

Ni₃Al-Ni₃V 준이원계 합금 포함 삼원계 시스템에서의 meso-scale 미세구조의 전산 모사에 관한 연구

박성일·이혁모†

한국과학기술원 재료공학과

A computer simulation of the meso-scale microstructural evolution in the ternary Ni-Ni₃Al-Ni₃V system

Sung Il Park and Hyuck Mo Lee†

Department of Materials Science and Engineering,
Korea Advanced Institute of Science and Technology, Taejeon, 305-701

(2001년 4월 9일 받음, 2001년 10월 24일 최종수정본 받음)

Abstract The meso-scale microstructure of the Ni-Ni₃Al-Ni₃V system is crucial to obtain both high strength and high toughness. Its evolution may be predicted with the aid of computer simulation of the compositional separation for heat-treated alloys. In this study, computer simulations of the hypothetical A-B-C ternary system, which is similar to the Ni-Ni₃Al-Ni₃V system in terms of phase equilibria, have been performed using the kinetic modeling. Simulated morphologies were changed with nominal compositions and model parameters. It was showed the current model was useful and the more realistic model was proposed.

Key words : computer simulation, microstructure evolution, kinetic modeling

1. 서 론

재료 특성은 미세구조에 의해 크게 좌우된다. 이러한 미세 구조는 재료의 제조 방식과 열처리 등의 속도론적 인자에 의해 달라지게 되는데 원하는 특성을 갖는 재료 개발을 위해서는 미세 구조의 제어가 필수적이다. 미세 구조 제어는 과거에는 연구자의 직관에 의한 경험적 지식에 많이 의존해왔다. 그러나 최근에는 원자 거동에 대한 이론적 분석과 컴퓨터 기술과의 결합에 의한 체계적인 예측이 시도되고 있다. 아직까지 정확한 예측보다는 현상에 대한 이론의 정립화 수준에 머무르고 있으나 점차적으로 발전하고 있으며 특히 컴퓨터 성능의 비약적인 향상에 힘입어 발전 속도가 가속화되고 있다.

Ni-Al-V 시스템은 고강도 고인성 합금으로 많이 연구되고 있으며¹⁾ 특히 그 일부인 Ni-Ni₃Al-Ni₃V 시스템의 경우 Ni가 fcc 구조이고 Ni₃Al은 L1₂ 구조, Ni₃V는 DO₂₂ 구조인데 이들 세 구조가 모두 기본적으로 fcc 구조에 근거하였으므로 이들로 이루어진 삼상 재료는 고강도 고인성의 특성을 가질 가능성이 크다.²⁾ meso-scale 규모의 Ni-Ni₃Al-Ni₃V 삼상조직은 Ni가 안정한 고온 영역에서 Ni, Ni₃Al, Ni₃V 3상이 안정한 저온 영역으로 급냉 열처리를 하여 얻어질 수 있다. 최초의 불규칙 fcc 구조의 단상영역의 조성 분포로부터 상분리가 시작되는 초기단계의 미세구조 변화

는 최종 fcc, L1₂, DO₂₂ 구조의 3상조직으로의 상변태 진행에 중요한 영향을 끼친다. 본 연구에서는 Ni-Ni₃Al-Ni₃V 시스템에 대해 간단한 격자 모델링을 시도하여 전산 모사 기법 적용을 통한 상분리 초기 조성분포 모사를 연구하고자 하였다. 전산 모사 기법은 Chen이 제시한 속도론적 모델링^{3,4)}을 사용하였다. 본 연구의 목적은 최종 미세 구조 형성에 영향을 미치는 초기 조성 분포 발현을 전산 모사 기법을 통해 실현하는 것이다. 이와 동시에 정확한 예측이 가능하도록 하기 위한 모델링 변수 조절이 모사 결과에 미치는 영향과 그 적용 한계 및 개선점을 조사하고자 하였다.

