



## [ 요약문 ]

전산 모사 기술은 재료의 물리·화학적 현상을 규명하고 재료의 물성을 예측하는 측면에서 새로운 재료를 개발하기 위한 효율적인 방법론으로 자리를 잡아가고 있다. 철강 재료는 다양한 합금 원소를 포함하고 있고 복잡한 상변태 및 자성 거동을 나타내 전산 모사 기술의 가장 적용하기 어려운 재료로 인식되어 왔으나, 최근 컴퓨터 기술의 발전과 새로운 전산 모사 방법론의 개발에 힘입어 전산 모사 기법의 적용 사례가 늘고 있다. 이 글에서는 철강 재료에 대한 전산 모사의 연구 동향을 기술하고 여러 적용 사례에 대하여 소개하고자 한다.

## 1. 서론

산업의 급속한 발전으로 인하여 이를 충족시킬 수 있는 다양한 기능의 재료 개발이 절실히 요구되고 있다. 이는 합금설계와 제조 공정의 다양화로 이루어질 수 있으며, 재료공학적 측면에서 이용 가능한 모든 방법이 채택되고 있다. 이러한 합금 설계와 제조공정 설계는 주로 지금까지 시행착오에 의해, 경험적인 실험 자료들을 이용하여 이루어져 왔으나, 첨가 합금원소의 종류가 늘어나고 요구되는 특성값이 점점 높아지고 다양화됨에 따라 기존 실험에 의존하는 방법으로는 한계에 이르게 되었다. 따라서 최근에는 실험에 의존하는 방법의 단점을 극복하기 위해 컴퓨터를 이용한 전산모사 기법도 활발히 연구되고 있다.

철강 재료는 다른 금속 재료에 비하여 다양한 합금원소를 포함하고 있으며 고상 상변태를 거치며 강한 자성을 나타내는 경우가 많아서 전산모사를 이용하여 연구하기 가장 어려운 재료로 인식되어 왔으며, 실제로 재료 및 공정 설계에 있어서도 전산모사보다는 경험적 방법에 의존한 측면이 강하다. 최근 컴퓨터 속도 및 용량의 비약적 발전과 원자스케일에서 마이크로스케일에 이르는 다양한 전산모사 기법의 개발에 힘입어 철강 재료의 상변화, 미세조직 및 물성 변화를 전산모사 기법을 활용하여 예측하려는 시도가 전세계적으로 활발히 이루어지고 있다. 특히 나노 기술의 발전으로 인한 나노 영역에 대한 관심 증대로 인하여 원자스케일 및 나노스케일에서의 철강 재료에 대한 연구 결과가 빠르게 축적되고 있다. 또한 원자스케일에서의 재료 결합이 매크로스케일에서의 물성에 미치는 영향을 예측하기 위해 2개 이상의 스케일에서의 결과를 연결하여 전산모사를 진행하는 멀티스케일(multiscale) 전산모사에 대한 시도도 이루어지고 있다(그림 1).

이 글에서는 철강 재료의 미세조직과 물성을 예측하고자 하는 최근 전산모사 연구 동향을 제일원리 계산, 분자동역학 모사, phase field model, 열역학 및 속도론 계산을 중심으로 간략히 기술하고 그 응용 예들을 소개하고자 한다.

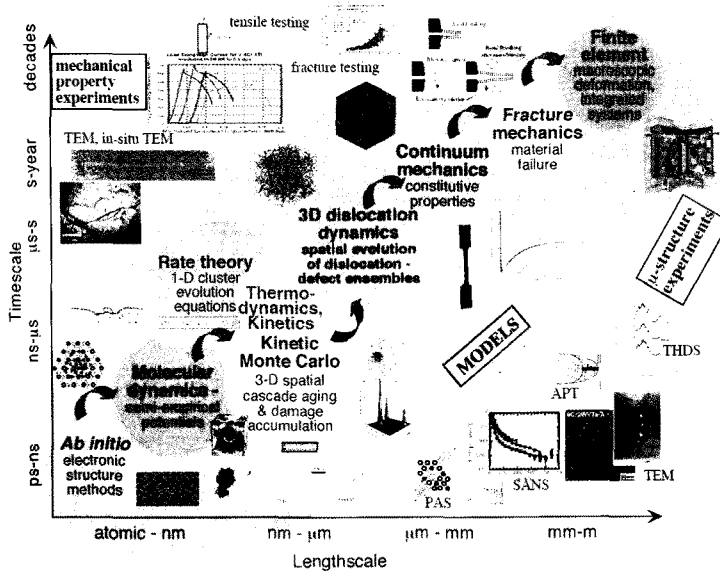


그림 1. 재료의 멀티스케일 전산 모사 계층도<sup>[1]</sup>.

## 2. 연구 동향

### 2.1 제일원리 계산

우리가 일상생활에서 발견하는 많은 종류의 재료가 각기 다른 물리화학적 특성을 나타내는 원인은 재료를 구성하고 있는 전자들의 상호작용이 각기 다르기 때문이다. 만약 우리가 재료를 구성하는 전자들의 상호작용을 적절히 기술하고 해를 구할 수 있다면 재료의 물리화학적 성질을 근본적인 차원에서 이해하고 예측할 수 있게 된다.

