

〈논 문〉

열전도에 의해 지배되는 이성분혼합물의 응고문제에 대한 해석해

정재동* · 유호선** · 이준식*** · 노승탁***

(1996년 3월 16일 접수)

Analytical Solution to the Conduction-Dominated Solidification of a Binary Mixture

J. D. Chung, Hoseon Yoo, J. S. Lee and S. T. Ro

Key Words: Analytical Solution(해석해), Binary Mixture(이성분혼합물), Solidification Process(응고과정), Eutectic(공정), Method of Weighted Residuals(가중잔류치법)

Abstract

An analytical solution is presented for the conduction-dominated solidification of a binary mixture in a semi-infinite medium. The present approach differs from that of other solutions by these four characteristics. (1) Solid fraction is determined from the phase diagram, (2) thermophysical properties in mushy zone are weighed according to the local solid fraction, (3) non-equilibrium solidification can be simulated and (4) the cooling condition of under-eutectic temperature can be simulated. Up to now, almost all analyses are based on the assumption of constant properties in mushy zone and solid fraction linearly with temperature or length. The validation for these assumptions, however, shows that serious error is found except some special cases. The influence of microscopic model on the macroscopic temperature profile is very small and can be ignored. But the solid fraction and average solid concentration which directly influence the quality of materials are drastically changed by the microscopic models. An approximate solution using the method of weighted residuals is also introduced and shows good agreement with the analytical solution. All calculations are performed for NH₄Cl-H₂O and Al-Cu system.

기 호 설 명

a : 가중잔류치법에서의 상수
 C : 농도
 c : 비열
 D : 물질확산계수
 f_s : 고체분율
 h : 엔탈피

k : 열전도율
 k_p : 평형분배계수
 L : 잠열
 t : 시간
 T : 온도
 x : 수평방향 좌표

그리스문자

α : 열확산계수

*회원, 서울대학교 대학원 기계공학과

**회원, 숭실대학교 기계공학과

***회원, 서울대학교 기계공학과

- δ : 상경계면 위치
- η : 상사변수
- λ : 상사변화된 상경계면 위치 ($=\delta/\sqrt{4\alpha t}$)
- ρ : 밀도
- ω : 상경계면 위치에 대한 보정치

하첨자

- S : 고상선
- L : 액상선
- eut : 공정
- l : 액상
- m : 머시
- s : 고상
- w : 벽면

상첨자

- * : 비율(고상/액상)

1. 서 론

이성분혼합물의 응고문제는 많은 분야에서 중요한 주제로 거의 모든 고상과 액상의 상변화는 하나 이상의 성분을 포함하고 있다. 이러한 경우에 순수

물질과는 달리 복잡한 상경계면이 형성되며 고상과 액상이 공존하는 머시영역에 걸쳐서 상변화가 일어나게 된다.⁽¹⁾ 이로 인해 해석해의 필요성을 인식하면서도 일반적으로 수치적인 접근이 시도, 발전되고 있으며 해석적인 분야에서는 극히 제한된 해석해만이 존재하는 실정이다. 이러한 해석적 접근은 전도가 지배적인 응고과정에 제한적으로 적용가능하며 열농도대류(thermo-solutal convection)가 수반되는 일반적인 응고과정인 주조, 연속주조, 용접 등과는 달리 자연대류를 필히 억제하여야 하는 공정인 방향성응고나 단결정성장 등의 경우가 이에 해당한다. 많은 가정을 통해 제한된 형태의 해석해지만 적절한 검증대상의 선정에 어려움이 있었던 혼합물 응고과정에서 수치해석모델의 검증을 위한 유용한 대상으로서 해석적 연구의 필요성은 강조될 수 있다.

기존 해석적 연구에 대한 문헌조사를 통해 올바른 물리적 현상을 이해하는데 제한을 가하는 해석 과정에 도입된 가정을 각각의 연구자들에 대해 Table 1에 정리하였다. 각각의 연구에서 고상과 액상에 대한 처리는 비교적 용이하며 이에 대한 각 연구자들의 접근도 대동소이하다. 하지만 머시를 다룸에 있어 첫째로 머시내의 물성을 처리하는데에 따른 차이와 둘째로 고체분율을 결정하는데 따른 접근방법의 차이로 각 연구방법을 구분할 수 있다. 머시내 물성을 일정한 값(예를 들면 고상과 액상의

Table 1 Summary of representative analytical studies and their assumptions

	Property Assumption		Solid Fraction Assumption			Cooling condition	
	Constant	Variable	Length	Temp.	Phase diagram	Above eutectic temp.	Blow eutectic temp.
Tien and Geiger ⁽²⁾	○		○				○
Muehlbauer et al. ⁽³⁾	○						○
Cho and Sunderland ⁽⁴⁾	○		○				○
Özisik and Uzzell ⁽⁵⁾	○		○	○			○
Kim and Kaviany ⁽⁶⁾	○			○			○
Braga and Viskanta ⁽⁷⁾		○			○	○	
Worster ⁽⁸⁾		○				○	
Seban ⁽⁹⁾		○			○		○
Present		○			○		○

Hatched areas denote the analyses without critical assumptions for properties and solid fraction.