2. 계산 모델 및 방법

본 연구에서의 미세구조는 ν 성분의 단일격자점 점유확률 함수 (single-site occupation probability function) $n_{\nu}(r,t)$ 로 나타낸다. 따라서, $n_A(r,t)$ 란 주어진 시간 t 에 대해 격자점 r 에서의 A 성분의 단일격자점 점유확률 함수를 나타낸다. 달리 표현하자면 $n_A(r,t)$ 는 주어진 시간 t 에 대해 격자점 r 에서 A 성분이 존재할 확률을 의미한다. 주어진 시간 t 에 대해 모든 격자점의 $n_A(r,t)$ 를 합한 값은 시스템 전체에 존재하는 A 성분의 농도 C_A 가 되며 3성분계에 대해 한 격자점에서 $n_A(r,t) + n_B(r,t) + n_C(r,t) = 1$ 이 성립한다. 단상일 경우 모든 격자점에서 $n_A(r,t) = C_A$, $n_B(r,t) = C_B$, $n_C(r,t) = C_C$ 가 성립한다. 그러나 3상이 안정한 저온으로 급

† E-mail: hmlee@kaist.ac.kr

행할 경우 성분간의 상호작용 에너지 차이에 의해 각 성분들은 확산하기 시작하여 조성 분리가 시작된다. Chen^{3,4)}은 이 과정을 Khachaturyan이 제시한 Onsager-type microscopic diffusion equations⁵⁾를 사용하여 처리하였다. 본 연구에서도 그와 같은 처리 방식을 활용하였다. 이에 따르면 3원계에서의 확산 방정식은 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\frac{dn_A(r,t)}{dt} = \sum_{r'} \left[L_{AA}(r-r') \frac{\delta F}{\delta n_A(r',t)} + L_{AB}(r-r') \frac{\delta F}{\delta n_B(r',t)} \right] \quad (1)$$

$$\frac{dn_B(r,t)}{dt} = \sum_{r'} \left[L_{BA}(r-r') \frac{\delta F}{\delta n_A(r',t)} + L_{BB}(r-r') \frac{\delta F}{\delta n_B(r',t)} \right] \quad (2)$$

$n_A(r,t) + n_B(r,t) + n_C(r,t) = 1$ 이 성립하므로 $n_C(r,t)$ 는 $n_A(r,t)$ 와 $n_B(r,t)$ 의 거동에 의해 결정된다. $L_{\nu\mu}(r-r')$ 은 격자점 r 에서의 ν 성분과 격자점 r' 에서의 μ 성분이 서로 교환할 확률이다. F 는 시스템 전체의 Helmholtz free energy이며 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$F = -\frac{1}{2} \sum_r \sum_{r'} [V_{AB}(r-r') n_A(r) n_B(r') + V_{BC}(r-r') n_B(r) n_C(r') + V_{AC}(r-r') n_A(r) n_C(r')] + k_B T \sum_r [n_A(r) \ln(n_A(r)) + n_B(r) \ln(n_B(r)) + n_C(r) \ln(n_C(r))] \quad (3)$$

k_B 는 볼츠만 상수 (Boltzmann constant) 이고 T 는 온도이다. $V_{\nu\mu}(r-r')$ 은 격자점 r 에서의 ν 성분과 격자점 r' 에서의 μ 성분간의 상호작용 에너지를 나타낸다. $n_C(r,t) = 1 - n_A(r,t) - n_B(r,t)$ 를 위 (3)식에 적용한다면 F 는 다음과 같이 표현된다.

$$F = \frac{1}{2} \sum_r \sum_{r'} [(-V_{AB}(r-r') + V_{BC}(r-r') + V_{AC}(r-r')) n_A(r) n_B(r') + V_{AC}(r-r') n_A(r) n_A(r') + V_{BC}(r-r') n_B(r) n_B(r')] + k_B T \sum_r [n_A(r) \ln(n_A(r)) + n_B(r) \ln(n_B(r)) + (1 - n_A(r) - n_B(r)) \ln((1 - n_A(r) - n_B(r)))] \quad (4)$$

$n_\nu(r,t)$ 에 대한 F 의 미분형은 다음 식들과 같다.

$$\frac{\delta F}{\delta n_A(r')} = \frac{1}{2} \sum_r [(-V_{AB}(r-r') + V_{BC}(r-r')$$

$$+ V_{AC}(r-r')] n_B(r) + \sum_r V_{AC}(r-r') n_A(r) + k_B T \ln \left[\frac{n_A(r')}{(1 - n_A(r') - n_B(r'))} \right] \quad (5)$$

$$\frac{\delta F}{\delta n_B(r')} = \frac{1}{2} \sum_r [(-V_{AB}(r-r') + V_{BC}(r-r') + V_{AC}(r-r')] n_A(r) + \sum_r V_{BC}(r-r') n_B(r) + k_B T \ln \left[\frac{n_B(r')}{(1 - n_A(r') - n_B(r'))} \right] \quad (6)$$

