

|||||||
 論 文
 |||||

스트립캐스팅한 구상흑연주철 박판의 흑연화 과정에 대한 phase-field 모델링 (I) : 고용도가 없는 상의 모델링

김성균 · 나형용*

Phase Field Modeling of Graphitization in Ductile Cast Iron by Strip Casting(I) : Modeling of Phases with Negligible Solubility

Sung-Gyun Kim and Hyung-Yong Ra*

Abstract

This study aims at the phase-field modeling of the phase transformation in graphitization of the cast iron. As the first step, we constructed a phase-field model including the phases with negligible solubility. Under the dilute regular solution approximation, a simplified version of the phase-field model was obtained, which can be used for the phase transformation related with the stoichiometric phases. The results from the numerical calculation of the phase-field model was in good agreement with the exact analytic solution. The compositional shift due to Gibbs-Thomson effect can be reproduced within 0.5% error in the numerical calculation. The interface velocity, whereas, in numerical calculation of phase-field model appeared to be 15% larger than that from the analytic solution. This error is due to the shift of the interface position in phase-field model from the position with $\phi=0.5$.
 (Received April 21, 2000)

1. 서 론

주철은 고탄소의 Fe-Si-C 삼원계 철 합금으로, 2.5-4.0%의 탄소와 0.5-3.5%의 규소를 함유하고 있다. 주철 내에서 탄소가 흑연으로 존재하면 주조성과 절삭성이 우수하고, 시멘타이트의 형태로 존재하면 경도가 높아 내마모용 소재로 이용될 수 있다. 주철의 기계적인 특성은 흑연과 시멘타이트의 상대분율과 흑연의 형태 및 기지상의 종류에 따라 크게 달라지기 때문에, 흑연의 정출과정과 열처리에 따른 시멘타이트의 분해과정 및 기지상의 형성과정등을 이해하는 것은 매우 중요하다.

구상흑연주철이 스트립캐스팅과 같은 급속응고과정을 거치면, 높은 냉각 속도로 인해 탄소가 주로 시멘타이트형태로 정출한다[1,2]. 따라서 스트립캐스팅한 구상흑연 주철은 연성이 극히 낮으며, 이의 개선을 위해서는 흑연화 열처리를 행하여 시멘타이트를 흑연으로 분해시킬 필요가 있다. 일반적으로 흑연화 열처리는 공정시멘타이트가 흑연과 오스테나이트로 분해되는 1단계 열처리와 공석 시멘타이트가 흑연과 페라이트로 분

해되는 2단계 열처리를 거친다[3,4]. 이때 시멘타이트의 분해에 의해 생성되는 흑연의 형상과 크기는 열처리 조건에 따라 달라진다. 스트립캐스팅한 구상흑연주철 박판의 1차 흑연화 과정은 공석 시멘타이트의 분해와 오스테나이트를 통한 탄소의 확산에 의해 이루어지며, 2차 흑연화 과정은 공석 시멘타이트의 분해와 페라이트 결정립 및 페라이트 입계를 통한 탄소의 확산에 의해 이루어진다. 이때 탄소의 확산은 규소의 분포에 의해 결정적인 영향을 받게 된다. 따라서 주철의 흑연화 과정을 이해하기 위해서는 1)탄소 및 규소의 확산과 상호작용, 2)입계확산과 입내 확산의 상대적 역할, 그리고 3)흑연, 시멘타이트, 오스테나이트와 페라이트상들의 열역학적인 상대적 안정성등이 종합적으로 고려되어야 한다.

주철의 흑연화 과정은 다음과 같은 여러 가지 점들에서 전통적으로 다루어 온 상변태와 매우 다른 측면을 가지고 있다. 첫째, 흑연화과정에서 존재하는 상들의 특성이 서로 매우 다르다. 즉, 페라이트와 오스테나이트는 일정 크기의 탄소 고용도를 갖는 반면, 시멘타

군산대학교 공과대학 재료공학과(Dept. of Mater. Sci. Eng., Kunsan National University)

*서울대학교 공과대학 재료공학부(School of Mater. Sci. Eng., Seoul National University)

이트는 화학양론적 금속간화합물이며, 흑연은 다른 원소의 고용도를 전혀 갖지 않는 순수한 상이다. 둘째, 규소가 탄소의 화학 포텐셜을 크게 변화시키기 때문에 확산은 전통적인 Ficks법칙 대신 화학 포텐셜을 구동력으로 하는 일반화된 확산 방정식 (Cahn-Hilliard 확산 방정식[5])으로 다루어져야 한다[6]. 셋째, 규소가 흑연화를 가능하도록 만들어 주는 결정적인 역할을 하기 때문에 이원계 합금으로 근사될 수 없으며, 반드시 삼원계 합금으로 다루어져야 한다[6]. 넷째, 1차 흑연화는 시멘타이트가 분해되고 탄소가 오스테나이트를 통해 흑연으로 확산해 가는 과정이기 때문에 3상이 서로 공존하면서 상변태가 일어나는 상황을 다루어야 한다. 마찬가지로 2차 흑연화 과정도 시멘타이트, 흑연 및 페라이트 3상이 공존하는 상황을 다루어야 한다. 이상과 같은 흑연화과정에 있어서의 특징들은 하나 하나가 이론적 또는 수치해석적 접근에 큰 장애 요인으로 작용하며, 따라서 흑연화 과정에 대한 이론적 또는 수치해석적 접근은 거의 이루어지지 못하고 있는 실정이다.

그러나 90년대 들어서부터, 복잡한 상변태과정을 다룰 수 있는 새로운 강력한 모델이 등장하였다. Phase-field 모델이라 불리는 이 모델에서는 서로 다른 상들을 구분하기 위해 phase-field라는 질서도(order parameter)를 도입한다.

Phase-field는 주어진 상의 내부에서는 부여된 일정한 값을 가지며, 상경계에서는 한쪽 상에 해당하는 값으로부터 다른 상에 해당하는 값으로 연속적으로 변화한다. 이 모델은 변태상, 모상, 상경계등을 구분하지 않고 전체 계에 대해 통합된 형태의 방정식으로 기술될 뿐 만 아니라, 계산과정에서 계면의 위치를 추적할 필요가 없으므로 수치해석적 접근이 매우 용이하다는 큰 장점을 가지고 있다. 원래 과냉된 순금속이 응고할 때 수지상의 성장과정을 연구하기 위해 고안되었던 이 모델[7-9]은 1992년 Wheeler, Boettinger, McFadden(이하 WBM 모델)등을 비롯한 다수의 연구자들에 의해 이원계 이상 합금(binary two phases alloy)의 응고로 확장되었다[10-13]. 이후, WBM 모델은 다원계 합금, 다상 합금 모델등으로 발전되어왔으며[14-16], 응고문제 뿐 만 아니라, 철강의 고상 확산 변태, 마르텐사이트 변태, 결정립 성장등과 같은 거의 모든 종류의 상변태에 대해 적용되기 시작하고 있다. 따라서 phase-field 모델은 주철의 흑연화 과정을 연구하는데 있어서도 이상적인 도구로 이용될 수 있다. 지금까지 제시된

대부분의 phase-field 모델은 WBM 모델[10]에 근거하고 있다. 그러나 WBM모델에 근거를 둔 어떠한 phase-field 모델도 주철의 흑연화 과정에 적용될 수 없다. 이는 다음 장에서 보여주듯이, 주철의 흑연화과정에 시멘타이트라는 화학양론적 상과 흑연이라는 고용도가 없는 순물질이 존재한다는 사실에 기인한다. 따라서, 주철의 흑연화과정에 phase-field 모델을 적용하기 위해서는 무엇보다 먼저 흑연과 시멘타이트 상을 다룰 수 있는 새로운 phase-field 모델의 개발이 선결되어야 한다.

본 연구는 스트립캐스팅한 구상흑연주철 박판의 흑연화 과정에 대한 phase-field 모델링의 한 부분이다. 흑연화과정을 완전하게 모델링하기 위해서는 3원(Fe-C-Si) 3상(페라이트-시멘타이트-흑연, 또는 오스테나이트-시멘타이트-흑연)계 합금의 상변태를 다루어야 한다. 본 논문에서는 3원 3상계 흑연화 모델을 구축하기 위한 전 단계로서, 먼저 흑연과 시멘타이트같이 고용도가 거의 없는 상들을 취급할 수 있는 2원 2상계 합금의 phase-field 모델에 대해서 보고한다. 흑연화를 직접 다룰 수 있는 완전한 3원 3상계 모델에 대해서는 후속으로 보고할 예정이다.

본 논문은 다음과 같이 구성되어 있다. 첫째, 먼저 기존의 WBM 모델[10]과 Kim등이 제시한 새로운 phase-field 모델[17]의 기본 구조를 살펴보고, 이로부터 왜 주철의 흑연화 과정에 대해 WBM모델이 적용될 수 없는 반면, Kim등의 모델은 적용 가능한지를 밝힌다. 둘째, 흑연, 시멘타이트와 같은 고용도가 없는 상들에 대한 근사적인 자유에너지 밀도 함수를 이용하여, 흑연과 시멘타이트의 상변태에 대한 phase-field 모델의 지배방정식들을 유도한다. 셋째, 해석적인 해가 존재하는 상황에 대한 phase-field 모델의 수치계산 결과를 해석해와 비교하여, phase-field 모델의 타당성을 검증한다.

2. Phase-field 모델

본 연구 전체를 통해, 두 상으로 이루어진 계에서 각 상들은 α 상과 β 상으로 표현하며, 각 상에 관련된 물리량들은 모두 그 물리량위에 첨자 α 와 β 로 표시함으로써 구분될 것이다. 또한 계내에 있는 한 점의 물리적 상태는 phase-field ϕ 로 나타낸다. 즉, 한 점에서의 ϕ 값이 1 이면 β 상이고, 0 이면 α 상임을 의미

하며, 0 과 1 사이에 있으면 그 점이 α 상과 β 상 사이의 천이지역, 즉 두 상사이의 계면에 위치함을 의미한다.

