CaF}_2/\text{MgCl}_2$ 혼합체 등은 각각 $(\text{Na}^+, \text{Cs}^+)_1(\text{F}^-, \text{Cl}^-)_1$ 나 $(\text{Ca}^{+2}, \text{Mg}^{+2})_1(\text{F}^-, \text{Cl}^-)_2$ 의 부격자 구조식으로 표현이 가능하다. 그러나 NaF/MgCl₂ 혼합체는 각 부격자의 자리비율을 정의하는 것이 단순하지 않다. 이온 액상 용액에 대해서는 부격자 모델 이외에도 많은 모델들이 사용되고 있으며, 다음의 2.3 절에서 상세히 다룰 것이다. 부격자 모델은 최근에는 합금계의 규칙/불규칙 변태를 기술하는 데에도 광범위하게 적용되고 있다.[7]

2.3 이온 액상 모델

대부분의 금속 액상은 식 (2-10) 및 (2-12)와 같은 치환형 용체 모델을 통해 Gibbs 에너지가 잘 표현되며, 실제로 금속 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 Fig. 2-1(a)~(c)에 도시한 바와 같다. $x_S=0.5$ 조성을 중심으로 나타나는 제반 열역학 특성의 급격한 변화는 식 (2-10)에서의 배열 엔트로피와 식 (2-12) 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 상태도 상에서의 특징은 음의 혼합 엔탈피를 가지면서도 일부 액상 영역에 공용간극(miscibility gap)을 보인다는 점이다. (Fig. 2-1(d)) 정규 용액 모델에서 공용간극은 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 개발되었다. 여기서는 현재 폭넓게 사용되고 있는 이온 액상 용액 모델들을 소개한다.

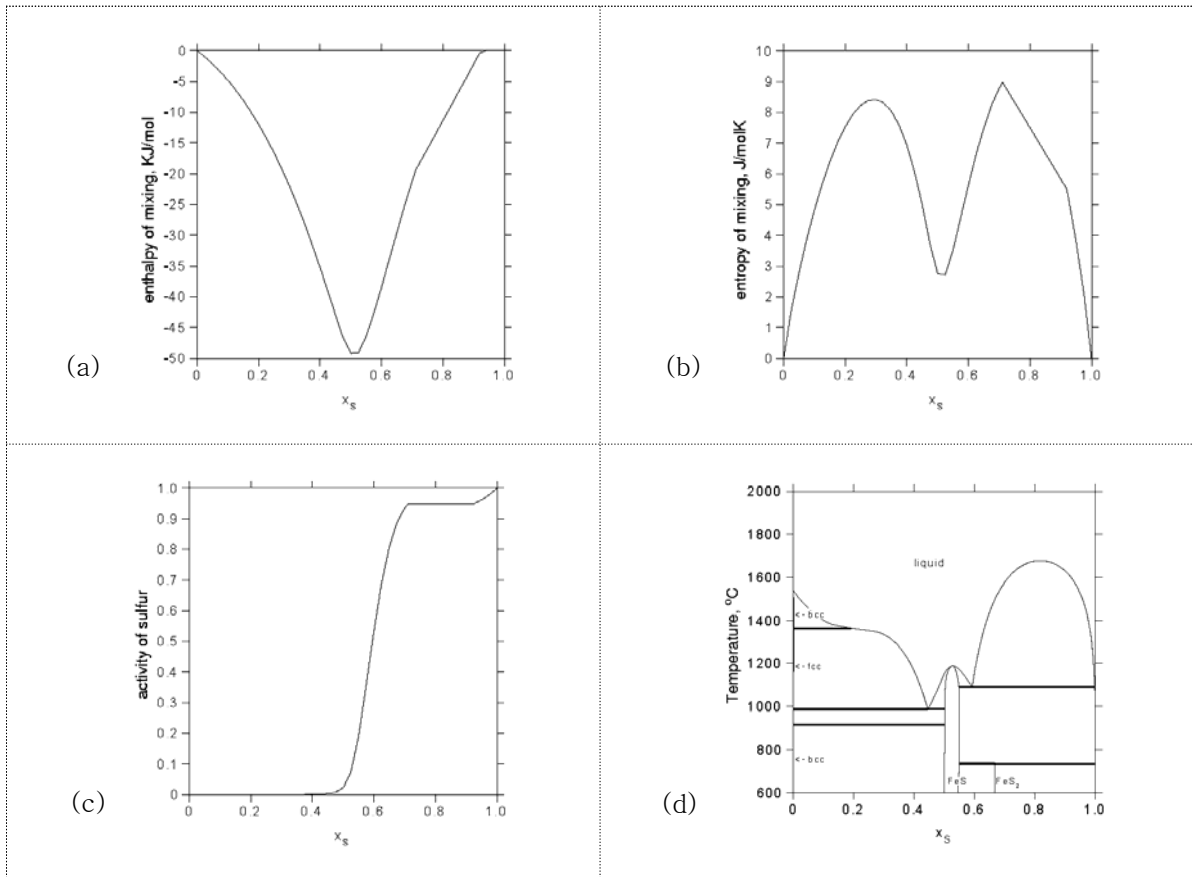


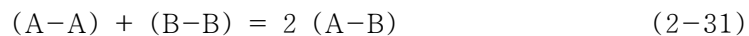
Fig. 2-1 Fe-S 2 원계의 열역학 특성 (TCFE2000을 이용한 계산 결과).

(a) 혼합 엔탈피, (b) 혼합 엔트로피, (c) S 활동도 (이상 1600°C), (d) 상태도

1) 의화학(quasichemical) 모델

앞서, 정규용체 모델은 혼합 엔탈피가 발생하는 용액에 대해서도 불규칙 혼합(random mixing)을 가정해야 하는 자체 모순을 지니고 있다는 점을 언급한 바 있다. 여기서 설명하는 의화학 모델은 정규용체 모델에서의 불규칙 혼합이라는 가정을 극복하기 위해 단범위 규칙을 고려한 것으로 Guggenheim 등에 의해 고안되고 [8], Pelton 등에 의해 수정된 것이다 [9].

특정 조성에서 Fig. 2.1에서와 같은 열역학 특성의 변화를 나타내는 A-B 2원계 액상 용액을 고려하자. 여기서 A, B는 각각 원자를 나타낼 수도 있고, CaO, SiO₂ 등과 같은 분자를 나타낼 수도 있다. 전자의 경우는 원소 A, B 간의 2 원 용액에 해당하고, 후자의 경우는 CaO-SiO₂와 같은 의2원 (quasi-binary) 용액에 해당한다. 의화학 모델에서는 이와 같은 용액 내에 A-A, B-B 원(분)자쌍 이외에 A-B 원(분)자쌍이 형성된다고 가정하고 다음 반응에 대한 반응 에너지를 ($\omega - \eta T$)로 표현한다.



ω 와 η 는 각각 위 반응에 대한 반응 엔탈피, 엔트로피가 될 것이다. ($\omega - \eta T$)가 큰 음(-)의

값을 가질 경우 A-B 원(분)자쌍의 형성이 많아지며, A:B = 50:50이 되는 조성에서는 규칙화가 최대가 됨으로써 Fig. 2.1에서와 같이 혼합 엔탈피, 엔트로피가 최소화될 것을 예상할 수 있다. 그러나 실제 이온 용액에서 위와 같은 최대 규칙화(maximum ordering)는 반드시 A:B = 50:50이 되는 조성에서만 나타나는 것은 아니다. CaO-SiO₂ 용액의 경우 최대의 규칙화는 2CaO·SiO₂의 조성, 즉 $x_{\text{SiO}_2} = 1/3$ 의 조성에서 나타난다. 이러한 다양성을 일반적으로 표현할 수 있기 위해서 몰분율 x 이외에, 다음과 같은 새로운 당량 분율(equivalent fraction)을 정의한다.

$$Y_A = b_{AX_A}/(b_{AX_A} + b_{BX_B}), \quad Y_B = b_{BX_B}/(b_{AX_A} + b_{BX_B}) \quad (2-32)$$

여기서 b_A, b_B 는 A-B 원(분)자쌍에서 각 원(분)자로부터 상대 원(분)자로 뺄어나가는 결합손의 수를 나타낸다. 즉, 2CaO·SiO₂의 경우 $b_{\text{CaO}} = 1, b_{\text{SiO}_2} = 2$ 이다. 위와 같은 당량 분율을 도입하면, 최대의 규칙화는 어느 용액이건 항상 $Y_A = Y_B = 0.5$ 에 해당하는 조성에서 일어나게 된다. 용액 내에서 ij 원(분)자쌍의 분율을 X_{ij} 로 표현하면, Y 와 X 간에는 질량작용(mass balance)의 법칙에 의해 다음과 같은 관계가 성립한다.

$$2Y_A = 2X_{AA} + X_{AB}, \quad 2Y_B = 2X_{BB} + X_{AB} \quad (2-33)$$

또한, 1몰 용액에서 총 원(분)자쌍의 수는 $(b_{AX_A} + b_{BX_B})/2$ 에 해당하는데, 이러한 용액의 과잉 혼합에너지는 A-B 원(분)자쌍의 수에 비례한다고 간주하여 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\Delta^{xs}G = (b_{AX_A} + b_{BX_B}) X_{AB} (\omega - \eta T) / 4 \quad (2-34)$$

또한, 배열 엔트로피는 1차원 Ising 모델에 의해 다음과 같이 얻어진다.

$$\Delta S^{\text{conf}} = -R (x_A \ln x_A + x_B \ln x_B) - R/2 (b_{AX_A} + b_{BX_B}) \cdot [X_{AA} \ln(X_{AA}/Y_A^2) + X_{BB} \ln(X_{BB}/Y_B^2) + X_{AB} \ln(X_{AB}/2Y_A Y_B)] \quad (2-35)$$

위의 두 식을 통해 얻어지는 Gibbs 에너지의 최소화 조건($d\Delta G_m/dX_{AB}=0$)으로부터 다음과 같은 의화학 평형 상수(quasichemical equilibrium constant) 식을 얻을 수 있다.

$$X_{AB}^2/X_{AA}X_{BB} = 4 \exp(-(\omega - \eta T)/RT) \quad (2-36)$$

주어진 $(\omega - \eta T)$ 값에 대해 식 (2-33), (2-36)으로부터 항상 X_{AA}, X_{BB}, X_{AB} 에 대한 표현을 얻을 수 있으며, 이들은 식 (2-34)와 (2-35)에 대입되어 Gibbs 에너지 값의 계산에 사용된다.

위에 설명한 의화학모델은 $(\omega - \eta T)$ 가 음의 값을 가질 경우 A-B 규칙화, 양의 값을 가질 경우 A/B 상 분리를 잘 표현해 내며, 0에 가까운 값을 가질 경우 이상용액에 해당하는 Gibbs 에너지 식으로 바뀌게 된다. 또한, ω 와 η 를 Y 의 함수형태로 표현함으로써 조성 의존성을 부여하고 있다. 이는 다원 용액으로도 쉽게 확장될 수 있으며, 주로 Pelton 그룹에 의해 SiO₂-Al₂O₃-CaO-MgO-MnO-FeO-Na₂O-K₂O-TiO₂-Ti₂O₃-ZrO₂-S 계에 대한 거대한 열역학 데이터베이스를 구축하는 작업에 활용되고 있다 [10].

2) 회합(associate) 모델

의화학 모델이 A-B 2원 액상 용액 내에 A-B 원자 쌍의 형성을 가정하는 것처럼, 회합 모델[11]에서도 최대 규칙화를 보이는 조성에 해당하는 A-B 회합체의 형성을 가정한다. 회합체의 몰 형성 에너지 ($\omega - \eta T$)를 정의하고, 용액의 과잉 혼합에너지가 A-B 회합체의 수에 비례한다고 간주하는 점에서는 의화학 모델과 동일하나, 배열 엔트로피를 A, B 성분 및 A-B 회합체 간의 불규칙 혼합을 가정하여 계산한다는 면에서 의화학 모델과 차이가 있다. 용액 내 각 성분의 몰분율을 x , 1몰 용액 당 각 성분의 수를 n 으로 표시할 경우, 회합체가 $A_i B_j$ 로 표현된다면 질량작용의 법칙으로부터 다음의 관계식을 얻게 된다.

$$x_A = n_A + i n_{A_i B_j}, \quad x_B = n_B + j n_{A_i B_j} \quad (2-37)$$

용액 1몰 당 성분의 총 몰수를 n_{tot} ($=n_A+n_B+n_{A_i B_j}$)으로 표시한다면, 혼합에너지는 다음과 같이 표현된다.

$$\Delta G_m = RT (n_A \ln n_A/n_{tot} + n_B \ln n_B/n_{tot} + n_{A_i B_j} \ln n_{A_i B_j}/n_{tot}) + n_{A_i B_j} (\omega - \eta T) \quad (2-38)$$

Gibbs 에너지 최소화 조건 ($d\Delta G_m/dn_{A_i B_j} = 0$)으로부터 다음과 평형상수 식을 얻을 수 있다.

$$n_{A_i B_j}/n \quad (2-39)$$

주어진 ($\omega - \eta T$) 값에 대해 식 (2-37)과 (2-39)로부터 n_A , n_B , $n_{A_i B_j}$ 에 대한 표현을 얻을 수 있고 이는 식 (2-38)에 대입되어 Gibbs 에너지 계산에 사용된다.

위와 같은 회합모델은 ($\omega - \eta T$)가 음의 값을 가질 경우 A-B 규칙화를 잘 표현할 수 있으나, 양의 값을 가질 경우 A/B 상분리가 나타나는 것은 표현할 수 없다. 의화학 모델에서와는 달리 ($\omega - \eta T$)가 0일 때 이상용액 모델이 되는 것이 아니고, ($\omega - \eta T$)가 양의 무한대 값을 가질 때 이상용액에 대한 표현이 된다. 이 회합모델은 실제 액상 용액에서 회합체가 존재하는가에 대한 물리적 의미를 놓고 많은 논쟁을 야기시킨 바 있다. 또한, 의화학 모델의 경우 2 원 용액에 대한 Gibbs 에너지 표현만으로도 3 원 및 다원 합금계에 대해 근사한 결과를 얻을 수 있었으나, 회합용액에서는 이러한 확장이 용이하지 않았던 것으로 보고된 바 있으며, 이러한 이유로 다원 이온 용액 합금계의 database를 구축하는 작업에 크게 활용되지 못하여 왔다. 그러나, 저자의 경험에 의하면, 2 원 합금계에 대한 열역학 수식화가 올바르게 이루어질 경우, 다원 합금계로의 확장에 문제가 없으며, 실제 철강 합금계 열역학 데이터베이스 (TCFE2000 [12])에서 Al_2O_3 , Si_3N_4 , MnS 등의 회합체를 가정한 용액 모델이 액상에 대해 성공적으로 활용되고 있다.

3) 이온 부격자 모델

이온 액상 용액을 위한 부격자 모델은 Hillert 등 [13]에 의해 처음 제안된 것으로서 이온 액상에 대해 양이온 부격자와 음이온 부격자라는 두 개의 부격자를 설정한다. 첫 번째 부격자에는 양이온들이, 두 번째 부격자에는 음이온과 원자공공, 중성원(분)자들이 불규칙 혼합하는 것으로 가정하고, 원자 공공은 양이온들의 평균 원자가에 해당하는 음의 유도 전

하를 가지며, 전기적 중성을 유지할 수 있도록 각 부격자의 자리 비율이 변할 수 있도록 고안되어 있다. $+v_A$ 의 전하량을 가지는 양이온 A와 $-v_B$ 의 전하량을 가지는 음이온 B로 이루어진 A-B 2원 이온 액상 용액에 대해 부격자 구조식은 다음과 같이 표현된다.

$$(A^{+v_A})_P(B^{-v_B}, Va^{-Q}, B^0)_Q \quad (2-40)$$

위에서 B⁰는 음이온 부격자에 존재하는 것으로 가정된 중성 원자이다. P, Q는 각 부격자의 자리비율로 각각 상대 부격자 내 성분들의 평균 전하량에 해당하는 값을 가지며, 식 (2-40)의 부격자 구조식의 경우 P, Q 값은 다음과 같이 주어진다.

$$Q = +v_A \quad (2-41a)$$

$$P = +v_B y_{B^{-v_B}} + Q y_{Va} \quad (2-41b)$$

위 부격자 모델에 의한 이온 액상 용액의 Gibbs 에너지는 2.2절에서 다루었듯이 부격자 구조식으로부터 기계적으로 유도할 수 있다. ${}^{\circ}G^{ef}$ 항에는 $A^{+v_A}:B^{-v_B}$, $A^{+v_A}:Va$, $A^{+v_A}:B^0$ 등 세 가상 화합물이 가정되는데, 이 중 $A^{+v_A}:B^{-v_B}$ 는 완전규칙, 즉 양이온 부격자는 A^{+v_A} 양이온만으로 음이온 부격자는 B^{-v_B} 음이온만으로 채워진 가상의 규칙용액을 의미하고, $A^{+v_A}:Va$ 는 순수한 A 원소를, $A^{+v_A}:B^0$ 는 순수한 B 원소를 의미하게 된다. 음이온 부격자 내에서 세 성분의 분율은, 앞선 모델들의 경우와 마찬가지로 Gibbs 에너지 최소화조건으로부터 결정되게 된다.

이 부격자 모델은 $A^{+v_A}:B^{-v_B}$ 의 형성에너지가 커다란 음의 값을 가질 경우 $A_{v_B}B_{v_A}$ 의 조성에서 최대 규칙화가 일어나는 것을 잘 표현할 수 있다. 또한, 위 형성 에너지가 양의 무한대 값을 가질 경우, 음이온 부격자 내 B^{-v_B} 이온의 비율은 매우 적어지고, 배열 엔트로피는 Va와 B⁰ 간의 불규칙 혼합에 대한 배열 엔트로피가 되는데 이는 수식적으로 A, B 원자간 이상 혼합 엔트로피와 같은 표현이 된다. 이는 회합 모델의 경우와 같은 양상을 보이는 것이다. 실제로 A-B 2원계에 식 (2-40)과 같은 부격자 구조식을 적용하는 경우, 즉 음이온 부격자에 B 이온과 원자 공공, 중성 B 원자라는 세 개의 성분을 가정한 경우, Gibbs 에너지는 AB 회합체를 가정한 회합모델의 경우와 수식적으로 정확히 같은 형태를 갖는 것으로 알려져 있다. 그러나 양 모델간의 이러한 상응관계는 다원계로 확장할 경우 달라진다.

위와 같은 이온 액상 부격자 모델을 이용한 연구로는, 스웨덴 ThermoCalc 그룹을 중심으로 철강 합금계 슬래그를 대상으로 한 열역학 데이터베이스 구축 작업이 오랫동안 진행되어 오고 있으나, 양적인 면에서 아직은 의화학 모델을 사용하는 Pelton 그룹의 데이터베이스에 비해 완성도가 떨어지는 형편이다. 이상에서 설명한 세 가지 이온용액 모델들은 각각 원저자들을 중심으로 한 소수 그룹에서만 활용이 되고 있는 만큼, 좀 더 그 효용성을 지켜볼 필요가 있으며, 아직까지 우열을 가려 결론을 내리기는 어려운 상황이라 하겠다.

2.4 순수 원소의 Gibbs 자유에너지

앞 절에서는 합금 용체에 대해 혼합에 따른 Gibbs 에너지의 변화를 어떻게 모델링할 것인가 하는 문제를 다루었었다. 그러나 식 (2-1) 또는 (2-10)에서 알 수 있듯이 합금 용체의 Gibbs 에너지에는 혼합 에너지 이외에 순수 원소의 Gibbs 에너지 항이 포함된다. 많은 금속 원소들은 일정 기압 (예들 들어 대기압) 하에서도 온도 변화에 따라 동소 변태를 일으키는 경우가 있으며 압력이 변화하는 경우 더 많은 동소 변태가 일어난다. 열역학 계산을 위해서는 합금계 각 상에 대해 Gibbs 에너지를 온도와 압력의 함수 꼴로 정량적으로 나타낼 필요가 있으며, 이를 위해서는 우선 순수 원소 각 상의 Gibbs 에너지를 온도와 압력의 함수 형태로 나타낼 수 있어야 한다.

Gibbs 에너지의 온도 의존성을 표현할 수 있는 가장 좋은 방법은 비열 (C_p)을 적분하는 것이다. C_p 는 bcc Fe처럼 순수 원소가 자기 변태를 하는 경우 그 기여분을 별도의 함수로 고려하게 되는데, 이를 제외한, 자기 변태가 없는 경우의 비열을 C_p 로 표현한다면, 순수 원소의 Gibbs 에너지는 다음과 같은 일반식으로 표현된다.

$$G_m(T,P) = H_m^o + \int_0^T C_p dT - T \int_0^T \frac{C_p}{T} dT + G_m^{mo} + \int_0^P V_m(T,P) dP \quad (2-44)$$

H 는 적분 상수로서 0K에서의 엔탈피에 해당하는 값이다. 다음 두 항은 C_p 및 C_p/T 를 적분해서 얻어지는 엔탈피와 엔트로피 항으로 2.4 절 1) 항에서 좀 더 상세하게 다룰 것이다. G_m^{mo} 은 자기 변태에 따른 Gibbs 에너지 기여 분으로서 2.4 절 2) 항에서, 온도 및 압력의 함수로서 V_m 에 관한 표현은 2.4 절 3) 항에서 각각 상세히 다룰 것이다.

1) Gibbs 자유 에너지에서의 온도 의존성

Gibbs 자유 에너지 표현에서 온도 의존 항은 식 (2-44)에 나타낸 바와 같이 C_p 또는 C_p/T 를 적분함으로써 얻어진다. 초기에는 C_p 에 대한 수식적 표현을, 격자 진동을 고려한 Debye 모델과 전자 기여 항을 고려하여 얻으려는 시도가 있었다. 그러나, 열역학 모델링의 대상이 될 수 있는 모든 원소에 대해 Debye 특성 온도, 전자비열계수 등 필요한 물질 상수를 구하는데 따른 어려움으로 인해, C_p 에 대해 다음과 같은 경험식을 사용하기에 이르렀다.

$$C_p = - (c + 2 d T + 6 e T^2 + 2 f T^{-2}) \quad (2-45)$$

위와 같은 경험식의 모델 상수 값들은 고상 원소의 온도에 따른 C_p 값의 실험 정보를 회귀 분석하여 얻을 수 있으며, 대부분 금속 원소의 C_p 를 상온에서 용점까지 잘 표현할 수 있게 해준다. 그러나 위와 같은 과정을 통해 구해진 모델 상수 값들이, 실험 자료가 없는 온도 영역, 즉 용점 이상에서 고상의 C_p 값에 대해서도 항상 적절한 값을 주는 것은 아니다. 경우에 따라서는 용점 이상으로 외삽했을 때 고상의 C_p 가 상식을 벗어나는 값을 가지게 되고 이로 인해 고상이 고온에서 다시 안정해지는 결과를 야기하기도 한다. 이러한 문제를 사전에 차단하기 위한 방법으로, SGTE (Scientific Group Thermodata Europe)에서는 용점 이상에서 온도가 올라감에 따라 고상의 C_p 가 액상의 C_p 값에 수렴하도록 C_p 에 대한 수식을 고안하였다. 용점에서 C_p 에 불연속성이 생기지 않고, 고온으로 갈수록 액상의 C_p 에 수렴하는

고상 C_p 의 표현은 다음과 같다.

$$C_p^s(T) = C_p^l(T) + [C_p^s(T_m) - C_p^l(T_m)] (T/T_m)^{-10} \quad T > T_m \quad (2-46)$$

위 식은 고상 원소에 대해 융점 이상에서만 적용되는 식이며, T/T_m 항의 지수 -10 은 $T = 1.5 T_m$ 에서 고상과 액상의 C_p 차이가 2% 이하가 되도록 조절된 값이다 [14].

액상의 경우는 넓은 온도 영역에서 C_p 가 측정되어 있지 않기 때문에 식 (2-45)의 계수 값들을 모두 구할 수 없다. 이러한 이유로 액상의 C_p 는 상수인 것으로 간주한다. 다만, 융점 이하의 과냉된 액상에 대해 C_p 를 표현해야 한다는 문제가 생기는데, 여기서도 위의 융점 이상에서 고상의 C_p 에 적용했던 SGTE의 방법을 사용한다. 즉, 온도가 낮아질 경우 액상의 C_p 는 고상의 C_p 값에 수렴하는 것으로 간주하며, $T = 0.5 T_m$ 에서 액상과 고상의 C_p 차이가 2% 이하가 되도록, 융점 이하 액상의 C_p 식을 다음과 같이 표현한다.

$$C_p^l(T) = C_p^s(T) + [C_p^l(T_m) - C_p^s(T_m)] (T/T_m)^6 \quad T < T_m \quad (2-47)$$

여기서 주의할 점은 과냉된 액상의 C_p 에 대한 위와 같은 근사가 물리적 근거를 가지고 유도된 것은 아니라는 점이다. 이는 유리 전이 (glass transition)와 같은, 실제 과냉된 액상에서 나타나는 온도에 따른 C_p 변화를 상세하게 기술하고자 하는 것은 아니며, 단지 저온 공정 반응 등 융점 이하의 액상의 열역학 특성을 기술하면서 비상식적인 결과가 야기될 수 있는 것을 사전에 예방하고자 하는 정도의 의미를 갖는다.