식 (5), (6)을 식 (1), (2)에 대입하여 시간의 변화에 따른 각 격자점의 $n_\nu(r,t)$ 를 구하였다. $n_\nu(r,t)$ 를 구하기 위해 각 격자점에 대해 모두 계산해야 하나 식 (1)과 (2)를 푸리에변환 (Fourier transform) 하게 되면 계산이 편리하게 된다. (1)과 (2)를 각각 푸리에 변환한 식은 다음과 같다.

$$\frac{d\tilde{n}_A(\mathbf{k},t)}{dt} = \tilde{L}_{AA}(\mathbf{k}) \left\{ \tilde{V}_{AC}(\mathbf{k}) \tilde{n}_A(\mathbf{k},t) + \frac{1}{2} \left[-\tilde{V}_{AB}(\mathbf{k}) + \tilde{V}_{BC}(\mathbf{k}) + \tilde{V}_{AC}(\mathbf{k}) \right] \tilde{n}_B(\mathbf{k},t) + k_B T \left\{ \ln \left[\frac{n_B(r,t)}{1 - n_A(r,t) - n_B(r,t)} \right] \right\}_k \right\} + \tilde{L}_{AB}(\mathbf{k}) \left\{ \tilde{V}_{BC}(\mathbf{k}) \tilde{n}_B(\mathbf{k},t) + \frac{1}{2} \left[-\tilde{V}_{AB}(\mathbf{k}) + \tilde{V}_{BC}(\mathbf{k}) + \tilde{V}_{AC}(\mathbf{k}) \right] \tilde{n}_A(\mathbf{k},t) + k_B T \left\{ \ln \left[\frac{n_B(r,t)}{1 - n_A(r,t) - n_B(r,t)} \right] \right\}_k \right\} \quad (7)$$

$$\frac{d\tilde{n}_B(\mathbf{k},t)}{dt} = \tilde{L}_{BA}(\mathbf{k}) \left\{ \tilde{V}_{AC}(\mathbf{k}) \tilde{n}_A(\mathbf{k},t) + \frac{1}{2} \left[-\tilde{V}_{AB}(\mathbf{k}) + \tilde{V}_{BC}(\mathbf{k}) + \tilde{V}_{AC}(\mathbf{k}) \right] \tilde{n}_B(\mathbf{k},t) + k_B T \left\{ \ln \left[\frac{n_A(r,t)}{1 - n_A(r,t) - n_B(r,t)} \right] \right\}_k \right\} + \tilde{L}_{BB}(\mathbf{k}) \left\{ \tilde{V}_{BC}(\mathbf{k}) \tilde{n}_B(\mathbf{k},t) + \frac{1}{2} \left[-\tilde{V}_{AB}(\mathbf{k}) + \tilde{V}_{BC}(\mathbf{k}) + \tilde{V}_{AC}(\mathbf{k}) \right] \tilde{n}_A(\mathbf{k},t) + k_B T \left\{ \ln \left[\frac{n_B(r,t)}{1 - n_A(r,t) - n_B(r,t)} \right] \right\}_k \right\} \quad (8)$$

계산과정은 미리 가정된 $V(k)$, $L(k)$ 값을 식 (7)과 (8)에 대입하여 $dn_A(k,t)/dt$, $dn_B(k,t)/dt$ 를 계산한 뒤 이것을 다시 역푸리에변환하면 $dn_A(r,t)/dt$, $dn_B(r,t)/dt$ 를 얻게 된다. 그리고 시간증분 $t_2 - t_1 = \Delta t$ 에 대해 $n_A(r,t_2) = n_A(r,t_1) + dn_\nu(r,t)/dt \cdot \Delta t$ 를 적용하면 Δt 이후의 $n_A(r,t)$ 를 구할 수 있게 된다. 이러한 방식에 의해 궁극적으로 시간별 $n_\nu(r,t)$ 를 얻게 되어 조성 분리 현상을 관찰할 수 있게 된다.