평균값)으로 취한 연구는 완결된 형태(closed form)의 엄밀해를 얻을 수 있다는 장점을 가진 반면 머시내 물성을 고상과 액상의 물성치를 고체분율로 가중치를 부여하여 가변적으로 처리하는 방법은 이에 비해 보다 물리적인 타당성을 가진다. 하지만 후자의 경우는 완결된 형태의 엄밀해를 얻을 수 없으며 이에 대한 적절한 수치적 처리가 부가적으로 필요하게 된다. 각 경우에서의 단점으로 지적되는 머시내 물성을 일정하게 취급하는 데 따른 타당성과 변수로 취급하는데 따른 부가적인 처리의 효율성은 정성적, 정량적으로 확인된 바 없으며 이에 대한 연구가 이루어져야 할 것이다. 두번째 구분요인으로 지적된 고체분율을 결정하는데 따른 접근방법은 고체분율을 거리에 따른 선형함수로 가정하는 경우와 온도에 따른 선형함수로 가정하는 경우 그리고 상평형도와 용질보존식으로부터 얻는 세 가지 접근방법으로 나눌 수 있다. 연구초기 단계에서 시도되어온 거리 또는 온도에 따른 선형함수로 가정한 것은 완결된 형태의 엄밀해를 얻기 위한 해석상의 제약 때문이며 그러한 장점에도 불구하고 도입된 가정의 타당성은 검증되지 않은 상태이다. 반면 상평형도와 용질보존식으로부터 고체분율을 결정하는 방법은 미시적 검사체적에 적용된 지배방정식으로부터 가정 없이 유도된 것으로 물리적 타당성을 가지지만 해석상의 난점이 따르게 되어 완결된 형태의 해를 구할 수 없게 된다. 전술한 머시내 물성에 대한 경우와 마찬가지로 완결된 형태의 해를 얻기 위해 고체분율 결정과정에서 도입된 가정의 타당성 평가와 비물리적인 가정을 배제할 때 발생하는 해석상의 난점을 효율적으로 처리하기 위한 알고리즘에 대한 연구가 이루어져야 할 것이다.

비물리적인 가정을 배제한 경우(Table 1에서 빗금 친 부분)에는 전술한 바와 같이 해석상 난점이 따르게 되며 특히 냉각조건이 공정온도(eutectic temperature)이하인 경우는 더욱 접근하기가 용이하지 않다. 실제 공정(process)에서 이루어지는 거의 대부분이 공정온도 이하임을 고려할 때 냉각조건을 공정온도 이상으로 국한한 해석해는 그 유용성이 크게 제한될 것이다. 이 점에서 Seban⁹⁾의 연구는 중요한 의미를 가질 것이다. 하지만 Seban은 고상선과 액상선을 결정하는 방법이 명확하지 않으며 제시한 근사해는 해석해와 큰 차이를 보이므로 그 유용성에 문제점을 남기고 있다.

본 연구에서는 상평형도로부터 구한 고체분율과

고체분율로 가중치가 부여된 물성치를 사용하여 공정온도 이하도 고려할 수 있는 좀 더 넓은 범위의 해석능력을 가진 해를 구하고, 이로부터 기존 해석에서 도입된 가정의 적용가능성을 살펴보았다. 또한 미시적 측면을 고려하여 lever rule을 사용한 평형응고와 Scheil식을 사용한 비평형응고를 함께 해석하고 비교하였다. 이러한 해석적 접근방법에서는 비선형성으로 인하여 어느 정도의 수치적 처리가 불가피하므로 다소간의 정밀도를 희생하더라도 완결된 형태의 근사해를 얻기 위해 머시내의 온도를 가중잔류치법으로 구하여 그 유용성을 살펴보았다.

대상물질은 물성치가 잘 확립되어 있으며 수치상 응고시스템에 널리 적용되고 있는 전형적인 이성분혼합물인 $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ 수용액과 Al-Cu 합금을 택하였다. 이는 합금유사혼합물인 $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ 수용액과 실제 금속 합금인 Al-Cu가 상당히 다른 경향의 상평형도와 물성치를 보이므로 물성에 따른 편향된 결과를 배제하기 위함이다.

2. 해석

2.1 모델 설정

해석 대상은 Fig. 1에 개략적으로 도시하였듯이 일차원 반무한영역에서의 비정상문제로서 초기에 액상선보다 높은 온도로 일정한 상태로 유지하다가 $t > 0$ 일 때 공정온도 이하의 온도로 벽면을 냉각한다. 해석에 도입한 가정은 다음과 같다.

1. 대류의 영향을 무시한다.
2. 모든 물성치는 고상과 액상에서 각각 일정하다. 단, 밀도를 제외하고는 서로 일치할 필요는 없다.
3. 거시적인 용질확산은 무시한다.