20세기 초 양자역학이 개발되어 전자의 상호작용을 체계적으로 이해할 수 있는 길이 열리면서 재료의 전자구조를 해석하려는 연구가 많이 진행되었지만 아보가드로 수(10<sup>23</sup>개 이상) 규모의 원자와 전자를 양자역학적으로 모두 다루어야 한다는 문제로 인해 이론적으로는 가능했지만 실질적으로는 계산이 불가능했다. 그러나 1998년 노벨화학상 수상자 중의 한 명인 Kohn교수가 1960년대 밀도범함수이론(density functional theory)<sup>[2,3]</sup>을 제안하고 이후 많은 연구자들에 의해 이론적, 수치적 근사법이 개발되고, 컴퓨터 성능의 비약적인 발전을 통해 작게는 수 개에서 많게는 수만 개의 원자로 구성된 물질계의 전자구조를 컴퓨터를 이용해 계산할 수 있게 되었다. 현재 범밀도범함수이론에 기초한 전자구조 해석기법은 물리학, 화학뿐 만 아니라 재료공학, 전자공학, 기계공학, 생명과학 등 많은 분야에서 널리 사용되고 있다. 특히 재료공학 분야에서는 주어진 재료의 상안정성, 표면현상, 제일원리 열역학, 전자기적 특성, 표면 화학 반응 해석 등 재료를 다루는 대부분의 분야에 응용되고 있다.

그러나 제일원리 전자구조 계산을 수행하기 위해서는 엄청난 양의 데이터와 계산량이 요구되기 때문에 실질적인 의미에서 전자구조 계산을 수행할 경우 수 십 개에서 수 백 개의 원자로 이루어진 시스템이 주된 대상이며, 그 이상의 원자가 필요한 물리계에 직접 응용하기 위해서는 추가적인 이론의 발달 또는 컴퓨터의 성능향상이 필요하다. 따라서, 제일원리 전자구조 계산기법을 효율적으로 사용하기 위해서는 주어진 물리현상을 수 십 또는 수 백 개의 원자로 이루어진 시스템으로 환원해야 하며 이를 위해서는 적절한 물리적 가정들이 반드시 필요하다. 또한, 제일원리 전자구조 계산기법의 이론이 재료의 바닥상태(ground state)에 기초해 있기 때문에 주로 OK에서 정적인 상태 또는 열역학적 안정상을 해석하는데 사용된다. 재료의 동역학적 거동 예를 들면, 전위의 이동이나 결정립의 성장, 공정 해석 등에는 제

한적으로 사용되며 OK 접근의 한계를 극복하기 위한 많은 이론적 연구들이 수행되고 있다.

이 글에서는 제일원리 전자구조 계산기법 중 주로 철강 재료 분야에 응용된 예를 중심으로 논의하고자 한다. Fe는 현대 산업사회에서 가장 많이 사용되는 산업의 쌀로 불리고 있으며 지구상에서도 많은 양이 존재하지만 제일원리 전자구조 측면에서 철은 해석하기 가장 곤란한 물질로 간주되었다. 그 이유는 실험 또는 관찰에 따르면 철은 자성을 띠고 있으며 동시에 온도에 따라 다양한 결정구조가 안정상으로 나타나는데 이를 이론적으로 설명하기가 어렵기 때문이다. 기존의 전자구조 계산기법으로는 자성 체심입방형(bcc) Fe가 안정상으로 예측되지 않고 비자성 면심입방(fcc) 구조가 안정상으로 예측되었다. 이는 Fe를 구성하는 전자가 Fe 원자의 격자상태와 복잡한 상호작용을 하기 때문이며 90년대에 들어서야 비로소 Fe의 바닥상태를 제대로 예측할 수 있었으며 제일원리 전자구조 계산을 통한 철강 재료의 연구는 90년대에 들어서 활발히 진행되었다.

철강 재료에 대한 연구는 가장 먼저 bcc와 fcc 구조의 안정상을 예측하는 것에서 시작되었는데 현재 제일원리 계산에 따르면 철의 가장 안정한 상은 강자성 bcc Fe이며 fcc 구조인 경우 다양한 자기적 특성이 나타나는데 반강자성(anti-ferromagnetic) 상이 가장 안정하며 그 중에서도 <001>방향으로 두 개의 원자층이 교대로 자기모멘트가 반복되는 AFDM(Anti-ferromagnetic double layer) 구조가 가장 안정한 것으로 얻어졌다<sup>[4,5]</sup>. Fe의 안정상에 대한 연구는 철에 들어갈 불순물, 결정립계의 구조등을 해석하는데 기초자료로 사용된다. 다음으로 철 내의 불순물의 형성에너지 및 전자구조의 변화 등을 예측하는 연구들이 있다. 앞서 언급한 바와 같이 제일원리 계산기법으로는 제한된 수의 원자만을 다룰 수 있는데 불순물에 대한 연구는 제일원리 계산기법이 가장 활발하게 응용되고 있는 분야 중의 하나이다. 철강에서 가장 많이 사용되는 불순물인 침입형 C와 N의 효과에 대한 연구가 수행되었는데 전자의 개수가 하나만 다를 뿐이지만 C와 Fe는 강한 공유결합을 하며 C 주위 Fe 원자의 자기모멘트가 상당히 감소하는 반면 N 원자의 경우 약한 공유결합을 하며 Fe 원자의 자기모멘트에 큰 영향을 끼치지 않음이 예측되었다. 또한, 오스테나이트 내의 침입형 C의 거동에 대해서도 연구가 수행되어<sup>[6]</sup> C 원자가 오스테나이트 기지에 큰 변형을 초래한다는 것이 밝혀졌으며 오스테나이트 내에서 낮은 C 용해도에 대한 정량적인 결과를 얻을 수 있었다. 또한, 최근에는 페라이트 기지에서 침입형 H의 확산에 대한 전자구조 계산이 진행되어<sup>[7]</sup> 침입형 H의 안정한 위치, 혼합엔탈피 그리고 순수한 Fe에서 H의 용해도가 낮은 원인 등을 전자구조 해석을 통해 설명할 수 있었으며 종래 알려진 것과는 달리 H는 사면체 위치에서 사면체 위치로 곡선형 확산경로를 보인다고 예상하였다. 그림 2는 사면체 위치와 팔면체 위치에서 H의 확산경로에 대한 계산 결과를 보여주고 있다.