이상과 같은 온도 의존성을 가지는 C_p 를 식 (2-44)에서처럼 적분할 경우, Gibbs 자유 에너지에 대해 다음과 같은 일반식을 얻는다.

$$G_m(T,P) = H_m^{\text{ref}} + a + b T + c T \ln T + d T^2 + e T^3 + f T^{-1} + g T^{+1} + G_m^{\text{mo}}(T) + \int_0^P V_m(T,P) dP \quad (2-48)$$

T^{+1} 항은 융점 이상에서의 고상 또는 융점 이하에서의 액상에만 적용되며, f 는 고상의 경우 -10 , 액상의 경우 6의 값을 갖는다. 식 (2-45)에 나타낸, C_p 에 대한 경험식은, 모든 원소에 대해 상온 이하에서의 C_p 에 대한 실험치를 확보하기 어렵다는 문제로 인해 통상 298.15K 이상 영역에서의 C_p 값을 수식적으로 표현하고 있으며, 식 (2-44)에서의 적분 역시 0 K가 아닌 298.15 K부터 행하여 식 (2.48)과 같은 Gibbs 에너지 식을 유도한다. 식 (2-44)에서의 H_m° 는 0 K에서의 엔탈피 값에 해당되지만, 식 (2-48)에 나타낸 H_m^{ref} 는 298.15 K에서의 엔탈피 값이 되며, 많은 문헌에서 H^{SER} (SER: stable element reference)로 표현되고 있다. H^{SER} 은 그 절대값을 알기가 어렵기 때문에 Gibbs 자유 에너지는 절대값을 알 수 없고 상대적인 값만이 의미가 있다고 인식되고 있으며, 실제로 순수 원소의 Gibbs 자유 에너지는 식 (2-48)에서처럼 H^{SER} 에 대한 상대적인 값으로 표현이 되고 있다.

상태도 상에 나타나는 다양한 합금상에 대해 Gibbs 자유 에너지를 수식적으로 표현하려는 경우, 구성 원소에 대해 안정하지 않은 격자구조, 즉 bcc Ni 또는 fcc Cr 등에 대해서도 Gibbs 에너지를 정량적으로 표현해야 할 필요가 생긴다. 식 (2-48)의 형태로 순수 원소 각 상의 Gibbs 에너지를 표현할 경우, 기본적으로 C_p 의 온도 의존성에 대한 실험 자료가 있어

야 하는데, 대기압 하에서 안정하게 존재하는 동소체에 대해서는 이러한 실험 자료를 확보할 수 있지만, 불안정한 구조를 가진 상에 대해서는 실험 C_p 자료를 확보하기가 불가능하다. 이 경우, 식 (2-44) 또는 식 (2-48)의 접근 방법을 사용할 수 없으며, C_p 에 대한 실험 자료가 존재하지 않는 원소의 Gibbs 에너지를 추측하게 위해 별도의 방법이 동원되어야 한다. 이를 위해 CALPHAD 학계에서는, 용체상에서 측정된 열역학 특성치 (예를 들면, 활동도), 상태도 정보, 용융 엔트로피-결정구조-용점 간의 상관관계, 적층결함 에너지, 주기율표상에서의 규칙성을 이용하는 방법 등 다양한 접근 방법을 오랫동안 사용하여 왔다. 최근에는 실험정보가 존재하지 않는 새로운 소재 군에 대한 연구가 빈번해 지면서 이와 같은 방법이 활용성을 잃어가고 있는 반면, 제일원리계산 기술의 향상으로 이를 활용하여 실험 정보가 없거나 부족한 원소 및 화합물의 Gibbs 자유 에너지를 구하는 방안이 강력한 대안으로 떠오르고 있다.

2) Gibbs 자유 에너지에서의 자기 변태 기여 분

순금속에서 자기변태가 일어날 경우, 비열 C_p 는 변태점에서 불연속적인 피크(peak)를 보이게 된다. Fig. 2-2는 자기 변태를 보이는 순 금속에 대해 온도에 따른 C_p 의 변화 중 자성으로 인한 기여분 만을 정성적으로 도시한 것이다. 변태 온도(T_c)를 중심으로 고온 영역은 상자성, 저온 영역은 강자성 상태에 해당하며 여기서는 이를 각각 β , α 상태로 표현한다. Fig. 2-2와 같은 C_p 의 변화는 식 (2-45)과 같은 경험식으로는 표현하기 어려우므로 별도의 수식화를 위한 연구가 진행되었다. Inden [15]은 Curie 온도 T_c 부근에서 C_p 가 발산하는 양상이 로그함수에 의해 잘 표현된다는 것을 알고 강자성 영역과 상자성 영역을 나누어 자성에 의한 C_p 를 다음과 같이 표현하였다.

$$C_p^{mo,\alpha} = K^\alpha R \ln \frac{1+\tau^3}{1-\tau^3} \quad \tau < 1 \quad (2-49a)$$

$$C_p^{mo,\beta} = K^\beta R \ln \frac{\tau^5+1}{\tau^5-1} \quad \tau > 1 \quad (2-49b)$$

τ 는 T/T_c 로 정의되고, K^α 와 K^β 는 상수로써 금속과 결정 구조마다 다르다. Hillert 와 Jarl [16]은 식 (2-49)의 적분을 간편하게 하기 위해 \ln 항을 멱급수로 전개하여 다음과 같이 표현하였다.

$$C_p^{mo,\alpha} = 2K^\alpha R (\tau^3 + \tau^9/3 + \tau^{15}/5) \quad \tau < 1 \quad (2-50a)$$

$$C_p^{mo,\beta} = 2K^\beta R (\tau^{-5} + \tau^{-15}/3 + \tau^{-25}/5) \quad \tau < 1 \quad (2-50b)$$

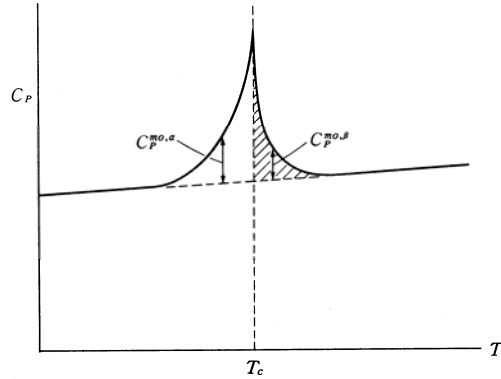


Fig. 2-2 자기 변태로 인한 C_p 의 온도 의존성 개략도

자성으로 인한 Gibbs 에너지 기여 분을 위의 C_p^{mo} 를 적분하여 얻기 위해서는 K^a 와 K^b 값을 알아야 한다. 이를 구하기 위해서는 두 개의 관계식이 필요하다. 하나는 강자성체의 자기 엔트로피를 구하는 경험식을 이용하여 얻을 수 있고, 다른 하나는 Fig. 2-2의 C_p 를 적분하여 얻어지는 자기 엔탈피 중 상자성 상태에서의 엔탈피(빗금친 부분)의 비율을 실험적으로 측정하여 얻을 수 있다.

강자성 금속의 Bohr magneton을 β 라고 할 때, 자기 엔트로피는 간단한 통계역학적 개념에 의해 다음과 같이 표현된다.

$$S^{mo}(T=\infty) - S^{mo}(T=0) = R \ln(\beta+1) \quad (2-51)$$

한편 위와 같은 자기 엔트로피는 식 (2-50)의 C_p 를 적분해서도 얻을 수 있다.

$$\begin{aligned} S^{mo}(T=\infty) - S^{mo}(T=0) &= \int_0^{T_c} \frac{C_p^{mo,\alpha}}{T} dT + \int_{T_c}^{\infty} \frac{C_p^{mo,\beta}}{T} dT \\ &= \frac{518}{675} R (K^a + 0.6 K^b) \end{aligned} \quad (2-52)$$

식 (2-51)과 (2-52)를 같게 놓음으로써 다음의 관계식을 얻는다.

$$K^a + 0.6 K^b = \frac{675}{518} \ln(\beta+1) \quad (2-53)$$

한편, 상자성 상태에서의 자기 엔탈피와 강자성 상태에서의 자기 엔탈피는 C_p^{mo} 의 적분을 통해 다음과 같이 얻을 수 있다.

$$\Delta H^{mo,\beta} = \int_{T_c}^{\infty} C_p^{mo,\beta} dT = \frac{79}{140} RT_c K^b \quad (2-54a)$$

$$\Delta H^{mo,\alpha} = \int_0^{T_c} C_p^{mo,\alpha} dT = \frac{71}{120} RT_c K^a \quad (2-54b)$$

이중 상자성 상태에서의 자기 엔탈피의 비율은 실험 측정을 통해 얻을 수 있으며 이를 f 라 할 때 다음의 식을 얻게 된다.

$$f = \Delta H^{mo,\beta} / (\Delta H^{mo,\alpha} + \Delta H^{mo,\beta}) \quad (2-55)$$

$$K^\alpha = \left(\frac{1}{f} - 1\right) \frac{474}{497} K^\beta \quad (2-56)$$

식 (2-53)과 식 (2-56)을 연립으로 풀면 다음의 결과를 얻는다.

$$K^\beta = \ln(\beta + 1) / \left[\frac{518}{1125} + \frac{11692}{15975} \left(\frac{1}{f} - 1\right) \right] \quad (2-57a)$$

$$K^\alpha = \frac{474}{497} \left(\frac{1}{f} - 1\right) \ln(\beta + 1) / \left[\frac{518}{1125} + \frac{11692}{15975} \left(\frac{1}{f} - 1\right) \right] \quad (2-57b)$$

K^α 와 K^β 값을 구했으므로 식 (2-50)의 C_p 를 적분하면 자성으로 인한 Gibbs 에너지 기여분을 계산할 수 있게 된다. 이때의 적분은 온도가 ∞ 일 때 자기 에너지 기여분이 0이 되어야 한다는 점을 고려하여 $T = \infty$ 로부터 거꾸로 적분을 해야 한다. 상자성 영역에 해당하는 온도와 강자성 상태에 해당하는 온도에서의 Gibbs 에너지 기여분은 각각 다음과 같은 적분에 의해 구해진다.

$$\begin{aligned} \Delta G_m^{mo,\beta} &= \int_{\infty}^T C_p^{mo,\beta} dT - T \int_{\infty}^T \frac{C_p^{mo,\beta}}{T} dT \\ &= -K^\beta RT_c [\tau^{-4}/10 + \tau^{-14}/315 + \tau^{-24}/1500] \end{aligned} \quad (2-58a)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_m^{mo,\alpha} &= \int_{\infty}^{T_c} C_p^{mo,\beta} dT + \int_{T_c}^T C_p^{mo,\alpha} dT - T \int_{\infty}^{T_c} \frac{C_p^{mo,\beta}}{T} dT - T \int_{T_c}^T \frac{C_p^{mo,\alpha}}{T} dT \\ &= -K^\beta RT_c [79/140 - 518\tau/1125] \\ &\quad - K^\alpha RT_c [\tau^4/6 + \tau^{10}/135 + \tau^{16}/600 + 71/120 - 518\tau/675] \end{aligned} \quad (2-58b)$$

위와 같이 유도된 자기 에너지는 최종적으로 다음과 같이 정리된다.

$$G_m^{mo}(T) = RT \ln(\beta + 1) f(\tau) \quad (2-59)$$

$$f(\tau) = - \left(\frac{\tau^{-5}}{10} + \frac{\tau^{-15}}{315} + \frac{\tau^{-25}}{1500} \right) / D \quad \tau > 1$$

$$1 - \left[\frac{79}{140f} \tau^{-1} + \frac{474}{497} \left(\frac{1}{f} - 1\right) \left(\frac{\tau^3}{6} + \frac{\tau^9}{135} + \frac{\tau^{15}}{600} \right) \right] / D \quad \tau < 1$$

$$\tau = T/T_c$$

$$D = \frac{518}{1125} + \frac{11692}{15975} \left(\frac{1}{f} - 1\right)$$

Inden은 bcc Fe의 비열 측정치를 분석하여 f 값을 0.4로 결정하였고, fcc 원소에 대해서는 0.28의 값을 보고하였다. 또한, f 값이 결정 구조에 따라서만 변한다고 가정하여 모든 bcc 원소에 대해 0.4의 값을, 모든 fcc 원소에 대해서는 0.28의 값을 사용할 것을 제안하였다. 이러한 제안은 현재까지 그대로 사용되고 있다. 또한, 식 (2-59)는 β 와 τ 를 조성의 함수로 표현함으로써, 합금 고용체의 Gibbs 에너지에 대한 자기변태 기여분으로서 [식 (2-44) 또는 식 (2-48)에서의 $G_m^{mo}(T)$] 사용되는 식인데, β 와 τ 의 조성에 대한 함수 표현에서 최근 약간의 개선이 이루어진 바 있으며, 참고 문헌 [17]를 참고하기 바란다.

3) Gibbs 자유 에너지에서의 압력 의존성

순수 성분의 Gibbs 에너지에 미치는 압력의 영향은 식 (2-44) 또는 식 (2-48)에서처럼 몰 부피를 압력에 대해 적분함으로써 구해진다. 문제는 온도와 압력에 따라 변하는 몰 부피의 함수 형태인데, 많은 연구가 진행되었으나 현재는 Fernandez Guillermet와 Gustafson [14]이 순수 Fe에 적용했던 방법이 널리 사용되고 있다. 여기서 몰 부피는, Murnaghan [18]이 제안했던 다음의 식으로 표현된다.

$$V_m(T,P) = \frac{V_m(T,0)}{[1+n\kappa(T,0)P]^{1/n}} \quad (2-60)$$

$V_m(T,0)$ 와 $\kappa(T,0)$ 는 각각 압력 $P=0$ 에서의 몰부피와 등온압축율 (compressibility)이고, n 은 모델 상수이다. $V_m(T,0)$ 는 $P=0$ 에서의 열팽창 계수를 α 로 표현할 경우 다음과 같은 온도 함수의 형태로 주어진다.

$$V_m(T,0) = V_m(T_0,0) \exp\left(\int_{T_0}^T \alpha(T,0)dT\right) = V_0 \exp\left(\int_{T_0}^T \alpha(T,0)dT\right) \quad (2-61)$$

마지막으로 열팽창 계수 α 와 등온 압축률 κ 에 대해 온도 의존성이 주어지는 데, 각각 다음과 같은 형태가 주어진다.

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 T + \alpha_2 T^{-2} \quad (2-62)$$

$$\kappa = \kappa_0 + \kappa_1 T \quad (2-63)$$

위의 식 (2-60)~(2-63)을 종합하면, 순수 원소의 Gibbs 에너지에 대한 압력 기여 분, 즉 식 (2-44)에서의 마지막 항은 다음과 같이 표현된다.

$$\int_0^P V_m(T,P)dP = \frac{V_0 \exp(\alpha_0 T + \frac{1}{2}\alpha_1 T^2 + \alpha_2/T)}{(\kappa_0 + \kappa_1 T)(n-1)} \{[1+n(\kappa_0 + \kappa_1 T)P]^{(n-1)/n} - 1\} \quad (2-64)$$

이로써 순수 원소의 Gibbs 에너지에 대한 식 (2-44) 또는 (2-48)의 모든 항에 대한 표현을 알아보았다. 순수 원소에 대한 이러한 Gibbs 에너지 표현은 1991년 SGTE에서 database의 형태로 발표가 된 이후 [19], 전 세계 모든 관련 연구자들이 사용하여 왔으며, 순수 원소는 물론 화학양론적 화합물의 Gibbs 에너지에 대해서도 같은 표현이 사용된다. 위 모델을 이용한, 순수 Fe의 bcc, fcc, hcp 및 액상에 대한 Gibbs 에너지 표현은 표 2-1에 정리한 바와 같다 [14]. Fig. 2-3은 표 2-1의 Gibbs 에너지 정보를 이용하여 계산한 순수 Fe의 압력-온도 상태도이다.

Gibbs energy의 압력 의존성은 최근까지도 식 (2-64)의 표현이 사용되어 왔으나, partial molar Gibbs energy를 좀 더 편리하게 다룰 수 있는 모델이 제안되기도 하였다 [20]. 앞서 설명한 (식 (2-60)) Murnaghan 모델은 체적탄성계수(bulk modulus, 등온압축률의 역수)가 압력에 비례하여 증가한다는 가정으로부터 출발하는 반면, 새로운 모델은 몰 부피와 체적탄성계수 간의 다음과 같은 경험적 관계식으로부터 출발한다.

$$V_m(T,P) = V_m(T,0) + c(T) \ln\left(\frac{\kappa(T,P)}{\kappa(T,0)}\right) \quad (2-65)$$

여기서 $c(T)$ 는 모델 상수로서 실험 정보로부터 수식 표현을 얻을 수 있다. 식 (2-65)를 P 에 대해 적분하면 다음과 같은 간단한 Gibbs energy 표현이 얻어진다.

$$\int_0^P V_m(T,P)dP = \frac{c(T)}{\kappa(T,0)} \left[\exp\left(\frac{V_m(T,0) - V_m(T,P)}{c(T)}\right) - 1 \right] \quad (2-66)$$

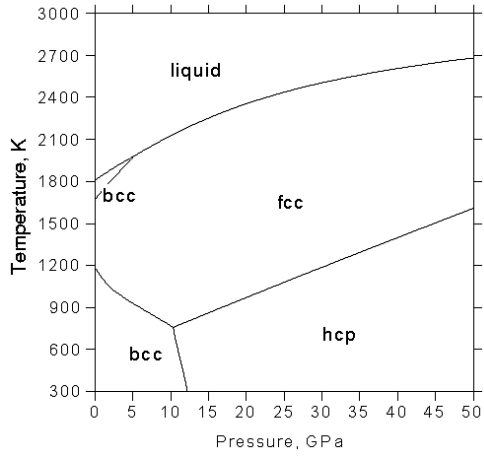


Fig. 2-3 순수 Fe의 압력-온도 상태도

표 2-1 순수 Fe의 Gibbs 에너지 (J/mol) [14]

bcc Fe

$${}^{\circ}G^{\text{bcc}} - H^{\text{SER}} = 1225.7 + 124-134 T - 23.5143 T \ln T - .00439752 T^2 - 5.8927 \cdot 10^{-8} T^3$$

$$+ 77359 T^{-1} + G^{\text{mo}} + \int_0^P V_m(T,P) dP \quad 298.15 < T < 1811.00$$

$${}^{\circ}G^{\text{bcc}} - H^{\text{SER}} = -25383.58 + 299.31255 T - 46 T \ln T + 2.29603 \cdot 10^{+31} T^{-9}$$

$$+ G^{\text{mo}} + \int_0^P V_m(T,P) dP \quad 1811.00 < T < 6000.00$$

$$T_c = 1043 \quad \beta = 2.22$$

$$V_o = 7.042095 \cdot 10^{-6}$$

$$\alpha_0 = 2.3987 \cdot 10^{-5} \quad \alpha_1 = 2.569 \cdot 10^{-8} \quad \alpha_2 = 0$$

$$\kappa_0 = 5.965 \cdot 10^{-12} \quad \kappa_1 = 6.5152 \cdot 10^{-17} \quad n = 4-7041$$

fcc Fe

$${}^{\circ}G^{\text{fcc}} - H^{\text{SER}} = -236.7 + 132.416 T - 24-6643 T \ln T - .00375752 T^2 - 5.8927 \cdot 10^{-8} T^3$$

$$+ 77359 T^{-1} + G^{\text{mo}} + \int_0^P V_m(T,P) dP \quad 298.15 < T < 1811.00$$

$${}^{\circ}G^{\text{fcc}} - H^{\text{SER}} = -27097.395 + 300.25256 T - 46 T \ln T + 2.78854 \cdot 10^{+31} T^{-9}$$

$$+ \int_0^P V_m(T,P) dP \quad 1811.00 < T < 6000.00$$

$$V_o = 6.688726 \cdot 10^{-6}$$

$$\alpha_0 = 7.3097 \cdot 10^{-5} \quad \alpha_1 = 0 \quad \alpha_2 = 0$$

$$\kappa_0 = 6.2951 \cdot 10^{-12} \quad \kappa_1 = 6.5152 \cdot 10^{-17} \quad n = 5.1665$$

hcp Fe

$${}^{\circ}G^{\text{hcp}} - H^{\text{SER}} = -2480.08 + 136.725 T - 24-6643 T \ln T - .00375752 T^2 - 5.8927 \cdot 10^{-8} T^3$$

$$+ 77359 T^{-1} + G^{\text{mo}} + \int_0^P V_m(T,P) dP \quad 298.15 < T < 1811.00$$

$${}^{\circ}G^{\text{hcp}} - H^{\text{SER}} = -29340.779 + 304-56 T - 46 T \ln T + 2.78854 \cdot 10^{+31} T^{-9}$$

$$+ \int_0^P V_m(T,P) dP \quad 1811.00 < T < 6000.00$$

$$V_o = 6.59121 \cdot 10^{-6}$$

$$\alpha_0 = 7.3646 \cdot 10^{-5} \quad \alpha_1 = 0 \quad \alpha_2 = 0$$

$$\kappa_0 = 6.2951 \cdot 10^{-12} \quad \kappa_1 = 6.5152 \cdot 10^{-17} \quad n = 5.1665$$

liquid Fe

$${}^{\circ}G^{\text{liq}} - H^{\text{SER}} = 13265.87 + 117.57557 T - 23.5143 T \ln T - .00439752 T^2 - 5.8927 \cdot 10^{-8} T^3$$

$$+ 77359 T^{-1} - 3.6751551 \cdot 10^{-21} T^7 + \int_0^P V_m(T,P) dP \quad 298.15 < T < 1811.00$$

$${}^{\circ}G^{\text{liq}} - H^{\text{SER}} = -10838.83 + 291.302 T - 46 T \ln T + \int_0^P V_m(T,P) dP \quad 1811.00 < T < 6000.00$$

$$V_o = 6.62574 \cdot 10^{-6}$$

$$\alpha_0 = 10.7895 \cdot 10^{-5} \quad \alpha_1 = 0 \quad \alpha_2 = -25.79493$$

$$\kappa_0 = 0.75475 \cdot 10^{-12} \quad \kappa_1 = 4-8509 \cdot 10^{-15} \quad n = 6.59834$$

3. 열역학 계산 및 응용

합금계에 대해 수식화된 열역학 자료를 이용 컴퓨터 계산에 의해 필요한 상평형 자료를 구하려는 연구는 70년대 이래 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, 열역학 계산 및 이의 응용 예 등을 소개한다.

3.1 다원 합금계 열역학 수식화

4 원계 이상 다원 합금계 열역학 자료를 수식화할 때, 우선 이를 구성하는 2 원 합금계에 대한 열역학 수식화가 필수적이며 뒤를 이어 3 원계, 4 원계, ..., 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 2.2 절 2) 항에서 이미 소개한 바 있다. 위의 부격자 구조식 1 몰 당 Gibbs 에너지 식은 다음과 같다.