2.1 WBM 모델의 한계

이원계 합금의 상변태를 묘사하는 WBM 모델[10]은 다음의 두 식으로 이루어져 있다.

$$c_t = \nabla \cdot \left[\frac{D(\phi)}{f_{cc}} \nabla f_c \right] \tag{1}$$

$$\frac{1}{M} \phi_t = \varepsilon^2 \nabla^2 \phi - w \frac{dg(\phi)}{d\phi} - f_\phi \tag{2}$$

여기서, 식(1)은 확산 방정식이며, 식(2)는 상변화 속도에 관련된 phase-field 방정식이다. 또한 c 는 합금원소의 농도, 아래 첨자 t 는 시간에 대한 미분을 나타내며, f_c 는 계의 자유에너지 밀도, $D(\phi)$ 는 ϕ 에 의존하는 확산계수, f_c 와 f_{cc} 는 각각 자유에너지 밀도를 농도에 대해 1차 및 2차 미분한 것이며, f_ϕ 는 자유에너지 밀도를 ϕ 에 대해 편미분한 것이다. (여기서 f_c 는 용질원자 B와 용매원자 A의 화학 포텐셜 차이, 즉 $\mu_B - \mu_A$ 와 동일함에 유의해야 한다.) 또한 M 과 ε 은 나중 각 상들의 물리적 측정값들로부터 결정되어야 할 파라미터들이고, $g(\phi)$ 는 다음과 같이 정의되는 이중 우물 포텐셜 (double well potential) 함수이며,

$$g(\phi) = \phi^2(1-\phi)^2 \tag{3}$$

w 는 포텐셜 함수의 높이를 나타낸다. w 역시 측정 가능한 물리량으로부터 결정되어야 파라미터이다. 식(1)과 (2)는 계내의 어느 위치에서도 국부 엔트로피 생성 속도(local entropy production rate)가 양의 값을 가져야 한다는 열역학 제 2법칙을 만족하며[18], 전자의 식을 Cahn-Hilliard 확산 방정식, 후자를 Allen-Cahn 방정식 (또는 phase-field 방정식)이라 한다. 단 하나의 상(α 또는 β)만이 존재할 때, 확산 방정식 (1)은 기존의 Ficks 법칙에 의해 주어지는 확산 방정식으로 환원된다. 식(1)과 (2)를 이용하기 위해서는 계의 자유에너지 밀도 $f(c, \phi)$ 가 정의되어야 한다. WBM 모델에서는 이를 다음과 같이 주어진다 가정한다.

$$f(\phi, c) = \phi^2(1-\phi)^2 \tag{4}$$

여기서 $h(\phi)$ 는 $h(0)=0, h(1)=1$ 을 만족하면서 ϕ 에 따라 단조 증가하는 함수이며, 본 논문전체를 통해서

항상 $h(\phi)=\phi^3(6\phi^2-15\phi+10)$ 을 이용할 것이다. 또한 $f^\alpha(c)$ 와 $f^\beta(c)$ 는 각각 α 상과 β 상의 자유에너지 밀도이다. 위의 자유에너지 밀도에 대한 정의에는 다음의 두가지 가정이 내포되어 있음에 유의해야 한다; 즉, 첫째, 계면($0<\phi<1$) 내의 한 점은 $(1-h(\phi))$ 분율의 α 상과 $h(\phi)$ 분율의 β 상으로 이루어진 혼합상태인 것으로 가정한다. 둘째, 계면내의 한 점을 구성하는 α 상과 β 상은 모두 동일한 조성 c 를 갖는다고 가정한다. 이들 두가지 가정 중에서, 다음에서 보여지듯이, 후자의 가정이 WBM 모델에 심각한 문제점을 발생시킨다.

우선, 열역학적 평형상태에서 평면 계면을 갖는 α 상과 β 상의 공존상태를 고려해보자. 이 상태에서 앞의 두 지배방정식 (1)과 (2)는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\frac{d}{dx} \left[\frac{D(\phi)}{f_{cc}} \frac{df_c}{dx} \right] = 0 \tag{5}$$

$$\varepsilon^2 \frac{d^2 \phi}{dx^2} = w \frac{dg(\phi)}{d\phi} - f_\phi(\phi, c) \tag{6}$$

여기서, 편의상 β 상은 $x<0$ 인 쪽에, 그리고 α 상은 $x>0$ 인 쪽에 위치하며, 좌표계의 원점 ($x=0$)을 $\phi=0.5$ 인 점에 둔다. 그러면, 식 (5)와 (6)의 해로부터 평형상태에서 계면의 두께 2λ 와 계면에너지 σ 가 다음과 같이 얻어질 수 있다[13].

$$2\lambda = \frac{\varepsilon}{\sqrt{2}} \int_{0.1}^{0.9} \frac{d\phi}{\sqrt{wg(\phi) + \Omega(\phi)}} \tag{7}$$

$$\sigma = \sqrt{2}\varepsilon \int_0^1 \sqrt{wg(\phi) + \Omega(\phi)}(d\phi) \tag{8}$$

위 식들에서 $\Omega(\phi)$ 는 다음과 같이 정의되는 함수이다;

$$\Omega(\phi) = h(\phi)f^\beta(\tilde{c}) + [1-h(\phi)]f^\alpha(\tilde{c}) - f^\beta(c_\beta^e) - f_c^e[\tilde{c}(\phi) - c_\beta^e] \tag{9}$$

c_α^e, c_β^e 및 \tilde{c} 는 각각 평형상태에서 α 와 β 상의 조성 및 계면을 가로지르는 농도분포이며, f_c^e 는 평형상태에서의 화학 포텐셜 $f_c^e = (f^\alpha - f^\beta)/(c_\alpha^e - c_\beta^e)$ 로 주어진다. 식 (7)과 (8)에는 파라미터 ε 과 ω 가 들어있으며, 이들은 주어진 계면에너지와 계면두께에 대응하도록 결정되어야 한다. 바로 이 과정에서 WBM 모델의 심각한 문제가 드러난다. 이를 밝히기 위해 앞에서 정의했던 함수 $\Omega(\phi)$ 의 성질을 살펴보자; 이 함수의 의미는