가정 1, 2는 해석해에서 흔히 인용되는 가정이며, 가정 3은 Lewis수가 $10^2 \sim 10^4$ 으로 물질확산은 열확산에 비해 무시할 만하다. 이는 연속체모델⁽¹⁰⁾

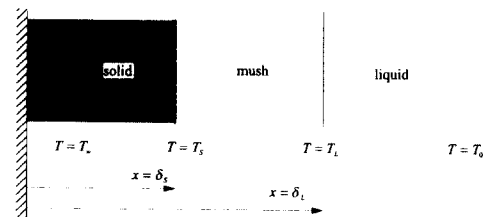


Fig. 1 Schematic diagram of the 1-D conduction dominated solidification of binary mixture

을 사용한 수치해석에서 용질전도를 무시한 경우와 용질전도를 고려한 경우를 함께 비교한 결과(Fig. 2)에서도 재차 확인되는 사항이다.

각 영역에서의 지배 방정식은 다음과 같다.

$$\rho_s c_s \frac{\partial T}{\partial t} = k_s \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad 0 < x < \delta_s \quad (1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho h_m) = \frac{\partial}{\partial x} \left(k_m \frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad \delta_s < x < \delta_L \quad (2)$$

$$\rho_l c_l \frac{\partial T}{\partial t} = k_l \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad \delta_L < x < \infty \quad (3)$$

초기조건은 다음과 같다.

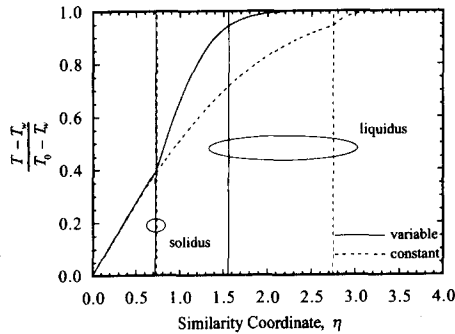
$$T = T_0 \quad t = 0 \quad (4)$$

$$\delta_s = \delta_L = 0 \quad t = 0 \quad (5)$$

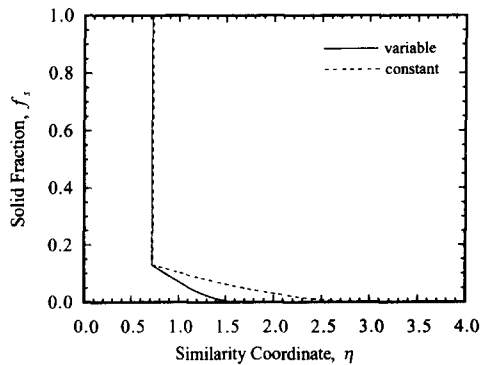
경계조건은 다음과 같다.

$$T = T_w \quad x = 0 \quad (6)$$

$$T = T_s \quad x = \delta_s \quad (7)$$



(a) for $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{H}_2\text{O}$ and



(b) for Al-10 mass% Cu systems

Fig. 2 Comparison of the temperature distributions by the present solution with those by numerical analyses with and without solutal diffusion

$$k_s \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_- - k_m \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_+ = \rho \cdot (h_m - h_s) \frac{d\delta_s}{dt}$$

$$x = \delta_s \quad (8)$$

$$T = T_L \quad x = \delta_L \quad (9)$$

$$k_m \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_- - k_l \left(\frac{\partial T}{\partial x} \right)_+ = \rho \cdot (h_l - h_m) \frac{d\delta}{dt}$$

$$x = \delta_L \quad (10)$$

$$T = T_0 \quad x \rightarrow \infty \quad (11)$$

여기서 h 는 총엔탈피로서 다음과 같이 정의된다.

$$h = f_s \cdot h_s + (1 - f_s) \cdot h_l \quad (12)$$

$$h_s = c_s T \quad (13)$$

$$h_l = c_l T + L \quad (14)$$

액상선에서 엔탈피는 연속적이므로 식 (10)에서 우변은 0이 되나 공정이 생성되는 경우 고상선에서는 엔탈피의 불연속점이 생긴다. 즉 고상선에서 공정분율(f_{eut})만큼의 고체가 일정온도에서 잠열을 방출하는 과정이 진행된다. 따라서 식 (8)의 우변은 다음과 같이 된다.

$$h_m - h_s = (1 - f_{eut}) \{ (c_l - c_s) T_s + L \} \quad (15)$$

온도를 기준으로 식 (2)를 정리하면 아래와 같다.

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\rho T) &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{k_m}{c_l} \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{c_l - c_s}{c_l} \frac{\partial}{\partial t}(\rho f_s T) \\ &\quad + \frac{L}{c_l} \frac{\partial}{\partial t}(\rho f_s) \end{aligned} \quad (16)$$

여기서 고체분율은 용질보존식으로부터 다음과 같이 결정된다.

$$f_s = \frac{C_l(T) - C_0}{C_l(T) - C_s} \quad (17)$$

머시내의 물성치는 고체분율로 가중치가 부여된 다음과 같은 값을 가진다.

$$\rho = \rho_s = \rho_l \quad (18)$$

$$k_m = f_s \cdot k_s + (1 - f_s) \cdot k_l \quad (19)$$

식 (17)에서 \bar{C}_s 는 고상에서의 평균농도이며 이 값은 고상에서의 역확산(back diffusion)이나 액상에서의 과냉 등을 고려한 미시적 해석을 수행하여 얻어야 하나 여기서는 고상에서의 용질확산에 따라 다음과 같은 두 가지 극한에서의 미시적 모델만을 고려하기로 한다. 첫째는 고상에서의 물질확산이 매우 커서 고상내에 조성적 구배가 존재하지 않는다는 가정에 따른 것으로 lever rule로 알려진 모델이며, 두번째는 고상에서의 물질확산이 전혀 일어