또한, 고경각 경계와 같은 결정립계에도 제일원리 전자구조 계산기법이 적용되어 오스테나이트 내에서 Cr과 Mn이 결정립계의 결합에너지에 대한 효과에 대한 연구가 수행되었으며<sup>[8]</sup> Cr이 입계에 편석되는 경우 결정립계의 강화효과

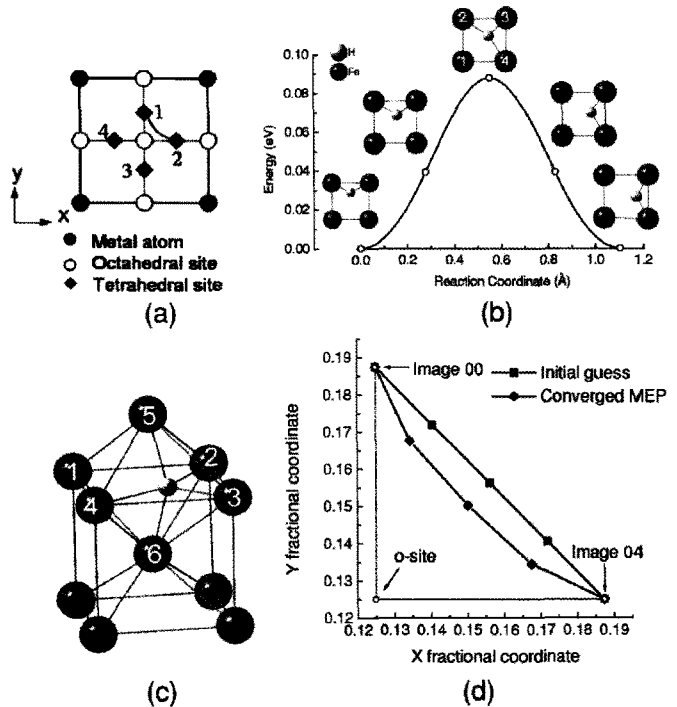


그림 2. 제일원리로 계산된 (a) bcc Fe의 사면체 위치 및 팔면체 위치, (b) 사면체 위치에서 수소 확산에 대한 에너지 변화, (c) 사면체 위치의 전이 구조 (d) 사면체 위치의 에너지 최소화 경로.



가 예측되며 Mn이 입계에 편석되는 경우 입계의 취성효과가 있다는 것을 예측하였다. 또한, Cr의 편석경향이 Mn보다 더 크기 때문에 Cr은 주로 입계에 분포하며 Mn은 상대적으로 입내에 분포한다는 것을 예측하였다. 그림 3에 순수한 Fe, Mn/Fe, Cr/Fe의 전자구조차이를 나타내었다. Mn은 구형에 가까운 전자밀도를 보여주는 반면 Cr은 방향에 따른 비등방성이 크다는 것을 알 수 있다. 그 외 S와 H가 페라이트 입계에 편석된 경우 S은 입계 결합을 약화시키는 효과가 H보다 훨씬 더 크다는 것을 정량적으로 예측하였다<sup>[9]</sup>. 이는 취성 원소로 알려진 수소보다 S이 입계 결합을 훨씬 더 크게 약화시키고 따라서 가능한 낮은 농도로 억제해야만 한다는 실험 결과를 계산을 통해 정량적으로 확인할 수 있었다. Fe와 석출물 사이의 상관관계도 제일원리 전자구조 계산기법을 통해 연구할 수 있는데 탄화물 및 질화물과 페라이트 기지와의 계면에너지에 대한 계산을 통해 체계적으로 탄질화 석출물의 계면에너지에 대한 데이터가 축적되어 있으며<sup>[10]</sup> 석출강화형 합금을 설계할 때 유용한 자료로 사용하고 있다.

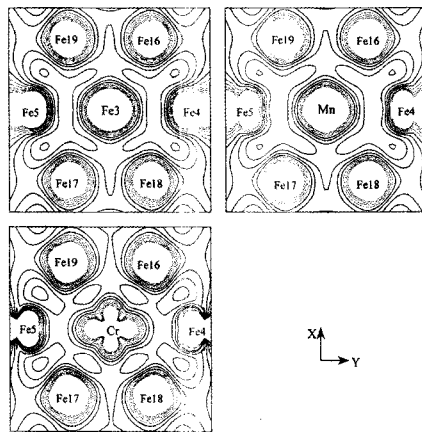


그림 3. 제일원리로 계산된 (a) Fe, (b) Mn/Fe 및 (c) Cr/Fe 결정입계 전자 분포.

## 2.2 분자동역학 모사

분자동역학 모사는 원자 사이의 힘 또는 포텐셜(potential)이 주어졌을 때 이를 이용하여 뉴턴의 운동방정식을 수치적으로 풀어냄으로써 원자의 움직임을 시간에 따라 모사하는 기법을 일컫는다. 원자 사이의 힘을 제일원리 계산과 같은 양자역학적 방법에 기반으로 두고 표현하는 분자동역학 모사 기법도 최근 조금씩 활용되고 있으나, 대부분의 연구는 반경험적 포텐셜 모델에 기반을 둔 고전 분자동역학 모사를 통해 이루어지고 있다. 고전 분자동역학 모사는 제일원리 계산에 비하여 모사할 수 있는 원자의 수가 비약적으로 늘어나나 그 모사 결과의 신뢰성이 원자 사이의 힘을 계산하는 포텐셜에 크게 의존하게 되는 특징을 갖고 있다.