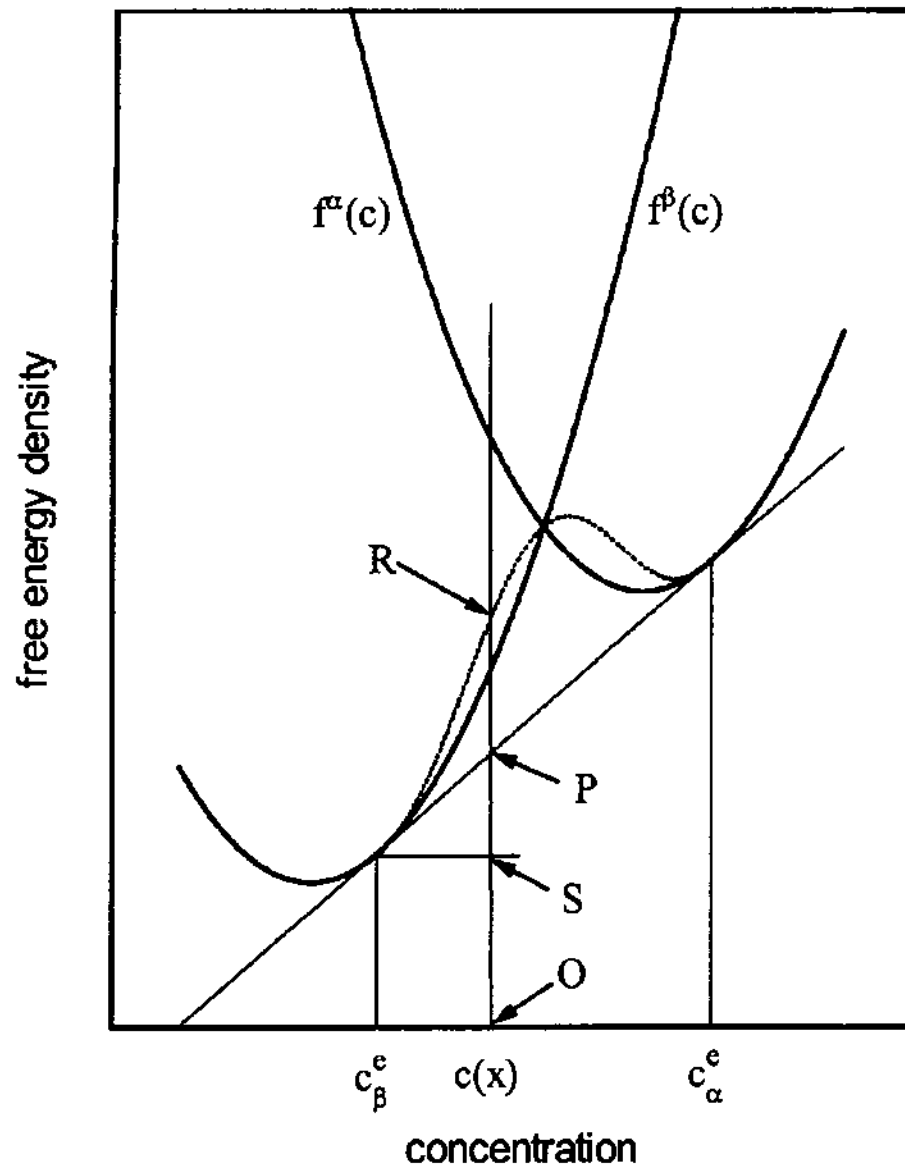


Fig. 1. Free energy curves of α and β phases as a function of concentration

조성 자유에너지 도표인 Fig. 1로부터 이해될 수 있다. 이 그림에서 α 상과 β 상의 자유에너지 곡선은 각각 $f^\alpha(c)$ 와 $f^\beta(c)$ 로 나타나 있으며, 식(9)의 우변에서 처음 두 항의 합, 셋째 항 및 마지막 네 항은 각각 OR, OS 및 SP의 길이로서 표현될 수 있음을 볼 수 있다. 따라서 함수 $\Omega(\phi)$ ($=OR-OS-SP$)는 PR, 즉 그림 1의 점선과 공통접선사이의 차이에 의해 주어진다. 이와 같이 $\Omega(\phi)$ 는 일종의 숨어있는 포텐셜로 볼 수 있다. 이제 계면 두께와 계면에너지를 나타내는 식(7)와 (8)를 다시 보면, 이들은 모두 두 종류의 포텐셜 $g(\phi)$ 와 $\Omega(\phi)$ 에 의해 결정됨을 알 수 있다. 두 개의 포텐셜 중에서 $wg(\phi)$ 의 포텐셜 높이 w 는 식 (7)과 식(8)이 만족되도록 조절되어야 하는 파라미터인데 비해, 또 다른 포텐셜 $\Omega(\phi)$ 는 주어진 열역학적 데이터 $f^\alpha(c)$ 와 $f^\beta(c)$ 에 의해 고정되는 항상 양의 값을 갖는 포텐셜이다. 또한 식 (7)와 (8)이 의미를 갖기 위해서는 $0 \leq \phi \leq 1$ 인 구간 전체에서 $wg(\phi) + \Omega(\phi)$ 가 언제나 양의 값을 가지고 있어야 한다. 예를 들어 만약 w 가 음의 값을 갖는다면, $wg(\phi)$ 와 $\Omega(\phi)$ 의 함수 형태가 서로 다른 한, ϕ 의 일부 구간에서는 $wg(\phi) + \Omega(\phi)$ 가 음수로 될 수 있다. 따라서 $wg(\phi) \geq 0$, 즉, $w \geq 0$ 라는 조건이 언제나 보장되어야 한다. 식 (7)과 (8)에 따라, 이 조건은 계면 두께와 계면 에너지에 대해 다음과 같은 제한을 가

하게 된다.

$$2\lambda \leq \frac{\epsilon}{\sqrt{2}} \int_{0.1}^{0.9} \frac{d\phi}{\sqrt{\Omega(\phi)}} \quad (10)$$

$$\sigma \leq \sqrt{2}\epsilon \int_0^1 \sqrt{\Omega(\phi)} d\phi \quad (11)$$

이 두 부등식을 결합하여 ϵ 을 소거하면, 다음의 부등식이 얻어진다.

$$2\lambda \leq \frac{\sigma}{2} \frac{\int_{0.1}^{0.9} \frac{d\phi}{\sqrt{\Omega(\phi)}}}{\int_0^1 \sqrt{\Omega(\phi)} d\phi} \quad (12)$$

WBM 모델에서는 반드시 부등식 (12)가 만족되어야 하며, 이는 계면 두께가 계면에너지 및 포텐셜 $\Omega(\phi)$ 에 의해 제한됨을 의미한다. 이제 부등식 (12)로부터 왜 WBM 모델이 흑연과 같은 고용도가 없는 순물질이나 시멘타이트와 같은 고용도가 거의 없는 상들을 다룰 수 없는지 이해할 수 있다. 즉, Fig. 1에서 볼 수 있듯이, 점선과 공통접선사이의 차이에 의해 주어지는 $\Omega(\phi)$ 의 크기는 두 상의 자유에너지 밀도 $f^\alpha(c)$ 와 $f^\beta(c)$ 에 따라 변한다. 만약 어느 한 상 또는 두 상 모두 고용도가 거의 없는 상이라면, 각 상에 대응하는 자유에너지 밀도 곡선은 날카로운 칼날과 같은 형태로 나타나야 한다. 이는 $\Omega(\phi)$ 가 무한대로 가야 함을 의미하며, 식 (12)는 결국 계면두께가 무한히 영에 접근해야 함을 말해준다. 따라서 WBM 모델을 이용하여 시멘타이트의 분해과정과 흑연의 정출 과정을 수치해석하는 경우에는 무한히 작은 계면두께를 채용해야 하지만, 그 리드 크기가 계면 두께보다 작아야 하는 phase-field 모델의 수치해석에 있어서 이러한 계산은 사실상 불가능하다. 이는 극단적으로 작은 그리드를 이용하여 유한한 크기의 계에 대한 수치계산을 하려면, 총 그리드의 수가 극단적으로 많아야 할 뿐 아니라 수치 계산의 안정성을 위해 극단적으로 작은 시간 스텝을 채용해야 하기 때문이다.

이상에서 보여준 바와 같이, WBM 모델은 여분의 포텐셜 $\Omega(\phi)$ 의 존재로 인해 계면 두께에 제한이 가해지고, 이 제한 조건이 WBM 모델을 시멘타이트나 흑연이 관련되는 상변태에 적용할 수 없도록 만든다. 이 결과는 시멘타이트나 흑연이 관련되는 상변태를 다루기 위해서는 $\Omega(\phi)$ 을 모델로부터 제거할 수 있어야 한

다는 것을 의미한다. 이는 다음 절에서 보여 주듯이, Kim등이 제안한 새로운 phase-field 모델[17]을 사용하면 가능해진다.

2.2 Kim 등의 phase-field 모델

WBM 모델의 지배 방정식은 국부 엔트로피 생성 속도가 양의 값을 가져야 한다는 열역학 제 2법칙을 만족하도록 유도되었기 때문에[18], 지배방정식 (1)과 (2)는 어떠한 모델에서도 변하지 않아야 한다. 앞 절에서 보여준 바와 같이 WBM 모델의 문제점은 계면에 대한 자유에너지 밀도의 정의 자체로부터 $\Omega(\phi)$ 가 존재하게 된다는 점에 기인한다. 따라서 이 문제점을 제거한 새로운 모델을 위해서는 계면에 대한 자유에너지 밀도의 정의를 다시 내려야 한다. Kim등[17]은 계면의 자유에너지 밀도를 다음과 같이 정의하였다.

$$f(\phi(x), c(x)) = f^\beta(c_\beta(x))h(\phi(x)) + f^\alpha(c_\alpha(x)) [1 - h(\phi(x))] + wg(\phi(x)) \quad (13)$$

이 정의에서 계면내의 임의의 한 점 x 는 β 상과 α 상이 각각 $h(\phi)$ 와 $(1-h(\phi))$ 의 비율로 혼합되어 있는 상태로 간주한다. 이 가정은 WBM 모델에서와 동일하다. 그러나 WBM 모델에서는 α 상과 β 상이 모두 동일한 조성 $c(x)$ 를 갖는다고 가정하였다. 반면에 Kim등의 모델에서는 두상이 각각 서로 다른 조성 $c_\alpha(x)$ 와 $c_\beta(x)$ 를 가지며, 이들 사이에는 다음의 관계를 갖도록 강제한다.

$$c(x) = h(\phi(x))c_\beta(x) + [1 - h(\phi(x))]c_\alpha(x) \quad (14)$$

$$\frac{df^\beta(c_\beta(x))}{dc_\beta} = \frac{df^\alpha(c_\alpha(x))}{dc_\alpha} \quad (15)$$

식 (14)는 한 점에서의 조성은 그 점을 구성하는 상들의 조성을 평균한 값이 된다는 것을 의미하며, 식 (15)는 두 상의 화학 포텐셜이 동일하다는 것을 의미한다. 만약 식 (15)가 WBM 모델에서처럼 $c_\beta(x) = c_\alpha(x) = c(x)$ 로 대체된다면 자유에너지 밀도에 대한 정의인 식 (13)-(15)는 정확하게 WBM 모델에서의 식 (4)로 귀착됨을 볼 수 있다. 다시 말하면, WBM 모델에서는 계면 내의 한 점을 구성하는 두 상이 동일한 조성과 서로 다른 화학 포텐셜을 갖도록 정의한 경우이며, Kim 등의 모델은 계면내의 한 점을 구성하는 두 상이 서로 다른 조성을 갖는 대신, 동일한 화학 포텐셜을 갖도록

정의한 경우이다. 언뜻 보기에 WBM 모델과 Kim등의 모델은 별다른 차이를 낳지 않을 것처럼 보인다. 그러나, 계면에서의 자유에너지 밀도를 식 (13)-(15)와 같이 정의하면, WBM 모델에서 존재하는 $\Omega(\phi)$ 가 사라지게 되며, 그 결과 시멘타이트나 흑연에 관련된 상변태를 다룰 수 있도록 해준다. 이를 보여주기 위해, 먼저 Kim등의 모델에서 지배 방정식[17]을 쓴다.

$$\frac{1}{M} \phi_t = \nabla \cdot \epsilon^2 \nabla \phi + h'(\phi) [f^\alpha(c_\alpha) - f^\beta(c_\beta) - (c_\alpha - c_\beta) f_{c_\alpha}^\alpha(c_\alpha)] - wg'(\phi), \quad (16)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot \left[D(\phi) \frac{(1-h(\phi)) f_{cc}^\alpha(c_\beta) + h(\phi) f_{cc}^\alpha(c_\alpha)}{f_{cc}^\beta(c_\beta) f_{cc}^\alpha(c_\alpha)} \nabla f_{c_\alpha}^\alpha(c_\alpha) \right] \quad (17)$$