$V(k)$ 는 상호작용 에너지에 해당하는 것으로 $L(k)$ 와 함께 모사 결과를 좌우할 매우 중요한 변수이다. 본 연구에서는 2차원 사각 격자 시스템을 도입하였는데 이에 대한 $V(k)$, $L(k)$ 의 정의는 Chen이 제시한 식을 사용하였으며 격자 크기는 128×128 로 하였다.

$$\begin{aligned} \tilde{V}_{AB}(\mathbf{k}) &= W_{AB}[\cos 2\pi h + \cos 2\pi l] \\ \tilde{V}_{BC}(\mathbf{k}) &= W_{BC}[\cos 2\pi h + \cos 2\pi l] \\ \tilde{V}_{AC}(\mathbf{k}) &= W_{AC}[\cos 2\pi h + \cos 2\pi l] \\ L_{\eta j}(k) &= -2\tilde{L}_{\eta j}[2 - \cos 2\pi h - \cos 2\pi l] \end{aligned} \quad (9)$$

$$L_{\eta j}(k) = -2\tilde{L}_{\eta j}[2 - \cos 2\pi h - \cos 2\pi l] \quad (10)$$

h, l 은 정수로 $k = \frac{2\pi}{a}(hi + lj)$ 로 역격자 공간을 표시하는데 여기서 a 는 격자상수, i, j 는 각각 2차원 Cartesian coordination 축의 단위 벡터를 나타낸다.

$\tilde{L}_{\eta j}$ 는 \tilde{L} -matrix가 양의 정수를 가져야 함을 고려하여^{3,4)} 다음과 같이 임의로 정의하였다.

$$\tilde{L}_{\eta j} = \begin{vmatrix} 1 & -1/2 & -1/2 \\ -1/2 & 1 & -1/2 \\ -1/2 & -1/2 & 1 \end{vmatrix} \quad (11)$$

3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 Fig. 1과 같은 1070K의 Ni-Ni₃Al-Ni₃V 시스템⁶⁾을 대상으로 하였다. 즉 Ni의 단상만이 안정한 높은 온도에서 Fig. 1에 표시된 온도로 급랭한 뒤 열처리하는 경우를 가정하였다. 그리고 Ni₃Al, Ni, Ni₃V를 각각 A, B, C 성분으로 표시하였다. 따라서 A, B, C는 성분을 표시하면서 동시에 각각의 상을 나타내기도 한다. 실제 시스템을 모사하기 위해서는 적절한 상호작용 에너지 $V(k)$ 를 구해야 하는데 이것은 실제 상태도와 비슷하도록 $V(k)$ 를 최적화하는 작업에 의해 가능하다. 따라서 본 연구에서는 Fig. 1의 경향을 최대한 충실하게 반영하고자 하였으며 이를 위해 식 (9)에서 $W_{AB}=W_{BC}=-1.1$, $W_{AC}=-1.6$ 으로 가정하였는데 이 값들은 Fig. 1에 가까운 상태도를 묘사할 수 있도록 trial and error 방법으로 결정하였으며 Fig. 1의 온도 T 를 이용하여 $k_B T/0.4$ 로 표준화한 값이다. W 값은 양의 값으로 갈수록 척력이 지배적임을 나타낸다. 이 상호작용 에너지에 의해 계산된 상태도는 Fig. 2와 같다. 상태도 계산은 Kikuchi의 NIM (natural iteration method)⁷⁾에 의하여 수행되었다. Fig. 1은 Ni의 단상 영역이 넓고 Ni₃Al과 Ni₃V가 상대적으로 좁은 단상영역을 보이고 있다. 그러나 현 모델링에서 조절할 수 있는 변수는 W_{AB} , W_{BC} , W_{AC} 인데 이들은 대칭성만 반영할 수 있다. 즉, W_{AB} 에 큰 음의 값을 부여할 경우 A에 대한 B의 고용도와 B에 대한 A의 고용도가 같이 줄어들게 된다. 그러므로 Fig. 1처럼 Ni₃V에 대한 Ni의 고용도는 작지만 Ni에 대한 Ni₃V의 고용도를 크게 하는 조절, 즉 비대칭적 조절이 불가능하다. 즉 현재의 모델링 수준은 에너지 설정 방식이 A-B, B-C, C-A interaction energy를 대칭적인 pair energy 형태로 가정하고 있기 때문에 이 값들을 사용하여 비대칭적인 고용

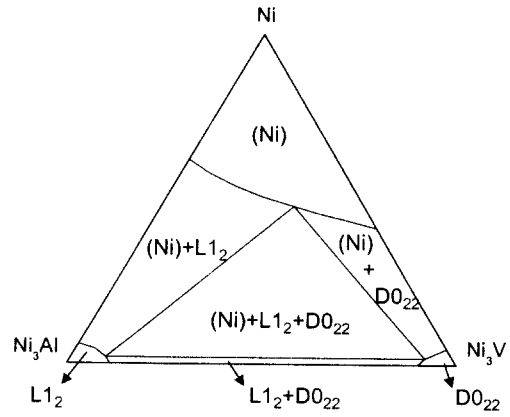


Fig. 1. A ternary isothermal section of the Ni-Ni₃Al-Ni₃V system at 1070K, from Ref.[6].