나지 않는다는 가정에 따른 것으로 Scheil식으로 알려진 코델로 이때의 고체분율은 각각 다음과 같다.

$$f_s = \frac{1}{1-k_p} \frac{C_i(T) - C_0}{C_i(T)} \quad (20)$$

$$f_s = 1 - \left(\frac{C_0}{C_i(T)} \right)^{\frac{1}{1-k_p}} \quad (21)$$

2.2 해석 방법

상사변수 $\eta (= x/\sqrt{4at})$ 를 도입하여 각 영역에 대한 지배방정식을 변환하면 고상과 액상에서의 온도분포는 다음과 같이 쉽게 구할 수 있다.

$$\frac{T - T_w}{T_s - T_w} = \frac{\text{erf}(\sqrt{a_i/a_s} \eta)}{\text{erf}(\sqrt{a_i/a_s} \lambda_s)} \quad 0 < \eta < \lambda_s \quad (22)$$

$$\frac{T - T_0}{T_L - T_0} = \frac{\text{erfc}(\eta)}{\text{erfc}(\lambda_L)} \quad \lambda_L < \eta < \infty \quad (23)$$

고상과 액상에서와는 달리 머시내의 온도분포는 완결된 형태로 구해지지는 않고 아래와 같은 이차 비선형 삼미분방정식의 형태로 얻어진다.

$$\begin{aligned} & 2\eta \left[f_s(c^* - 1) + 1 + \left\{ (c^* - 1) T - \frac{L}{c_i} \right\} \frac{df_s}{dT} \right] \cdot \frac{dT}{d\eta} \\ & + (k^* - 1) \left(\frac{dT}{d\eta} \right)^2 \frac{df_s}{dT} \\ & + \{ f_s(k^* - 1) + 1 \} \cdot \frac{d^2 T}{d\eta^2} = 0 \\ & \lambda_s < \eta < \lambda_L \end{aligned} \quad (24)$$

고상선과 액상선의 위치를 결정하기 위하여 상경계 조건 (8), (10)을 이용하면 다음과 같은 비선형 연립 방정식을 얻게 된다.

$$\begin{aligned} \left(\frac{dT}{d\eta} \right)_{\eta=\lambda_s} &= \frac{k^*}{f_{eut}(k^* - 1) + 1} \cdot \\ & \frac{2}{\sqrt{\pi a^*}} \frac{T_s - T_w}{\text{erf}(\lambda_s/\sqrt{a^*})} e^{(-\lambda_s^2/a^*)} \\ & - \frac{2\{L - (c_s - c_l) T_{eut}\}}{c_l} \cdot \\ & \frac{1}{f_{eut}(k^* - 1) + 1} (1 - f_{eut}) \lambda_s \end{aligned} \quad (25)$$

$$\left(\frac{dT}{d\eta} \right)_{\eta=\lambda_L} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{T_0 - T_L}{\text{erfc}(\lambda_L)} e^{(-\lambda_L^2)} \quad (26)$$

기존 연구에서의 해석과정은 다음과 같다. 머시내의 온도분포를 완결된 형태로 얻기 위해 머시내의 물성치를 일정하게 하고 고체분율을 온도 또는 거리에 따른 선형함수로 가정한다. 그러면 상경계면에서의 열유속, $(dT/d\eta)_{\eta=\lambda_s}$, $(dT/d\eta)_{\eta=\lambda_L}$ 가

현시적으로 표시되어 이를 식 (25), (26)에 대입하여 λ_s , λ_L 를 얻게 된다. 하지만 보다 물리적인 타당성을 갖기 위해서, 상평형도로부터 얻어진 고체분율과 그에 따른 물성치를 사용할 경우 식 (24)로부터 완결된 형태의 온도분포를 얻을 수 없기 때문에 기존의 해석방법으로는 접근이 불가능하다. 따라서 상경계면에서의 조건(식 (25), (26))을 만족하는 열유속을 적절한 방법으로 식 (24)에서 찾아내어야 하는 과제가 남게 된다. 결국 어떠한 방법으로 식 (24)로부터 열유속을 얻어서, 얼마나 효율적으로 식 (25), (26)에서 고-액상선의 위치를 결정하는가 하는 문제로 귀결된다.

식 (24)를 처리하여 상경계면에서의 열유속을 얻는 방법에 따라 다음과 같은 두 가지 접근방법을 제시한다.