여기서 f 아래의 아래 첨자 cc 는 농도에 대한 자유에너지의 2차 미분을 의미한다. 위의 두 식은, 식 (13)-(15)를 이용하여, 식(1)과 (2)를 c_β 와 c_α 의 함수로 변형시킨 것이다. Kim등의 모델은 식 (16), (17) 및 식 (13)-(15)로 구성된다. 확산 방정식 (17)은 서로 다른 형태들로 변환될 수 있다. 우선 식 (1)을 직접 미분한 다음 식 (14)와 (15)를 적용하면 다음 식이 얻어진다[17]

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot [D(\phi) \nabla c] + \nabla \cdot [D(\phi) h'(\phi) (c_\alpha - c_\beta) \nabla \phi], \quad (18)$$

또한 식 (18)에 식 (14)를 적용하고, 정리하면 다음과 같은 간단한 형태의 확산 방정식을 얻을 수 있다.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot D(\phi) [(1-h(\phi)) \nabla c_\alpha + h(\phi) \nabla c_\beta] \quad (19)$$

확산 방정식 (17), (18) 및 (19)는 수학적으로는 완전히 동등한 식들이지만, 실제 수치해석에서는 어느 식을 이용하느냐에 따라 계산의 안정성이 다르게 나타나며, 본 연구의 경우처럼 시멘타이트나 흑연과 같이 고용도가 없는 상을 다루는 경우에는 식 (19)가 수치해석에서 가장 안정한 것으로 나타났다. 이제, 열역학적 평형상태에서 평면 계면을 갖는 α 상과 β 상의 공존상태를 고려해보자. 평형상태에서는 식 (16)와 (17)의 좌변이 모두 사라져야 하며, 이 경우의 방정식의 해로부터 다음과 같이 평형상태에서의 phase-field 분포

$\phi_0(x)$, 농도 분포 $c_0(x)$, 계면에너지 σ 및 계면두께 2λ 가 얻어질 수 있다[17].

$$\phi_0(x) = \frac{1}{2} \left[1 - \tanh\left(\frac{\sqrt{w}x}{2\varepsilon}\right) \right] \quad (20)$$

$$c_0(x) = h(\phi_0(x))c_\beta^e + [1 - h(\phi_0(x))]c_\alpha^e \quad (21)$$

$$\sigma = \sqrt{2\varepsilon} \int_0^1 \sqrt{wg(\phi_0)} d\phi_0 \quad (22)$$

$$2\lambda = \frac{\varepsilon}{\sqrt{2}} \int_{0.1}^{0.9} \frac{d\phi_0}{\sqrt{wg(\phi_0)}} \quad (23)$$

$g(\phi) = \phi^2 - (1-\phi)^2$ 를 이용하여 식 (22)과 (23)를 직접 적분하면 다음과 같은 결과를 얻는다.

$$\sigma = \frac{\varepsilon\sqrt{w}}{3\sqrt{2}} \quad (24)$$

$$2\lambda = \xi\sqrt{2} \frac{\varepsilon}{\sqrt{w}} \quad (25)$$

여기서 상수 ξ 는 계면의 두께를 어떻게 정의하느냐에 따라 달라지며, 계면의 두께를 ϕ_0 가 0.1로부터 0.9까지 변하는 거리로 정의할 때는 $\xi=2.2$, 계면의 두께를 ϕ_0 가 0.05로부터 0.95까지 변하는 거리로 정의할 때는 $\xi=2.94$ 가 된다. 두 상사이의 계면에너지와 계면 두께가 주어지면, 식 (24)과 (25)로부터 파라미터 ε 와 w 가 유일하게 결정될 수 있다.

계면 에너지와 계면 두께에 대한 식 (24), (25)를 WBM 모델에서 대응하는 식 (7), (8)과 비교해보면 알 수 있듯이, WBM 모델에서 계면계에 제한을 가하는 포텐셜 $\Omega(\phi)$ 가 본 모델에서는 사라진다. 이는 Kim 등의 모델에서는 계면두께에 대한 제한이 사라짐을 의미하며, 따라서 흑연이나 시멘타이트처럼 고용도를 갖지 않는 상들과 관련된 상변태에도 적용될 수 있음을 의미하는 것이다. Kim 등의 모델에서 포텐셜 $\Omega(\phi)$ 가 사라지는 이유는 앞의 Fig. 1을 다시 검토함으로써 이해될 수 있다. 즉, WBM 모델에서는 계면내의 한 점 x 를 구성하는 두 상은 모두 동일한 조성 $c(x)$ 를 갖기 때문에, 점 x 에서의 자유에너지 밀도는 Fig. 1의 PR로 표시되는 여분의 포텐셜 $\Omega(\phi) = h(\phi)f^\beta(c(x)) + (1-h(\phi))f^\alpha(c(x))$ 를 갖게 된다. 따라서 두 상중 어느 하나 또는 모두가 흑연이나 시멘타이트처럼 고용도를 갖지 않는 상인 경우에는, 그 상의 자유에너지 곡선이 날카로운 칼날형태로 되기 때문에 $\Omega(\phi)$ 는 무한대의 값을 갖게

된다. 반면에, Kim 등의 모델에서는, 식 (21)에서 볼 수 있듯이, 계면내의 한 점 x 는 c_β^e 조성의 β 상과 c_α^e 조성의 α 상으로 이루어져 있고, 따라서 그 점에서의 평균 조성과 자유에너지 밀도는 각각 $c(x) = h(\phi)c_\beta^e + (1-h(\phi))c_\alpha^e$ 및 $f(x) = h(\phi)f^\beta(c_\beta^e) + (1-h(\phi))f^\alpha(c_\alpha^e)$ 로 주어지기 때문에, 계면에서의 자유에너지 밀도는 바로 Fig. 1의 공통접선 그 자체에 해당한다. 따라서 Kim 등의 모델에서는 WBM 모델에서와는 달리 흑연이나 시멘타이트처럼 고용도가 전혀 없는 상의 경우에도 $\Omega(\phi)$ 가 사라지게 되며, 결국 계면 두께에 아무런 제한이 가해지지 않게 된다.

3. 고용도가 없는 상들의 phase-field 모델

주철의 흑연화과정을 다루기 위해서는 합금원소로서 탄소와 규소가 함께 확산하는 3원계 합금의 확산문제를 풀어야 한다. 이를 위해서는 3원계 합금의 상변태를 일반적으로 다룰 필요가 있다. 더구나 철-탄소-규소 합금계의 복잡한 열역학 데이터를 그대로 이용한다면, 계산과정이 극히 복잡해진다. 본 절에서는 주철의 흑연화 모델링에 있어서의 가장 큰 문제, 즉 흑연과 시멘타이트같이 고용도가 거의 없는 상들을 취급할 수 있는 2원 2상계 합금의 phase-field 모델을 우선 보고한다. 흑연화를 직접 다룰 수 있는 완전한 3원 3상계 모델에 대해서는 본 논문에 이어서 후속으로 보고할 예정이다.

페라이트와 오스테나이트에는 탄소가 어느 정도 고용되는 반면, 시멘타이트와 흑연은 고용도를 갖지 않는다. 본 모델에서는 이들 4가지 상들에 대해 모두 희석 규칙 용액 (dilute regular solution) 근사를 한다. 그러나 시멘타이트와 흑연은 고용도를 거의 갖지 않음을 고려하여, 이 두 상은 극히 작은 고용도를 부여하는 방법에 의해 근사할 것이다. 또한 본 모델에서는 2원 2상, 즉 Fe-C계 합금에서 시멘타이트, 흑연중의 어느 한 상과 페라이트, 오스테나이트중에서 어느 한 상이 서로 공존하는 경우로 국한하여 논의하겠다. 여기서 얻어지는 모델은, 후속 논문에서 보여지겠지만, 일반적인 3원 3상계 합금의 경우로 확장될 수 있다.

편의상 시멘타이트와 흑연중의 어느 한 상을 β 상으로, 그리고 페라이트, 오스테나이트중의 어느 한 상을 α 상으로 표기한다. 또한 β 상에 대해서는 $\phi=1$ 을, α 상에 대해서는 $\phi=0$ 을 부여한다. α 와 β 상이 모두 희석 규칙용액 거동을 따른다고 가정하면, 각 상의 자유에

너지 밀도는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$f^\alpha(c_\alpha) = \Omega_\alpha c_\alpha \frac{RT}{v_m} [c_\alpha \ln c_\alpha + (1-c_\alpha) \ln(1-c_\alpha)] \quad (26)$$

$$f^\beta(c_\beta) = \Omega_\beta (1-c_\beta) + \frac{RT}{v_m} [c_\beta \ln c_\beta + (1-c_\beta) \ln(1-c_\beta)] \quad (27)$$

여기서 v_m 은 몰 부피로서 편의상 모든 상들이 동일한 값을 갖는다고 가정하였다. 그러나 몰 부피가 서로 다른 경우도 아무런 어려움없이 다루어 질 수 있다. Ω_α 는 페라이트 또는 오스테나이트의 상호작용 파라미터이며, Ω_β 는 시멘타이트 또는 흑연의 상호작용 파라미터이다. 또한 c_α 는 페라이트 또는 오스테나이트중의 탄소 원자 분율로서 1보다는 충분히 작지만 유한한 값을 갖는다. c_β 는 흑연중의 탄소농도이거나 시멘타이트중의 Fe_3C 농도이다. 여기서 시멘타이트는 금속간화합물이기 때문에 Fe- Fe_3C 계 합금으로 취급되어야 함에 유의해야 한다. 물론 흑연이나 시멘타이트는 고용도를 거의 갖지 않기 때문에, 이들의 조성은 모두 1에 충분히 가까워야 한다. 식 (27)로 주어지는 시멘타이트 또는 흑연의 자유에너지 밀도의 최소값을 식 (26)으로 주어지는 오스테나이트 또는 페라이트의 자유에너지 밀도의 최소값과 항상 일치하도록 해주면, 즉, 농도-자유에너지 밀도 도표에서 공통접선이 수평선이 되도록 해주면, 계산이 간단해진다. 이러한 의도적인 처리가, 평형 농도가 회복되도록 상호작용 파라미터 Ω_α 와 Ω_β 를 결정해 주는 한, 상들사이의 평형 열역학적 성질에 전혀 손상을 주지 않음에 유의해야한다. 이러한 처리에 의해 β 상의 자유에너지 밀도는 다음과 같이 바뀐다.