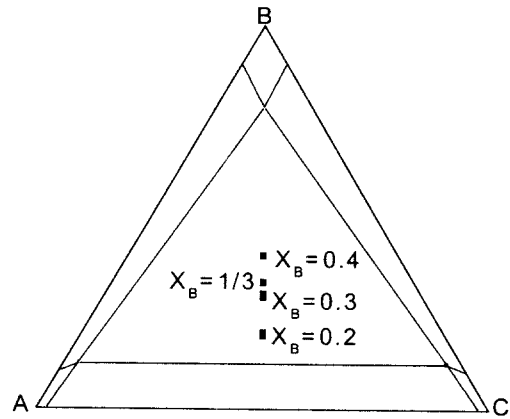


Fig. 2. A ternary isothermal section of the A-B-C system calculated with $W_{AB}=W_{BC}=-1.1$ and $W_{AC}=-1.6$.

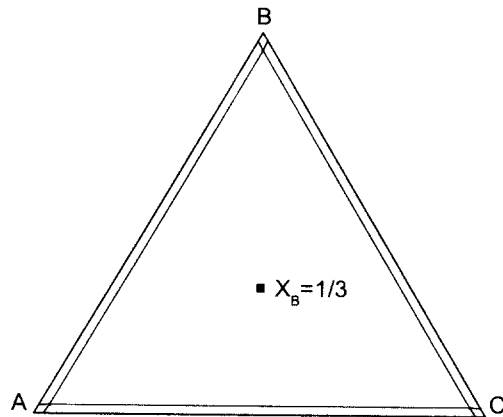


Fig. 3. A ternary isothermal section of the A-B-C system calculated with $W_{AB}=W_{BC}=W_{AC}=-1.6$.

도를 재현할 수 없고 이것만으로는 실제 상태도를 비슷하게 묘사해낼 수 없는 한계를 가진다. 그것은 앞으로 모델링에 대한 추가적인 연구, 즉 비대칭 고용도를 재현할 수 있는 에너지 모델 parameter의 도입에 대한 연구 등으로 극복해야 할 사항이다. 본 연구에서는 A와 B, B와 C간의 고용도를 크게 하고 A와 C간의 고용도를 작게 하여 Fig. 1의 상