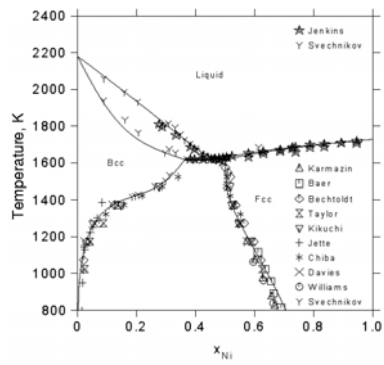
$$\begin{aligned} G_m = & y_{\text{Fe}}y_{\text{Va}}{}^{\circ}G_{\text{Fe:Va}} + y_{\text{Cr}}y_{\text{Va}}{}^{\circ}G_{\text{Cr:Va}} + y_{\text{Ni}}y_{\text{Va}}{}^{\circ}G_{\text{Ni:Va}} \\ & + y_{\text{Fe}}y_{\text{C}}{}^{\circ}G_{\text{Fe:C}} + y_{\text{Cr}}y_{\text{C}}{}^{\circ}G_{\text{Cr:C}} + y_{\text{Ni}}y_{\text{C}}{}^{\circ}G_{\text{Ni:C}} \\ & + aRT(y_{\text{Fe}}\ln y_{\text{Fe}} + y_{\text{Cr}}\ln y_{\text{Cr}} + y_{\text{Ni}}\ln y_{\text{Ni}}) \\ & + cRT(y_{\text{Va}}\ln y_{\text{Va}} + y_{\text{C}}\ln y_{\text{C}}) \\ & + y_{\text{Fe}}y_{\text{Va}}y_{\text{C}}L_{\text{Fe:Va,C}} + y_{\text{Cr}}y_{\text{Va}}y_{\text{C}}L_{\text{Cr:Va,C}} + y_{\text{Ni}}y_{\text{Va}}y_{\text{C}}L_{\text{Ni:Va,C}} \\ & + y_{\text{Fe}}y_{\text{Cr}}y_{\text{Va}}L_{\text{Fe,Cr:Va}} + y_{\text{Fe}}y_{\text{Ni}}y_{\text{Va}}L_{\text{Fe,Ni:Va}} + y_{\text{Cr}}y_{\text{Ni}}y_{\text{Va}}L_{\text{Cr,Ni:Va}} \\ & + y_{\text{Fe}}y_{\text{Cr}}y_{\text{C}}L_{\text{Fe,Cr:C}} + y_{\text{Fe}}y_{\text{Ni}}y_{\text{C}}L_{\text{Fe,Ni:C}} + y_{\text{Cr}}y_{\text{Ni}}y_{\text{C}}L_{\text{Cr,Ni:C}} \\ & + y_{\text{Fe}}y_{\text{Cr}}y_{\text{Ni}}y_{\text{Va}}L_{\text{Fe,Cr,Ni:Va}} + \Delta G^{mo} \end{aligned} \quad (3-2)$$

위의 식에서 각 항의 의미는 이미 2.2 절 2) 항에서 설명한 바 있다. 여기서는 열역학 수식화의 관점에서 각 항을 다시 한 번 살펴보기로 한다. ${}^{\circ}G_{\text{M:Va}}$ 는 순수 원소 M의 비자성 상태에서의 Gibbs 에너지를 나타낸다. 이는 합금계와는 관계없이 2.4 절에서 설명한 형태의 Gibbs 에너지 식으로 독립적으로 수식화된다. ${}^{\circ}G_{\text{M:C}}$ 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 모두 앞에서 다루었던 항들이다. 상호작용을 나타내는 L 상수들은 M-C 2원계 ($L_{\text{M:Va,C}}$), M-M 2원계 ($L_{\text{M,M:Va}}$), M-M-C 3원계 ($L_{\text{M,M:C}}$) 및 Fe-Cr-Ni 3원계 ($L_{\text{Fe,Cr,Ni:Va}}$)에 대한 항들로 분류될 수 있다. 각각의 값들은 해당 2, 3 원계를 수식화하는 과정에서 구해지게 되며, 위의 경우 최종 4 원 합금계에 대한 Gibbs 에너지가 구성 2 원계 및 3 원계에 대한 모델 상수들만으로 표현됨을 알 수 있다. 합금계나 상(phase)에 따라서는 이외에 4 원 상호작용 에너지 항이 추가되기도 한다.

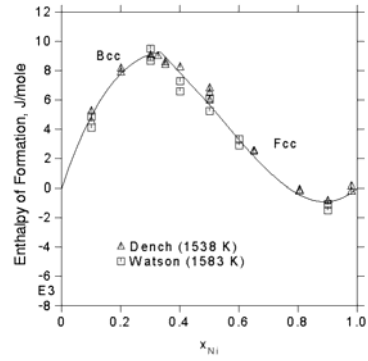
위에서 보듯, 다원 합금계의 열역학 계산을 위해서는 이를 구성하는 2 원, 3 원 합금계에 대해 열역학 수식화가 선행되어야 한다. 이미 상태도가 비교적 정확히 알려져 있는 2 원 또는 3 원 합금계에 대해 열역학 자료를 수식화하고 이미 알려져 있는 상태도를 다시 계산으로 재현해 낸다는 것은 언뜻 무의미하게 보일지 모르나, 이때 중요한 것은 계산된 상태도

가 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 (2-66)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 가짐으로써 실험을 대체할 수 있는 열역학 계산이 가능해지는 것이다.

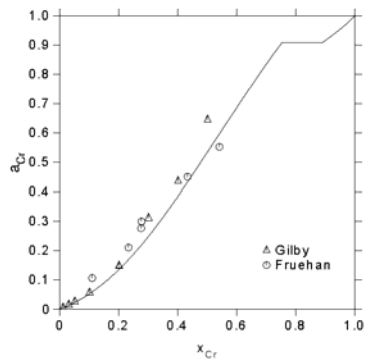
2 원 합금계에 대한 수식화의 예로 Ni-Cr 2원계를 고려하자. 합금계가 수식화되었다는 것은 그 합금계의 상태도, 구성 성분의 활동도, 혼합 엔탈피 등 제반 열역학 특성을 실험 자료와 일치하게 계산해 낼 수 있는 열역학 모델 상수가 수식화되었다는 것을 의미한다. Ni-Cr 2 원계에 대한 이와 같은 열역학 특성의 계산 결과는 Fig. 3-1에 실험자료와 함께 제시되어 있다. 실제로 다양한 열역학 특성들이 계산을 통해 잘 재현됨을 확인할 수 있다. 이와 같은 열역학 수식화는 Fe-Cr, Fe-Ni 등의 2 원계에 대해서도 수식화되어 있으며, 그 결과를 종합하고 3 원 상호작용 계수를 도입함으로써 Fe-Cr-Ni 3원계의 열역학 수식화가 완성된다. Fig. 3-2에는 Fe-Cr-Ni 3 원계의 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 4 원 합금계 열역학 수식화가 진행되게 되고, 다른 4 원 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, Fig. 3-3은 316 스테인레스 강에서 온도와 탄소 함량에 따른 $M_{23}C_6$ 탄화물의 석출 조건에 대한 계산 결과를 나타낸다. Fig. 3-4는 두 개의 서로 다른 이상조직 강 종에 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 강종뿐만 아니라, 같은 원소로 구성되어 있는 임의의 조성을 가진 미지의 강종에 대한 열역학 계산이 가능함을 의미하며, 다양한 강종에 대해 Fig. 3-3과 Fig. 3-4에 제시한 정도의 예측 능력을 기대할 수 있음을 의미하는 것이다.



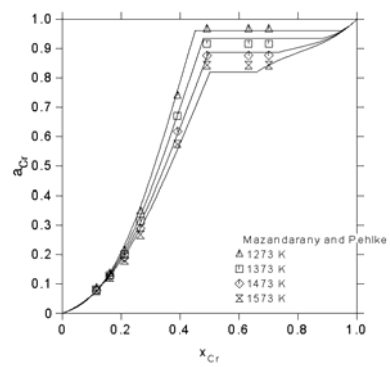
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 3-1 Ni-Cr 2원계의 열역학 특성 - 계산 결과와 실험 자료의 비교 [21].

(a) 상태도 (b) 엔탈피 (c) 액상 (1873K) 및 (d) 고상에서의 Cr 활동도

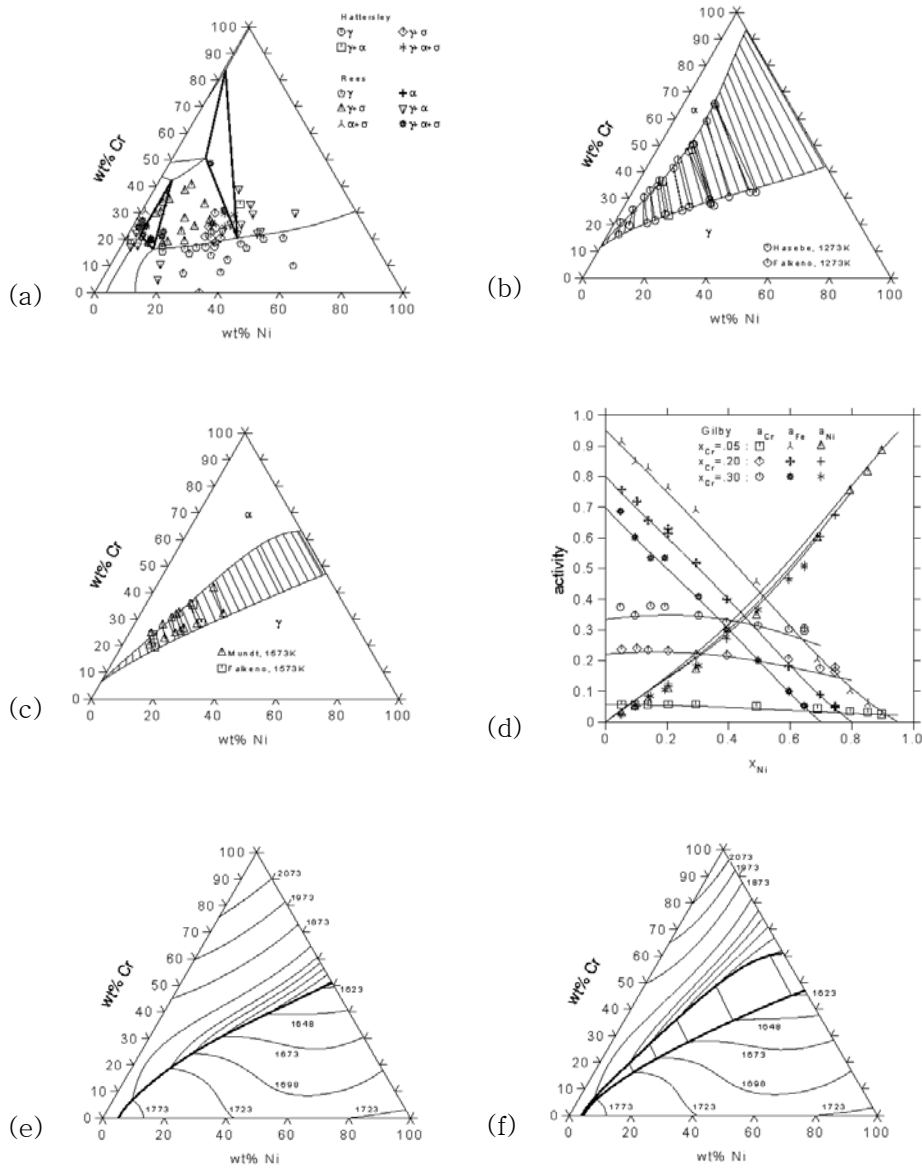


Fig. 3-2 Fe-Ni-Cr 3원계 열역학 특성 - 계산 결과와 실험 자료의 비교 [22].

- (a) 923K 등온단면도
- (b) 1273K 등온단면도
- (c) 1573K 등온단면도
- (d) 1873K 각 원소의 활동도
- (e) 액상선
- (f) 고상선

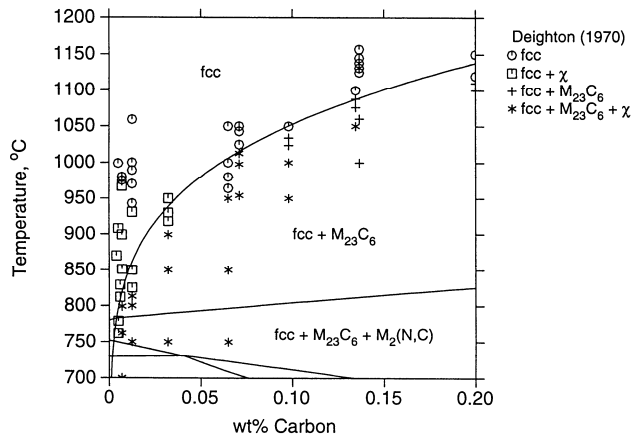


Fig. 3-3

316 스테인레스 강에서 온도와 탄소 함량에 따른 두 이상조직 강종에서의 온도에 따른 $M_{23}C_6$ 탄화물 석출 조건 [23]

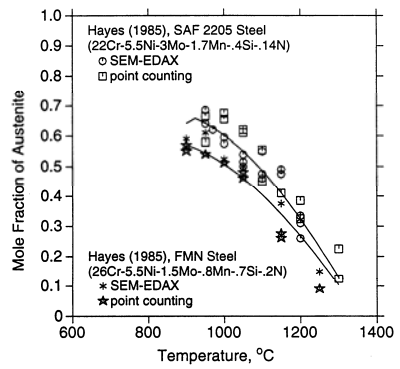


Fig. 3-4

른 오스테나이트 분율 변화 [23]

3.2 다원 합금계 상평형 계산

상평형의 계산이란 주어진 열역학 조건 (온도, 압력, 조성)에서 계의 Gibbs 에너지를 최소화할 수 있는 상의 종류, 양, 조성 등을 결정하는 것이다. 2 원 합금계의 경우 각 상의 Gibbs 에너지를 조성의 함수로 도시하고 공통 접선(common tangent line)을 그어 상경계를 계산할 수 있다. 3 원계의 경우 공통 접면(common tangent line)을 찾아 상경계를 결정할 수 있다. 임의의 다원계에 대한 상평형 계산 역시 합금계의 Gibbs 에너지가 최소화되는 조건을 찾는다는 면에서 동일하다. 단지 수식이 더 복잡할 뿐이다.

Hillert's equilibrium condition [24]으로 알려져 있는, 임의의 다원 합금계 상평형을 일반적으로 계산하기 위한 방법을 좀 더 구체적으로 알아보자. 편의상, 각 상의 Gibbs 에너지는 2.2 절 2) 항에서 설명한 부격자 모델을 이용하여 표현하는 것으로 한다. 합금계의 Gibbs 에너지는 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$G = \sum_p n^p G_m^p \quad (3-3)$$

위에서 G 는 합금계의 총 Gibbs 에너지, n^p 는 상 p 의 부격자 구조식 몰수를 나타내며, G_m^p 은 상 p 의 부격자 구조식 1 몰 당 Gibbs 에너지로서 식 (3-2) 등과 같이 표현된다. 식 (3-3)의 최소화 조건에는 다음과 같은 제약조건이 따른다.

$$n_i = \sum_p n^p x_i^p = \sum_p n^p \sum_s a^{ps} y_i^{ps} \quad (3-4)$$

$$\sum_j y_j^{ps} = 1 \quad (3-5)$$

n_i 는 성분 i 의 원자 몰수 (gram-atom 수)를 나타내고 x_i^p 는 상 p 의 부격자 구조식 1 몰 당 성분 i 의 원자 몰수를 나타낸다. a^{ps} 는 상 p 의 s 부격자의 자리 비율을 나타내는 수로 앞 절의 부격자 구조식에서 사용된 a, c 에 해당하는 값을 가진다. y_i^{ps} 는 상 p 의 s 부격자에서 성분 i 의 자리비율을 나타내는 변수로서 각 상의 각 부격자에 대해 자리비율의 합은 정의의 의해 1이 된다.

일반적으로 제약조건이 따르는 상태에서 어떠한 함수의 최소조건을 구하는 데는 Lagrange 미정계수(undetermined multipliers)법이 사용되는데, 여기서의 L 값은 다음과 같이 정의된다.

$$L = \sum_p n^p G_m^p + \sum_i \mu_i (n_i - \sum_p n^p \sum_s a^{ps} y_i^{ps}) + \sum_{ps} \lambda^{ps} (\sum_i y_i^{ps} - 1) \quad (3-6)$$

μ_i 와 λ^{ps} 는 각각 식 (3-4)와 (3-5)에 대한 미정계수들이며, 식 (3-6)의 L 값의 최소화 조건은 위의 두 미정계수 외에 모든 변수, 즉 모든 n^p 와 y_i^{ps} 에 대해 최소값을 갖는 조건으로부터 다음과 같이 구해지게 된다.

$$\frac{\partial L}{\partial n^p} = G_m^p - \sum_i \mu_i \sum_s a^{ps} y_i^{ps} = 0 \quad (3-7)$$

$$\frac{\partial L}{\partial y_i^{ps}} = n^p \frac{\partial G_m^p}{\partial y_i^{ps}} - \mu_i n^p a^{ps} + \lambda^{ps} = 0 \quad (3-8)$$

위 식 (3-7)에서 편의상 상 p 가 일반 치환형 고용체라 생각하면 부격자는 단 한 개뿐이고 a 값은 1이 되며, 이때 G_m^p 는 몰 Gibbs 에너지가 되고 y_i^{ps} 는 몰분율 x_i 가 된다. 따라서 미

정계수 μ_i 는 성분 i 의 화학포텐셜(chemical potential)임을 알 수 있다.

식 (3-6)을 미정계수 μ_i 와 λ^{ps} 로 편미분했을 때 0이 되어야 한다는 조건으로부터 얻어지는 식 (3-4), (3-5)와 위의 식 (3-7), (3-8)을 종합하면 미지수의 수와 관계식의 수가 같아져 수치 해석적 방법으로 해를 구할 수 있는 비선형 연립방정식계가 얻어진다. 실제 이러한 비선형 연립방정식을 풀어서 상평형 계산을 할 수도 있다. 그러나 이 방법은 주어진 열역학 조건 (온도, 압력 및 조성) 하에서 평형을 이루고 있는 상들을 미리 알고 있을 때 각 평형상의 몰분율 및 조성을 구하는 데는 사용될 수 있으나, 평형상의 종류를 미리 알지 못하는 상황에서 열역학적으로 가장 안정한 상의 조합을 계산해 내는 데는 비효율적이다. 또한, 계산 량이 많아 시간이 오래 걸린다는 단점이 있다. (비선형 연립방정식을 수치 해석적으로 풀 때 Jacobian matrix 크기가 크면서도 대부분의 matrix 원소는 0의 값을 가짐으로 해서 비효율적으로 계산 량만 많아진다.)

지금부터 소개하는, 상평형 계산을 위한 Hillert's equilibrium condition [24]에서는 두 개의 식, 식 (3-7)과 (3-8)을 별도로 iteration에 활용함으로써 계산을 효율적으로 수행할 수 있다. 상평형 계산은 두 개의 단계로 나누어져서 수행되는데, 첫 번째 단계에서는 초기 값으로 준 조성 값 (y_i^{ps}) 들을 이용하여 모든 항을 계산한 후 식 (3-7)을 이용하여 화학포텐셜 μ_i 값들을 계산해 낸다. 다음, 두 번째 단계에서는 계산된 μ_i 값들을 식 (3-8)에 적용하여 조성에 대한 수정 값들을 계산하며, 두 단계의 계산을 반복함으로써 상평형 계산이 이루어지게 되는데 구체적인 과정은 다음과 같다.

우선 식 (3-7)을 iteration에 활용할 수 있도록 미분 형식으로 표현한다.

$$dG_m^p = \sum_i \mu_i \sum_s \alpha^{ps} dy_i^{ps} + \sum_i \left(\sum_s \alpha^{ps} y_i^{ps} \right) d\mu_i \quad (3-9)$$

한편 Gibbs energy의 정의로 부터

$$dG_m^p = V_m^p dP - S_m^p dT + \sum_i \mu_i \sum_s \alpha^{ps} dy_i^{ps} \quad (3-10)$$

를 얻을 수 있는데, 위 두 식으로 부터 다음과 같은 Gibbs-Duhem 관계식이 얻어진다.

$$0 = \sum_i \left(\sum_s \alpha^{ps} y_i^{ps} \right) d\mu_i - V_m^p dP + S_m^p dT \quad (3-11)$$

V_m^p 과 S_m^p 은 상 p 분자식 1 몰 당 부피와 엔트로피이고 P 와 T 는 각각 압력과 온도이다. 상평형 계산을 위한 한 iteration step을 생각할 때, 초기 치로 주어진 y_i^{ps} 와 이로부터 계산된 V_m^p , S_m^p 들을 이용, 식 (3-11)로 부터 μ_i , P , T 등에 대한 수정 값, $\Delta\mu_i$, ΔP , ΔT 를 계산하게 된다. 식 (3-7)을 이용하면 식 (3-11)에서 화학 포텐셜 항을, 수정 값 $\Delta\mu_i$ 대신 μ_i 로 직접 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$G_m^p(0) = \sum_i \left(\sum_s \alpha^{ps} y_i^{ps}(0) \right) \mu_i - V_m^p(0) \Delta P + S_m^p(0) \Delta T \quad (3-12)$$

여기서 $G_m^p(0)$ 는 $\sum(\sum_s \alpha^{ps} y_i^{ps}(0))\mu_i(0)$ 에 해당하며, (0)는 직전 iteration 단계에서의 결과로서 계산된 값들을 의미한다.

합금계에서의 열역학 상태는 세기성질 (intensive properties) μ_i , P , T 등의 값이 결정되면 정의될 수 있다. 이러한 세기성질의 개수는 성분의 수가 C 일 때 $C+2$ 가 된다. 한편 식 (3-12)는 평형상태에서 공존하는 각 상에 대해 정의되므로 그러한 상의 개수를 P 라고 하면 식 (3-12) 형태의 식의 수도 P 가 된다. $C+2-P(=f)$ 는 Gibbs phase rule에서 자유도가

되며, $C+2-P=0$ 가 성립하는 경우 위의 식 (3-12)가 주는 연립방정식을 풀면 μ_i, P, T 등을 모두 계산할 수 있게 된다. 즉, 상평형 열역학 계산이 가능하게 되는 것이다. 자유도 f 가 0 보다 큰 경우에, 식 (3-12)만으로 열역학 계산이 가능하기 위해서는 μ_i, P, T 중 f 개만큼에 대해 특정한 값을 주어야 한다. 온도와 압력에 대해 특정한 값을 주었다면, 식 (3-12)에서 $\Delta P, \Delta T$ 는 0이 되므로 미지수는 C 개의 μ_i 만 남는다. 평형상의 개수가 C 인 경우 식 (3-12)만으로 열역학 계산이 가능해 지지만, C 보다 적은 경우는 적은 수만큼 μ_i 중의 일부에 대해 값을 지정하거나, 그렇지 못한 경우에는 또 다른 관계식이 식 (3-12)에 추가되어야 한다. 이러한 관계식을 도입하기 전에, 열역학 계산의 두 번째 단계에서, 식 (3-8)을 이용하여 어떻게 세기성질로부터 조성 y 에 대한 수정 값들을 계산할 수 있는지 알아볼 필요가 있다.

G_m^p 가 P, T 및 y_i^{ps} 의 함수라는 사실로부터 $\frac{\partial G_m^p}{\partial y_i^{ps}}$ 를 다음과 같이 미분 형태로 표현한다.

$$d\left(\frac{\partial G_m^p}{\partial y_i^{ps}}\right) = \frac{\partial V_m^p}{\partial y_i^{ps}}dP + \frac{\partial S_m^p}{\partial y_i^{ps}}dT + \sum_j \frac{\partial^2 G_m^p}{\partial y_i^{ps} \partial y_j^{ps}}dy_j^{ps} \quad (3-13)$$

앞서 식 (3-11)을 식 (3-12)로 바꾸어 표현한 것처럼, 위의 식 (3-13)을 한 iteration step 에서의 계산에 해당하는 것으로 생각하고 식 (3-8)의 관계식을 적용하면 다음과 같은 관계식을 얻을 수 있다.

$$a^{ps} \mu_i - \frac{\partial G_m^p(0)}{\partial y_i^{ps}} - \frac{\partial V_m^p(0)}{\partial y_i^{ps}} \Delta P + \frac{\partial S_m^p(0)}{\partial y_i^{ps}} \Delta T = \sum_j \frac{\partial^2 G_m^p(0)}{\partial y_i^{ps} \partial y_j^{ps}} \Delta y_j^{ps} + \frac{\lambda^{ps}}{n^p} \quad (3-14)$$

또한 식 (3-5)로부터 다음의 관계식을 얻는다.

$$0 = \sum_j \Delta y_j^{ps} \quad (3-15)$$

식 (3-14)에서 왼쪽에 있는 항들은 첫 번째 단계 [식 (3-12)]에서 계산되었거나 조성 y_i^{ps} 에 대한 초기 값을 이용하여 그 값을 계산할 수 있는 항 들이다. 미지수는 조성에 대한 수정치, Δy_i^{ps} 와 λ^{ps}/n^p 뿐이며, 식 (3-14)와 (3-15)는 이 미지수들에 대한 선형 방정식이 된다. 이 선형방정식에서 미지수의 개수는 “ Δy_i^{ps} 의 수 + 해당 상의 부격자의 수” 이고, 식 (3-14), (3-15)로부터 같은 수의 선형 관계식이 제공된다. 식 (3-14), (3-15)로 이루어지는 선형 연립방정식은 언제나 해석적으로 (analytically) 해를 구할 수 있으며, Δy_i^{ps} 를 다음과 같이 $\mu_i, \Delta P, \Delta T$ 의 함수 형태로 표현할 수 있다.

$$\Delta y_j^{ps} = e_{0j}^p + \sum_i e_{ij}^p \mu_i + e_{Pj} \Delta P + e_{Tj} \Delta T \quad (3-16)$$

Iteration 의 두 번째 단계에서 식 (3-16)을 통해 조성에 대한 수정치가 구해지면 새로운 조성이 계산되고, 이 새로운 조성은 다음 iteration 첫 번째 단계에서의 계산 [식 (3-12)]에 보내어져 새로운 μ_i, P, T 를 구하는 데 사용된다. 식 (3-16)을 이용한 조성의 계산은 모든 상에 대해, 적용된 열역학 모델에 관계없이 개별적으로 행해질 수 있다.