$$f^\beta(c_\beta) = \Omega_\beta (1-c_\beta) + \frac{RT}{v_m} [c_\beta \ln c_\beta + (1-c_\beta) \ln(1-c_\beta)] + f_{min}^\alpha - f_{min}^\beta \quad (28)$$

여기서 f_{min}^α 와 f_{min}^β 은 각각 $f^\alpha(c_\alpha)$ 와 $f^\beta(c_\beta)$ 의 최소값으로 이들은 각각 다음과 같다.

$$f_{min}^\alpha = \Omega_\alpha c_\alpha^e + \frac{RT}{v_m} [c_\alpha^e \ln c_\alpha^e + (1-c_\alpha^e) \ln(1-c_\alpha^e)] \quad (29)$$

$$f_{min}^\beta = \Omega_\beta (1-c_\beta^e) + \frac{RT}{v_m} [c_\beta^e \ln c_\beta^e + (1-c_\beta^e) \ln(1-c_\beta^e)] \quad (30)$$

여기서 c_α^e 와 c_β^e 는 각각 α 상과 β 상의 평형 농도로

서, 이들은 공통접선이 두 자유에너지 밀도 곡선과 만나는 점들에 해당한다. 이는 $f_c(c_\alpha^e) = f_c(c_\beta^e) = 0$, 즉, 다음 식으로 표현될 수 있다.

$$\begin{aligned} \Omega_\alpha + \frac{RT}{v_m} \ln \frac{c_\alpha^e}{1-c_\alpha^e} \\ = -\Omega_\beta + \frac{RT}{v_m} \ln \frac{c_\beta^e}{1-c_\beta^e} = 0 \end{aligned} \quad (31)$$

따라서 식 (31)에 의해, 상호작용 파라미터들은 평형 조성과 다음의 관계를 만족해야 한다.

$$\Omega_\alpha = -\frac{RT}{v_m} \ln \frac{c_\alpha^e}{1-c_\alpha^e} \quad (32)$$

$$\Omega_\beta = \frac{RT}{v_m} \ln \frac{c_\beta^e}{1-c_\beta^e} \quad (33)$$

이 두 식으로 주어지는 Ω_α 와 Ω_β 를 식 (29)와 (30)에 대입하여 f_{min}^α 와 f_{min}^β 를 얻은 다음, 그 결과를 다시 식 (26)과 (28)에 대입하면 농도에 따른 자유에너지 밀도 $f^\alpha(c_\alpha)$, $f^\beta(c_\beta)$ 를 c_α^e , c_β^e , c_α 및 c_β 만의 함수로 나타낼 수 있다. 얻어진 $f^\alpha(c_\alpha)$ 와 $f^\beta(c_\beta)$ 를 각각 c_α 와 c_β 에 대해 미분한 다음 phase-field 모델의 조건식 (15)에 적용하면 다음의 관계를 얻을 수 있다.

$$\frac{(1-c_\alpha) c_\beta}{(1-c_\beta) c_\alpha} = \frac{(1-c_\alpha^e) c_\beta^e}{(1-c_\beta^e) c_\alpha^e} \quad (34)$$

이제 phase-field 방정식 (16)의 우변에 있는 대괄호 항을 $f^\alpha(c_\alpha)$, $f^\beta(c_\beta)$, $f_{c_\alpha}^\alpha(c_\alpha)$ 및 식 (34)를 이용하여 정리하면 대부분의 항들은 서로 소거되며, 그 결과는 다음과 같이 단순한 형태로 된다.

$$\begin{aligned} f^\alpha(c_\alpha) - f^\beta(c_\beta) - (c_\alpha - c_\beta) f_{c_\alpha}^\alpha(c_\alpha) \\ = \frac{RT}{v_m} \ln \frac{(1-c_\beta^e)(1-c_\alpha)}{(1-c_\beta)(1-c_\alpha^e)} \end{aligned} \quad (35)$$

따라서 phase-field 방정식 (16)은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} \frac{1}{M} \phi_t = \nabla \cdot \epsilon^2 \nabla \phi + \frac{RT}{v_m} h'(\phi) \ln \frac{(1-c_\beta^e)(1-c_\alpha)}{(1-c_\beta)(1-c_\alpha^e)} \\ - w g'(\phi) \end{aligned} \quad (36)$$

한편 phase-field 모델의 확산 방정식 (19)는 각 상의 자유에너지 밀도의 구체적인 형태에 관계없이 일반적으로 유도되었기 때문에, 이 식을 본 모델의 상황에 그대로 적용할 수 있다;

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot D(\phi)[(1-h(\phi))\nabla c_\alpha + h(\phi)\nabla c_\beta] \quad (37)$$

이와 더불어, 본 phase-field 모델에서 한 점에서의 조성은 그 점을 구성하는 상들의 조성을 평균한 값이 된다는 것을 의미하는 식 (14)가 부가되어야 하며, 편의상 이 식을 다시 한번 아래와 같이 쓴다.

$$c(x) = h(\phi(x))c_\beta(x) + [1-h(\phi(x))]c_\alpha(x) \quad (38)$$

이상과 같이 희석 규칙 용액이라는 가정하에서 이원 이상계 주철의 상변태에 대한 phase-field 모델은 식 (34), (36)-(38)로 정리된다. 물론 흑연의 평형 탄소 농도 또는 시멘타이트중의 평형 Fe₃C 농도를 나타내는 c_β^e 에 대해서는 수치계산 속도가 허용하는 범위내에서 가능한 한 충분히 1에 가까운 값을 부여해야 한다. 그러나 오스테나이트 또는 페라이트의 평형 탄소 농도를 나타내는 c_α^e 에 대해서는 상태도로부터 읽을 수 있는 조성을 부여해야 한다.

4. 모델의 수치 계산

본 연구에서 제시한 새로운 phase-field 모델이 얼마나 정량적으로 정확한 결과를 주는지 수치해석적으로 검토한다. 이를 위해서는 무엇보다 먼저 수학적으로 엄밀해가 존재하는 상황을 찾아야 하며, 이 상황에 대한 엄밀해와 phase-field 모델의 수치해석 결과를 비교해야 한다. 3원계 합금의 상변태에서 엄밀해가 존재하는 경우는 알려져 있지 않다. 따라서 본 장에서는 엄밀해가 존재하는 2원계 합금의 경우를 고려하여, 엄밀해를 구한 다음, phase-field 모델의 수치해석 과정을 설명하고, 수치해석 결과를 엄밀해와 비교할 것이다.

4.1 엄밀해

시멘타이트 기지(β 상)에 내경 R_1 , 외경 R_2 인 링 형태의 오스테나이트(α 상)이 존재하는 경우를 고려해보자. 여기서 조성이라 함은 Fe₃C의 몰 분율임에 유의해야 한다. 이때 $r=R_1$ 인 쪽의 오스테나이트는 오목하고,

$r=R_2$ 인 쪽에서의 오스테나이트는 볼록하기 때문에, Gibbs-Thomson효과에 의해 $r=R_1$ 인 쪽의 오스테나이트 계면 조성 $(c_L)R_1$ 은 평면계면의 평형 조성 c_L^e 보다 높아지고, $r=R_2$ 인 쪽의 오스테나이트 계면 조성 $(c_L)R_2$ 는 c_L^e 보다 낮아진다. 반면에 시멘타이트는 화학양론적 상이기 때문에 곡률에 관계없이 $c_S=1$ 에 매우 가까운 일정한 값을 유지해야 한다. 따라서 오스테나이트내에는 $r=R_1$ 인 쪽으로부터 $r=R_2$ 인 쪽으로 탄소의 확산이 일어나고, 그 결과 오스테나이트와 시멘타이트의 부피는 보존되지만 링의 외경과 내경은 모두 시간에 따라 감소하게 된다. 이러한 상황은 일종의 Ostwald ripening 현상으로서, 실제 공학적으로 중요한 상황은 아니지만 다음의 두가지 측면, 즉 첫째, 엄밀해를 쉽게 얻을 수 있고, 둘째, 기존의 수치해석법으로는 정확한 계산이 극히 어려운 계면의 곡률효과를 포함한다는 점에서, phase-field 모델을 이용한 계산결과의 타당성을 검증하는데 유용하게 이용될 수 있다. 위의 상황은 다음과 같은 미분방정식과 경계조건들로 나타낼 수 있다.

$$\frac{\partial c_\alpha}{\partial t} = \frac{D}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dc_\alpha}{dr} \right) \quad (39)$$

$$c_\alpha = c_\alpha^0 \exp\left(\frac{v_m}{RT} \frac{\sigma}{R_1}\right) \text{ at } r=R_1 \quad (40)$$

$$c_\alpha = c_\alpha^0 \exp\left(-\frac{v_m}{RT} \frac{\sigma}{R_2}\right) \text{ at } r=R_2 \quad (41)$$

$$v_1 = \frac{dR_1}{dt} = \frac{D}{R_1} \frac{1}{c_\beta - c_\alpha} \left(\frac{dc_\alpha}{dr} \right)_{r=R_1} \quad (42)$$

$$v_2 = \frac{dR_2}{dt} = \frac{D}{R_2} \frac{1}{c_\beta - c_\alpha} \left(\frac{dc_\alpha}{dr} \right)_{r=R_2} \quad (43)$$

여기서, 식 (39)는 극좌표에서의 확산방정식이고, 식 (40)과 (41)은 각각 $r=R_1$ 에서와 $r=R_2$ 에서의 계면에서 오스테나이트의 조성에 대한 곡률 효과 즉, Gibbs-Thomson 방정식이다. v_1 과 v_2 는 각각 $r=R_1$ 에서와 $r=R_2$ 에서의 계면 이동속도이고, 농도에 대한 윗 첨자 R_2 와 R_1 은 각각 외경과 내경쪽 계면에서의 농도를 의미한다.