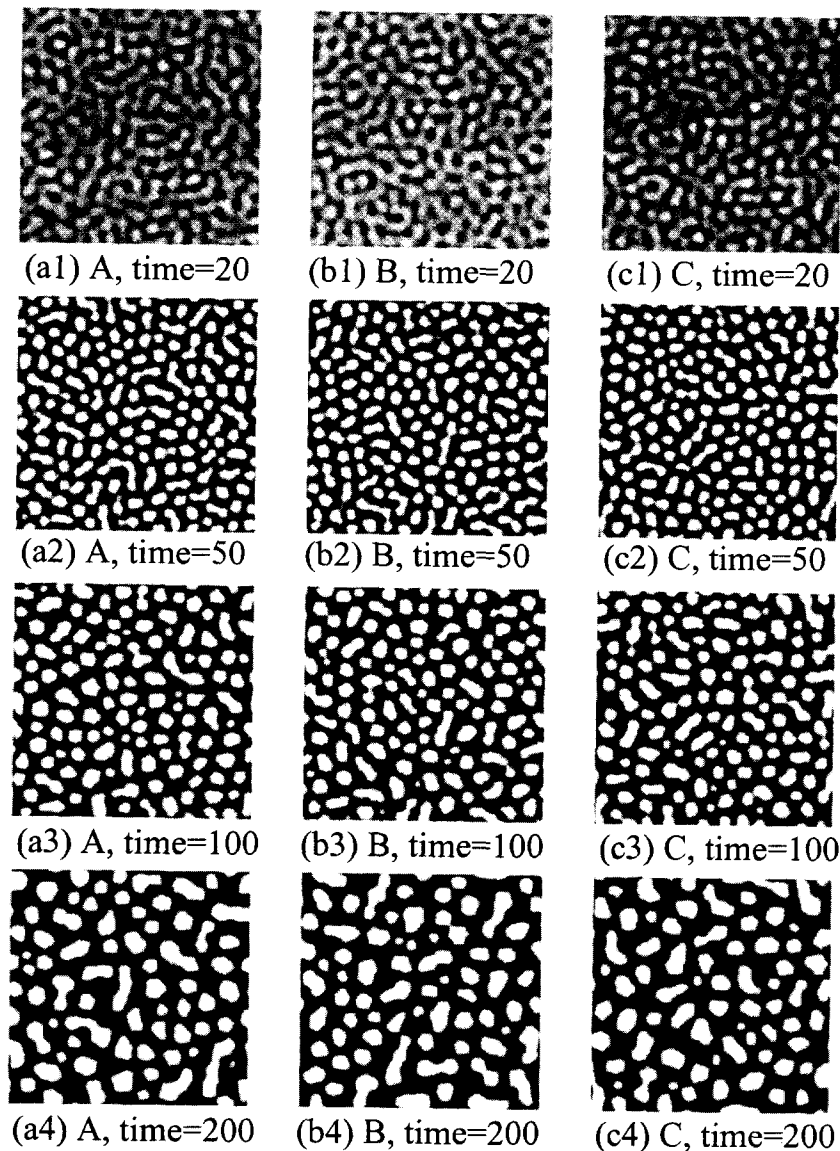


Fig. 4. A temporal evolution of morphologies during the compositional separation of the ternary alloy with $W_{AB}=W_{BC}=W_{AC}=-1.6$ for $X_B=1/3$.

황에 좀 더 가깝도록 하였다. Fig. 3은 $W_{AB}=W_{BC}=W_{AC}=-1.6$ 에 대한 계산 결과인 고용도가 전반적으로 작은 상태도로서 Fig. 2의 결과와 비교하기 위해 제시해놓은 것이다. 계산 대상이 되는 합금 조성은 각각 Fig. 2과 Fig. 3에 각각 심벌로 나타낸 곳이다.

Fig. 3의 $X_B=1/3$ 조성에 해당하는 계산 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 조성 분포를 명암차에 의해 나타낸 것으로 검은 부분으로 갈수록 각각의 A, B, C성분의 농도가 높은 곳이다. 시간은 simulation time으로 환산한 값이다. 상태에서 예상한 바와 같이 A, B, C 각 세 성분의 농도 분포 형태 및 크기는 서로 비슷하다. 그리고 시간이 갈수록 조성 분리 영역의 크기가 점차 확대되고 있다. 초기에는 조성 분리가 잘 일어나지 않았으나 시간이 흐를수록 조성 분리가 명확하게 일어나는 것을 알 수 있다. Fig. 5는 Fig. 2의 상태에서 $X_B=0.3$ 에 해당되는 조성에 대한 모사 결과이다.

A와 C는 형태와 크기 등이 Fig. 4의 결과와 비슷하다. 이는 두 모사에서의 W_{AC} 값이 서로 같기 때문이다. 그러나 B성분의 경우는 매우 다른 양상을 나타낸다. A, C에 비해 조성 분리 형태가 그물망처럼 연속적인 모습을 보여주고 있다. 이것은 A와 B, B와 C간의 고용도가 A와 C간의 고용도보다 크기 때문이다. Fig. 6은 Fig. 2의 각기 다른 B 조성에 대한 최종 모사 결과를 나타낸 것이다. B의 조성이 증가할수록 A, B, C 성분 모두는 둥글둥글한 형태에서 점차 길쭉한 형태로 변하고 있음을 알 수 있다. A와 C는 상대적으로 척력이 크기 때문에 Fig. (a1)과 (a3), (b1)과 (b3), (c1)과 (c3)를 각각 비교해보면 A 성분이 고갈된 영역은 C 성분이 풍부한 영역으로 표시되고 있음을 볼 수 있다. B 성분은 명암차에서 선명하지 않아 전체적으로 A와 C 성분에 비해 비교적 연속적인 밀도를 나타낸다. B 성분이 풍부한 영역은 $X_B=0.2$ 의 경우 서로 고립된 형태이나