앞서, 평형상의 수, 즉 식 (3-12)로 주어지는 관계식의 수가 미지수로 존재하는 μ_i , P , T 의 수 보다 적을 경우 또 다른 관계식이 식 (3-12)에 추가되어야 한다고 언급한 바 있다. 식 (3-16)에서 Δy_i^{ps} 가 μ_i , ΔP , ΔT 의 선형 함수 형태로 표현될 수 있다는 사실은, 경우에 따라서는 식 (3-16) 형태의 관계식이 식 (3-12)와 연립되어 iteration의 첫 번째 단계에서의 계산에 활용될 수 있다는 점을 내포한다. 만약, 특정 상에 대해 한 (또는 몇) 성분의 조성을 미리 알고 있는 조건에서 열역학 계산이 행해진다면, 그 조성에 해당하는 y_i^{ps} 값은 이미 식 (3-16)과 같은 계산을 통해 그 값이 구해져야 하는 미지수가 아니다. 즉, 그러한 조성에 대한 Δy_i^{ps} 값은 0가 되며, 이에 해당하는 식 (3-16)은 다음과 같이 바뀌게 된다.

$$-e_{0j}^p = \sum_i e_{ij}^p \mu_i + e_{Pj} \Delta P + e_{Tj} \Delta T \quad (3-17)$$

이 식은 μ_i , ΔP , ΔT 간의 관계식으로 식 (3-12)와 똑같은 형태를 가진다. 즉, 식 (3-12)와 함께 iteration의 첫 번째 단계에서 사용될 수 있는 식이 된다. 압력과 온도가 일정한 상태에서, 3 원계 등은 상태도 상의 2 상 간 평형 (tie-line)을 결정하려는 경우, 세 성분의 화학 포텐셜이 미지수로 남지만 식 (3-12) 형태의 관계식은 두 개 밖에 존재하지 않는다. 이때 전체 조성 (overall composition)이 정해져 있지 않다면 적어도 한 상에서 한 용질 원소의 조성을 미리 알고 있어야 한다. 이 경우 그 용질 원소의 조성에 해당하는 Δy_i^{ps} 값이 0이 되어 이에 해당하는 식 (3-16) 형태의 식이 하나 없어지는 대신 식 (3-17) 형태의 관계식이 얻어지고, 식 (3-12)와 연립되어 화학 포텐셜에 대한 계산이 가능해지게 되는 것이다.

상평형의 계산에서 특정 원소의 화학 포텐셜이나, 특정 상 내 특정 원소의 조성에 대해 미리 값을 부여하고 계산을 시도하는 경우는 흔하지 않다. 보다 일반적으로 주어지는 조건은 압력, 온도 및 전체 조성이 주어진 상태에서 평형상의 종류, 양 및 조성을 계산하는 것이다. 통상 합금계의 몰수를 (예를 들면 1 gram-atom 으로) 지정한 상태에서 전체 조성이 주어졌다는 것은 각 원소의 몰수가 지정되었다는 것과 같다. 앞서 예로 들었던, 주어진 압력, 온도에서 특정 상 간의 상평형을 계산하는 경우 각 상의 조성과 각 원소의 chemical potential 이 최종적으로 계산되는 내용이지만, 평형을 이루는 상의 종류가 미리 주어지지 않고 대신 각 원소의 몰수가 주어진 경우에는 평형을 이루는 상의 종류 및 각 상의 양이 추가로 계산되어야 한다. 평형을 이루는 상의 종류를 어떻게 찾아내는가를 알아보기 전에 우선 각 원소의 몰 수가 지정되었다는 사실이 어떠한 수식적 형태로 상평형 계산에 반영되는지를 알아볼 필요가 있다. 이를 위해 식 (3-4)를 미분형태로 다시 표현한다.

$$dn_i = \sum_p \left(\sum_s a^{ps} y_i^{ps} \right) dn^p + \sum_p n^p \sum_s a^{ps} dy_i^{ps} \quad (3-18)$$

위 식을 한 iteration step 에 해당하는 형태로 고치고 식 (3-4)를 적용하여 재배열하면 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$n_i + \Delta n_i = \sum_p \left(\sum_s a^{ps} y_i^{ps}(0) \right) n^p + \sum_p n^p(0) \sum_s a^{ps} \Delta y_i^{ps} \quad (3-19)$$

n_i 는 계산 조건으로 값이 주어져 있으므로 이 경우 Δn_i 는 0 이다. Δy_i^{ps} 를 식 (3-16)으

로 대체하면 식 (3-19)는 식 (3-12)와 같이 $\mu_i, \Delta P, \Delta T$ 간의 선형관계식이 된다. 다만 n^p 가 미지수로 포함되어 있다는 점이 다르다. 그러나 식 (3-12)와 식 (3-19)를 합친 형태의 연립 방정식을 생각할 때, 임의의 원소 개수 C 와 임의의 상의 개수 P 에 대해, 식 (3-12) 형태의 관계식은 P 개, 식 (3-19) 형태의 관계식은 C 개가 얻어지고, 미지수는 C 개의 μ_i, P 개의 n^p 로 같은 수가 된다. 따라서 식 (3-12)와 (3-19)를 합친 형태의 선형 연립방정식은 항상 해를 구할 수 있으며, iteration의 첫 번째 단계에서 식 (3-12)와 (3-19)를 연립으로 풀고, 두 번째 단계에서 식 (3-16)을 풀어 새로운 조성 값을 구하며, 이러한 두 단계의 계산을 반복함으로써 상평형의 계산이 이루어질 수 있다.

평형을 이루는 상의 조합을 찾아내기 위해서는 위에 설명한, 두 개의 단계로 된 iteration을 여러 상들의 조합을 가정한 상태에서 수행하여 가장 열역학적으로 안정한 상의 조합을 찾아내야 한다. 이러한 평형상들의 조합을 단순한 시행착오에 의해 찾는 것은 아니다. 일반적으로 액상은 어느 합금계이나 존재하고 전 조성 범위에 걸쳐서 Gibbs energy가 정의되어 있으므로 처음에 평형상이 액상 하나뿐이라고 가정한 상태에서 주어진 조건에서의 상평형 계산을 수행할 수 있다. 압력, 온도, 조성이 주어진 경우, 상평형 계산을 통해 얻어지는 정보는 그 조건에서의 각 원소들의 화학 포텐셜이 된다. 화학 포텐셜이 결정되면, 식 (3-16)을 이용하여 (이 경우 $\Delta P, \Delta T$ 는 0이다) 액상이외의 모든 상들에 대해서도 개별적으로 준안정한 상태에서의 조성을 구할 수 있게 된다. 이러한 조성과 화학 포텐셜을 이용하면 식 (3-12)에서 왼쪽의 Gibbs energy와 오른쪽의 첫 항을 계산할 수 있는데 그 차이는 해당 상이 평형상으로 존재할 구동력이 된다. 즉, 왼쪽의 Gibbs energy 값이 오른쪽의 첫 항 보다 크면 그 상은 현재의 평형상 조합에 비해 불안정한 것이고, 작으면 그 상은 현재의 평형상 조합 (액상 단상) 보다 안정한 것이 된다. 현재의 평형상 조합보다 안정한 상이 발견되면 그 상을 추가하여 다시 2 단계 iteration을 통한 상평형 계산을 시도한다. 각 상의 조성과 새로운 화학 포텐셜 값이 계산되면 다시 조합에서 빠진 다른 모든 상에 대해 구동력을 계산한다. 이러한 계산 과정에서, 평형상 조합에 속해 있었던 어떤 상에 대해 평형 상분율 n^p 가 음의 값으로 계산되면 그 상은 제외시키고, 조합에서 제외되었던 다른 상들 중 새로 안정한 상이 발견되면 그 상은 새로이 조합에 추가하여 상평형 계산을 다시 시도한다. 이러한 과정을 더 이상 안정한 상이 나타나지 않을 때까지 반복하면, 최종적으로 평형을 이루는 상의 조합과 상 분율 및 각 상의 조성, 즉 평형 상태가 계산된다.

일반적으로 상평형을 계산하는 조건은 대단히 다양하다. 위에서는 평형에 참여하는 상이 이미 주어진 경우, 또는 평형상 조합을 모르는 상태에서 합금 조성만이 주어진 경우를 예를 들었지만, 평형에 참여하는 상의 일부만 주어지는 조건도 있을 수 있고, 합금 원소 일부에 대해서만 조성이 주어지는 경우도 있을 수 있으며, 몰 분율 대신 무게 분율이 주어지는 경우, 일부 원소의 절대량 대신 상대 비율이 일정하게 주어지는 경우 등 다양한 열역학적 조건이 상정될 수 있다. 이러한 모든 조건들은 다 수식적으로 표현될 수 있을 것이며, 한 iteration에 대한 수식으로 바뀌어 식 (3-12)와 함께 첫 번째 단계에서의 계산에 활용된다. 수식적으로, 첫 번째 단계에서 식 (3-12)와 함께 풀리는 연립방정식에서 미지수의 개수와 관계식의 개수가 같기만 하면 상평형 계산은 언제든지 행해질 수 있게 된다.

3.3 열역학 계산의 활용

열역학 계산은 소재 미세조직 발현의 기본이 되는 상평형 관계를 신속하게 예측할 수 있게 해 줌으로써 합금 및 공정 개발 시 실험 결과의 해석을 돕고 시행 오차를 줄이는데 기여할 수 있다. 다양한 합금·공정 설계에 응용할 수 있기 위해서는 일반 연구자들이 쉽게 사용할 수 있는 컴퓨터 프로그램과 신뢰할 만한 계산 결과를 줄 수 있는 열역학 모델 상수의 database가 필수적이다. 이와 같은 기본 요건이 갖추어진 상태에서, 열역학 계산은 상태도의 계산이라는 직접적인 형태로도 활용이 가능하지만 속도론 모델링과 결합시킬 경우 보다 다양한 물리·금속학적 문제 해결에 응용될 수 있다. 확산 율속 반응에서 계면에 국부 평형을 가정하게 되고 이에 대한 시뮬레이션 과정에서 상평형의 계산이 필수적으로 수반된다는 것은 이미 앞서 언급한 바 있다. 다원 확산은 속도론적인 문제일 뿐만 아니라 열역학적 요인이 커다란 영향을 미치는 문제라는 것을 다음 장에서 보다 구체적으로 설명할 것이다.

일반적으로 N 성분계의 열역학 수식화가 완성되기 위해서는 $N C_2$ 개의 2 원계, $N C_3$ 개의 3 원계 등 수많은 합금계에 대해 열역학 수식화를 필요로 한다. 이때 각각의 2, 3 원 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 2 원계에서 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 2 원계에 대해 각각 다른 수식화 자료가 이용되었다면, 위의 두 3 원계 자료를 결합한 Fe-Cr-Ni-C 4 원 합금계의 수식화는 불가능하게 되고 만다. 따라서 효율적인 연구를 위해서는 국제적으로 인정되어 모든 나라의 연구자들이 이용할 수 있는 열역학 모델의 개발이 필수적이었으며, 1, 2 원 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 이름하에 database를 운영하고 있다. SGTE는 순수 원소의 Gibbs 에너지를 표현하는 방법을 제안하고 (이에 대해서는 이미 2.4 절에서 소개한 바 있다), 이에 따른 Gibbs 에너지 값을 공개함으로써 [19] 전 세계 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, 원전재료, 솔더 등 광범위한 분야의 열역학 database가 구축되어 있고, 지속적인 보완과 확장이 세계 각국의 연구기관에서 이루어지고 있다. 참고로 본 교재에서 제시하는 모든 열역학 계산 결과는 저자와 스웨덴 KTH의 ThermoCalc 그룹에서 공동으로 개발한 Fe-합금계 database TCFE2000 및 그 upgrade 버전을 이용한 것임을 밝힌다.

한편, 열역학 계산용 프로그램 역시 여러 연구그룹에 의해 개발되어 있는 상태인데, 많이 활용되는 프로그램으로 스웨덴 KTH의 ThermoCalc (www.thermocalc.se), 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 보이거나 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.

4. 열역학과 확산 속도론의 결합

상태도의 계산은 그 신뢰성과 광범위함으로 인해 철강 합금계는 물론 다른 비철 합금계 연구 분야에서도 다양하게 활용되고 있지만, 기본적으로 상평형을 가정해야 한다는 면에서 한계를 지닌다. 이러한 한계를 극복하기 위한 노력으로, 확산 속도론과 열역학 계산을 접목시키려는 연구가 오랫동안 진행되어 왔다. 계면을 두께가 없는 수학적인 면으로 간주하는 Gibbs 모델과 Fick's 1, 2 법칙을 기반으로 하는 확산 변태 모사는 현재 다원 합금계에서 단상 합금간의 확산 반응은 물론 제 2, 제 3 상을 포함하는 다상 합금간의 확산 반응을 정량적으로 다룰 수 있는 수준으로 발전해 있다. 이 방법의 한계는 2 차원 이상으로 확장이 어려워 미세조직 발현을 구현하기 어렵다는데 있으며, 확산 계면의 개념에 기반을 둔 Phase Field modeling이 발전하면서 새로운 가능성을 열고 있다. 열역학 계산은 확산 변태 모사에 크게 세 가지 목적으로 활용된다. 하나는 확산 계수에서 열역학 인자 (thermodynamic factor)를 구하는 것이고, 다른 하나는 국부 평형이 가정되는 계면에서 국부 평형 조성을 계산하는 일이며, 세 번째는 다상 합금간 확산 반응의 경우 반응에 따른 제 2, 제 3 상 분포를 계산하는 것이다. 여기서는, 흔히 속도론적인 속성을 가진 것으로만 알기 쉬운 확산 계수에 열역학이 얼마나 기여를 하는지를, 다양한 확산 계수의 정의를 정리하고, 다원 확산 모델을 설명하면서 살펴보고자 한다. 또한, Gibbs 계면 개념에 기반을 두고, 서로 다른 다상 합금의 접합 시 계면에서의 상 분포 변화를 예측하는 문제와 오스테나이트계 스테인레스 강의 응고 시 δ -페라이트 잔류량과 응고 편석의 예측 문제를 전산 모사한 예를 소개하면서 그 한계와 추후의 발전 방향을 모색해 보고자 한다.

4.1 확산 계수

확산 계수는 확산 유속과 확산 구동력으로서의 농도 구배 간 비례 관계를 나타내는 계수이다. 각종 핸드북에는 다양한 결정상에서의 확산 계수 값을 수록해 놓고 있다. 이때, 확산 계수는 한 가지만 수록되어 있는 것이 아니고, 자기확산 (Self diffusion), 추적확산 (Tracer diffusion), 추적 불순물 확산 (Tracer Impurity diffusion), 상호 확산 (Inter diffusion) 계수라는 이름으로 구분이 되어 수록되어 있음을 알 수 있다. 확산 계수 data를 용도에 맞게 정확하게 활용할 수 있기 위해서는 우선 다양한 이름을 가진 확산 계수를 구분할 수 있어야 한다. 확산 계수는 위에 열거한 이름 이외에도 고유확산 (Intrinsic diffusion), 화학확산 (Chemical diffusion coefficient)라는 이름도 있다. 이제 그 차이를 알아보자.

1) 고유확산 (Intrinsic diffusion), 상호확산 (Inter diffusion)

잔잔히 흐르는 개울에서 조각배를 띄워놓고 그 위에서 강물에 잉크를 한 방울 떨어뜨리는 장면을 생각해 보자. 잉크를 떨어뜨리는 사람의 입장에서, 또한 개울을 건너지르는 다리 위에 서서 이를 지켜보고 있는 사람의 입장에서 잉크의 움직임을 생각하자. 강물에 떨어진 잉크는 한편으로는 강물의 흐름에 따라 떠내려가면서 동시에 주변의 물로 확산이 되어 퍼져 나갈 것이다. 배 위에서, 잉크와 같은 속도로 떠내려가면서 이를 지켜보는 사람은 잉크가 사방으로 퍼져 나가는 것만을 보게 된다. 한편, 다리 위에 있는 사람은 잉크가 떠내려가는 것과 퍼져나가는 것을 동시에 보게 된다. 두 사람 모두 잉크가 물속으로 확산되어 나간다고 생각을 하지만, 두 사람이 느끼는 확산 속도는 강물이 흘러 내려가는 속도만큼 다르다. 이는 확산의 출발 원점을 어디로 하느냐, 즉 다리 위의 고정된 위치로 하느냐 떠내려가고 있는 잉크의 중심점으로 하느냐의 차이에서부터 오는 것이다. 어떤 확산이 진정한 확산인가? 필자는 잉크와 같은 속도로 떠내려가는 사람이 보는 확산이 진정한 확산이고, 다리 위에서 보는 사람은 물의 흐름까지 더해진, 일종의 겉보기 확산을 보는 것이라고 생각하고 싶다.

결정질 속 원자의 확산도 정도는 다르지만 기준점을 어디에 두느냐에 따라 비슷한 차이를 보일 수 있다. 확산 유속(J)은 확산 계수(D)와 농도(n) 구배의 곱으로, 1 차원적으로 다음과 같이 표현될 수 있다 (Fick's 1 법칙).

$$J = -D \frac{\partial n}{\partial x} \quad (4-1)$$

확산 속도가 다른 두 물질 사이에서 확산 반응이 일어날 때 경계면이 이동한다는 것은 Kirkendall effect라는 이름으로 잘 알려져 있다. 이때 계면을 확산의 원점 ($x=0$)으로 생각할 때와 계면과 평행한 시편의 한쪽 면을 원점으로 생각할 때 확산 속도가 달라질 것은 쉽게 이해할 수 있다. 그렇다면, 어떤 게 진정한 확산일까? 원점에 따라 확산 속도 (유속)가 달라진다면 위 식 (4-1)의 유속 표현은 원점에 따라 어떻게 달라져야 할까? 확산에서 원점을 어디에 두느냐 하는 문제는 확산의 좌표계(reference frame)를 어떻게 설정하느냐 라고 표현을 한다.

A, B 각각의 원소로 이루어진 순 결정을 접합시켜 A, B 원소 간에 서로 반대 방향으로 확산이 일어나고 있는 확산 쌍을 생각하자. A, B 원소는 치환형 고용체를 이루고 확산은 원

자공공 메커니즘을 통해 일어난다고 간주한다. 초기 A, B 결정 간의 경계를 확산의 원점이라고 생각하고 이 경계를 지나가는 A, B 원자 및 공공의 유속을 각각 J_A , J_B , J_V 라고 표현하면 이들 사이에는 다음과 관계가 얻어진다.

$$J_A + J_B + J_V = 0 \quad (4-2)$$

결정 간의 경계에 해당하는, 한 격자면 (lattice plane)을 확산의 원점으로 삼는 경우, 격자 고정좌표계 (lattice fixed frame of reference)에 의한 확산이라고 이야기한다. 이때 A, B 원소 각각에 대한 확산 유속은 아래와 같이 표현된다.

$$J_A = -D_A \frac{\partial n_A}{\partial x} \quad (4-3a)$$

$$J_B = -D_B \frac{\partial n_B}{\partial x} \quad (4-3b)$$

여기서 예로 들고 있는 A-B 확산쌍에서 A 원소와 B 원소 확산 유속의 절대 값이 정확하게 같다면 원자공공의 유속은 정확하게 상쇄가 되어 0이 될 것이다. 일반적으로 서로 다른 원소 원자의 확산 유속이 같을 수는 없으므로 항상 원자 공공의 이동이 발생할 수밖에 없는 데 (원자 공공은 이렇게 이동하여 농도의 변화가 생기더라도 입계로 소멸되거나 새로 생성되어 결정 입자 내부에는 항상 평형 농도의 원자 공공이 유지되고 있다고 가정한다), 이러한 원자 공공의 이동은 초기 경계면의 이동을 야기하게 된다. 단위 부피당 격자점의 수를 n_t 라고 한다면, 원자공공의 유속과 이로 인한 초기 경계면(reference plane)의 이동 속도 간에는 다음과 같은 관계식이 얻어진다.

$$J_V = -J_A - J_B = n_t v \quad (4-4)$$

단위 부피당 격자점의 수 n_t 는 A, B 원자 농도(단위 부피당 원자 개수)의 합이라 할 수 있는데 ($n_t = n_A + n_B$), A, B 원소의 몰 부피 (또는 원자 부피)가 동일하다고 가정하면 n_t 는 항상 상수가 되며, 초기 경계면의 이동 속도에 대해 다음과 같은 표현을 얻게 된다.

$$v = (D_A - D_B) \frac{\partial N_A}{\partial x} \quad (4-5)$$

여기서 N_A 는 A 원소의 몰 분율이다. 만일 최초 경계면을 확산 좌표계의 원점으로 삼지 않고, 시편의 한쪽 끝 면을 원점으로 삼았다고 생각해 보자. 시편의 한쪽 끝을 좌표계의 원점으로 삼는 것은 가장 편한 방법이기도 하며 실험실 좌표계(laboratory frame of reference)라고 하는데, 여기서 예로 든 것처럼 확산 반응 중 부피가 보존되는 경우, 부피고정좌표계 (volume fixed frame of reference)라고도 할 수 있다 (이동하는 초기 경계면을 좌표계 원점으로 삼는 것은 머릿속으로 생각하는 좋은데 실제 사용하기에는 측정의 어려움이 있다). 시편의 한쪽 끝 면을 원점으로 생각한다면, 이 관점에서 보는 원자의 확산은, 격자면을 원점으로 삼았을 때 보이는 확산과 초기 경계면의 이동을 함께 고려한 것이 된다. 실험실 좌표계를 사용할 때의 원소의 B의 확산 유속을 \tilde{J}_B 로 표시하고 이를 격자고정좌표계를 사용했을 때의 항들을 이용하여 표현해 보자.

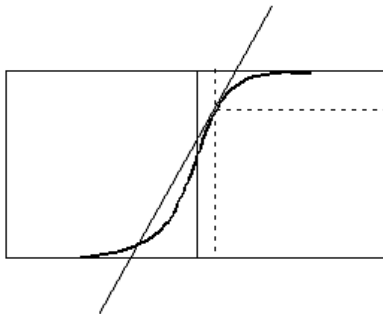
$$\begin{aligned}\tilde{J}_B &= J_B + N_B n_t v = J_B - N_B (J_A + J_B) = - (N_B D_A + N_A D_B) \frac{\partial n_B}{\partial x} \\ &= - \tilde{D} \frac{\partial n_B}{\partial x}\end{aligned}\quad (4-6)$$

$$\tilde{D} = N_B D_A + N_A D_B \quad (4-7)$$

식 (2.89)에 나타낸 유속 \tilde{J}_B 는 분명히 식 (4-3b)에 나타낸 유속 J_B 와는 다른 값을 가진다. 그러나 두 양 모두 확산 유속으로서 동일하게 식 (4-1)에서와 같은 형태를 가지며, 값의 차이는 확산 계수를 통해 나타나는 것이다.

특정 격자면을 중심으로 좌우를 지나가는 A, B 원자의 개수를 고려함으로써 나타내는 확산, 즉 격자고정좌표계를 사용하여 나타내는 확산은, 앞서 예로 든, 잉크와 같은 속도로 떠내려가는 사람이 보는 잉크의 확산처럼 진정한 확산을 정량적으로 표현하는 것이라고 볼 수 있다. 이런 의미에서, 이 경우의 확산 계수를 고유확산계수라고 부른다. 반면, 부피고정좌표계를 사용하여 나타내는 확산은 다리 위에 서서 떠내려가는 잉크를 관찰하는 사람이 보는 것처럼, (진정한 확산과 계면의 이동을 한꺼번에 보는) 겉보기 확산을 정량적으로 표현하는 것이라 할 수 있다. 이 경우의 확산 계수는 상호확산계수라고 부른다. 두 확산계수는 식 (4-7)로 서로 연관 관계를 가진다. 엄밀한 의미에서 각 원소의 진정한 확산 특성을 나타내는 것이 아님에도 불구하고, 고상 확산에 대해 가장 광범위하게 사용되는 좌표계는 부피고정좌표계이고 확산을 정량적으로 다룰 때 기본적으로 사용되는 확산 계수는 상호확산계수이다. 그 이유는 편리함 때문이다. 시편의 한쪽 끝을 원점으로 거리를 재고 농도를 측정해서 확산 profile을 그림으로 표현하는 것이 보편적으로 사용될 수 있는 가장 편리한 방법이기 때문이다. 반면, 각 원소의 확산 특성을 가장 정확하게 나타내는 방법이라고 생각됨에도 불구하고 격자고정좌표계가 현실적으로 사용되지 못하는 이유는 움직이는 경계 격자면을 거리 좌표계의 원점으로 삼는다는 것이 실험적으로 항상 가능한 일이 아니기 때문이다. 고유확산계수는 격자 면의 움직임과 상호확산계수를 실험적으로 측정한 후 식 (4-5)와 (4-7)을 통해 계산이 가능하다. 격자 면의 이동 속도 등 공정 조건의 영향으로부터 상대적으로 더 독립적이라는 면에서, 상호확산 보다는 고유확산 계수가 이론 연구자들의 관심을 더 받고 있으며, 필요한 경우 식 (4-7)을 이용하여 상호확산 계수를 계산한 후 확산 문제를 정량적으로 다루는 것이 현재 진행되고 있는 이론 연구의 통상적인 방법이다.