또한 식 (42)과 (43)는 계면에서의 질량 보존을 의미한다. 위 식들에서, 시멘타이트 중에서의 탄소의 확

산은 무시되었다. 그 이유는 시멘타이트중에서의 Fe₃C 농도가 1에 매우 근접하는 한, 시멘타이트 중의 탄소 확산은 오스테나이트 중의 탄소확산에 비해 무시될 수 있기 때문이다. 위의 식 (39)-(43)의 해석적 해는 다음과 같이 찾을 수 있다. 이를 위해 오스테나이트 링의 두께 $W=R_2-R_1$ 이 충분히 작아서, $v_1W/D \ll 1$ 과 $v_2W/D \ll 1$ 이 성립하는 경우를 고려한다. 이는 링 내부의 농도 분포가 준 정상상태 (quasi steady state)로 유지됨을 의미한다. (물론, 뒤의 수치해석 조건도 이 조건이 잘 만족되는 상황에서 이루어져야 한다.) 준 정상상태에서 식 (39)의 해는 다음과 같다.

$$c = k_1 \ln r + k_2 \tag{44}$$

여기서 적분상수 k_1 과 k_2 는 경계조건 (40)과 (41)로부터 계산될 수 있으며, 결과적으로 얻어지는 농도분포를 식 (42)과 (43)에 대입하면 다음과 같은 계면이동속도를 얻을 수 있다.

$$v_1 = \frac{dR_1}{dt} = \frac{Dc_\alpha^e}{c_\beta - c_\alpha^e \exp\left(\frac{v_m}{RT} \frac{\sigma}{R_1}\right)} \left[\exp\left(\frac{v_m}{RT} \frac{\sigma}{R_1}\right) - \exp\left(-\frac{v_m}{RT} \frac{\sigma}{R_2}\right) \right] \frac{1}{R_1 \ln(R_1/R_2)} \tag{45}$$

$$v_2 = \frac{dR_2}{dt} = \frac{Dc_\alpha^e}{c_\beta - c_\alpha^e \exp\left(-\frac{v_m}{RT} \frac{\sigma}{R_2}\right)} \left[\exp\left(\frac{v_m}{RT} \frac{\sigma}{R_1}\right) - \exp\left(-\frac{v_m}{RT} \frac{\sigma}{R_2}\right) \right] \frac{1}{R_2 \ln(R_1/R_2)} \tag{46}$$

시간에 따른 오스테나이트의 내경 $R_1(t)$ 과 외경 $R_2(t)$ 를 구하기 위해서는 식 (45)과 (46)를 적분해야한다. 오스테나이트의 부피가 보존된다는 조건인

$$(R_2^0)^2 - (R_1^0)^2 = (R_2(t))^2 - (R_1(t))^2 \tag{47}$$

를 이용하여, 식 (45)과 식 (46)를 각각 $R_1(t)$ 와 $R_2(t)$ 만의 함수로 표현한 다음, 이를 수치적분하면, 시간에 따른 내경 $R_1(t)$ 과 외경 $R_2(t)$ 의 변화가 얻어질 수 있다. (여기서 R_1^0 와 R_2^0 는 각각 초기의 내경과 외경이다.) 물론, 실제 시간에 따른 외경과 내경의 변화에 따라, 오스테나이트의 계면 조성이 변하기 때문에, 오

스테나이트의 부피는 약간 변화한다. 그러나 이 부피 변화량은 Gibbs-Thomson 효과가 작은 한, 거의 영에 가깝기 때문에 식(47)를 이용함에 따른 오차는 거의 무시해도 좋다. 결과적으로 구해지는 $R_1(t)$ 와 $R_2(t)$ 를 phase-field 모델을 수치 계산하여 얻은 결과와 비교할 것이다.

4.2 phase-field 모델의 수치계산 방법

본 연구의 phase-field 모델은 지배방정식 (36), (37)와 보조방정식 (34), (38)로 구성되어 있다. 앞 절에서와 같은 엄밀해가 존재하는 문제의 상황을 고려할 때, 모든 방정식을 극좌표에서 일차원적으로 푸는 것이 바람직하다. 그러나 본 연구에서는, 1차원 극좌표 대신, 보다 더 일반적인 이차원 Cartesian 좌표계를 이용하여 계산을 행하였다. 즉, phase-field 방정식과 확산 방정식은 다음과 같이 균일한 그리드($\delta x = \delta y$)를 이용하여 양적 차분화법 (explicit difference method)으로 이산화시켰다.

$$\frac{1}{M} \frac{\phi_{i,j}^{n+1} - \phi_{i,j}^n}{\delta t} = \epsilon^2 \left[\frac{\phi_{i+1,j}^n - 2\phi_{i,j}^n + \phi_{i-1,j}^n}{\delta x^2} + \frac{\phi_{i,j+1}^n - 2\phi_{i,j}^n + \phi_{i,j-1}^n}{\delta y^2} + 30(\phi_{i,j}^n)^2 (1 - \phi_{i,j}^n)^2 \right. \\ \left. \ln \frac{(1 - c_\beta^e)(1 - c_{\alpha,i,j}^n)}{(1 - c_{\beta,i,j}^n)(1 - c_\alpha^e)} - 4w\phi_{i,j}^n(1 - \phi_{i,j}^n) \left(1 - \frac{1}{2}\phi_{i,j}^n\right) \right] \tag{48}$$

$$\frac{c_{i,j}^{n+1} - c_{i,j}^n}{\delta t} = \frac{D}{\delta x} \left[(1 - h(\phi_{i+1/2,j}^n)) \frac{c_{\alpha,i+1,j}^n - c_{\alpha,i,j}^n}{\delta x} + h(\phi_{i+1/2,j}^n) \frac{c_{\beta,i+1,j}^n - c_{\beta,i,j}^n}{\delta x} + \dots \right] \tag{49}$$

각 변수 아래에 있는 정수형 첨자 i, j 는 그리드의 위치를 나타내며, $i \pm 1/2$ 와 $j \pm 1/2$ 는 그리드 사이의 중간 위치를 나타낸다. 또한 윗 첨자 n 은 이전의 시간 스텝을, 그리고 $n+1$ 은 현재의 시간 스텝을 의미한다. 또한 위 식들에서 확산계수는 상의 종류에 관계없이 일정하다고 가정했으며, (\dots) 는 (i, j) 그리드를 둘러싼 4개의 그리드 중에서 $(i+1, j)$ 를 제외한 나머지 3개의 그리드와 관련된 확산 유속을 생략하여 표현한 것이다. 차분식 (49)에는 그리드사이의 중간 위치에서

구해져야 하는 $\phi'_{i\pm 1/2,j}$ $\phi'_{ij\pm 1/2}$ 를 포함하고 있다. 이 값들은, 다음 식에서와 같이, 중간 위치에 인접한 4개의 그리드 점에서의 ϕ 들을 Lagrange 법으로 내삽시킴으로써 구하였다.

$$\phi'_{i+1/2,j} = -\frac{1}{16}(\phi_{i-1,j}^n + \phi_{i+2,j}^n) + \frac{9}{16}(\phi_{i,j}^n + \phi_{i+1,j}^n) \quad (50)$$

이제 이전 시간 스텝에서의 ϕ_{ij}^n , c_{ij}^n , $c_{\beta,ij}^n$, 및 $c_{\alpha,ij}^n$, 이 모두 주어졌다고 가정하자. 그러면 다음 현재 시간 스텝에서의 값들인 ϕ_{ij}^{n+1} 과 c_{ij}^{n+1} 은 차분식 (48)과 (49)로부터 계산될 수 있다. 남아있는 미지수인 $c_{\beta,ij}^{n+1}$ 과 $c_{\alpha,ij}^{n+1}$ 을 구하기 위해서는 보조 방정식 (34)과 (38)에 ϕ_{ij}^{n+1} 과 c_{ij}^{n+1} 를 대입한 다음, 이들을 연립으로 풀어야 한다. 이 연립 방정식은 $c_{\alpha,ij}^{n+1}$ 를 소거함으로써 다음과 같은 $c_{\beta,ij}^{n+1}$ 에 대한 이차 방정식으로 나타낼 수 있다.

$$A_1(c_{\beta,ij}^{n+1})^2 + A_2c_{\beta,ij}^{n+1} + A_3 = 0 \quad (51)$$

이 식에서 A_1 , A_2 및 A_3 는 각각 다음과 같이 주어진다.

$$A_1 = h(\phi_{ij}^{n+1}) \left[1 - \frac{c_{\beta}^e(1-c_{\alpha}^e)}{c_{\alpha}^e(1-c_{\beta}^e)} \right] \quad (52)$$

$$A_2 = h(\phi_{ij}^{n+1}) \frac{c_{\beta}^e(1-c_{\alpha}^e)}{c_{\alpha}^e(1-c_{\beta}^e)} + 1 - h(\phi_{ij}^{n+1}) - c_{ij}^{n+1} \left[1 - \frac{c_{\beta}^e(1-c_{\alpha}^e)}{c_{\alpha}^e(1-c_{\beta}^e)} \right] \quad (53)$$

$$A_3 = -c_{ij}^{n+1} \frac{c_{\beta}^e(1-c_{\alpha}^e)}{c_{\alpha}^e(1-c_{\beta}^e)} \quad (54)$$

따라서 식 (51)로부터 $c_{\beta,ij}^{n+1}$ 를 구할 수 있고, 그러면 마지막 남은 $c_{\alpha,ij}^{n+1}$ 역시 식 (34)로부터 간단하게 얻어진다. 이상과 같은 과정을 매 시간 스텝마다 반복함으로써 각 단계마다 phase-field의 분포와 농도 분포를 얻을 수 있다. 각 단계에서의 계면 위치, 즉 $R_1(t)$ 와 $R_2(t)$ 는 $\phi=0.5$ 인 위치를 추적함으로써 얻을 수 있다.