금속 원자 사이의 힘을 묘사하는 포텐셜은 EAM(embedded atom method) 포텐셜<sup>[11]</sup>이 발표되기 전까지는 Lennard-Jones 포텐셜과 같은 매우 단순한 pair 포텐셜이 주로 활용되었다. 1980년대 초반 기존 pair 포텐셜 항에 embedding 에너지 항을 포함하는 many-body 포텐셜인 EAM 포텐셜이 발표되면서 금속의 탄성 특성, 결합 특성, 열 특성 등 기초 물리 특성을 정량적으로 표현하는데 성공하였다. 그러나 Fe와 같은 bcc 금속의 경우에는 결합의 방향성이 fcc에 비하여 상대적으로 커서 구형의 전자분포를 가정하는 EAM 포텐셜로 표현하는데 한계가 있다. 따라서 금속 결합의 방향성을 고려한 수정된 EAM 포텐셜이 개발되었으며 이를 MEAM(modified embedded atom method) 포텐셜로 일컫어진다<sup>[12, 13]</sup>. 현재는 다양한 구조(fcc, bcc, hcp, diamond)를 갖는 원소에 대한 MEAM 포텐셜이 발표되어 있는 상황이므로 하나의 포텐셜 모델을 이용하여 다원계 합금에 대한 물리적 성질을 예측하는 것이 가능하다. 철강 재료의 주 원소인 Fe에 대한 포텐셜은 EAM 포텐셜과 이와 개념적으로 거의 같은 Finnis-Sinclair 포텐셜<sup>[14]</sup>에 대하여 모두 발표되었으며, 최근 거의 모든 물리적인 성질을 표현 가능한 정밀한 MEAM 포텐셜이 개발되었다. 순수한 Fe 외에

도 Fe-C, Fe-N 및 Fe-Cr과 같은 Fe계 2원계 합금에 대한 결과도 속속 발표되고 있다.

반경험적 포텐셜을 이용한 철강 재료의 분자동역학 모사는 주로 철강 재료 내부에 존재하는 나노스케일 결함(전위, 결정입계, 계면, 쌍정, 적층결함, 공공 등)의 거동을 해석하는데 적용되고 있다. 이는 현재 분자동역학으로 모사할 수 있는 원자의 수는 최대 1억개 내외로 아직은 재료의 미세조직이나 기계적 성질을 표현하는데 있어서 제약이 있기 때문이며, 한편으로는 실험을 이용하여 나노스케일의 재료 결함을 관찰하기가 매우 어려워 전산모사 기법이 상대적으로 경쟁력을 갖고 있기 때문이다. 그림 4는 bcc Fe에 존재하는 나선전위가 anti-twinning 방향으로 진행할 때 Cu 석출물을 통과하는 양상을 분자동역학으로 모사한 결과이다<sup>[15]</sup>. 10K에서는 석출물 주변에 전위 루프(loop)를 형성하는 Orowan 기구로 통과하는 모습을 나타내고 있는 반면에 300K에서는 전위 루프 형성 없이 전단 기구로 통과하는 모습을 나타낸다. 이는 온도가 증가할수록 석출물이 나선전위의 통과를 방해하는 능력이 감소하는 것을 의미한다. 전위 통과 방해 능력의 감소는 온도 변화에 따른 임계분해전단응력(critical resolved shear stress) 변화에서도 반영된다. 석출물이 있는 경우 전위 통과 기구의 변화가 있는 anti-twinning 방향에서 임계분해전단응력의 감소가 크게 일어난다(그림 5).

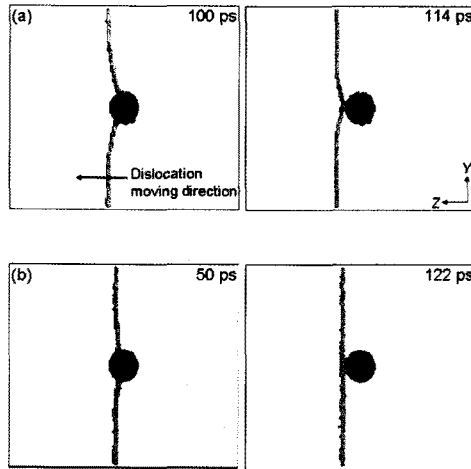


그림 4. Fe의 anti-twinning 방향에서 (a) 10 및 (b) 300 K에서 나선전위와 Cu 석출물 사이의 상호작용에 대한 분자동역학 모사 결과.

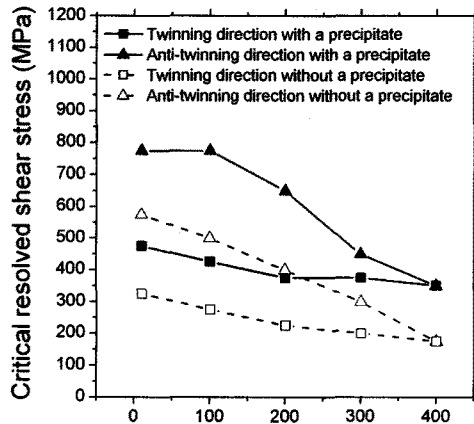


그림 5. 분자동역학으로 계산된 온도 변화에 따른 Fe의 twinning 및 anti-twinning 방향에서 석출물이 있을 경우와 없을 경우 나선전위 이동에 대한 임계분해전단응력의 변화.



철강 재료의 고상 변태도 분자동역학 모사의 좋은 주제임에도 불구하고 페라이트(bcc)와 오스테나이트(fcc)를 모두 잘 표현하는 Fe 포텐셜이 개발되지 않았기 때문에 고상 변태에 대한 연구는 매우 제한적으로 이루어지고 있다. 그림 6은 bcc Fe에서 균열이 전파될 때 균열 주변에서의 구조 변화를 나타내고 있다<sup>[16]</sup>. 그림에서 녹색 원자는 bcc 구조를, 청색 원자는 fcc 구조를, 붉은색 원자는 결정입계 및 균열 등의 결정 결함을 나타낸다. 시간이 지남에 따라 균열이 계속 전파되는 양상을 나타내고 있으며 균열 전단부에서 일부 원자가 fcc 구조로 변태하는 특징을 보이고 있다. 일부 원자가 균열 전단부에서 bcc에서 fcc 구조로 변태하는 것은 일종의 응력유기변태로 판단된다. fcc 구조로 변태한 원자는 균열이 전파되면서 다시 bcc 구조로 변태하는 양상을 나타낸다. 변태 전후 구조 사이에서도 특별한 결정 방위 관계가 관찰된다. bcc 구조의 모상과 fcc 구조의 변태상 사이에는 Nishiyama-Wassermann 관계가 관찰되며 fcc 구조의 변태상과 원래의 bcc 구조를 회복한 변태상 사이에는 Kurdjumov-Sachs 관계가 관찰된다(그림 7).