2.2.1 엄밀해

상경계면에서의 열유속 $(dT/d\eta)_{\eta=\lambda_s}$, $(dT/d\eta)_{\eta=\lambda_L}$ 는 식 (24)를 차분화하여 수치적으로 구하고 아래와 같은 보정식을 사용하여 식 (25), (26)이 만족되는 λ_s , λ_L 을 구한다.

$$\lambda_s = \lambda_s(1 + \omega_s) \quad (27)$$

$$\lambda_L = \lambda_L(1 + \omega_L) \quad (28)$$

식 (27), (28)을 식 (25), (26)에 대입하여 Taylor series 전개하여 정리하면 아래와 같다.

$$\begin{aligned} & \omega_s \cdot \left[\frac{2\lambda_s}{\sqrt{\pi a^*}} e^{-\lambda_s^2/a^*} \left\{ \left(\frac{dT}{d\eta} \right)_{\eta=\lambda_s} + Q\lambda_s \right\} \right. \\ & \left. + P \cdot e^{-\lambda_s^2/a^*} \frac{2\lambda_s^2}{a^*} + Q\lambda_s \text{erf} \left(\frac{\lambda_s}{\sqrt{a^*}} \right) \right] \\ & = P \cdot e^{-\lambda_s^2/a^*} - \text{erf} \left(\frac{\lambda_s}{\sqrt{a^*}} \right) \left[\left(\frac{dT}{d\eta} \right)_{\eta=\lambda_s} + Q\lambda_s \right] \quad (29) \\ & \omega_L \cdot e^{-\lambda_L^2} \left[\frac{2\lambda_L}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{dT}{d\eta} \right)_{\eta=\lambda_L} - R \cdot 2\lambda_L^2 \right] = \left(\frac{dT}{d\eta} \right)_{\eta=\lambda_L} \cdot \\ & \text{erfc}(\lambda_L) - R \cdot e^{-\lambda_L^2} \quad (30) \end{aligned}$$

여기서 P , Q , R 은 각각 다음과 같다.

$$\begin{aligned} P &= \frac{2k^*}{f_{eut}(k^* - 1) + 1} \frac{(T_s - T_w)}{\sqrt{\pi a^*}} \\ Q &= \frac{2}{f_{eut}(k^* - 1) + 1} \frac{\{L - (c_s - c_l) T_{eut}\}}{c_l} (1 - f_{eut}) \\ R &= \frac{2}{\sqrt{\pi}} (T_0 - T_L) \end{aligned}$$

위의 해석과정을 정리하면 다음과 같다.

(1) 상경계면위치, λ_s , λ_L 를 가정한다.

(2) 머시내 지배방정식 (24)와 식 (7)과 (9)의 경계조건으로부터 상경계면 열유속, $(dT/d\eta)_{\eta=\lambda_s}$, $(dT/d\eta)_{\eta=\lambda_L}$ 을 구한다.

(3) 식 (29), (30)에서 상경계면 위치에 대한 보정치, ω_s , ω_L 를 구한다.

(4) 보정치가 주어진 오차범위를 벗어나면 λ_s , λ_L 을 보정하여 과정 (2)로 반복한다.

이러한 일련의 반복과정은 초기 상경계면 위치 추정치에 관계 없이 매우 효율적으로 수렴함을 확인했다. 또한 위의 반복과정과 수치해석에 의한 방법은 분명히 구분되어야 하는 바 해석의 전 과정에 적용되는 일반적인 수치해석방법과는 달리 본 연구에서는 부분적인 수치적 처리를 도입하였다는 것이다. 이는 완결된 형태의 해를 얻고자 했던 기존 연구에서도 비선형 연립방정식을 처리함에 일련의 수치적 처리가 필요했음을 고려할 때 불가피한 부분적인 수치적 처리의 도입일 뿐이다.

특히 이러한 해석에서는 식 (20) 대신 식 (21)를 도입함으로써 lever rule을 사용한 평형응고에 비해 추가적인 처리를 하지 않아도 비평형응고를 다룰 수 있으므로 미시적 현상의 양 극한에 대한 정보를 제공한다는 장점이 있다. 거시적 현상과의 연계하여 비평형응고의 미시적 모델을 도입한 해석하는 시도된 바 없으며 이에 대한 자세한 고찰은 3절에서 다루기로 한다.

2.2.2 근사해

상경계면에서의 열유속을 구하기 위해 식 (24)를 수치적으로 처리하는 것이 다소 복잡하기 때문에 정밀도를 크게 희생하지 않는 범위에서 그 근사해를 구하기로 한다. 가상해 (trial solution)를 식 (24)에 대입하고 가중잔류치법으로 머시내의 완결된 형태의 온도분포를 구한다. 상경계조건 (7), (9)를 만족하는 3항의 가상해를

$$\begin{aligned} \tilde{T}(\eta) = & \sum_{i=1}^3 a_i (\eta - \lambda_s)^i (\eta - \lambda_L) \\ & + \frac{T_L - T_S}{\lambda_L - \lambda_S} (\eta - \lambda_s) + T_S \end{aligned} \quad (31)$$

로 할 때 식 (24)는 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \int_{\lambda_s}^{\lambda_L} \left[2\eta \left\{ f_s (c^* - 1) + 1 + (c^* - 1) \tilde{T} \frac{df_s}{d\tilde{T}} \right. \right. \\ \left. \left. - \frac{L}{c_i} \frac{df_s}{d\tilde{T}} \right\} \cdot \frac{d\tilde{T}}{d\eta} + (k^* - 1) \left(\frac{d\tilde{T}}{d\eta} \right)^2 \frac{df_s}{d\tilde{T}} \right. \end{aligned}$$

$$\left. + \{ f_s (k^* - 1) + 1 \} \cdot \frac{d^2 \tilde{T}}{d\eta^2} \right] \cdot \phi_i \cdot d\eta = 0 \quad (i=1 \sim 3) \quad (32)$$