문제) A-B 확산 쌍에 대한 다음의 실험 정보로부터 각 원소의 고유확산 계수를 구하시오.



Matano plane과 marker plane 사이의 거리: 0.01 cm

Annealing time: 18000 sec

marker plane에서의 각 종 측정치:

- $N_A = 0.65, N_B = 0.35$

- $\tilde{D} = 5.5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$

- $\frac{\partial N_A}{\partial x} = 2.44 \text{ cm}^{-1}$

2) 자기확산 (Self diffusion), 추적확산 (Tracer diffusion)

통계역학에서는 확산을 random walk process로 접근한다. 열적 활성화된 원자들이 (치환형 확산의 경우 더 정확하게는 원자 공동들이) 어디로 이동을 할 지 모르기 때문이다. 한편, 경험적으로는 확산의 구동력이 원소의 농도 구배라고 한다. 그렇다면 농도 구배가 없는 순수 원소로 이루어진 고상에서는 확산이 없을까? 평형 농도만큼의 원자 공공이 있고, 열적 활성화가 되면 이 원자 공공들도 주위로 이동을 할 것이다. 확산이 일어날 수 있다. 구동력은 단순히 순물질이 아닌 경우, 확산을 표현하는 데 편리하기 때문에 만들어진 경험식에 존재하는 항일뿐이다. 순수 물질에서도 확산이 일어나고 있을 것이 명백함에도 불구하고 농도 구배를 이용하여 확산계수를 구하는 방법으로는 순물질의 확산 계수를 구할 수가 없다. 이때 사용하는 방법이 확산 쌍의 한쪽에 동위원소를 이용하고 그 동위원소의 확산 profile을 구함으로써 확산 계수를 구하는 것이다. (Fig. 4-1) 이렇게 구한 확산 계수는 시편 한쪽을 좌표의 원점으로 사용했을 것이 확실하기 때문에, 또 다른 관점에서는 상호확산 계수라고 보아야 한다.

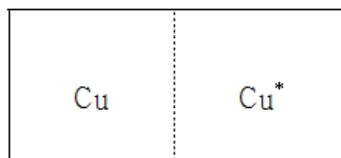


Fig. 4-1
자기확산계수 측정을 위한 동위원소의 사용

Fig. 4-1의 예에서 순수 Cu를 A, 동위원소 Cu*를 B로 간주한다면, 동위원소 확산 profile로부터 측정한 확산계수는 $\tilde{D} = N_B D_A + N_A D_B$ 로 표현되는 것이 마땅하다. 여기서 D_A , D_B 는 보통의 Cu 원자, 동위원소 Cu* 원자의 고유 확산계수로서 서로 같은 값을 가질 것이고, N_A , N_B 는 각 원소의 몰분율로 그 합은 1이다. 따라서 실험적으로 구한 상호확산 계수는 이 경우 순수 원소의 고유확산 계수와 같은 특성이 되며 ($\tilde{D} = D_A$), 이를 자기확산 계수라고 부른다. 즉, 순수한 원소에서의 자기확산 계수는 그 원소의 진정한 확산 특성을 나타내는 만큼 고유확산 계수도 되고, 실험적으로 직접 측정한 특성치로서 상호확산 계수도 되는 것이다. 가장 좁은 의미를 가진 자기확산 계수가 이 경우 확산 계수에 대한 가장 정확한 표현이 된다.

다음은 순수 원소가 아닌 다원 물질이지만, 역시 농도 구배가 없는 균질 합금 (homogeneous alloy)에서의 확산을 생각해 보자 (Fig. 4-2).

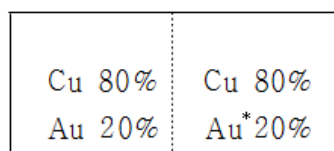


Fig. 4-2
균질합금에서 추적확산계수 측정을 위한 동위원소의 사용

이 경우 역시 확산이 일어나고 있을 것은 명백하나 농도 구배가 없어 통상의 방법으로 확산 계수를 측정할 수 없고, 앞의 예에서와 마찬가지로 동위원소를 사용하여야만 한다. Au와

Au* 사이의 확산에 관계없이, Au의 총 농도는 시편 전체에 걸쳐 20%로 일정할 것이다. 일정한 농도를 가진 합금에서 Au의 확산과 Au*의 확산 특성이 달라야 할 이유가 없다. 따라서, 앞의 순수 Cu의 자기확산에서와 같은 과정으로부터, Au*의 확산 profile로부터 측정된 확산 계수가 상호확산 계수가 되는 동시에 Au의 고유확산 계수가 됨을 알 수 있다. 여기서 구한 i고유확산 계수는 측정 대상이 된 물질이 순수 Au가 아니라 Cu-Au 합금이기 때문에 자기 확산 계수로 불릴 수는 없다. 다만, 농도 구배가 없는 균일한 합금에서의 고유확산 계수를, 방사선 동위원소의 확산을 추적해서 측정한다는 점을 강조하여 추적확산 계수라고 부른다. 추적확산 계수는 고유확산 계수의 한 종류이기는 하지만, 농도 구배로부터의 구동력이 없는 상태의 확산 특성에 해당한다는 면에서 좀 더 물질 기초 특성에 가깝다고 할 수 있다. 추적 확산 계수는 일반적으로 합금 농도에 따라 다른 값을 가진다. 앞의 예에서, Cu-20%Au 합금이 아닌 다른 조성의 균질 합금에서 확산 계수를 측정했다면 다른 값이 얻어졌을 것이다. 따라서 추적확산 계수는 조성의 함수라고 생각해야 한다. 자기확산 계수는 추적확산 계수의 한 종류로서 균질 합금이 아닌 순수 물질의 경우에 해당하는 특성치가 된다.

3) 고유확산 (Intrinsic diffusion), 추적확산 (tracer diffusion)

지금까지 설명을 통해, 실제로 확산 문제를 정량적으로 다룰 때 사용하는 기준 좌표계는 실험실 좌표계이고 수식에 사용하는 확산 계수는 상호확산 계수라는 것을 알았다. 상호확산 계수는 다루는 조성 범위 등 공정 조건에 따라 그 수치의 변화를 예측하기가 어렵기 때문에 보다 근원적인 물질 특성의 함수로 표현해서 값을 예측하는 것이 바람직한데, 식 (4-7)과 같은 고유확산 계수의 함수 꼴로 표현하는 것이 이를 구현하는 방법의 하나이다. 한편, 보다 간단한 경우 (순수 원소 또는 균질 합금)에 대해서는 추적확산 계수나 자기확산 계수가 정의되고 측정될 수 있음을 소개하였으며, 추적확산 계수는 고유확산 계수의 한 종류인데, 농도 구배가 없는 합금의 경우에 대해 특별히 정의가 되는 확산 계수라는 것을 설명하였다. 그렇다면 고유확산 계수와, 이의 특별한 경우에 해당하는 추적확산 계수 간의 관계는 어떠한 수식으로 표현이 될까? 이 문제가 이 절에서 다루려고 하는 문제이다. 고유확산 계수를 농도 구배의 함수가 아닌 몰분율 구배의 함수꼴로 다음과 같이 나타내 보자.

$$J_A = -D_A \frac{\partial n_A}{\partial x} = -D_A n_t \frac{\partial N_A}{\partial x} \quad (4-8)$$

농도 대신 몰분율을 사용한 이유는, 농도보다는 몰분율이 합금에 대한 열역학 모델에서 편리하게 사용되는 변수이기 때문이다. 순수 원소에 대한 열역학 모델과 다원 합금계에 대한 열역학 모델에서의 가장 큰 차이는 화학 포텐셜 또는 활동도 등 합금 내 개개 원소의 열역학 거동을 표현하는 특성치의 도입이라 할 수 있을 것이다. 우리는 합금 내 개개 원소의 열역학 특성이 확산 유속 또는 확산 계수에 어떤 형태로 반영이 되는지를 수식적으로 도출해 내기 위해, 위의 식 (4-8)을 화학 포텐셜 구배의 함수로 바꾸어 표현했다가 다시 몰분율 구배의 함수로 돌아올 것이다. 몰분율과 화학 포텐셜 간의 관계를 가장 간단하게 (그러나 물리적 의미를 잃지 않으면서) 표현하는 식은 다음과 같은 이상 용액(ideal solution)에서의 화학 포텐셜 표현식일 것이다.

$$\mu_A = {}^{\circ}G_A + RT \ln N_A \quad (4-9)$$

이로부터 화학 포텐셜 구배 식을 얻고 식 (4-8)에 대입하여 확산 유속을 화학 포텐셜 구배의 함수꼴로 표현해 보자.

$$\frac{\partial \mu_A}{\partial x} = \frac{RT}{N_A} \frac{\partial N_A}{\partial x} \quad (4-10)$$

$$J_A = - \frac{D_A}{RT} n_A \frac{\partial \mu_A}{\partial x} = - B_A n_A \frac{\partial \mu_A}{\partial x} \quad (4-11)$$

여기서 새로이 도입된 B_A 는 이동도(mobility)라고 불리는 항으로 속도론적인 속성과 열역학적인 속성이 혼합되어 있는 확산 계수와는 달리 순수하게 속도론적인 속성만을 가진 물질 특성이라는 특징을 가진다. 이제 식 (4-11)에 들어 있는 화학 포텐셜 구배 항을 다시 물분울 구배 항으로 바꾸어 보자. 이제는 일반적인 비 이상 용액에서의 화학 포텐셜 (활동도 계수 γ 를 포함하고 있는) 표현을 사용할 것이다.

$$\mu_A = {}^oG_A + RT \ln N_A \gamma_A \quad (4-12)$$

$$\frac{\partial \mu_A}{\partial x} = \frac{RT}{N_A} \left[\frac{\partial N_A}{\partial x} + N_A \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial x} \right] \quad (4-13)$$

$$J_A = - B_A RT n_t \frac{\partial N_A}{\partial x} \left[1 + N_A \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial N_A} \right] \quad (4-14)$$

식 (4-8)과 (4-14)로부터 다음과 같은 고유확산 계수에 대한 표현이 얻어진다.

$$D_A = B_A RT \left[1 + N_A \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial N_A} \right] \quad (4-15)$$

식 (4-15)는 일반적인 다원 합금에서의 고유확산 계수에 대한 표현이 된다. 앞서 추적확산 계수는 고유확산 계수의 한 종류로 농도 구배가 없는 균일 합금 상에서 확산의 경우에 해당한다고 언급한 바 있다. 식 (4-15)를 농도 구배가 없는 균일 합금 상에 적용하면 어떻게 될까? 우선 D_A 는 추적확산 계수라는 점을 강조하여 D_A^* 로 표현이 바뀌어야 한다. 두 항의 수치상의 차이는 없지만, 이동도 B_A 도 B_A^* 로 바뀌어야 할 것이다. 가장 큰 차이는 좌표상의 위치가 바뀌어 A^* 의 물분율이 변하더라도 $A+A^*$ 의 물분율 합이 균질 합금 내에서 항상 일정하게 유지되기 때문에, 조성의 함수인 활동도 계수 값의 변화가 없다는 점이다.

$$D_A^* = B_A^* RT \left[1 + N_{A^*} \frac{\partial \ln \gamma_{A+A^*}}{\partial N_{A^*}} \right] = B_A^* RT \quad (4-16)$$

$$B_A^* = B_A \quad (4-17)$$

$$D_A = D_A^* \left[1 + N_A \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial N_A} \right] \quad (4-18)$$

이 절에서의 목표는 고유확산 계수와, 이의 특별한 경우에 해당하는 추적확산 계수 간의 관계를 수식적으로 표현하는 것이었다. 그리고 식 (4-18)이 그 답이다. 확산 계수로서 고유확산 계수는 속도론적인 속성과 열역학적인 속성을 모두 포함하고 있다고 설명한 바 있다. 식 (4-18)의 고유확산 계수는 두 항으로 나누어져 있다. 하나는 추적확산 계수 D_A^* 이고 다른 하나는 합금 용체의 열역학 특성만을 나타내는 항이다. 추적확산 계수는 열역학 특성에 관계없이 보다 근본적인 차원에서 원소의 확산 특성 (이동 특성)을 나타내는 항이라는 면에서 고유확산 계수보다도 더 기초적인 물성치라고 볼 수 있다. 이론적인 측면에서 보다 관심을 둘 수 있는 물성치라고 할 수 있으며, 실제로 확산 관련 이론 연구계에서 구축하고 있는 물성 데이터베이스는 상호확산 계수도 아니고, 고유확산 계수도 아닌, 추적확산 계수, 즉, 조성의 함수로서의 이동도 데이터베이스이다.

고유확산 계수와 추적확산 계수 간의 수식적인 관계가 도출되었으므로, 보다 현실적인 상호확산 계수와 추적확산 계수 간의 관계식도 쉽게 유도될 수 있다.

$$\begin{aligned}\tilde{D} &= N_B D_A + N_A D_B \\ &= N_B D_A^* \left[1 + N_A \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial N_A} \right] + N_A D_B^* \left[1 + N_B \frac{\partial \ln \gamma_B}{\partial N_B} \right]\end{aligned}\quad (4-19)$$

식 (4-19)에는 순수 열역학적 속성을 가진 항이 두 개 포함되어 있다. 다음의 Gibbs-Duhem 식을 이용하면 그 두 항이 서로 같은 항이라는 것을 알 수 있다.

$$N_A d\mu_A + N_B d\mu_B = 0 \quad \rightarrow \quad N_A \frac{d\mu_A}{dN_A} = N_B \frac{d\mu_B}{dN_B} \quad (4-20)$$

$$\frac{d\mu_i}{dN_i} = \frac{RT}{N_i} \left[1 + \frac{d \ln \gamma_i}{d \ln N_i} \right] \quad \rightarrow \quad \left[1 + \frac{d \ln \gamma_A}{d \ln N_A} \right] = \left[1 + \frac{d \ln \gamma_B}{d \ln N_B} \right] \quad (4-21)$$

따라서 최종적으로 상호확산 계수와 추적확산 계수 간의 관계식은 다음과 같이 유도된다.

$$\tilde{D} = (N_B D_A^* + N_A D_B^*) \left[1 + \frac{\partial \ln \gamma_A}{\partial \ln N_A} \right] \quad (4-22)$$

상호확산 계수는 순수 속도론적인 속성을 가지는 추적확산 계수 (또는 이동도) 항과 순수 열역학적인 속성을 가지는 항으로 나누어진다. 이 열역학적 속성을 가진 항을 thermodynamic factor 라고 부른다. 실제 확산 문제를 정량적으로 다룰 때는, 속도론 연구 분야에서 구축된 이동도 데이터베이스와 열역학 계산 분야에서 별도로 구축된 열역학 데이터베이스를 이용하여 각각 추적확산 계수와 thermodynamic factor를 계산하여 사용하고 있다. 또한, 농도 구배가 없는 상황에서의 확산계수인 추적확산 계수에 상대적인 개념으로서 thermodynamic factor가 포함된 확산계수를 화학확산 (chemical diffusion) 계수라고도 하는데, 여기에는 고유확산 계수와 상호확산 계수가 해당하며 각각 화학 고유 (chemical intrinsic) 확산, 화학 상호 (chemical inter) 확산 계수라고 구분해서 부른다.

4.2 다원 확산 모델링

본 장에서는 다원 (3 원계 이상) 단상 합금 내에서의 확산을 모델링하는 문제를 다루었다. 2 원 합금 확산에서는 특수한 경우에만 나타나나 다원 합금 확산에서는 일반적으로 나타나는 대표적인 현상으로 uphill diffusion을 들 수 있다. 이는, 2 원계 합금에서는 용질 농도의 증가가 항상 용질 원소의 화학 포텐셜 증가를 수반하지만 다원 합금계에서는 반드시 그 변화의 방향이 같지 않다는 데서 유래한다. 즉, 특정 용질 원소의 농도가 증가하더라도 타 성분의 영향으로 그 원소의 화학 포텐셜은 오히려 감소할 수도 있다는 사실 때문이다. 따라서 현상학적으로 용질 원소 확산 구동력을 그 원소 농도 기울기로 나타내서는 안 되며 화학 포텐셜 기울기로 나타내는 것으로 출발해야 한다. 그러나 확산 구동력을 농도 기울기로 표현하는 것이 전통적으로 익숙하게 사용해 온 방법일 뿐 만 아니라 (Fick's 법칙) 실제 확산 계수를 측정하는 실험에서도 일반적으로 사용하는 방법이라는 점을 생각하면, (확산 구동력을 농도 기울기로 표현하는) 전통적인 방법을 사용할 때의 편리성을 무시할 수는 없다. 본 장에서는 확산구동력을 화학 포텐셜 기울기로 나타내는 것으로 출발해서, 전통적인 방법에 따라 확산구동력을 농도 기울기로 표현하는 식으로 변환하는 과정에서 다원 확산계수가 어떻게 행렬의 형태를 가지게 되는지, 확산 계수 행렬의 각 요소에는 속도론적 요인과 열역학적 요인이 어떻게 반영되어 있고, 또 확산계수 상호간에는 어떠한 관계를 가지는 지에 대해 설명할 것이다. 아울러, 확산방정식을 finite difference method (FDM)로 푸는 과정을 Darken [25]의 uphill diffusion에 대한 simulation 결과와 함께 소개할 것이다.

1) 다원 확산 계수 모델

다원 확산 계수에 대한 이론적 모델은 Onsager [26,27]로 부터 Darken [28], Kirkaldy [30-36]를 거쳐 Andersson과 Ågren [37]에 이르기 까지 수많은 연구자들에 의해 연구되어 왔으며 이들의 연구 결과를 종합적으로 간략하게 요약하면 다원 확산 계수 모델 표현식을 다음과 같이 유도할 수 있다 [38].

기본 가정 및 정의

본 다원 확산 계수 모델에서 기본적인 가정은 고용상의 몰부피 (molar volume)에 대해서 이루어진다. 일반적으로 몰부피, V_m 는 조성에 따라 변하며 구성 원소의 분몰부피 (partial molar volume)와 조성의 함수 형태로 다음과 같이 표현된다.

$$V_m = \sum_{k=1}^n x_k V_k \quad (4-23)$$

x_k 와 V_k 는 각각 원소 k 의 몰분율 및 분몰부피를 나타낸다. 각 원소의 분몰부피는 원소마다 다를 뿐 아니라 한 원소에 대해서도 조성에 따라 달라질 수 있다. 여기서는 수식을 단순화하기 위해 모든 치환형 원소의 분몰부피는 동일하고 조성에 관계없이 상수 (V_S) 이며, 모든 침입형 원소는 0의 분몰부피를 가진다고 가정한다.

$$V_j = V_S \quad \text{for } j \in S \text{ (substitutional)} \quad (4-24a)$$

$$V_j = 0 \quad \text{for } j \notin S \quad (4-24b)$$

“ $j \in S$ ” 는 원소 j 가 치환형 (substitutional) 원소임을 나타낸다. 이러한 가정에 의해 몰부피는 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$V_m = \sum_{k=1}^n x_k V_k = V_S \sum_{k \in S} x_k \quad (4-25)$$

식 (4-25)에 따르면, 침입형 고용체의 몰부피는 상수가 아니고 상 내 치환형 원소 전체의 몰분율에 따라 변하게 된다. 수식을 단순화하기 위해 식 (4-24)에서와 같은 가정을 한 만큼, 이제 몰부피는 침입형, 치환형 원소 구분 없이 원자 1 몰 당 부피로 정의하는 것 보다는 치환형 원자 1 몰 당 부피로 정의하여 V_S 라는 상수로 취급하는 것이 편리할 것이다. 한편, 확산 구동력을 농도 기울기로 표현한다고 할 때, 농도 C_k 는 단위 부피당 원소 k 의 몰수로 정의되는데 이는 몰부피와 다음과 같은 관계를 가지게 된다.

$$C_k = \frac{x_k}{V_m} = \frac{x_k}{\sum_{j \in S} x_j} / V_S = u_k / V_S \quad (4-26)$$

u_k 는 치환형 원소 1 몰 당 원소 k 의 몰 수를 나타내는 새로운 농도 변수로서 다음과 같이 정의된다.

$$u_k = x_k / \sum_{j \in S} x_j \quad (4-27)$$

실제로 확산 반응을 simulation 할 때, 새로운 농도 변수 u_k 는 C_k 대신에 매우 유용하게 사용되며, 다음 절에서 이를 보다 상세히 설명할 것이다.

앞의 4.1 절에서 설명하였듯이, 확산을 정량적으로 다룰 때는 좌표계를 어떻게 설정하느냐에 따라 서로 다른 개념의 확산 계수가 정의된다. 확산 계수를 실험적으로 측정하거나, simulation 결과를 실험 측정 결과와 비교할 때 가장 편리한 좌표계는 실험실 좌표계이며, 이때 측정되는 (또는 사용되는) 확산 계수는 상호확산계수가 된다. 여기서 가정한 것처럼 부피가 고정된 경우, 실험실 좌표계는 부피고정좌표계와 동일하다고 볼 수 있으며, 부피고정좌표계에서 각 확산 원소의 분몰 부피 (partial molar volume) V_k 와 확산 유속 (diffusional flux) J_k 간에는 다음의 관계가 성립한다.

$$\sum_{k=1}^n V_k J_k = 0 \quad (4-28)$$

그러나, 위에서 언급한 몰부피에 관한 가정을 고려하면 식 (4-28)은 다음과 같이 바뀐다.

$$\sum_{k \in S} J_k = 0 \quad (4-29)$$

이는, 애초에 정의한 확산 좌표계 (부피고정좌표계)가 치환형 원자에 대한 원자 수 고정좌표계 (number fixed frame of reference wrt. substitutional atoms)로도 간주될 수 있음을

의미한다. 어느 좌표계의 관점에서든 확산 유속에 대한 표현은 항상 식 (4-28), (4-29)를 만족해야 하는데, 침입형 원소는 분몰 부피를 0으로 가정하였으므로 식 (4-28)은 항상 만족되며, 치환형 원소의 확산 유속은 다음과 같은 관계식을 통해 임의의 좌표계로부터 부피 고정좌표계로 변환시킬 수 있다.

$$J_k = \tilde{J}_k - u_k \sum_{i \in S} \tilde{J}_i \quad (4-30)$$

위의 식 (4-30)에서 \tilde{J}_k 는 임의의 좌표계로 표현된 확산 유속을 나타내고, J_k 는 부피고정 좌표계로 표현된 확산 유속을 나타낸다. u_k 의 치환형 원소에 대한 합이 1이 된다는 사실로부터 식 (4-30)의 J_k 가 항상 식 (4-28)과 (4-29)의 조건을 만족함을 쉽게 유도할 수 있다.