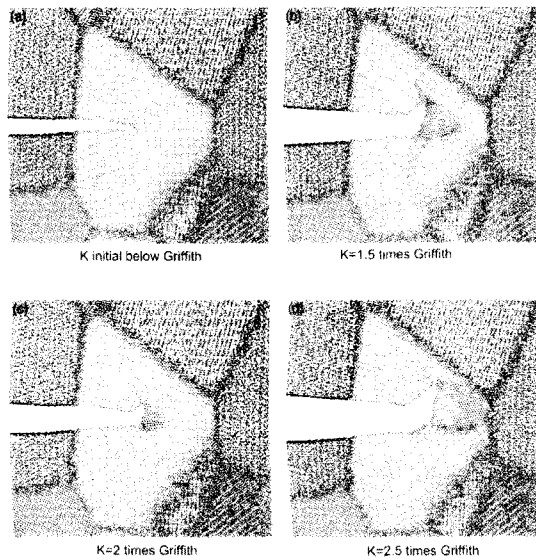


그림 6. (a) 8, (b) 56, (c) 104 및 (d) 152 ps에서 균열 첨단 앞에서 발생하는 Fe의 fcc 변태를 모사한 분자동역학 결과.

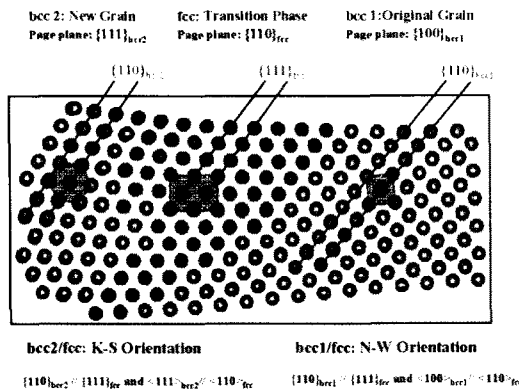


그림 7. 모상과 변태상 사이의 결정 방위 관계.

### 2.3 Phase field model

Phase field model은 계면 문제를 해결하는 수학적 모델이다. 기존 모델과의 차이점은 계면을 두께가 0인 sharp interface로 보이지 않고 유한한 두께를 갖는 diffuse interface로 처리한다는 점이다. Diffuse interface 개념을 이용함으로써 기존의 sharp interface 이용 시 해결할 수 없는 여러 가지 재료 현상을 모사하는 것이 가능해졌다. 일반적으로 재료에 대한 모사는 Cahn-Hilliard 방정식의 해를 구함으로써 이루어지며 주로 마이크로스케일에서의 재료 현상을 모사하는데 활용된다. Phase field model의 개발 초기에는 주로 응고 현상을 모사하는데 적용되어 왔으나 최근에는 철강 재료의 상변태, 결정립 성장, 재결정 및 석출 거동 등 재료 확산과 관련된 거의 모든 현상을 모사하는데 적용되고 있다.

그림 8은 Fe-C 합금의 응고 거동을 phase field model을 이용하여 모사한 결과이다<sup>[17]</sup>. 액상 합금에서 온도가 감소함에 따라 페라이트가 우선적으로 응고되어 성장하기 시작한다. 탄소 원자의 재분포에 의하여 조성적 과냉이 일어나 수지상(dendrite)이 형성되기 시작하며 포정반응 온도 이하에서는 페라이트와 액상 계면에서 오스테나이트가 형성되기 시작한다. 이후 오스테나이트는 페라이트와 액상 모두를 소진하면서 성장하게 된다.

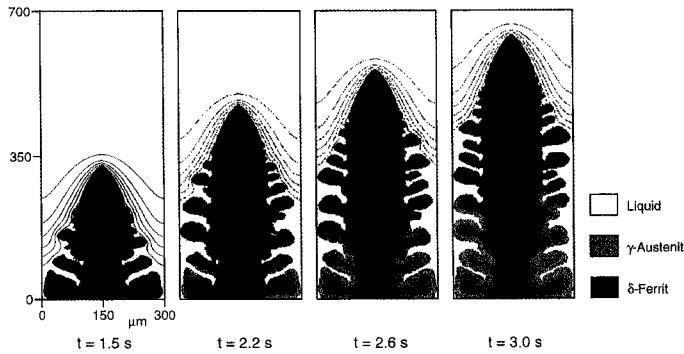


그림 8. Fe-C 합금의 방향성 응고에 대한 phase field model 모사 결과.

그림 9는 Fe-C 합금의 오스테나이트-페라이트 변태 거동을 phase field model을 이용하여 모사한 결과이다<sup>[18]</sup>. 오스테나이트 결정립계를 따라 형성된 페라이트에서 일정 간격으로 침상형 페라이트가 형성되기 시작하며 시간이 증가함에 따라 오스테나이트 결정립 안쪽으로 성장하기 시작한다. 페라이트 성장 시 탄소 원자는 페라이트에서 오스테나이트로 재분배되며 이 과정에서 페라이트와 오스테나이트 계면에 농축되는 현상이 관찰된다. 성장이 충분히 일어난 페라이트는 실험적으로 비교적 빠른 냉각 속도에서 흔히 관찰되는 Widmanstätten 페라이트의 형성과 매우 유사하다. 다만 모사된 침상형 페라이트의 첨단 부분이 실험으로 관찰된 페라이트에 비하여 덜 날카로운 점이 관찰되며, 이는 모사 방법의 결정론적(deterministic) 특징이 반영된 결과로 판단된다.