가상해로부터 상경계면에서의 열유속을 구해 식 (25), (26)에 대입하여 비선형연립방정식 (25), (26), (32)를 풀어 λ_s , λ_L , a_i 를 결정한다. 이때 연립방정식 해석은 기존에 개발된 부프로그램 (IMSL Subroutine)을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

본 연구에서 수행한 과정은 머시내의 물성치에 대한 모든 조건 (즉, 일정한 물성치와 고체분율에 따른 물성치)과 고체분율산정에 따른 모든 조건 (즉, 거리에 따른 선형함수, 온도에 따른 선형함수, 상평형도로부터 얻어진 고체분율)을 수용하여 해석할 수 있으므로 다른 조건은 고정시키고 나머지 조건에서의 가정의 타당성을 각각 검토해 보기

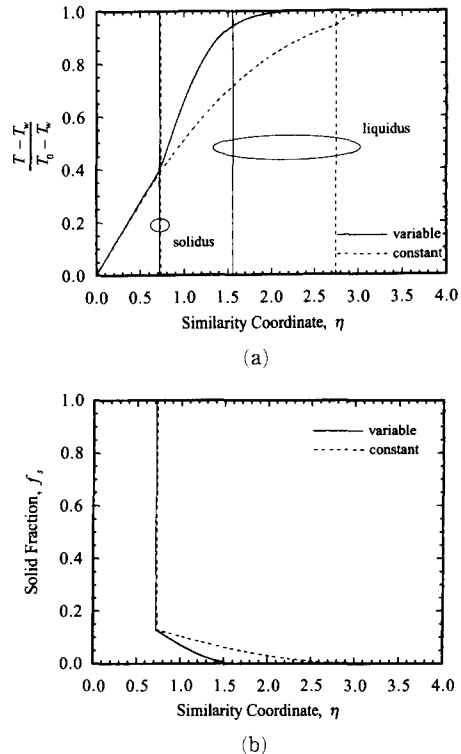


Fig. 3 Effects of variable properties in the mushy zone on (a) temperature and (b) solid fraction distributions compared with the case of constant properties for NH₄Cl-H₂O system.

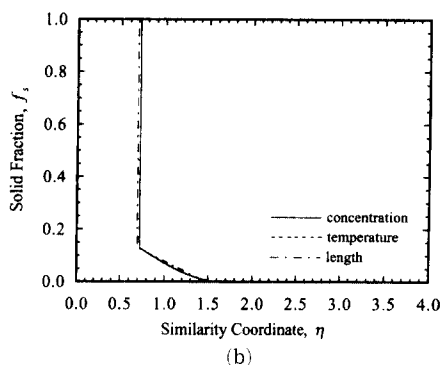
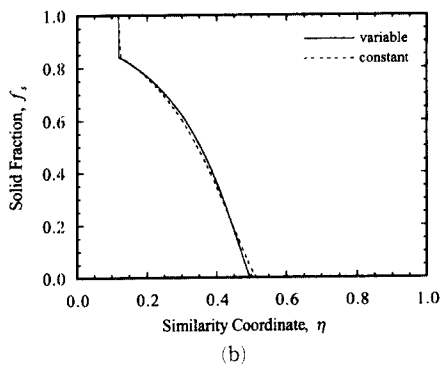
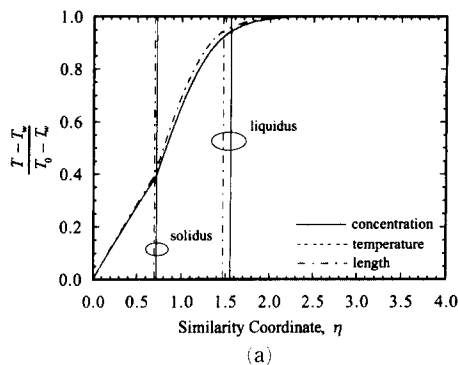
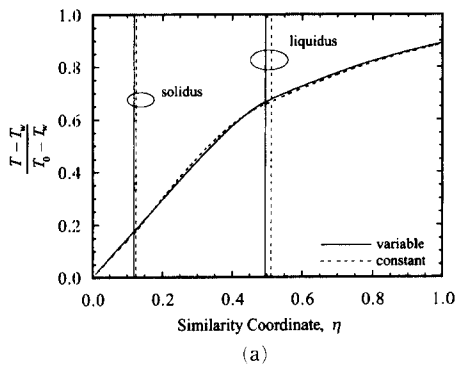


Fig. 4 Effects of variable properties in the mushy zone on (a) temperature and (b) solid fraction distributions compared with the case of constant properties for Al-10 mass% Cu system

Fig. 5 Effects of concentration-dependent solid fraction on (a) temperature and (b) solid fraction distributions compared with the cases of both temperature and position-dependent solid fraction for NH₄Cl-H₂O system

로 한다. 아울러 미시적 모델에 따른 영향을 살펴보고 근사해의 유용성도 살펴보기로 한다.