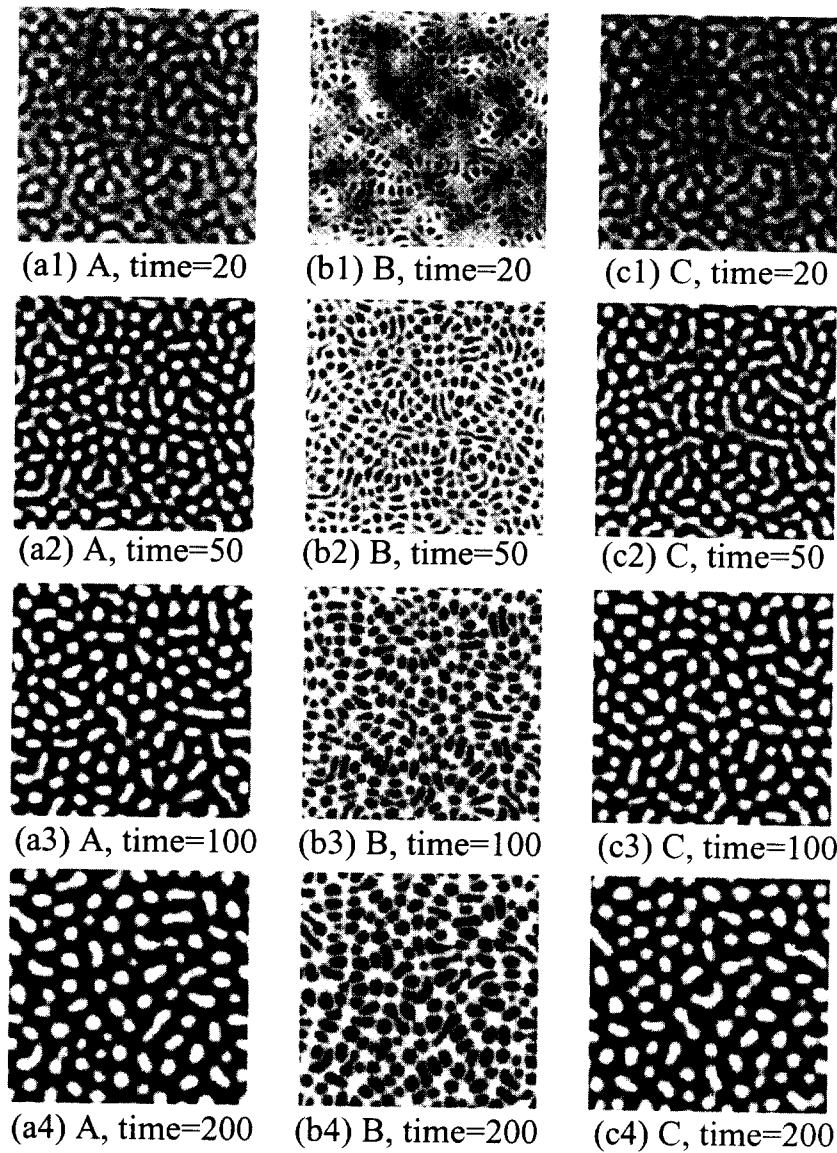


Fig. 5. A temporal evolution of morphologies during the compositional separation of the ternary alloy with $W_{AB}=W_{BC}=-1.1$ and $W_{AC}=-1.6$ for $X_B=0.3$.

시스템의 B 성분 농도가 증가할수록 서로 연결되는 양상으로 발전한다.

이상의 결과를 종합해보면 상호 작용 에너지를 조절함에 따라 상태도상에서 각 성분간의 고용도를 조절할 수 있게 되고 이것은 분리되는 조성 영역의 형태를 결정짓게 된다는 사실을 알 수 있다. 고용도의 비대칭형 조절이 가능하다면 좀 더 형태가 달라질 것이나 기본적인 출발은 위의 모사 결과에서 시작될 것이다. 앞으로 비대칭형 조절이 가능해진다면 좀 더 현실에 가까운 조성 분리 형태가 모사될 수 있을 것으로 기대되고 이는 곧 미세 구조 예측에 한 걸음 더 나아가게 되는 계기가 될 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 속도론적 모델링에 의한 미세 구조의 모사를 시도하였다. 모사 대상은 조성 분리이고 모델 변수 조절

을 통한 상태도에서의 각 성분간 고용도 조절로 조성 분리 양상 예측이 가능함을 보였다. 또한 시간에 따라 확대되는 현상도 보였다. 고용도 조절은 모델링의 한계로 인해 성분간 대칭형만 허용되었다.