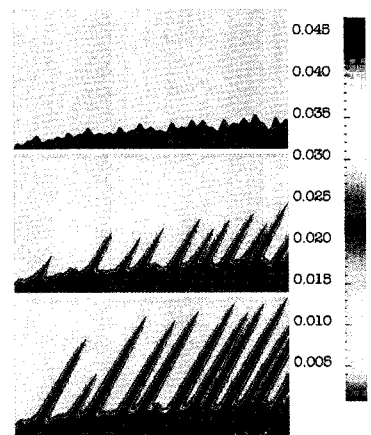


그림 9. 탄소 농도와 함께 나타낸 오스테나이트 기지에서 성장하는 침상형 페라이트 phase field model 모사 결과.

### 2.4 열역학 및 속도론 계산

상평형 열역학에 기반을 둔 경험적인 계산방법은 흔히 CALPHAD (CALculation of PHase Diagram)법<sup>[19]</sup>으로 일컬어지며, 1970년대 이후 대용량 고속컴퓨터의 등장과 축적된 광범위한 실험 자료로 인하여 현재 전



세계적으로 널리 이용되고 있으며, 그 적용 분야도 다양해지고 있다. 이 방법의 구체적인 내용은 합금계에 존재하는 각 상의 열역학 성질을 잘 표현할 수 있는 열역학 모델을 설정하고, 모델을 구성하는 열역학 함수를 실험자료를 이용하여 수식화한 후, 계의 전체 자유에너지가 최소가 되는 평형조건으로부터 상평형을 계산하는 것이다. 이러한 기법의 발전에는 고전적인 정규용체모델에서 벗어나는 단범위 규칙화 경향을 보이는 액상, 이온화합물, 침입형원소가 함유된 고용체, 상당한 조성에 걸쳐 고용범위를 갖는 금속간화합물 등의 합금계에 존재하는 다양한 상들의 열역학 성질을 표현할 수 있는 열역학 모델의 개발이 필수적이다. 이러한 문제를 해결하기 위해 Hillert와 Steffansson<sup>[20]</sup>이 제안한 부격자모델이 현재 널리 이용되고 있다. 이 모델은 여러 합금계에서 나타나는 액상에서의 단범위 규칙화 경향, 금속간화합물의 규칙-불규칙 변태를 표현하기 위하여 2부격자 모델, 화합물 에너지 모델 등 여러 종류의 열역학 모델로 수정되어 현재에는 합금계 뿐만 아니라 산화물계에 이르기까지 성공적으로 적용되고 있다. CALPHAD법은 가장 기본적인 2원계로부터 다원계로의 확장이 용이하여 실험으로 측정이 되지 않은 다원계의 상평형을 실험오차 이내의 정확도를 가지고 예측하는 매우 강력한 기능을 갖고 있다. 또한 CALPHAD법은 단순한 상평형 계산 뿐만 아니라, 준평형상이 포함된 합금계의 상평형, 준평형상의 석출구동력, 온도, 압력, 조성 등의 열역학 변수가 상안정성에 미치는 영향을 빠른 시간 내에 계산할 수 있는 장점을 지니고 있다.

1970년대 초에 CALPHAD 모임이 결성된 이래 이 분야에 대한 연구는 활발히 진행되어 왔으며 그 규모 역시 매년 커지고 있으며 이를 수용하기 위한 2가지의 전문적인 정기간행물(Calphad와 Journal of Phase Equilibria)이 발간되고 있다. 서유럽의 경우 저명한 7개의 연구기관들(LTPCM Grenoble, Association THERMODYATA, IRSID, RWTH Aachen, KTH Stockholm, NPL, Harwell)이 SGTE(Scientific Group Thermodyata Europe)라는 컨소시엄을 구성하여 재료 전반에 걸친 열역학 자료를 수집하고 데이터베이스를 만들어 공동으로 이를 관리하고, 새로운 합금과 산화물계에 대한 열역학 계산을 분담하여 수행하고 있고 이를 위한 컴퓨터 프로그램 또한 공동으로 개발하고 있다. 미국에서는 1980년대 초에 NBS(National Bureau of Standard)와 ASM(American Society for Metals)이 주축이 되어 지금까지 발표된 상태도 자료를 전면적으로 재검토하고 이를 데이터베이스화하는 연구가 계속되고 있다. 최근에는 CALPHAD법을 이용하여 열역학 계산을 수행하는 많은 패키지 프로그램이 개발되었으며, 그 중에서 Thermo-Calc<sup>[21]</sup>, Pandat<sup>[22]</sup>, FactSage<sup>[23]</sup> 등이 국내외적으로 널리 보급되어 있다. 철강 재료는 CALPHAD법이 가장 활발히 적용되는 재료이며 현재 수많은 철강 합금계에 대한 열역학 파라미터가 축적되어 있는 상태이다. 1990년대 말부터 이러한 철강 합금계의 열역학 파라미터를 수집하여 데이터베이스화하는 작업이 이루어지고 있으며 현재 20원계 이상의 합금원소를 계산할 수 있는 열역학 데이터베이스가 발표되었다.

그림 10은 철강 합금 열역학 데이터베이스의 활용 예로서 원자력발전소의 압력용기강 소재인 SA508의 오스테나이트 분율을 온도 변화에 따라 계산한 결과이다<sup>[24]</sup>. 온도가 감소함에 따라 오스테나이트 분율도 급격히 감소하는 것으로 나타났으며 여러 연구자들이 실험으로 얻은 오스테나이트 분율과도 비교적 잘 일치하는 것으로 나타났다. 이는 개발된 철강 합금의 열역학 데이터베이스의 정확도가 매우 높음을 시사한다.