Phase-field 방정식에 들어있는 파라미터 ε 과 w 은 주어진 계면에너지와 계면두께에 대해 식 (24)과 (25)

을 이용하여 결정될 수 있다. 식 (36)에서 phase-field의 이동도를 나타내는 상수 M 은, Kim등에 의해 유도된 바와 같이, 계면 동력학 계수와 복잡한 함수관계를 가지고 있다. 본 연구에서도 계면 동력학 계수가 0인 되는 조건으로 Kim등의 방법[17]을 따라 상수 M 을 결정하였다. 이와 같은 파라미터들의 결정을 위해, 계면에너지 σ 와 계면두께 2λ 는 각각 0.2 J/m^2 와 150 nm 로 택하였다. 몰 부피 v_m 는 각각 $7.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$ 를 취하였다. 계산에서 사용한 그리드 크기는 $\delta x = \delta y = 30 \text{ nm}$, 그리드 갯수는 250×250 였다. 따라서 계면 두께가 그리드 크기의 5배가 되며, 이는 식 (25)에서 $\xi = 2.94$ 임을 의미한다. 초기의 오스테나이트 내경 R_1^0 과 외경 R_2^0 은 각각 $70\delta x$ 와 $100\delta x$ 가 되도록 하였다. 확산 계수는 상의 종류에 관계없이 $2.5 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ 를 이용하였고 온도는 1273 K 로 가정하였다. 오스테나이트의 평형 조성은 $c_{\alpha}^e = 0.1$ 로 취하였으며, 시멘타이트는 화학양론적 상임을 고려하여 $c_{\beta}^e = 0.999$ 로 취하였다. 물론 $c_{\alpha}^e = 0.1$ 은 평형 상태로부터 읽은 값이 아니지만, phase-field 모델에 의한 수치계산의 결과를 엄밀해와 비교함으로써 그 타당성을 검토하는데는 이 조성은 문제가 되지 않는다. 또한 실제의 c_{β}^e 는 1에 더욱 가깝겠지만, 0.999값으로도 충분히 화학양론적 상을 근사할 수 있다고 여겨진다.

4.3 계산 결과 및 검토

Fig. 2는 오스테나이트의 내경 $R_1(t)$ 와 외경 $R_2(t)$ 의 시간에 따른 변화를 계산한 결과이다. 그림에서 실선은 phase-field 모델의 수치해석 결과이며, 점선은 엄밀해식 (45)과 (46)로부터 얻어진 결과이다. 이 그림에서 볼 수 있듯이, 주어진 반경에 도달하는데 걸리는 시간은 phase-field 모델의 계산결과가 엄밀해에 비해 약 15% 정도 더 크게 나타난다. 이는 phase-field 모델로부터 계산된 계면이동속도가 이론값보다 15% 더 작다는 것을 의미한다. 본 연구에서 고려한 상황에서는, 링 형태의 오스테나이트가 수축하는 과정이 오직 Gibbs-Thomson 효과에 의해 일어남을 감안하면, phase-field 모델이 약 15% 오차 범위내에서 Gibbs-Thomson 효과를 제대로 구현하고 있음을 알 수 있다. 이러한 15% 정도의 오차는 사실 대단한 정밀도를 의미한다. 왜냐하면, 지금까지 기존의 어떠한 수치해석 방법으로도 Gibbs-Thomson 효과를 이 정도의 오차범위 내에서 계산하는 것은 극히 곤란한 것으로 알려져 왔기 때

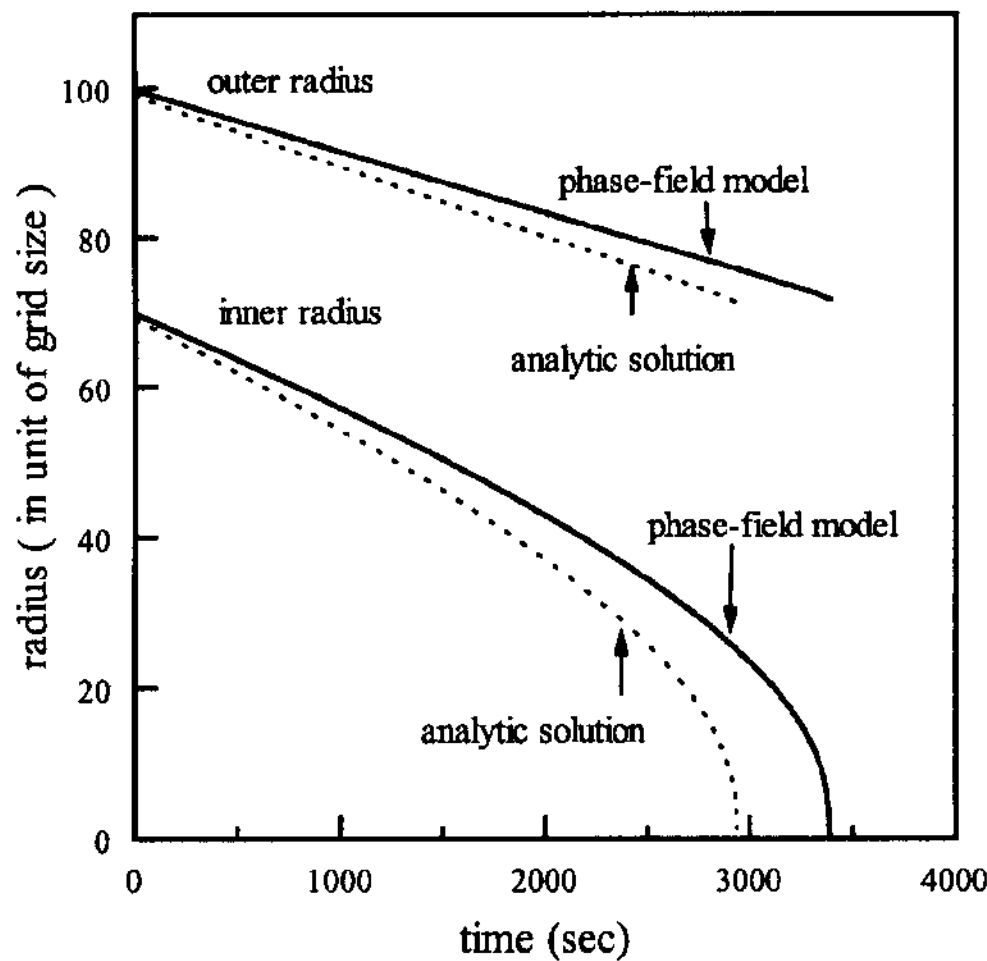


Fig. 2. Inner and outer radius changes of a austenite ring in cementite matrix with time.

문이다[19].

Fig. 2에서 내경과 외경의 이동속도는 약 $\delta x/100$ m/sec 의 오더이고, 링의 두께가 약 $30 \delta x$ 의 오더임을 고려하여 $v_1 W/D$ 와 $v_2 W/D$ 를 구해보면, 그 값은 약 10^{-5} 의 크기를 갖는다. 이 값은 1보다 충분히 작은 것으로, 이는 앞 절의 엄밀해를 유도하는 과정에서 가정했던 준정상 상태가 실제로 잘 만족됨을 의미한다. 따라서 phase-field 모델의 계산결과가 엄밀해에 비해 약 15%정도 더 크게 나타난 원인은 엄밀해의 유도과정보다는 phase-field 모델의 계산에 있다고 보아야 한다. 이를 더 자세히 검토하기 위해, 오스테나이트 링이 수축하는 초기 단계에서, 오스테나이트 내부의 농도분포를 Fig. 3에 나타냈다. 이 그림에서 점들은 phase-field 모델로부터 계산된 것이며, 실선은 엄밀해 식 (44)에 의한 것이다. 두 경우 모두 농도 분포는 직선적이 아니라 곡선을 그리고 있다. 이는 계면이 평면이 아니라 원형이라는 데 기인한다. 이 그림은 다음의 두 가지 점들을 명확하게 보여준다. 첫째, 계면에서의 조성 자체에 대해서는 엄밀해와 phase-field 계산결과가 서로 정확하게 일치하며, 그 오차는 0.5% 이내에 불과하다. 이는 Gibbs-Thomson 효과에 의한 계면 농도의 변화는 phase-field 모델에서도 정확하게 구현되고 있음을 의미한다. 둘째, phase-field 모델에 의해 예측되는 계면 위치가 엄밀해에 의해 예측되는 계면 위치에 비해 시멘타이트쪽으로 약 $\Delta=2.5\delta x$ 만큼 치우친 것으로 나타난다. 이러한 두 가지 점들을 고려할 때, Fig. 2에서

나타난 phase-field 모델에 의한 계산과 엄밀해사이의 15% 오차는 바로 계면위치의 차이에 기인함을 알 수 있다. Phase-field 모델로부터 계산되는 계면 위치가 엄밀해에 의한 계면 위치와 다르게 나타나는 이유는 정확하게 이론적으로 설명될 수 있으며, 후속 논문[21]에서 보고하겠지만, Δ 는 다음 식으로 주어진다.

$$\frac{\Delta}{\epsilon/\sqrt{2w}} = \int_{1/2}^1 \frac{[1-h(\phi)]}{[1-h(\phi)]+kh(\phi)} \frac{d\phi}{\phi(1-\phi)} - \int_0^1 \frac{h(\phi)}{[1-h(\phi)]/k+h(\phi)} \frac{d\phi}{\phi(1-\phi)} \quad (55)$$