감사의 글

이 논문은 1999년도 한국학술진흥재단의 대학교수 해외 파견 연구지원에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. S. Milenkovic, A. A. Coelho, R. Caram, J. Cryst. Growth, **211** (1-4), 485 (2000).
2. H. Lee, S. Z. Han, H. M. Lee and Z.-H. Lee, Mater. Sci. Eng. A, **163** (1), 81 (1993).
3. L.-Q. Chen, Scripta Metall. Mater., **29** (5), 683 (1993).

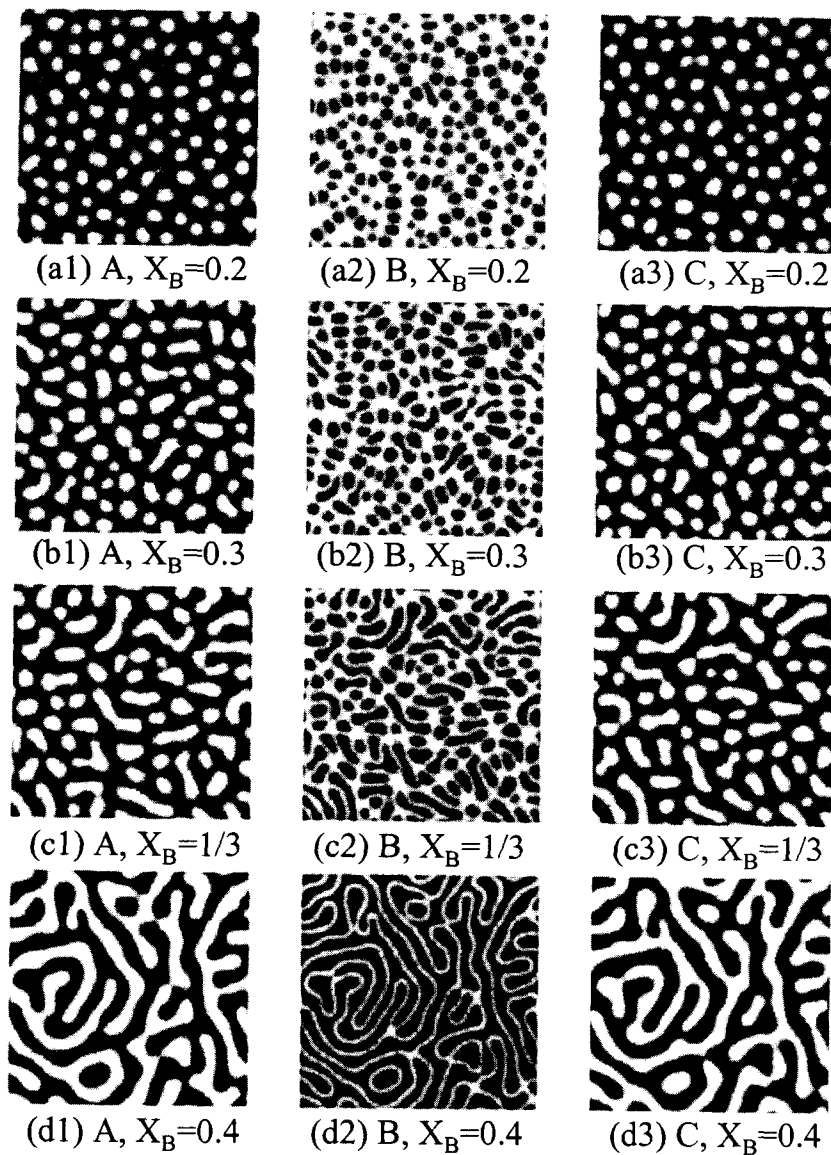


Fig. 6. A temporal evolution of morphologies during the compositional separation of the ternary alloy with $W_{AB}=W_{BC}=-1.1$ and $W_{AC}=-1.6$ for various X_B at the simulation time=200.

4. L.-Q. Chen, *Acta Metall. Mater.*, 42 (10), 3503 (1994).
5. A. G. Khachaturyan, *Sov. Phys. Solid State*, 9 (9), 2040 (1968).
6. K. P. Myasnikov, V. Y. Markiv, L. I. Pryakhina and G. Y. Motrychuk, *Russian Metall.*, 3, 192 (1977).
7. R. Kikuchi, *Acta Metall.*, 25 (2), 195 (1977).