CALPHAD법을 이용한 열역학 계산은 단순히 철강 합금계 뿐만 아니라 철강의 슬래그와 같은 금속산화물의 상평형 거동을 이해하는데도 매우 유용하다. 현재 철강의 슬래그에 대한 열역학 데이터베이스도 개발 중에 있으며 그림 11은 그 예로서 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-SiO<sub>2</sub> 산화물계에 대한 상평형 계산 결과이다. 실험으로 측정된 상평형 결과와 비교적 잘 일치하는 것을 확인할 수 있다<sup>[25]</sup>.

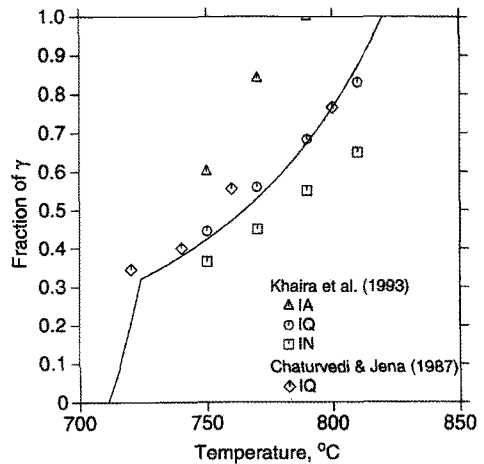


그림 10. SA508의 온도 변화에 따른 오스테나이트 분율 변화에 대한 열역학 계산 결과.



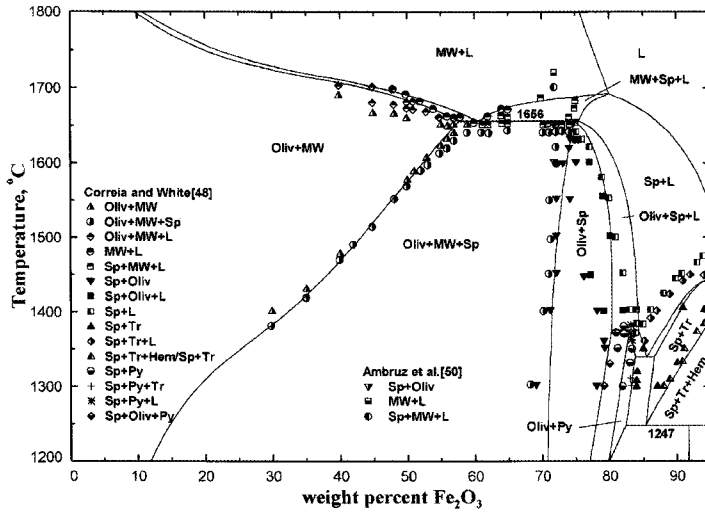


그림 11. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-SiO<sub>2</sub> 산화물계에 대한 상평형 계산 결과.

열역학 계산은 재료의 평형 상태를 계산하므로 고상 변태와 같이 상대적으로 느린 고상 확산에 의존하는 재료의 속도론 현상을 표현하는데 있어서 한계가 있다. 따라서 이를 보완하기 위해 기존의 열역학 계산에 속도론 계산을 더하여 고상에서의 상변태 현상을 모사하려는 시도가 1990년대부터 있어 왔다. Thermo-Calc의 자매 프로그램으로 개발된 DICTRA는 다원계 확산 방정식의 해를 구함으로써 상변태 속도를 계산한다<sup>[21]</sup>. DICTRA를 운용하기 위해서는 열역학 데이터베이스 외에도 합금 원소의 확산계수 데이터베이스를 필요로 한다. DICTRA는 현재 철강 재료의 균질화 처리, 침탄 및 탈탄 공정, 석출물 성장 등 다양한 분야에 적용되고 있다. 그러나 DICTRA는 실제 상의 기하학적인 분포를 고려할 수 없고, 매 단계에서 확산 방정식을 풀어 모사할 수 있는 시간의 제약이 존재하는 점의 문제를 지니고 있어, 이를 보완하기 위한 시도가 최근 존재한다. 대표적인 시도로서 MatCalc이 개발되었으며 이 프로그램에서는 다원계 합금의 핵생성을 고전핵생성 이론으로 계산하고 성장을 확산 방정식이 아닌 extremum 법칙으로 풀어 실제 기하학적인 상 분포를 고려한 장시간의 상변태 거동을 모사하는 것이 가능하다<sup>[26]</sup>. 그림 12는 MatCalc를 이용한 모사 결과

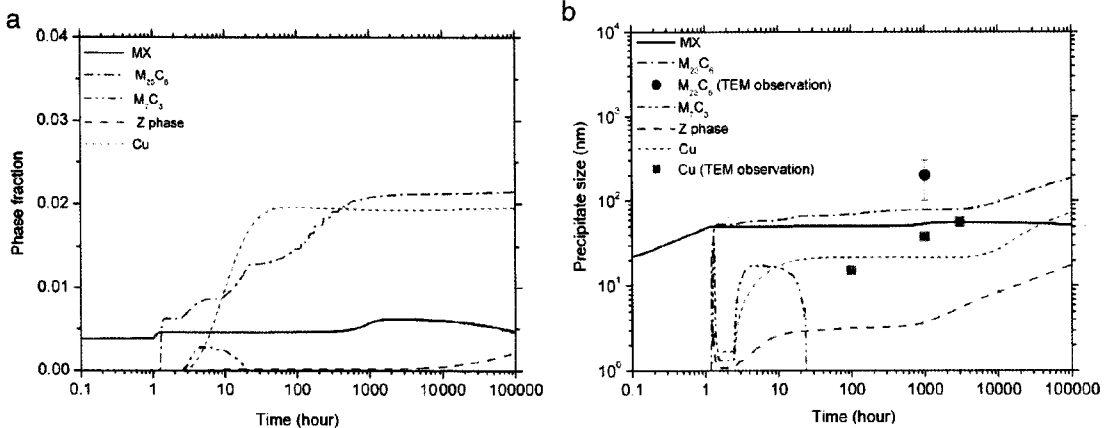


그림 12. 700°C, 10만시간 시효 조건에서 모사된 Super304H의 석출물 (a) 상분율 및 (b) 크기 변화.