이 식에서 k 는 다음과 같이 정의되는 상수이다.

$$k = \frac{c_\alpha^e(1-c_\alpha^e)}{c_\beta^e(1-c_\beta^e)} \quad (56)$$

식 (55)는 Δ 가 오직 상수 k 에만 의존함을 보여주며, 구체적인 값은 이 식을 수치적으로 적분함으로써 얻을 수 있다. 본 수치계산에서 사용한 값들인 $c_\alpha^e=0.1$ 과 $c_\beta^e=0.999$ 를 대입하여 식 (55)의 우변을 적분하면, 그 값은 -2.06으로 나타난다. 즉,

$$\Delta = -2.06 \frac{\epsilon}{\sqrt{2w}} \quad (57)$$

여기에 앞의 식 (25)와 같이 $2\lambda = \xi\sqrt{2\epsilon}/\sqrt{w}$ 가 성립하고, 수치계산에서 $\xi=2.94$ 를 취했음을 고려하면, 식 (57)은 $\Delta = -\lambda$ 의 결과를 준다. 수치계산에서 계면 두께 2λ 를 그리드 크기 δx 의 5배로 했음을 고려할 때, phase-field 모델에서의 계면 위치는 $\phi=0.5$ 인 위치(Fig. 3에서 농도분포가 급격하게 변하는 위치)로부터 시멘타이트쪽으로 약 $2.5\delta x$ 만큼 치우친 쪽에 있어야 한다. 이러한 예측 결과는 Fig. 2의 수치해석 결과와 정확하게 일치하는 것이다. 이와 같은 계면위치의 오차 Δ 는 식 (36)-(38)에 있는 함수 $h(\phi)$ 를 새롭게 정의함으로써 제거 가능하며, 이를 위해서는 Alemgren[20]이 순금속의 phase-field 모델에 대해 수행한 2차 점근 해석(second order matched asymptotic analysis)을 합금의 phase-field 모델에 대해 확장 적용할 필요가 있다. 이 결과에 대해서도 후속 논문[21]에서 보고할 예정이다.

5. 결 론

본 연구에서는 주철의 흑연화 과정에 적용할 수 있

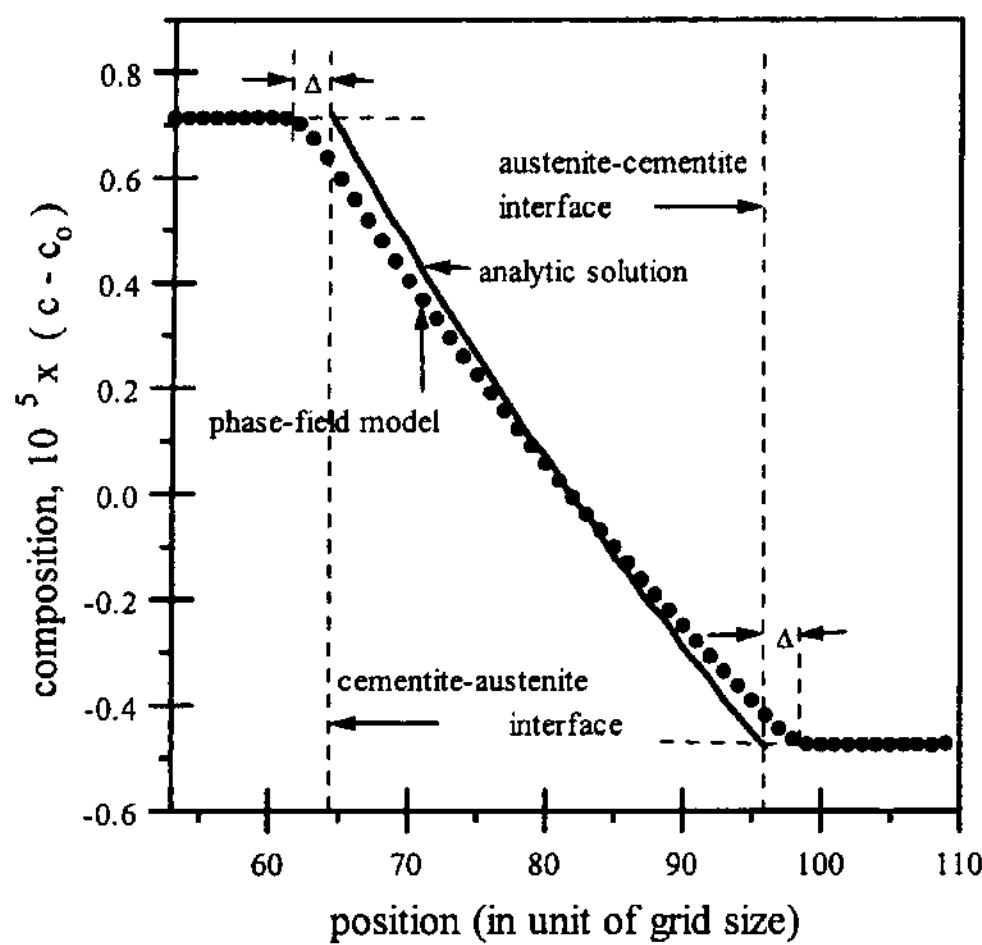


Fig. 3. Concentration profile across the austenite.

는 새로운 phase-field 모델을 구축하고자 하였으며, 이를 위한 첫 단계로서, 합금원소의 고용도가 거의 없는 상(흑연 또는 시멘타이트)을 다룰 수 있는 phase-field 모델을 구축하고자 하였다. 또한 제시된 모델의 수치 해석 결과를 엄밀해와 비교함으로써 모델의 유용성 및 정확성을 검토하였으며, 그 결과 얻어진 결론은 다음과 같다.

1. WBM 모델은 여분의 포텐셜 $\Omega(\phi)$ 의 존재로 인해 계면 두께에 제한이 가해지고, 이 제한 조건이 WBM 모델을 시멘타이트 및 흑연과 같은 화학양론적 상이 관련되는 상변태에 적용할 수 없도록 만든다. 이와는 달리, 계면내의 한 점을 구성하는 두 상이 동일한 화학 포텐셜을 갖도록 정의하는 phase-field 모델은 고용도를 갖지 않는 상들에 대해서도 적용가능함을 보여주었다.

2. 흑연, 시멘타이트와 같은 고용도가 없는 상들에 대해, 고용도가 극히 작은 희석 규칙 용액 근사를 적용함으로써, 보다 단순화된 phase-field 모델을 얻을 수 있다.

3. 엄밀해가 존재하는 상황에 대해, phase-field 모델의 수치해석으로 계산한 결과는 엄밀해와 비교적 잘 일치하였으며, Gibbs-Thomson 효과에 기인하는 계면 농도는 0.5% 오차의 범위내에서 재현될 수 있음을 확인할 수 있었다. 반면에 phase-field 모델로 계산된 계면이동속도는 엄밀해에 비해 15 % 작게 나타났으며, 이 오차는 phase-field 모델에서의 계면위치가 $\phi=0.5$ 인

위치로부터 벗어나는데 기인한다.

후 기

본 연구는 1998년도 교육부 신소재분야 학술연구조성비의 지원에 의해 이루어졌으며, 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

- [1] H. W. Kwon, J. Kor. Inst. Met. Mater., 18 (1998) 1
- [2] K. T. Choi, Master dissertation, Seoul National University (1999)
- [3] H. Y. Yang, New Metallic Material Science, Moonundang, Seoul (1992) 305
- [4] C. R. Brooks, Heat Treatment of Ferrous Alloys, Hemisphere, Washington (1979) 235
- [5] J. Cahn, Trans. Metall. Soc. AIME, 242 (1968) 167
- [6] D. A. Porter and K. E. Easterling, Phase Transformations in Metals and Alloys, translated by D. H. Kim, Bando, Seoul, (1982) 117
- [7] R. Kobayashi, Physica D 63 (1993) 410
- [8] G. B. McFadden, A. A. Wheeler, R.J.Braun and S.R.Coriell and R.F.Sekerka, Phys. Rev. E 48 (1993) 2016
- [9] S.-L. Wang and R. F. Sekerka, A. A. Wheeler, B. T. Murray, S. R. Coriell, R. J. Braun and G. B. McFadden, Physica D 69 (1993) 189
- [10] A. A. Wheeler, W. J. Boettinger and G. B. McFadden, Phys. Rev. A 45 (1992) 7424
- [11] J. A. Warren and W. J. Boettinger, Acta metall. mater. 43 (1995) 689
- [12] A. A. Wheeler, G. B. McFadden and J. B. Boettinger, Proc. R. Soc. Lond. A 452 (1996) 495
- [13] S. G. Kim, W.T. Kim and T. Suzuki, Phys. Rev. E 58 (1998) 3316
- [14] A. Karma, Phys. Rev. E 49 (1994) 2245
- [15] K. R. Elder, F. Drolet, J.M. Kosterlitz and M. Grant, Phys. Rev. Lett. 72 (1994) 677
- [16] I. Steinbach, F. Pezzolla, B. Nestler, M. Seesselberg, R. Prieler, G. J. Schmitz and J. L. L. Rezenda, Physica D 94 (1996) 135
- [17] S. G. Kim, W. T. Kim and T. Suzuki, Phys. Rev. E 60 (1999) 7186
- [18] A. A. Wheeler, G. B. McFadden and J. B. Boettinger, Proc. R. Soc. London, Ser. A 452 (1996) 495
- [19] J. S. Langer, Directions in Condensed Matter, World Scientific, Singapore, (1986) 164
- [20] R. F. Almgren, SIAM J. Appl. Math., 59 (1999) 2086
- [21] S. G. Kim and H. Y. Ra, to be submitted