우선 본 모델의 검증을 위해 Cho와 Sunderland⁽⁴⁾의 계산결과와 그때의 가정(일정물성치와 거리에 따른 선형함수로 가정된 고체분율)을 사용한 본 연구에서의 결과를 비교할 때 고상선과 액상선에서 각각 0.003%, 0.005%의 오차내에서 일치함을 확인하였다. 또한 연속체모델을 사용한 수치해석결과와 비교할 때도 (Fig. 2) 잘 일치함을 알 수 있다.

3.1 머시내의 물성치

해석해의 편의를 위해 흔히 도입하고 있는 머시내의 물성치가 일정하다는 가정은 정량적인 비교를 통해 그 타당성을 확인받지는 못하였다. 기존의 연구에서는 의도적으로 고상과 액상간의 물성치의 차이가 크지 않은 물질만을 대상으로하여 해석이 수행되었다. 하지만 고체분율산정에 따른 가정은 고

정시키고 머시내 물성치의 영향만을 살펴볼 때 일정한 물성치와 고체분율에 따른 물성치로 계산한 결과인 Fig. 3, Fig. 4에서 기존에 사용된 물성치에 대한 가정이 위험하다는 것을 알 수 있다. 특히 NH₄Cl 수용액에서 차이가 두드러지게 나타나는 이유는 이 물질의 고상과 액상간의 물성치에 큰 차이 ($k^*=5.769$, $c^*=0.576$)가 있기 때문이며 단순히 고상과 액상의 물성치를 산술평균하여 해석하는 것은 무리일 것이다(Al-Cu 합금의 경우는 $k^*=1.792$, $c^*=0.955$ 임).

3.2 고체분율 모델

머시내의 물성치에 대한 가정을 고정시키고 고체분율 산정에 따른 가정의 타당성을 Fig. 5, Fig. 6에서 살펴보기로 한다. NH₄Cl 수용액의 경우인 Fig. 5에서 고체분율산정과 관련하여 차이가 거의 나타나지 않는데 이는 초기 농도가 공정농도에 가

따라서 공정 온도에서 거의 대부분의 응고가 일어나기 때문이다 (Fig. 5에서 고상선에서 고체분율이 0.2 미만임을 살펴볼 것). 하지만 초기 농도를 공정점에서 떨어진 값을 취할 경우 (Fig. 7)는 고체분율산정과 관련된 가정들의 차이가 명료해진다. 여기서 주의할 사항은 온도에 따른 선형함수로 가정하는 경우 비교적 엄밀해(여기서는 상평형도로부터 얻어진 고체분율을 엄밀해로 한다)에 잘 접근함은 분배계수, k_p 가 0인 특수한 상황에서 비롯된 것이라는 점이다. 즉, 분배계수가 0일 때 상평형도로부터 구한 고체분율은 $f_s = (C_i - C_o)/C_i$ 이고 온도에 따른 선형함수로 가정된 고체분율을 정리하면 $f_s = (C_i - C_o)/C_{eut}$ 로 표시할 수 있어 유사한 함수 형태를 보인다. 특히 고상선 부근에서는 액상 농도, C_i 이 공정 농도, C_{eut} 에 근접하게 되어 두 함수는 거의 같은 값을 가지며 액상선 부근에서도 초기 농도가 공정 농도에 가까울수록 두 고체분율은 근접한

값을 가진다. 따라서 분배계수가 0일 경우 온도에 따른 선형함수로 가정한 고체분율은 근사적인 가정으로 의미가 있을 것이다.

3.3 해석해에 대한 검토

윗절에서 살펴본 바와 같이 고상과 액상간의 물성치의 차이가 클수록 머시내의 물성치를 고체분율의 함수로 처리할 필요성이 있으며 분배계수가 0이 아닐 경우 고체분율산정에서 기존의 가정에 문제를 있음을 확인할 수 있다. Fig. 8, Fig. 9는 기존의 가정에 의한 결과가 이러한 가정을 배제한 본 연구 결과와 큰 차이가 있음을 보이고 있다. 따라서 앞서의 식 (24)를 처리함에 있어 머시내의 완결된 형태의 온도분포를 얻기 위해 도입한 일정 물성치 가정과 온도 또는 거리의 선형함수로 된 고체분율 가정은 많은 오차를 포함할 수 있다. 하지만 이에 따른 심한 비선형성으로 완결된 형태의 온도분포는

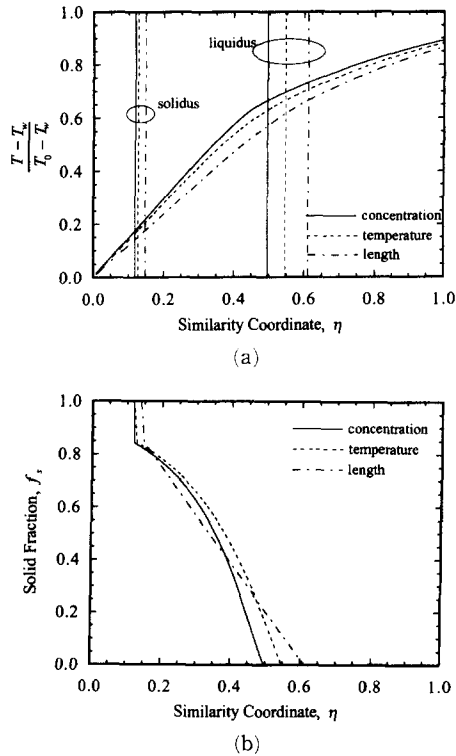


Fig. 6 Effects of concentration-dependent solid fraction on (a) temperature and (b) solid fraction distributions compared with the cases of both temperature and position-dependent solid fraction for Al-10 mass% Cu system.