의 예로서 Super304H 내열강의 700°C, 10만시간의 시효 기간 동안 석출물의 상분율과 크기 변화를 나타내고 있다<sup>[27]</sup>. 시효 기간 동안 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, MX, Z 상 및 Cu가 주요 석출물로 출현하는 것으로 나타났으며 특히 1만 시간 이후 Z 상이 MX를 소진하면서 급격히 성장하는 점을 주목할 만하다. 석출물의 크기는 실험값과 비교할 때 아직 정량적인 정확도는 다소 부족하지만 정성적인 경향은 일치하는 결과를 나타낸다.

### 3. 결 언

전산 모사 기법은 철강 재료의 다양한 합금 원소, 복잡한 미세조직 및 변화 많은 공정 조건에도 불구하고 최근 철강 재료의 여러 분야에 활용되고 있다. 특히 컴퓨터 기술의 눈부신 발전은 방대한 계산량으로 인하여 기존에는 불가능하다고 여겨지던 계산도 가능하게 되어 원자 및 나노스케일 영역에서의 전산 모사 발전에 크게 기여하였다. 그렇지만 일부 열역학 계산을 제외하고는 모사된 결과가 실제 산업 현장에서 공학적으로 활용 가능한 정량적인 정확도를 나타내는 수준까지는 미치지 못하고 있는 것이 사실이다. 이러한 부분은 향후 전산 모사 기법의 개발에 있어서 충분히 반영되어야 할 점이다. 원자 및 나노스케일에서의 결합에서 출발하여 마이크로스케일의 미세조직에 영향을 주고 최종적으로 매크로스케일에서의 재료 물성을 결정한다는 사실을 감안한다면 여러 스케일의 전산 모사 기법을 연결하는 멀티스케일 전산 모사 기법의 도입 및 개발은 필수적이라 할 수 있다.

### ❁ 참고 문헌

- [1] B.D. Wirth, Private communication.
- [2] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- [3] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [4] H.C. Herper, E. Hoffmann, P. Entel. Phys. Rev. B 60, 3839 (1999).
- [5] P. Entel, H.C. Herper, E. Hoffmann, G. Nepecks, E.F. Wassermann, M. Acet, V. Crisan, H. Akai, Phil. Mag. B 80, 141 (2000).
- [6] D.W. Boukhvalov, Y.N. Gornostyrev, M.I. Katsnelson, A.I. Lichtenstein, Phys. Rev. Lett. 99, 247205 (2007).
- [7] D.E. Jiang, E.A. Carter, Phys. Rev. B 70, 064102 (2004).
- [8] R. Yang, D.L. Zhao, Y.M. Wang, S.Q. Wang, H.Q. Ye, C.Y. Wang, Acta Mater. 49, 1079 (2001).
- [9] S.B. Gesari, M.E. Pronsato, A. Juan, J. Phys. Chem. Solid 65, 1337 (2004).
- [10] W.-S. Jung, S.-C. Lee, S.H. Chung, ISIJ Int. 48, 1280 (2008).
- [11] M.S. Daw, M.I. Baskes, Phys. Rev. Lett. 50, 1285 (1983); Phys. Rev. B 29, 6443 (1984).
- [12] M.I. Baskes, Phys. Rev. B. 46, 2727 (1992).
- [13] B.-J. Lee, M.I. Baskes, Phys. Rev. B 62, 8564 (2000).
- [14] M.W. Finnis, J.E. Sinclair, Phil. Mag. A 50, 45 (1984).
- [15] J.-H. Shim, D.-I. Kim, W.-S. Jung, Y.W. Cho, K.T. Hong, B.D. Wirth, J. Appl. Phys. 104, 083523 (2008).
- [16] A. Latapie, D. Farkas, Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 11, 745 (2003).
- [17] J. Tiaden, J. Crystal Growth 198/199, 1275 (1999).
- [18] I. Loginova, J. Ågren, G. Amberg, Acta Mater. 52, 4055 (2004).

- [19] N. Saunders, A.P. Miodownik, CALPHAD: A comprehensive guide, Pergamon, Oxford, 1998.  
[20] M. Hillert, L.-I. Steffansson, Acta Chem. Scand. 24, 3618 (1970).  
[21] <http://www.thermocalc.com>  
[22] <http://www.computherm.com/pandat.html>  
[23] <http://www.factsage.com>  
[24] B.-J. Lee, H.-D. Kim, J.-H. Hong, Metall. Mater. Trans. A 29A, 1441 (1998).  
[25] I.-H. Jung, S.A. Decterov, A.D. Pelton, Metall. Mater. Trans. B 35B, 877 (2004).  
[26] <http://www.matcalc.at>  
[27] J.-H. Shim, E. Kozeschnik, W.-S. Jung, S.-C. Lee, D.-I. Kim, J.-Y. Suh, Y.S. Lee, Y.W. Cho, CALPHAD 34, 104 (2010).



심재혁

· 한국과학기술연구원 재료·소자본부 책임연구원  
· 관심분야 : 열역학 및 속도론 계산, 분자동역학 모사  
· E-mail : jhshim@kist.re.kr



이승철

· 한국과학기술연구원 융·복합기술본부 책임연구원  
· 관심분야 : 제일원리 계산  
· E-mail : leesc@kist.re.kr