다원 확산 계수 모델식의 유도

다원 확산 계수의 유도는 확산 유속의 구동력이 해당 원소 농도 구배가 아니라 해당 원소의 화학 포텐셜 구배라는 경험식 (phenomenological equation)으로부터 출발한다. 이에 따라 임의의 확산 좌표계에서 개개 원소의 확산 유속은 다음 식 (4-31)로 표현될 수 있다.

$$J_i = - L_i \nabla \mu_i \quad (4-31)$$

식 (4-31)에서 화학 포텐셜 μ_i 는 확산 좌표계 상 거리의 함수이지만 조성, 즉 구성 성분 농도의 함수이기도 하므로 다음과 같이 변환시킬 수 있다.

$$J_i = - L_i \sum_j^{n^*} \frac{\partial \mu_i}{\partial C_j} \nabla C_j = - \sum_j^{n^*} [L_i \frac{\partial \mu_i}{\partial u_j} V_S] \nabla C_j \quad (4-32)$$

여기서 \sum 부호에 나타나는 성분 j 는 원소 i 의 화학 포텐셜에 영향을 미치는 모든 성분을 나타내며, 전체 구성 원소 외에 침입형 고용체의 경우 격자 간 자리에서의 원자공공을 포함하게 된다. 따라서 원소의 수가 n 인 경우 식 (4-32)의 n^* 는 치환형 고용체의 경우는 n 이 되지만 침입형 고용체의 경우는 $n+1$ 이 되며, $n+1$ 번째 원소는 침입형 자리의 원자공공이 되는 것이다. 한편, 치환형 원소의 확산 유속은 식 (4-30)을 이용, 부피고정좌표계로 다음과 같이 변환시킨다.

$$\begin{aligned} J_k &= \tilde{J}_k - u_k \sum_{i \in S} \tilde{J}_i = \sum_{i \in S} \delta_{ik} \tilde{J}_i - \sum_{i \in S} u_k \tilde{J}_i = \sum_{i \in S} (\delta_{ik} - u_k) \tilde{J}_i \\ &= - \sum_j^{n^*} \left[\sum_{i \in S} (\delta_{ik} - u_k) L_i \frac{\partial \mu_i}{\partial u_j} V_S \right] \nabla C_j \end{aligned} \quad (4-33)$$

위의 식 (4-31)~(4-33)에서 L_i 는 i 원자의 이동도 (mobility)를 나타내는 항으로, i 원자의 확산이 원자공공과의 자리바꿈 (vacancy mechanism)에 의해 이루어진다고 가정할 경우 다음과 같은 식으로 표현할 수 있다.

$$L_i = u_i y_{va} M_{iVa} \quad (4-34)$$

여기서 y_{Va} 는, 일반적 의미의 격자 (치환형 격자) 외에 원자 공극을 또 하나의 격자 (침입형 격자)로 간주할 경우 각 격자 내에서 원자공극 (vacancy)의 자리 분율을 나타내는 변수이다. M_{iVa} 는 원자공극 기구에 의한 i 원자의, 일종의 격자 이동 빈도 (jumping frequency)에 해당하는 모델 변수이다. 식 (4-32), (4-33)에서 V_S 는 상수로 가정한 (치환형 원자당) 몰부피이고 식 (4-34)에서 M_{iVa} 는 실험 정보로부터 수식화되어야 하는 모델 변수이므로 둘 다 오차를 포함하고 있는 항으로 별도로 구체적인 수치를 부여할 필요는 없다. 또한, 침입형 격자의 경우 y_{Va} 는 의미를 가지고 있는 변수지만 (제 3 장에서의 식 (3-2) 참조), 치환형 격자의 경우 y_{Va} 값을 정확히 알기란 불가능하다. 치환형 격자 내에서 원자공극이 열역학적 평형에 해당하는 분율을 가지고 항상 균일하게 분포되어 있다고 가정하면 이 경우의 y_{Va} 또한 구체적인 수치를 주기위해 노력할 필요가 없는 항이 된다. 따라서 치환형, 침입형 격자 각각에 대해 실험 정보로부터 수식화되어야 하는 새로운 모델 변수를 다음과 같이 정의한다.

$$\Omega_i = y_{Va} M_{iVa} V_S \quad \text{for substitutional } i \quad (4-35a)$$

$$\Omega_i = M_{iVa} V_S \quad \text{for interstitial } i \quad (4-35b)$$

이상의 과정을 통해 치환형 원소 및 침입형 원소 각각에 대해 확산 유속에 대한 표현을 정리하면 다음과 같다.

$$J_k = - \sum_{j=1}^{n^*} \left[\sum_{i \in S} (\delta_{ik} - u_k) u_i \Omega_i \frac{\partial \mu_i}{\partial u_j} \right] \nabla C_j \quad \text{for substitutional } k \quad (4-36a)$$

$$J_k = - \sum_{j=1}^{n^*} \left[u_k y_{Va} \Omega_k \frac{\partial \mu_k}{\partial u_j} \right] \nabla C_j \quad \text{for interstitial } k \quad (4-36b)$$

식 (4-36a)와 (4-36b)에서 J_k 는 용매 원자를 포함한 모든 원소의 확산 유속이 될 수 있으며, ∇C_j 는 용매 원자는 물론 침입형 격자에서의 원자공극까지 포함한 모든 성분의 농도 기울기가 된다. 그러나 식 (4-28), (4-29)의 관계식에 의해 모든 원소의 확산 유속이 독립적인 것은 아니므로, 일반적으로 확산 simulation에서 용매 원자의 확산 유속은 독립적으로 고려를 하지 않는다. 또한, 치환형 원자 1 몰 당 부피, V_S 를 상수로 가정하였으므로 단위 부피당 치환형 원소 몰 수 및 침입형 성분 몰 수, 즉 각 격자 (치환형, 침입형) 상에서 해당 성분 농도의 합은 역시 상수가 되며, 각 격자에 대해 다음의 관계식이 성립한다.

$$\sum_j \nabla C_j = 0 \quad (4-37)$$

여기서 성분 j 는 치환형 격자에서는 모든 치환형 원소가 되고 침입형 격자에서는 원자공극을 포함한 모든 성분을 나타낸다. 식 (4-37)에 나타난 바와 같이, 식 (4-36a) 및 (4-36b)에 포함된 모든 성분의 농도 기울기가 독립적인 것은 아니며, 치환형 고용체의 경우는 하나, 침입형 고용체의 경우는 두 종류의 격자에서 하나씩 두 개의 성분에 대한 농도 기울기 항을 소거할 수 있게 된다. 대개 치환형 격자에서는 용매 원소의 농도 기울기를 소

거하고, 침입형 격자에서는 원자공공의 기울기를 소거하게 되며, 이로 부터 모든 용질 원소의 확산 유속을 다음과 같은 형태로 표현할 수 있게 된다.

$$J_k = - \sum_{j=1}^{n-1} D_{kj}^n \nabla C_j \quad (4-38)$$

식 (4-38)은 n 성분계에서의 확산 계수가 $(n-1) \times (n-1)$ 크기의 행렬 형태가 된다는 것을 보여주고 있다. Σ 부호에 의한 합은 식 (4-32)나 식 (4-36a), (4-36b)에서와는 달리 용질 원소에 대해서만 이루어지게 되며, 확산 계수 D_{kj}^n 에서의 n 은 확산 유속을 식 (4-38)에 서와 같이 용질 원자 농도 기울기항 만의 합으로 표현했을 때의 확산 계수임을 나타낸다. 최종적으로 위와 같은 확산 계수에 대한 수식적 표현은 다음과 같다.

$$D_{kj}^n = \sum_{i \in S} (\delta_{ik} - u_k) u_i \Omega_i \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial u_j} - \frac{\partial \mu_i}{\partial u_n} \right) \quad \text{for substitutional } k \quad (4-39a)$$

$$D_{kj}^n = u_k y_{Va} \Omega_k \left(\frac{\partial \mu_k}{\partial u_j} - \frac{\partial \mu_k}{\partial u_n} \right) \quad \text{for interstitial } k \quad (4-39b)$$

각 식의 u_n 에 대한 편미분 항에서 성분 n 은, 성분 j 가 치환형 원소일 때는 용매 원소, 성분 j 가 침입형 원소일 때는 원자공공이 된다.

2) 다원 확산 계수의 속도론적, 열역학적 의미

본 절에서는 앞서 유도한, 다원 확산 계수에 대한 수식적 표현에서, 속도론적 요인과 열역학적 요인이 어떤 식으로 포함되어 있으며, 특히 대부분의 확산 simulation 에서는 구체적인 값을 구할 수가 없어 생략되고 있는, 확산 계수 행렬 상의 off-diagonal 항이, 어떠한 의미가 있고 diagonal 항과는 어떠한 관계를 가지고 있는지에 대해 구체적으로 설명한다.

치환형 2 원 합금 (Fe-M) 에서의 확산 계수

Fe-M 2 원계 치환형 합금은 한 개의 부격자 (치환형 부격자: $(\text{Fe}, \text{M})_1$)로 이루어졌다고 볼 수 있으며, Fe 원자와 M 원자의 확산 유속은 식 (4-28), (4-29)의 관계식으로 인하여 독립적인 양이 아니므로 M 원자만의 확산 유속으로 모든 확산 거동을 정량화할 수 있다. 또한, M 원자의 확산 유속을 식 (4-38)과 같은 형태로 표현할 경우, $\nabla C_{\text{Fe}} + \nabla C_{\text{M}} = 0$ 의 관계식으로 부터 ∇C_{Fe} 항은 소거되고 ∇C_{M} 항만 남게 된다. 이때, M 원자의 확산 계수는 1×1 크기의 행렬 형태를 가지며 식 (4-39a)에 의해 표현된다. 치환형 합금의 경우 농도 변수로 사용된 u_k 는 통상적인 몰분율 x_k 및 열역학 모델에서 사용되는 자리분율 y_k 와 같은 의미가 되므로, 여기서는 u_k 대신 y_k 를 이용하여 M 원자의 확산 유속을 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$J_M = - \left[y_{\text{Fe}} y_{\text{M}} \Omega_{\text{M}} \left(\frac{\partial \mu_{\text{M}}}{\partial y_{\text{M}}} - \frac{\partial \mu_{\text{M}}}{\partial y_{\text{Fe}}} \right) - y_{\text{M}} y_{\text{Fe}} \Omega_{\text{Fe}} \left(\frac{\partial \mu_{\text{Fe}}}{\partial y_{\text{M}}} - \frac{\partial \mu_{\text{Fe}}}{\partial y_{\text{Fe}}} \right) \right] \nabla C_{\text{M}}$$

$$\begin{aligned}
&= - \left[y_{Fe} y_M \Omega_M \frac{d\mu_M}{dy_M} - y_M y_{Fe} \Omega_{Fe} \frac{d\mu_{Fe}}{dy_M} \right] \nabla C_M \\
&= - \left[y_{Fe} \Omega_M RT + y_M \Omega_{Fe} RT \right] \left(1 + \frac{d \ln \gamma_M}{d \ln y_M} \right) \nabla C_M \quad (4-40)
\end{aligned}$$

본 확산 모델에서는 부피고정좌표계(실험실 좌표계)로 확산 유속을 표현하고 있으므로, 식 (4-40)에서 $-\nabla C_M$ 을 제외한 부분은 Fe-M 2 원 합금에서의 상호확산계수가 되어야 하며, 실제로 4.1 절에서 유도한, 2 원 상호확산계수에 대한 최종 표현식 (4-22)와 동일한 수식 형태를 가짐을 알 수 있다. 따라서, 식 (4-40)의 항 하나 하나는 앞의 4.1 절에서 다루었던 항들과 직접 비교가 가능하다. 식 (4-40)에서 [] 안의 항은 순수 속도론적인 항이 되고, () 안의 항은 thermodynamic factor가 된다. 그리고, 식 (4-40) [] 안의 항 $\Omega_M RT$ 는 원소 M의 추적확산계수 D_M^* , Ω_M 은 이동도 B_M 에 해당함을 알 수 있다. 2원 합금계의 확산 거동을 정량적으로 다룬 대부분의 연구에서 확산계수를 상수로 처리하고 계산하는 경우가 많으나, 이 경우 여러 조성에서의 확산 거동을 정확하게 모사할 수 없고, 특히 실용 다원 합금계의 확산 거동을 정량적으로 다루려 할 때, 합금 원소가 추가됨에 따른 특정 원소의 확산계수의 변화를 고려하는데 제한을 받게 된다. 다원 합금계의 열역학 수식화를 행할 때 구성 2 원 합금계의 열역학 수식화 결과를 그대로 이용함으로써 효율적인 수식화가 이루어질 수 있는 것처럼, 2원 합금계의 확산 계수로 부터 다원 합금계의 확산 계수를 예측할 때 예측 능력을 부여 받기 위해서는 2 원 합금의 확산 계수에 대해 체계적인 수식화가 이루어져야 한다.

식 (4-40)에서 thermodynamic factor는 수식화된 열역학 상수로 부터 직접 계산이 가능한 반면, 이동도에 해당하는 Ω_M, Ω_{Fe} 등은 확산 계수에 대한 실험 정보로 부터 새로이 수식화되어야 하는 항이다. 확산계수에 대한 실험 정보가 상호확산 계수 외에 추적확산 계수, 추적불순물확산 계수, 자기확산 계수 등 4 가지로 분류되어 발표된다는 점을 염두에 두고, 이동도에 대한 보다 체계적인 수식화를 위해서는 식 (4-40)의 확산 계수에 대한 수식적 표현을 좀 더 면밀히 분석할 필요가 있다. 원소 M의 추적확산계수를 구하는 실험을 위해서는 M 원소의 방사성 동위원소를 추가하여야 한다. 이를 M^* 로 표시하고 Fe-M- M^* 으로 주어지는 3 원 합금계에 대해 $\nabla C_{Fe} = 0, \nabla C_M + \nabla C_{M^*} = 0$ 및 $\Omega_M = \Omega_{M^*}$ 의 관계를 고려하여 식 (4-36a)로 부터 식 (4-40)을 다시 유도하면 다음의 결과를 얻는다.

$$J_{M^*} = - \Omega_M RT \nabla C_{M^*} \quad (4-41)$$

이러한 상황에서 측정된 확산 계수가 추적확산 계수가 된다는 것은 앞의 4.1 절에서 설명한 바 있다. 식 (4-41)로부터 $\Omega_M RT$ 는 바로 M^* 의 추적확산계수가 됨을 다시 한 번 확인할 수 있다. 이는 엄밀하게는 $\Omega_{M^*} RT$ 로 표현되어야 하나 순수 속도론적 요소인 Ω 가 양자 간에 서로 다를 필요가 없으므로 그대로 식 (4-41)에서처럼 표현할 수 있다. 원자 확산이 열적 활성화 과정임을 고려할 때, 위의 추적확산계수는 다음과 같이 Arrhenius 형태로 표현된다.

$$\Omega_M RT = \Omega_M^o \exp[-Q_M/RT]$$

(4-42)

Ω_M^o 는 원자 진동수와 관련된 항이고 Q_M 는 활성화 에너지가 되나, 이들 역시 상수는 아니며 각각 C_{M+M^*} 에 해당하는 원소 M의 조성의 함수가 된다. 이는 합금 상의 Gibbs energy가 조성의 함수로 표현되는 것과 같은 형태로 (혼합 엔트로피 항은 제외), y_{Fe} 와 y_M 의 함수로 표현되기도 한다.

식 (4-41) 및 (4-42)로 표현되는 추적확산계수는 조성에 따라 다른 이름으로 불리는데, 원소 M의 분율이 1 인 경우, 즉 순수 M에서의 추적확산계수는 자기확산계수라는 이름으로, 또한 원소 M의 분율이 0에 가까우면 추적불순물확산계수라는 별도의 이름으로 각각 발표된다. 각각의 경우를 수식으로 표현하면 다음과 같다.

$$D_M^{self} = \Omega_M^o(y_M=1) \exp[-Q_M(y_M=1)/RT] \quad (4-43)$$

$$D_M^{*impurity} = \Omega_M^o(y_M=0) \exp[-Q_M(y_M=0)/RT]$$

(4-44)

Ω_M 에 포함된 모델상수 (Ω_M^o , Q_M) 중 $y_M=0$ 과 $y_M=1$ 의 극한에 해당하는 상수들은 식 (4-43), (4-44)에 보이는 바와 같이 실험적으로 보고된 자기확산계수 또는 추적불순물확산계수로부터 수식화할 수 있으며 나머지 모델상수 (상호작용항)들은 여러 조성에서 보고된 추적확산계수 데이터를 이용하여 수식화가 가능하다. 또한 Ω_{Fe} 에 포함된 모델상수들도 같은 방법으로 해당 실험 자료로부터 수식화가 가능하며, 실험 자료의 미비로 일부 모델 상수에 대한 수식화가 불가능할 경우, 모델상수의 수를 줄이고 상호확산계수 등 가능한 실험 자료로부터 나머지 모델상수들을 수식화할 수 있다.

침입형 2 원 합금 (Fe-C) 에서의 확산 계수

Fe-C 2 원계 fcc 합금의 분자식은 $(Fe)_1(Va,C)_1$ 로 표현된다. 여기서는 침입형 부격자 내 C 원자의 확산 유속만이 관심의 대상이 되고 치환형 부격자 내 Fe 원자의 유속은 없다고 볼 수 있다. C 원자의 확산 유속을 식 (4-38)의 형태로 표현할 경우 ∇C_C 하나의 항으로 표현할 수 있으며, 침입형 원자의 확산 계수 식 (4-39b)로부터 다음과 같은 확산 유속 표현이 얻어진다.

$$\begin{aligned} J_C &= - y_C y_{Va} \Omega_C \left(\frac{\partial \mu_C}{\partial y_C} - \frac{\partial \mu_C}{\partial y_{Va}} \right) \nabla C_C \\ &= - y_C y_{Va} \Omega_C \frac{d\mu_C}{dy_C} \nabla C_C \end{aligned} \quad (4-45)$$

여기서는 확산 계수 항에 포함된 u_C 를 직접 y_C 로 바꾸어 표현하였지만 이는 fcc 합금에서 격자자리와 격자 간 자리의 비율이 1 이기 때문에 가능한 것이고 $(Fe,M)_a(Va,C)_c$ 의 분자식으로 표현되는 일반적인 침입형 고용체에 대해 u 와 y 간에는 다음과 같은 관계가 성립

한다.

$$u_j = y_j \quad \text{for substitutional } j \quad (4-46a)$$

$$u_j = \frac{c}{a} y_j \quad \text{for interstitial } j \quad (4-46b)$$

C 원자의 mobility Ω_C 는 C 원자 확산에 관한 실험 자료로 부터 식 (4-42)와 같은 온도, 조성의 함수로 수식화된다. Ågren [39]은 과정은 다르지만 결국 식 (4-45)와 같은 형태의 확산계수 표현식을 유도하였으며, 이에 기초를 두고 Gustafson [40]에 의한 Fe-C 계 열역학 수식화 자료와 해당 확산 실험자료 [41]를 이용하여 Ω_C 를 다음과 같이 수식화한 바 있다.

$$\Omega_C RT = 4.529 \cdot 10^{-7} \left(1 + y_C(1 - y_C) \frac{8339.9}{T} \right) \exp \left[- \frac{(1 - 2.221 \cdot 10^{-4} \cdot T)}{RT} (-72007 y_C + 147723 y_{Va}) \right] \quad (4-47)$$

Fe-M-C 3 원 합금에서의 확산 계수

Fe-M-C 3 원계에서 fcc 고용체는 부격자 모델을 적용하여 $(Fe, M)_1(C, Va)_1$ 의 분자식으로 표현된다. 여기서 Fe, M, C, Va 등 4 개의 성분에 대한 확산 유속이 정의되나 앞서 밝힌 바와 같이 Fe와 M 및 C와 Va 간에 각각 $J_{Fe} + J_M = 0$ 및 $J_{Va} + J_C = 0$ 의 관계식이 성립하므로 M과 C에 대한 확산 유속만으로 모든 확산 거동을 기술할 수 있다. 또한, Fe 와 M, C 와 Va 사이에 $\nabla C_{Fe} + \nabla C_M = 0$, $\nabla C_{Va} + \nabla C_C = 0$ 의 관계가 성립하므로 식 (4-38) 및 식 (4-39a), (4-39b)에 의해 C와 M의 확산 유속은 다음과 같이 표현된다.

$$\begin{aligned} J_C &= -y_C y_{Va} \Omega_C \left(\frac{\partial \mu_C}{\partial y_C} - \frac{\partial \mu_C}{\partial y_{Va}} \right) \nabla C_C - y_C y_{Va} \Omega_C \left(\frac{\partial \mu_C}{\partial y_M} - \frac{\partial \mu_C}{\partial y_{Fe}} \right) \nabla C_M \\ &= -D_{CC}^{Fe} \nabla C_C - D_{CM}^{Fe} \nabla C_M \end{aligned} \quad (4-48a)$$

$$\begin{aligned} J_M &= - [y_{Fe} y_M \Omega_M \left(\frac{\partial \mu_M}{\partial y_C} - \frac{\partial \mu_M}{\partial y_{Va}} \right) - y_M y_{Fe} \Omega_{Fe} \left(\frac{\partial \mu_{Fe}}{\partial y_C} - \frac{\partial \mu_{Fe}}{\partial y_{Va}} \right)] \nabla C_C \\ &\quad - [y_{Fe} y_M \Omega_M \left(\frac{\partial \mu_M}{\partial y_M} - \frac{\partial \mu_M}{\partial y_{Fe}} \right) - y_M y_{Fe} \Omega_{Fe} \left(\frac{\partial \mu_{Fe}}{\partial y_M} - \frac{\partial \mu_{Fe}}{\partial y_{Fe}} \right)] \nabla C_M \\ &= -D_{MC}^{Fe} \nabla C_C - D_{MM}^{Fe} \nabla C_M \end{aligned} \quad (4-48b)$$

C 와 M 각각의 확산 유속은 C 와 M 두 원소 농도 기울기의 선형 함수 형태로 표현되며, 이 경우 확산 계수는 2×2 크기의 행렬 형태가 된다.

일반적으로 Fe-M-C 3 원 합금상에서의 확산 반응에 의한 농도 변화를 simulation 하기 위해서는 위의 식 (4-48a), (4-48b)에 나타난 4 가지 확산 계수의 값을 알아야 한다.

윗 식으로 부터 4 가지 확산 계수를 구하기 위해서는 (μ_i 를 조성의 함수로 표현하기 위한) 열역학 상수의 수식화 이외에 각 원소의 Ω 값을 수식화해야 한다는 점을 알 수 있다. 그러나, 현재까지도 많은 확산 simulation 연구에서는 확산 계수 행렬의 요소 중 off-diagonal 항 (D_{CM}^{Fe} , D_{MC}^{Fe})의 정확한 값을 실험적으로 구할 때의 어려움 때문에 이를 생략하고 확산 유속을 diagonal 항만으로 표현하는 경우가 많다. 또는, off-diagonal 항의 중요성을 인식하고 이를 simulation 에 포함시키더라도 실제 이의 값을 구하는데 어려움을 겪기도 한다. Kirkaldy [30]의 경우, Darken의 uphill diffusion (Fe-Si-C 3원계)을 simulation 하려는 시도에서 D_{CSi}^{Fe} 값을 구하는 데에 실제로 많은 시행착오를 겪었다. 그러나, 식 (4-48a), (4-48b)에 의하면, 특정 원소의 확산 계수 중 off-diagonal 항에 해당하는 확산 계수는 diagonal 항의 확산 계수에 비해 열역학 항이 다를 뿐 속도론 항은 같다는 것을 알 수 있다. 이는, 각 원소의 화학 포텐셜 μ_i 가 이미 조성의 함수 형태로 수식화되어 있고, Ω_C 와 Ω_{Fe} , Ω_M 이 diagonal 항의 확산 계수, D_{CC}^{Fe} , D_{MM}^{Fe} 에 대한 수식화 과정을 통해 결정되면 off-diagonal 항의 확산 계수는 저절로 수식화된다는 것을 의미한다.

앞서, 각 원소 이동도 Ω 는 온도 뿐 아니라 구성 원소 조성의 함수 형태를 가진다는 것을 언급한 바 있다. Fe-M-C 3 원 합금계에서 Ω_C , Ω_{Fe} , Ω_M 는 Fe, M, C 세 원소의 조성의 함수가 되어야 한다. 해당 3 원 합금에서의 확산 계수에 대한 실험 정보가 충분히 보고되어 있는 경우 Ω 를 3 원 조성의 함수로 수식화하는 데는 문제가 없지만, 대개의 경우는 충분한 실험 정보를 구하기 힘들다. 이런 경우 근사치로서, Ω_C 는 Fe-C 2원계에서 수식화된 값을, Ω_{Fe} 와 Ω_M 은 Fe-M 2원계에서 수식화한 값을 사용하게 되는데, 이때 제 3 원소의 영향은 thermodynamic factor 를 통해서 나타나게 된다.

Fe-M-C 3 원 확산 계수와 상태도 간의 관계

본 절의 서두에서 언급한 바와 같이 다원계 확산의, 2원계 확산에서 찾을 수 없는 특징은 uphill diffusion이 나타날 수 있는 소지가 항상 존재한다는 점이다. Uphill diffusion의 대표적인 예는 Fe-Si-C 3 원 합금과 Fe-C 2 원 합금 간 확산 쌍에서 행해진 Darken [25]의 실험일 것이다. 이 실험에서 C 원자의 uphill diffusion이 확산 쌍의 한 쪽 합금에 Si를 첨가한 때문이라는 것은 잘 알려진 사실이다. Si가 C 원자의 mobility에 크게 영향을 줄 이유가 없는 만큼, Si의 첨가 효과라는 것은 uphill diffusion이 열역학적 요인에 의한 것임을 암시한다. 한편, Fe-Si-C 3 원 합금에서 C의 확산 유속을 식 (4-48a)와 같이 표현할 경우, 식 (4-48a)의 첫 번째 항만으로는 절대로 uphill diffusion이 나타날 수 없다. D_{CC}^{Fe} 가 음수가 아닌 한 농도가 낮아지는 쪽으로 확산이 일어날 것이기 때문이다. 따라서, uphill diffusion을 야기하는 항은 식 (4-48a)의 두 번째 항이라고 볼 수 있다. 즉, ∇C_{Si} 와 함께 D_{CSi}^{Fe} 가 uphill diffusion에 중요한 기여를 한다고 보게 되는 것이다. 대개 확산 계수관 (확산 율속 변태에서) 속도론적 특성을 대표하는 양으로 인식되고 있다. 한편으로는 uphill diffusion이 열역학적 요인에 의한 것이라고 하면서, 또 한편으로는 속도론적 요소인 확산 계수가 이의 발생에 중요한 기여를 한다고 하는 것은 일견 모순인 것처럼 보인다. 아니면 확산 계수에 자체에 단순한 thermodynamic factor 이상의 열역학적 의미가 포함되어 있는지도 모른다. 이를 밝히기 위해 Fe-Si-C 3 원계 fcc 상에서의 C의 확산 유속을 식 (4-48a)의 형태로 다음과 같이 다시 써 보자.

$$J_C = - y_C y_{Va} \Omega_C \frac{d\mu_C}{dy_C} \nabla C_C - y_C y_{Va} \Omega_C \frac{d\mu_C}{dy_{Si}} \nabla C_{Si} \quad (4-49)$$

식 (4-48a)와의 차이점은 확산 계수에 대한 표현에서 편미분 형태가 전미분 형태로 바뀌었다는 점이다. 이는 치환형 부격자나 침입형 부격자 내에 각각 두 가지 성분씩만 존재할 때 가능한 것으로, 여기에 또 다른 치환형 합금 원소나 침입형 원소들이 추가될 때는 식이 성립하지 않는다는 것을 밝혀 둔다. 즉, Fe-M-C 또는 Fe-M-N 형태의 3 원계에 대해서만 가능한 방법이다. 열역학 모델에서 y_C 와 y_{Si} 는 서로 독립적인 변수라는 점을 상기하면서 다음의 식을 보자.

$$D_{CSi}^{Fe} = y_C y_{Va} \Omega_C \left(\frac{d\mu_C}{dy_{Si}} \right)_{y_C} \quad (4-50)$$

$$D_{CC}^{Fe} = y_C y_{Va} \Omega_C \left(\frac{d\mu_C}{dy_C} \right)_{y_S} \quad (4-51)$$

$$D_{CSi}^{Fe} / D_{CC}^{Fe} = \left(\frac{d\mu_C}{dy_{Si}} \right)_{y_C} / \left(\frac{d\mu_C}{dy_C} \right)_{y_S} = - \left(\frac{dy_C}{dy_{Si}} \right)_{\mu_C} \quad (4-52)$$

식 (4-52)는 D_{CSi}^{Fe}/D_{CC}^{Fe} 가 상태도 상에서 C의 등활동도(또는 등포텐셜) 곡선 기울기와 관계있음을 나타낸다. 즉 Fe-Si-C 3원계 등온상태도를, y_{Si} 와 y_C 를 각각 x, y 축으로 표시하여 나타냈을 때 C 등활동도 곡선 기울기의 음수가 된다. 이로부터 확산 계수 자체는 속도론적 요인과 열역학적 요인을 모두 포함하고 있지만, uphill diffusion에 결정적인 영향을 미치는 off-diagonal 항과 diagonal 항의 상대적 크기는 순전히 열역학적 요인에 지배된다는 사실을 알 수 있다. 이러한 uphill diffusion은 기본적으로 침입형 원소의 화학 포텐셜에 영향을 미치는 치환형 원소와 침입형 원소 간의 확산 속도 차이가 크게 발생하는데서 유래하는 것으로, 식 (4-49)에서와 같이 침입형 원소의 확산 유속을 결정하는 항이 두 개 이상인 3원계 이상 다원 합금계에서는 일반적으로 나타날 수 있는 물질 현상이라 할 수 있다.

활동도 곡선은 일정한 C 활동도 하에서 고용체 내 C 용해도를 측정함으로써 얻어지는 것으로 일반 연구자들이 수식화된 열역학 자료보다는 훨씬 수월하게 구할 수 있는 실험정보이다. Fe-Si-C 계 fcc 상에서 여러 C 활동도에서의 C 용해도를 보여주는 실험 자료 [42]를 Fig. 4-3에 나타내었다. 등활동도 곡선은 직선이 아니므로 그 기울기는 상수가 아니고 조성에 따라 변하게 된다. Darken의 실험 [25]이 행해진 조성 영역, 즉 $y_C=0.014\sim0.028$ (0.3~0.6 wt% C) 영역에서 D_{CSi}^{Fe}/D_{CC}^{Fe} 는 Fig. 4-3으로부터 약 0.135~0.235 사이의 값이 얻어진다. 이 값을 이용하여 Darken의 실험을 모사한 후 실험 자료 또는 수식화된 열역학 자료를 이용하여 계산한 결과와 비교하면 앞서 유도한, 침입형 원소의 확산 계수와 상태도(침입형 원소의 등포텐셜 곡선) 간 관계의 타당성을 확인할 수 있을 것이다.

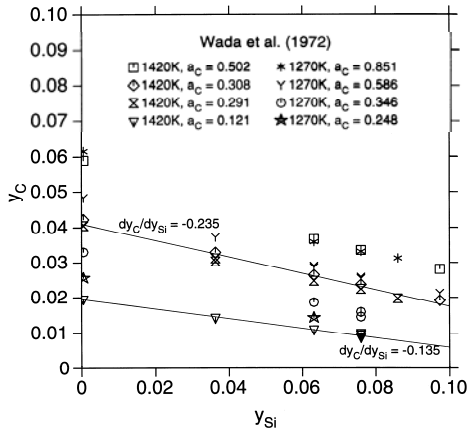


Fig. 4-3
Fcc Fe-Si-C 3 원 합금에서의 1420, 1270K 탄소 등활동도 [38,42].

3) Darken's uphill diffusion의 시뮬레이션

다원 합금계에서는 확산 계수가 행렬 형태를 가지고, 이 중 off-diagonal 항은 다원 확산의 특징을 나타내는 중요한 항이라는 것을 앞에서 살펴보았다. 여기서는 Fe-Si-C 합금계에서 나타난 uphill diffusion 현상을 확산 simulation 기법을 통해 재현해 보고자 한다. C 확산 유속에 대한 표현에서의 off-diagonal 항에 해당하는 $D_{C_{Si}}^{Fe}$ 의 값을, 한번은 식 (4-50)의 표현을 이용하여 수식화된 열역학 함수로부터 구해내고 다른 한번은 식 (4-52)의 관계를 이용 Fig. 4-3의 열역학 정보로부터 결정하여 시뮬레이션을 수행한 후 그 결과를 비교할 것이다. 시뮬레이션을 수행하기 전에 다원 확산 방정식을 수치해석적으로 푸는 과정을 먼저 살펴보자.

자유표면에서의 확산 유속이 없을 때, 단상 확산 문제에서 확산 simulation 결과로 구해지는 것은 시간에 따른 농도 profile의 변화이다. 이는 Fick's 2 법칙으로 알려진 다음의 mass balance equation의 해로부터 얻어진다.

$$\frac{\partial C_k}{\partial t} = -\nabla \cdot J_k = \sum_{j=1}^{n-1} \nabla \cdot (D_{kj}^n \nabla C_j) \quad (4-53)$$

다원 합금계 확산에서는 위의 확산방정식을 각 용질 원소별로 독립적으로 풀어서 해를 구하게 된다. 확산 쌍에서의 확산 유속이 단면적에 수직한 방향으로만 일어난다고 간주하면 모든 수식을 Cartesian coordinate 상의 1 차원에 해당하는 식으로 바꿀 수 있으며, C 및 Si에 대한 확산 방정식은 다음과 같이 표현된다.

$$\frac{\partial C_C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D_{CC} \frac{\partial C_C}{\partial x} + D_{C_{Si}} \frac{\partial C_{Si}}{\partial x} \right] \quad (4-54a)$$

$$\frac{\partial C_{Si}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D_{SiC} \frac{\partial C_C}{\partial x} + D_{SiSi} \frac{\partial C_{Si}}{\partial x} \right] \quad (4-54b)$$

위 확산 연립 방정식은 유한 차분법 (FDM : finite difference method)을 사용하여 풀 수

있다. 식 (4-54a), (4-54b)에 나타나는 미분 항들은 다음과 같이 차분화된다.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{C_i^{j+1} - C_i^j}{\Delta t} \quad (4-55)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \right] = \frac{1}{\Delta x} \left[\sqrt{D_{i+1} D_i} \frac{C_{i+1}^j - C_i^j}{\Delta x} - \sqrt{D_i D_{i-1}} \frac{C_i^j - C_{i-1}^j}{\Delta x} \right] \quad (4-56)$$

위의 식 (4-55), (4-56)에서 아래첨자 i 는 grid 번호, 즉, 좌표계의 원점으로 부터의 거리를 나타내는 부호이고, 위첨자 j 는 시간 step을 나타내는 부호이다. $\sqrt{D_{i+1} D_i}$ 는 $i+1$ 번째 grid와 i 번째 grid 사이에서의 평균 diffusivity를 나타내는 것으로 양 grid 점에서의 diffusivity의 기하평균 값으로 주어진다.

위와 같은 FDM을 이용하여 Fe-Si-C 합금에서의 Darken [25] uphill diffusion을 simulation 한 결과를 검토해 보자. 3 월계 결과를 보기 전에 우선 간단한 2 월계 확산 simulation이 어떻게 수행되는지를 이해할 필요가 있다. 아래에는 확산계수가 조성에 무관한 상수인 경우 2 원 단상 합금에서의 확산을 simulation 할 수 있는 program code를 예로 보이고 있다. 이 code를 이용해서 표면에서 용질을 제거하는 경우 (표면 농도 0) 및 표면으로부터 용질 원자를 주입하는 경우 (표면 농도 0.05)에 대한, 시간에 따른 simulation 결과를 같이 도시하였다.

2 원 확산 simulation code (확산계수가 조성에 관계없이 상수인 경우)

```

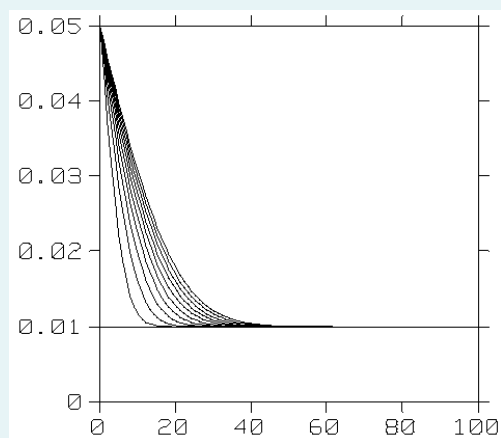
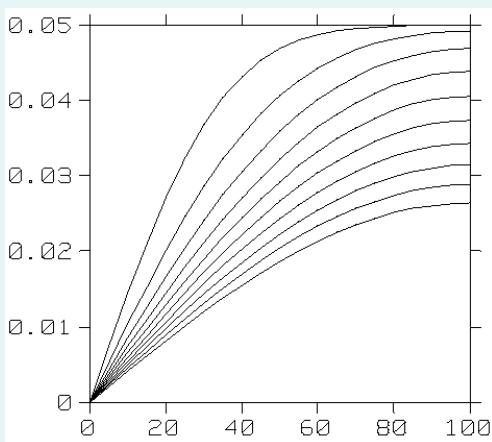
implicit integer (i-n)
implicit double precision (a-h,o-z)
dimension U(1000), UF(1000)
c
write(*,'(a)',advance='NO') ' Length of Simulation (micro-m) ? '
read(*,*) XL
write(*,'(a)',advance='NO') ' Initial Composition (U-fraction) ? '
read(*,*) Uini
write(*,'(a)',advance='NO') ' Boundary (Left-end) Composition ? '
read(*,*) U0
write(*,'(a)',advance='NO') ' Diffusion Coefficient (cm^2/sec) ? '
read(*,*) D
write(*,'(a)',advance='NO') ' Reaction Time (sec) ? '
read(*,*) Tend
write(*,'(a)',advance='NO') ' number of grid ? '
read(*,*) n
c
D = 1.d+08 * D
dx = XL / dble(n-1)
dt = 0.25d0 * dx * dx / D
dtdx = D * dt / dx / dx
c
xiter = Tend / dt
nprnt = idint(xiter/10.d0)
c
c initial condition
c
U = Uini

```

```

UF = Uini
time = 0.d0
iter = 0
open(unit=1,file='result.txt',status='unknown')
write(1,'(a,f12.6)') '$ time = ', time
write(1,'(f6.2,f12.6,a)') 0.d0, uf(1), ' M'
do i = 2, n
    write(1,'(f6.2,f12.6)') dble(i-1)*dx, uf(i)
enddo
c
c   Boundary condition
c
U(1) = U0
UF(1) = U0
U(n+1) = U(n-1)
c
c   update of diffusion profile by FDM
c
1 iter = iter + 1
  time = time + dt
  do i = 2, n
      uf(i) = u(i) + dtdx * ( u(i+1) - 2.d0*u(i) + u(i-1) )
  enddo
  uf(n+1) = uf(n-1)
  u = uf
c
c   Print results at every "nprnt"th step
c
if(mod(iter,nprnt) .eq. 0) then
    write(1,'(a,f12.6)') '$ time = ', time
    write(1,'(f6.2,f12.6,a)') 0.d0, uf(1), ' M'
    do i = 2, n
        write(1,'(f6.2,f12.6)') dble(i-1)*dx, uf(i)
    enddo
endif
c
if(time.lt.tend) goto 1
stop
end

```



2 원계 확산 simulation에서는 한 종류의 용질 원자에 대해서만 확산 profile을 계산하면 된다. 즉, 식 (4-54)와 같은 확산 방정식을 하나의 용질 원자에 대해서만 풀면 되고, 오른편 항의 수도 하나만 된다. 이 부분은 위 예제에서 굵은 글씨로 표시되어 있다. 3 원계 확산 simulation을 위해서는 식 (4-54)에 나타낸 것처럼 확산 방정식이 두 개가 되고, 각 방정식에서 오른편 항의 수도 용질 원자의 수와 같은 두 개가 된다. 또한 확산 계수도 실제 원소의 이동도와 실제 합금계의 thermodynamic factor를 고려한, 보다 실질적인 값이 이용이 되어야 한다. 수식화된 열역학 자료를 이용한 경우의 시뮬레이션 결과는 Fig. 4-4a에 나타낸 바와 같다. 또한, D_{SiC}^{Fe} 를 무시하고 D_{CSi}^{Fe}/D_{CC}^{Fe} 에 대해 Fig. 4-3으로부터 구한 값 (0.135~0.235)의 중간치인 0.185를 주었을 경우, 시뮬레이션결과는 Fig. 4-4b에 나타낸 바와 같다. 두 결과의 비교를 통하여 상태도 정보로부터 구한 확산계수를 이용한 계산 결과가 수식화된 열역학정보를 이용한 계산 결과에 비해 결코 나쁘지 않다는 것을 알 수 있다. Darken의 실험이 1323 K에서 이루어진 반면 Fig. 4-3의 실험 자료들은 1420 및 1270 K에서 측정된 것이고, 본질적으로 직선이 아닌 등활동도 곡선을 무리하게 직선으로 생각하여 기울기 값을 구한 만큼 0.185 라는 값이 상당히 근사적인 값임에도 불구하고 Fig. 4-4b는 우수한 시뮬레이션 결과를 보이고 있다. 이는 앞서 유도한 3 원 확산 계수와 상태도 간의 관계가 타당하다는 것과, 또한 수식화된 열역학 자료를 구할 수 없는 경우 침입형 원소의 등포텐셜 곡선을 이용하는, 앞서 제시한 방법이 off-diagonal 항의 확산 계수를 구해내기 위한 차선의 방법으로 활용될 수 있음을 보여주는 것이다. 이는 Fe-M-C 또는 Fe-M-N 형태, 즉 하나의 침입형 원소를 포함하는 3 원 합금계에 대해 적용되는 방법이지만, 4 원계 이상 다원 합금계에 대해서도 구성 3 원계로 부터 얻어낸 D_{CM}^{Fe}/D_{CC}^{Fe} 또는 D_{NM}^{Fe}/D_{NN}^{Fe} 값을 그대로 이용함으로써 적용이 가능하다는 것을 보인 바 있다 [38].

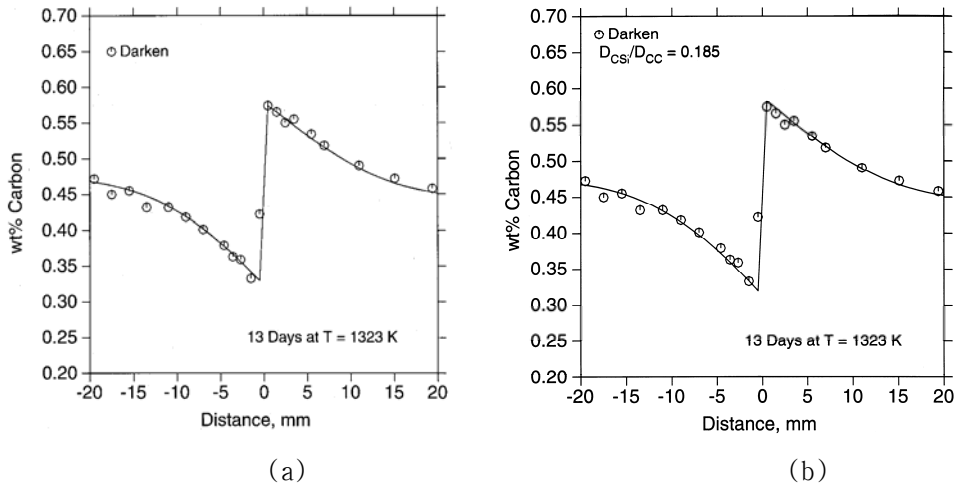


Fig. 4-4 Fe-3.8wt%Si-C / Fe-C 합금 접합체에서, 확산 계수 D_{CSi} 값에 대해 (a) 수식화된 열역학 data 및 (b) Fig. 4-3의 탄소 등활동도 자료를 이용하여 값을 얻어낸 후 Darken uphill diffusion [25]을 시뮬레이션한 결과

4.3 다원 확산 simulation

다원계 단상 합금 내에서의 확산방정식을 finite difference method (FDM)를 이용하여 푸는 방법은 앞의 4.2 절 3) 항에서 기술한 바 있다. 이 경우 확산 simulation을 통해 얻어지는 정보는 시간에 따른 각 원소 농도 (조성) profile의 변화이다. 서로 다른 두 상이 접촉하고 있고 경계면을 통해 확산 반응을 하는 경우에는 각 상 내부에서의 농도 profile의 변화 외에 각 상의 성장·소멸 거동을 기술할 수 있어야 한다. 확산 반응을 통한 상의 성장·소멸은 경계 이동 방향 및 속도를 통해 표현되기 때문에 수치해석 과정에는 경계 이동 속도를 계산하는 과정이 포함되게 된다. 다원, 다상 확산 simulation에서 경계 이동 속도는 다음의 flux balance equation에 의해 기술된다.

$$v = \frac{J_k^{R/L} - J_k^{L/R}}{C_k^{R/L} - C_k^{L/R}} \quad (4-57)$$

편의상 경계면을 중심으로 왼쪽의 상은 L, 오른쪽의 상은 R로 표시할 경우, C와 J에서의 R/L과 L/R은 각각 R상과 L상의 경계면 상에서의 농도와 확산 유속을 나타낸다. v는 경계 이동속도이다.

Flux balance equation이 유도되는 과정을 좀 더 면밀하게 살펴보기 위해, FDM 한 time step에 대해 한 용질 원소의 농도 변화와 경계 이동을 도식적으로 나타내면 Fig. 4-5와 같다.

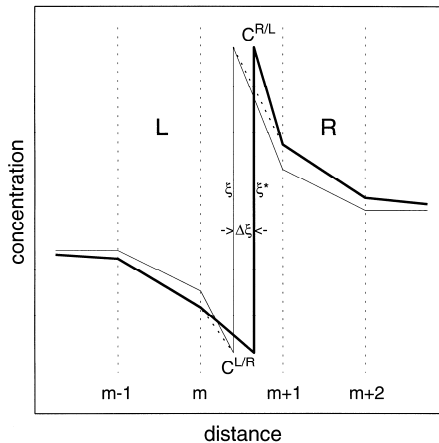


Fig. 4-5 2 상 확산 반응 시 계면의 이동을 FDM으로 simulation 할 때, 한 time step이 지난 후 농도 profile 및 계면 위치를 정성적인 변화

Fig. 4-5에서 가는 실선은 한 time step 초기의 농도 profile을 나타낸다. 가는 점선은 한 time step 동안 각 상 내부에서의 확산에 의한 농도 profile의 변화를 나타내며, 굵은 실선은 각 상 내부 농도 profile의 변화와 경계 이동이 반영된 최종 농도 profile을 나타낸다. ξ 와 ξ^* 는 적용된 좌표계 상에서 계면의 위치를 나타내는 변수로서, 각각 한 time step이 시작될 때와 끝날 때의 계면 위치를 나타내며, $\Delta\xi = \xi^* - \xi$ 는 한 time step 동안의 계면 이동거

리가 된다. 즉, 한 time step 동안에 Fig. 4-5에서는 상 내부에서의 농도 변화와 경계 이동이라는 두 가지 변화가 나타난다. 이러한 변화는 동시에 일어나는 것이지만, FDM 에서는 각 변화가 순차적으로 일어난다고 간주한다. 우선, 각 상 내부에서의 농도 변화, 즉 Fig. 4-5의 가는 실선으로 부터 가는 점선으로의 변화는 식 (4-53)으로 주어진 mass balance equation을 각 grid point에 대해 적용함으로써 계산한다. 그 결과, Fig. 4-5에서와 같은 상황의 경우, L 상에서는 용질원소의 양이 감소하고, R 상에서는 용질원소의 양이 증가하게 된다. 양 상에서 용질 원소량 변화 크기 (절대값)가 같을 때에는 경계의 이동이 없다. 그러나 일반적으로 양 상에서의 용질 원소 변화량은 서로 다르고, 이는 해당 용질 원소 총량의 변화를 야기하게 되는데, 한 time step 동안 계면의 이동 량은 이러한 용질 원소 총량의 변화를 해소시키는 방향으로 일어난다고 보고 계산이 이루어진다.

편의상 Cartesian coordinate의 경우를 예로 들 경우, 한 time step 동안에 각 상 내의 확산으로 인해 발생하는 합금 내 총 용질 원소 량의 변화는 계면에서 양 상의 확산 유속의 차이, 즉, net flux를 계산하고 이에 time step 의 크기 Δt 를 곱함으로써 용질 원소량의 변화를 추정하는 것이다. 이러한 방법에 의해 Δt 동안 발생하는 용질 원소의 변화량 (Fig. 4-5의 경우 증가량)은 다음과 같이 수식적으로 표현된다.

$$\Delta m_k = (J_k^{R/L} - J_k^{L/R}) \cdot \Delta t \quad (4-58)$$

또한, 계면이 $\Delta \xi$ 만큼 이동할 때 발생하는 총 용질 원소 량의 변화 (Fig. 4-5 경우 감소량)를 계산하기 위해 일반적으로 많이 쓰이는 방법은 계면 이동 량에 양 상의 계면 농도 차이를 곱하는 것이다.

$$\Delta m_k = (C_k^{R/L} - C_k^{L/R}) \cdot \Delta \xi \quad (4-59)$$

계면 이동이 각 상 내 확산으로 인한 용질 원소 량의 변화를 해소하는 방향으로 일어난다는 것은 위의 식 (4-58)과 (4-59)에서 계산된 Δm 값이 같다는 것을 의미한다. 이로부터

$$v = \frac{\Delta \xi}{\Delta t} = \frac{J_k^{R/L} - J_k^{L/R}}{C_k^{R/L} - C_k^{L/R}} \quad (4-60)$$

으로 식 (4-57)에 소개했던 flux balance equation이 얻어지는 것이다.

다윈, 다상 확산 simulation 과정에서 식 (4-60)으로 주어진 flux balance equation을 풀기 위해서는 계면을 이루는 양 상에서의 계면 농도 $C^{R/L}$ 과 $C^{L/R}$ 을 알아야 한다. 확산 율속 변화에서는 계면을 이루는 두 상 간에 국부 평형을 가정할 수 있다. 즉, 상태도 상의 2 상 평형 농도를 계면 농도로 간주할 수 있다. 2 원 확산 문제의 경우 일정한 온도에서 두 상 사이의 평형 농도는 항상 결정이 되어 문제가 없다. 그러나 3 원계의 경우 두 상 사이에는 tie-line으로 연결되어 있는 무한한 수의 평형 농도 set가 존재한다. 실제로 압력과 온도가 정해져 있을 때 n 성분계 2 상 평형에는 n-2 개의 자유도가 존재한다. 한편, 식 (4-60)에 주어진 flux balance equation은 각 용질 원소마다 각각 정의가 될 수 있다. n 성분계의 경우 flux balance equation의 수는 n-1개가 된다. 각각의 식에서 계면 이동 속도 v가 정의가 되는데, 이 계면 이동속도는 항상 동일해야 한다. 즉 n-1개의 flux balance equation은 서

로 같은 계면 이동 속도를 보여야 한다는 조건이 추가되며 이로부터 $n-2$ 개의 독립적인 관계식을 유도해 낼 수 있다. 다원 다상 확산 시뮬레이션에서는 flux balance equation으로부터 계면 이동 속도를 구하기 전에 위와 같이 얻어진 $n-2$ 개의 비선형 연립방정식을 풀어서 계면 조성을 구하는 작업이 선행되게 된다.

다상 확산 반응을 수치해석적으로 simulation 할 때 발생하는 실질적인 문제는 flux balance equation을 FDM으로 푸는 과정에서 각 용질 원소의 mass balance가 유지되지 못한다는 점이다. 이는 1890년 Stefan Problem이라는 이름으로 문제가 제기된 후 100 년이 넘도록 아직까지 완벽한 해결을 보지 못한 문제이다. 식 (4-60)에는 몇 가지 mass balance error의 소지가 내포되어 있다. 첫 번째는 각 상 내부에서의 확산으로 인한 용질 원소의 변화량을 계면에서의 net flux로부터 계산하였다는 것으로, 식 (4-58) 자체가 정확한 식이 아니라는 점이다. 두 번째는 계면 이동으로 인한 용질 원소량의 변화가 Fig. 4-5로부터도 알 수 있듯이, 계면에서의 농도 차이 ($C^{R/L} - C^{L/R}$)에 Δx 를 곱한 직사각형 형태가 아니라는 것으로, 식 (4-59) 역시 정확한 표현이 아니라는 점이다. 확산 방정식을 FDM으로 푸는 데는 movable grid method와 fixed grid method라는 두 가지 방법이 이용되는데 (Fig. 4-5는 후자의 경우를 보여준다), 두 가지 방법 각각이 위에 언급한 이유들 이외에 추가로 mass balance error를 유발할 수 있는 소지를 포함하고 있다. 다상 확산방정식을 수치해석적으로 풀려는 시도가 수십 년 전부터 있어 왔음에도 불구하고, mass balance error의 감소-제거에 관심을 가지고 이 문제에 대한 체계적인 고찰이 이루어지기 시작한 것은 비교적 최근의 일이다 [43-45]. 여기서는 fixed grid method에 기반을 둔 수치해석적 방법을 이용하여, 앞서 언급한 바와 같이, 단상이 아닌 다상 합금 간 확산 반응 시 접합 시 계면에서의 상 분포 변화를 예측하는 문제와 오스테나이트계 스테인레스 강의 응고 시 δ -페라이트 잔류 량과 응고 편석의 예측 문제를 simulation 한 예를 간략하게 소개하면서 그 가능성과 한계 및 추후의 발전 방향을 모색해 보고자 한다.

1) 다상 합금 간 계면 반응

4 장에서 현재까지 다룬 모든 확산 문제는 단상 (single-phase) 합금 간의 확산 반응에 관한 것이다. 그러나 실용 금속 합금들은 대부분 제 2 상, 제 3 상 입자들을 포함하고 있으며, 확산 simulation도 이러한 다상 합금 내의 또는 다상 합금 간의 확산 반응을 다루어야 하는 경우가 많다. 예를 들어 침탄 과정을 simulation 하는 경우, 초기에는 침탄의 대상이 되는 합금이 단상일지라도 탄소가 표면을 통해 확산해 들어감에 따라 기지 내에 탄화물이 형성될 수 있으며, 표면으로부터의 거리에 따라 확산된 탄소의 양이 다른 만큼 형성되는 탄화물의 종류와 양이 달라지게 된다. 또한, austenite 기지를 가지는 저탄소강과 ferrite 기지에 탄화물을 포함한 고합금강을 접합시키는 경우, 계면 부근에는 확산 반응으로 인해 예측하기 어려운 조직과 탄화물 분포가 얻어지는 경우가 있다. 위와 같은 경우는 multiphase mixture에서 확산이 일어나고 있기 때문에, 지금까지 다룬 확산 simulation 기법만으로는 접근이 불가능하며, multiphase mixture에서의 확산을 기술할 수 있는 새로운 simulation 기법이 개발되어야 한다. 기법에 대한 상세한 설명은 참고문헌 [46]에 소개되어 있으며, 여기서는 그 주요 결과를 살펴보기로 한다.

다상 합금간의 확산 반응에 대한 모델 실험으로서, Fe-Cr-Ni 계에서의 $\alpha+\gamma/\gamma+\alpha$ 합금

간 확산 반응이 발표된 바 있다 [47]. α (페라이트)가 기지상이면서 약 35%의 γ (오스테나이트)를 포함하는 Fe-24.3Cr-6.9Ni 합금과 γ 가 기지상이면서 약 25%의 α 를 포함하는 Fe-40Cr-29.4Ni 합금을 접합시키고 열처리한 후 계면 부근에서 조성과 조직의 변화를 관찰하였는데, Fig. 4-6은 위와 같은 확산 쌍을 1100°C에서 100시간 동안 열처리한 후의 계면에서의 조직을 나타낸다.

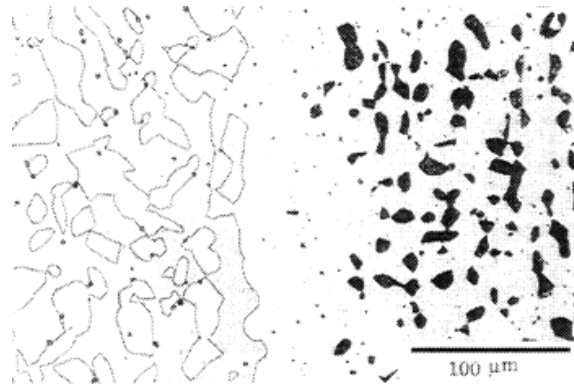


Fig. 4-6 Fe-24.3Cr-6.9Ni / Fe-40Cr-29.4Ni 확산 쌍을 1100°C에서 100시간 열처리한 후의 조직 사진 [35] (원저자 허락 취득)

이 확산 반응은 계면에서 제 2상 입자가 없어지고 γ 단상 영역이 형성된다는 것이 특징이다. 이와 같은 확산 반응에 대한 시뮬레이션은 대상 합금에 단상이 아닌 혼합체라는 점을 고려하여 확산 계수를 수정하고, 각 위치에서 확산 시뮬레이션과 상평형 계산을 병행함으로써 이루어질 수 있었다 [46]. 계면으로부터의 거리에 따라 각 상의 조성이 어떻게 변화하는지에 대한 시뮬레이션 결과와 실험 결과는 Fig. 4-7a,b에 도시한 바와 같다. Fig. 4-7a,b에서 계면($x=0$)을 기준으로 왼쪽은 α 가 기지인 합금이고 오른쪽은 γ 가 기지인 합금이다. 계면 주위에서의 급격한 조성 변화 양상이 시뮬레이션을 통해 잘 예측될 수 있음을 확인할 수 있다. 특히, 실험 미세 조직에서 계면에 나타난 γ 단상 영역은 Fig. 4-7a,b에서 bcc 곡선이 끊어진 부분으로 잘 나타나있다. Fig. 4-7c는 Fig. 4-7a,b의 조성 측정 결과로부터 계산된 합금 조성 (overall composition)의 변화를 Fe-Cr-Ni 상태도 등은 단면도에 나타낸 것으로, 초기 조성에 해당하는 두 조성 사이의 확산 경로를 보여준다. 이 반응은 Cr, Ni의 활동도가 높은 고합금 (40Cr-29.4Ni 합금)에서 상대적으로 Cr, Ni의 활동도가 낮은 저합금 (24.3Cr-6.9Ni 합금) 쪽으로 Cr과 Ni 원자가 확산해 가는 과정이라 볼 수 있으며, 확산이 상대적으로 느린 γ 를 기지상으로 하는 고합금 내에서의 Cr, Ni 확산이 속도를 결정한다고 생각할 수 있다. 이때 확산 속도가 빠른 Cr이 먼저 고합금에서 저합금 영역으로 빠져나감으로 해서, 계면에 인접한 고합금 내 일부 구간에서는 Cr에 비해 상대적으로 Ni 농도가 높아질 것을 예상할 수 있으며, 이로부터 γ 단상 영역이 발생하는 것을 정성적으로 설명할 수 있다. 확산 시뮬레이션은 이와 같은 계면 반응 양상을 보다 정량적으로 분석할 수 있게 해주는 것이라 볼 수 있다.

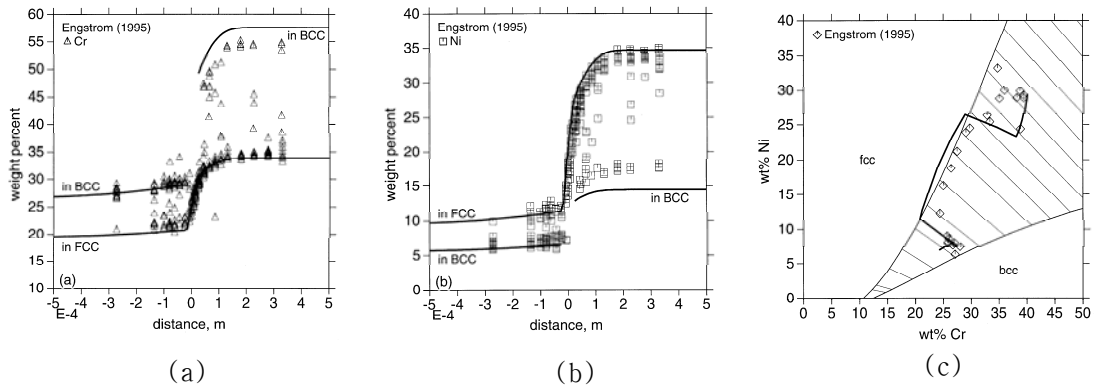


Fig. 4-7 Fe-24.3Cr-6.9Ni / Fe-40Cr-29.4Ni 확산 쌍을 1100°C에서 100시간 열처리 한 후 계면 부근에서의 (a) Cr 농도 (b) Ni 농도 (c) 합금 조성 변화 [46].

2) 응고 편석 및 상분포

18Cr-8Ni 강으로 알려진 304 스테인레스 강은 오스테나이트계임에도 불구하고 응고 초기 δ -페라이트가 초정도로 형성된다. 이러한 δ -페라이트는 온도의 저하와 함께 오스테나이트가 형성되면서 성장이 둔화되고 오스테나이트의 성장과 함께 소멸되기 시작한다. 응고가 열역학 평형 상태를 유지하면서 진행된다면 초기에 형성된 δ -페라이트는 1200°C 근방에 이르러 모두 소멸되나, 실제 제강 공정의 냉각 속도에서는 속도론적인 이유로 모두 소멸되지 않고 일부가 잔류하게 된다. 응고 완료 후 이러한 δ -페라이트의 잔류량은 응고 균열, 열간 가공성 등 강 특성에 영향을 주기 때문에 이를 예측하고 제어하기 위한 노력이 다각적으로 이루어지고 있다. Fig. 4-8은 Fe-18.2Cr-8.7Ni-1.2Mn-.6Si-.04C-.03S-.025P의 조성을 가지는 304 스테인레스 강에 대한 일방향 응고 실험을 대상으로 하여, 온도에 따른 δ -페라이트의 양과 각 상 내부에서 용질 원자의 분포 변화를 나타낸 것으로, 해당 실험 자료와 이를 Fe-Cr-Ni-C 4원 합금으로 간주하고 동일 냉각 조건에서 simulation 한 결과가 비교되어 있다. 각 상 내부에서의 용질 원자 조성에 대한 실험 측정은 오스테나이트 영역, 페라이트 영역의 임의의 위치에서 이루어진 것으로 각 온도에서 하나의 값으로 나타나 있지만 실제 simulation에서는 수지상의 중심으로부터 수지상 간 영역에 이르는 동안 위치에 따라 다른 값이 얻어지게 된다. Fig. 4-8b에서 simulation 결과는 각 상 영역에서의 최고치와 최저치를 같이 표시하여 조성의 범위를 보여주고 있으며, 이러한 조성 범위는 용질 원자의 확산 속도가 큰 페라이트보다는 확산 속도가 작은 오스테나이트에서 상대적으로 넓게 나타난다.

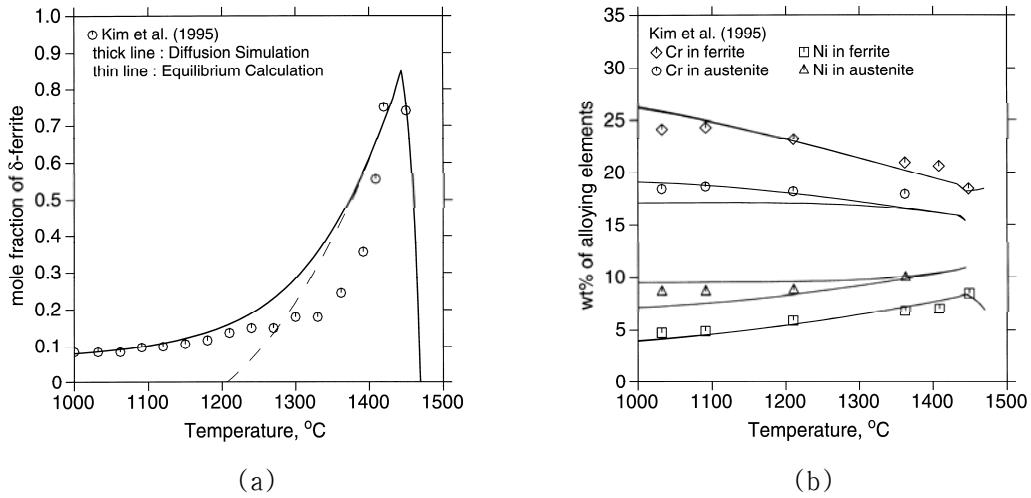


Fig. 4-8 일방향 응고시킨 304 스테인레스 강에서 온도에 따른 δ -페라이트 잔류량의 변화 및 각 상 내부 용질 원자 분포에 대한 확산 시뮬레이션과 실험 결과의 비교 [48]

이 시뮬레이션은 실제 수지상 조직의 발달을 기술하는 것은 아니고, 수지상을 실린더 형태로 간주한 후 반지름 방향으로 확산을 통한 고상 성장을 1차원적으로 기술하는 것이다. 이 시뮬레이션에서 응고 진행에 따른 수지상 성장과 상변화를 어떻게 모델링 하였는가는 Fig. 4-9와 같이 도시할 수 있다. Fig. 4-9a에는 실제 simulation이 수행되는 영역이 volume element로 표시되어 있다. 이는 2차 수지상을 실린더 형태 간주하고 수지상의 성장을 실린더가 반지름 방향으로 성장해 나가는 것으로 간주하면서 실린더 간격은 실제 응고조직 상에서 2차 수지상 간 간격으로 정한 것에 해당하며, volume element 내에서는 응고 진행에 따라 Fig. 4-9b에 도시한 것과 같은 상변화가 일어나게 된다.

이 simulation에는 세 종류의 서로 독립적인 모델 상수 값들이 활용된다. 하나는 해당 합금계 열역학 계산을 위한 열역학 모델 상수이고, 다른 하나는 확산 계수이며, 마지막 하나는 실린더의 최종 크기(반지름)이다. 앞의 두 종류의 모델 상수들은 다원 합금계 확산 변태 시뮬레이션에서 일반적으로 필요한 자료들로, 확산 시뮬레이션의 물리적 상황과는 상관없이 독립적으로 수식화된 자료들을 이용하게 된다. 세 번째 상수인 실린더의 크기는 시뮬레이션의 대상이 되는 물리적 상황에 맞추어 값을 주게 되며, Fig. 4-8의 결과는, 시뮬레이션에서 실린더와 실린더 사이의 거리가 실제 응고 조직 관찰을 통해 얻어진 2차 수지상 간의 거리에 해당한다고 간주하여 얻어진 결과이다. 다양한 조건에서의 simulation 결과에 대한 면밀한 분석을 통해 [48], 실린더의 크기에 대해, 1차 수지상 간 거리에 해당하는 값을 주었을 때보다 2차 수지상 간 거리에 해당하는 값을 주었을 때, 실험 결과가 보다 잘 재현됨을 확인할 수 있으며, 반응 면적이 상대적으로 넓은 2차 수지상 계면에서의 반응이 전체 상 분율에 결정적인 영향을 미치는 것으로 분석된다.

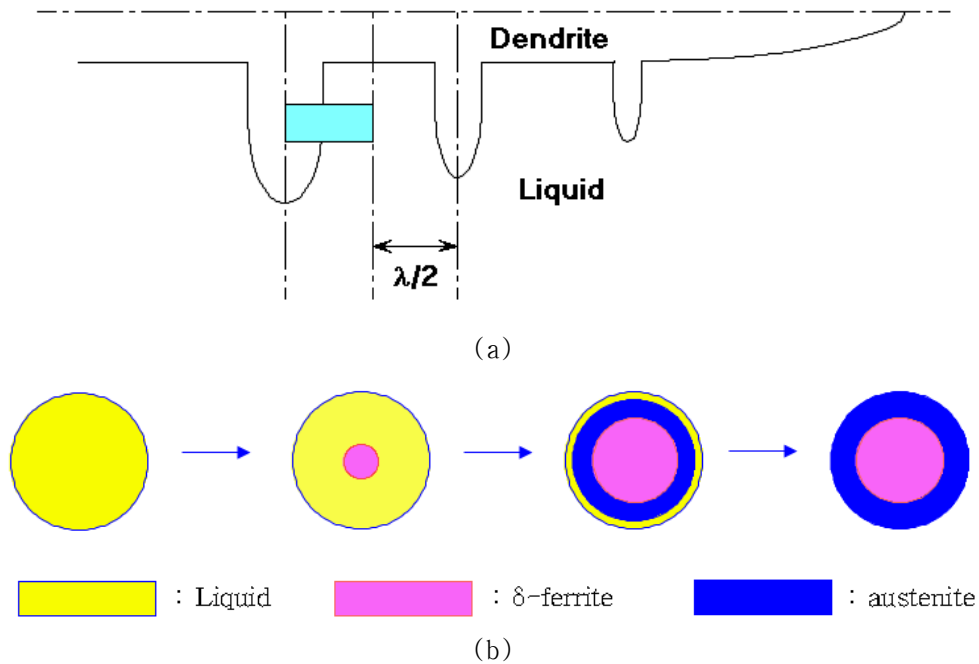


Fig. 4-9 304 스테인레스 강 응고 시뮬레이션 모델링에 대한 정성적 도시

(a) 확산 시뮬레이션이 수행되는 volume element

(b) 실린더 내부에서 응고 진행에 따른 상 변화 과정

수지상 조직의 발달을 단순한 실린더의 반지름 방향으로의 성장으로 단순화하였다는 한계에도 불구하고, 위의 시뮬레이션은 해당 실험 결과를 만족할 만한 정도로 재현해 내고 있다고 평가할 수 있다. 특히, 임의의 값을 줄 수 있는 모델 상수가 실린더의 크기 하나뿐이라는 점은 보다 일반적인 합금계의 응고 현상에 대해 위의 시뮬레이션 기법을 활용할 수 있음을 시사한다. 그러나, 위와 같은 확산 시뮬레이션 기법을 합금·공정 설계 과정에 보다 실질적으로 활용할 수 있기 위해서는 아직 많은 추가 연구를 필요로 한다. 가장 문제가 되는 부분으로, 실제 제강 과정에서는 슬라브 표면으로부터의 두께 위치에 따라 δ-페라이트 잔류량이 달라진다는 사실을 들 수 있다. 그 이유로 냉각 속도의 차이에 따른, 2차 수지상 간거리의 변화 또는 응고 형태의 변화를 들 수도 있고, 거시 편석으로 인해 합금 조성 자체가 두께 방향으로 달라질 수 있음을 들 수도 있다. 어느 경우건, 계면의 두께를 고려하지 않는 현 시뮬레이션 기법으로는 해결하기 어려운 요인이며, 이에 대한 정량적 접근이 가능하기 위해서는, 근본적으로 다른 접근 방법을 가진 새로운 시뮬레이션 기법이 창안되어야 할 것이다.

위 문제를 극복할 수 있는 새로운 simulation 기법은 상변태 반응 중 미세조직의 변화 자체를 시뮬레이션 대상으로 삼으면서, 응고 과정의 경우 조건에 따라 수지상 간 간격이 어떻게 달라지는지를 예측해 낼 수 있을 필요가 있다. 또한, 여기서 깊이 있게 다루지는 않았지만 mass balance error를 보다 근본적인 차원에서 해결해 낼 수 있을 필요가 있다. 현재까지 개발된 열역학 계산 기법, 다원 확산 모델링 기법을 모두 흡수하면서 위에 열거한 문제들을 한꺼번에 해결한 새로운 상변태 simulation 기법이 1990년대 초중반부터 약 20년에 걸쳐 발전이 되어 왔다. 이 기법이 본 교재 다음 장에서 소개할 phase field 기법이다.

참고 문헌

1. L. Kaufman and H. Bernstein, "Computer Calculation of Phase Diagrams," New York, Academic Press, 1970.
2. H.L. Lukas, S.G. Fries, and B. Sundman, "Computational Thermodynamics – The Calphad method," UK, Cambridge University Press, 2007.
3. M. Hillert and L.-I. Staffansson, *Acta Chem. Scand.* 24, 3618 (1970).
4. B. Sundman and J. Ågren, *J. Phys. Chem. Solids* 42, 297 (1981).
5. J.H. Wernick, "Topologically Closed-Packed Structures" in *Intermetallic Compounds*, J.H. Westbrook, ed., Robert E. Krieger Publ. Co., Huntington, 1977.
6. B. Sundman, *J. Phase Equilibria* 12, 127 (1991).
7. I. Ansara, B. Sundman and P. Willemin, *Acta Metall.* 36, 977 (1988).
8. E.A. Guggenheim, *Proc. R. Soc. A* 148, 304 (1935).
9. A.D. Pelton and M. Blander, *Metall. Trans.* 17B, 805 (1986).
10. G. Eriksson, P. Wu and A.D. Pelton, *CALPHAD* 17, 189 (1993).
11. F. Sommer, *Z. Metallkd.* 73, 72 and 77 (1982).
12. B.-J. Lee and B. Sundman, unpublished work at KTH, Stockholm, 1999.
13. M. Hillert, B. Jansson, B. Sundman and J. Ågren, *Metall. Trans.* 16A, 261 (1985).
14. A. Fernandez Guillermet and P. Gustafson, *High Temperature – High Pressure* 16, 591 (1985).
15. G. Inden, *Proc. Calphad V*, III-(4)-1, Dusseldorf, 1976.
16. M. Hillert and M. Jarl, *CALPHAD* 2, 227 (1978).
17. W. Xiong, Q. Chen, P.A. Korzhavyi, M. Selleby, *CALPHAD* 39, 11 (2012).
18. F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. (USA)* 30, 244 (1944).
19. A.T. Dinsdale, *CALPHAD* 15, 317 (1991).
20. X.-G. Lu, M. Selleby, B. Sundman, *CALPHAD* 29, 49 (2005).
21. Byeong-Joo Lee, *CALPHAD* 16, 121 (1992).
22. 이병주, *대한금속학회지* 31, 480 (1993).
23. 이병주, *대한금속학회지* 33, 766 (1995).
24. M. Hillert, *Physica* 103B, 31 (1981).
25. L.S. Darken, *Trans. AIME* 180, 430 (1949).
26. L. Onsager, *Phys. Rev.* 37, 405 (1931); *Phys. Rev.* 38, 2265 (1931).
27. L. Onsager, *Annals New York Academy of Science* 46, 241 (1945-6).
28. L.S. Darken, *Atom Movements*, p.1, ASM, Cleveland (1951).
30. J.S. Kirkaldy, *Can. J. Phys.* 35, 435 (1957); *Can. J. Phys.* 36, 899 (1958); *Can. J. Phys.* 36, 907 (1958); *Can. J. Phys.* 36, 917 (1958); *Can. J. Phys.* 37, 30 (1959).
31. J.S. Kirkaldy and G.R. Purdy, *Can. J. Phys.* 40, 208 (1962).
32. J.S. Kirkaldy, D. Weichert and Zia-Ul-Haq, *Can. J. Phys.* 41, 2166 (1963).
33. J.S. Kirkaldy, J.E. Lane and G.R. Mason, *Can. J. Phys.* 41, 2174 (1963).
34. J.E. Lane and J.S. Kirkaldy, *Can. J. Phys.* 42, 1643 (1964).
35. J.S. Kirkaldy and J.E. Lane, *Can. J. Phys.* 44, 2059 (1966).

36. J.S. Kirkaldy and G.R. Purdy, *Can. J. Phys.* 47, 865 (1969).
37. J. Ågren, *J. Phys. Chem. Solids* 43, 421 (1982).
38. B.-J. Lee, *J. Phase Equilibria* 22, 241–246 (2001).
39. J. Ågren, *Scripta Metall.* 20, 1507 (1986).
40. P. Gustafson, *Scand. J. Metall.* 14, 259 (1985).
41. C. Wells, W. Batz and R.F. Mehl, *Trans. AIME, J. Metals* 188, 553 (1950).
42. T. Wada, H. Wada, J.F. Elliott and J. Chipman, *Metall. Trans.* 3, 1657 (1972).
43. S. Crusius, G. Inden, U. Knoop, L. Höglund and J. Ågren, *Z. Metallkd.* 83, 673 (1992).
44. B.-J. Lee and K.H. Oh, *Z. Metallkd.*, 87, 195 (1996).
45. B.-J. Lee, *Metals and Materials* 5, 1 (1999).
46. B.-J. Lee, *Scripta Materialia* 40, 573 (1999).
47. A. Engström, *Scand. J. Metall.* 24, 12 (1995).
48. B.-J. Lee, *Z. Metallkd.* 90, 522 (1999).