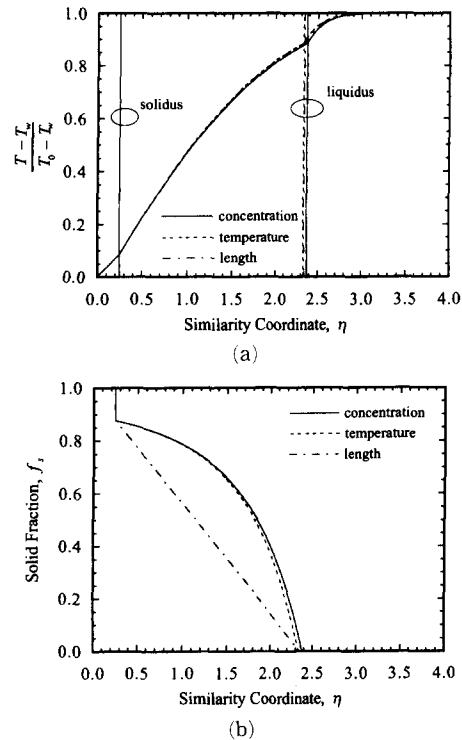


Fig. 7 Effects of concentration-dependent solid fraction on (a) temperature and (b) solid fraction distributions compared with the cases of both temperature and position-dependent solid fraction for $\text{NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$ system ($C_0 = 10\%$)

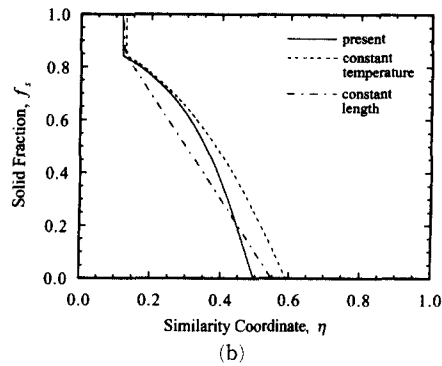
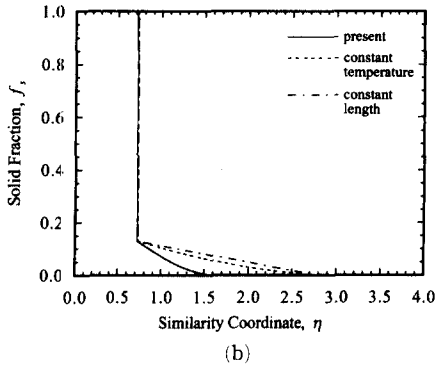
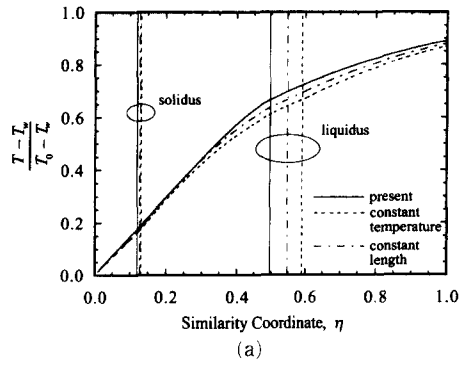
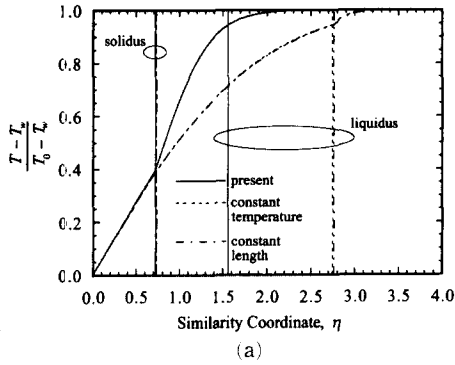


Fig. 8 Comparison of (a) temperature and (b) solid fraction distributions with the existing analytic solutions for NH₄Cl-H₂O system.

Fig. 9 Comparison of (a) temperature and (b) solid fraction distributions with the existing analytic solutions for Al-10 mass% Cu system.

구할 수 없고 상경계면에서의 열유속($(dT/d\eta)_{\eta=\lambda_s}$, $(dT/d\eta)_{\eta=\lambda_L}$)을 효율적으로 구하는 문제가 중요한 논점이 된다. 공정점 이하를 고려한 Seban⁽⁹⁾의 경우 이 점에서 그다지 명쾌하지 못하다. 본 연구에서는 상경계면에서 열유속을 만족시키는 위치를 효율적으로 찾는 방법을 보여준다. 초기에 상당히 부정확하게 가정하여도 효율적으로 상경계면을 결정해줄 수 있었다.

3.4 미시적 모델에 대한 검토

액상에서의 물질이동속도가 매우 커서 액상내에서는 조성의 구배가 존재하지 않는 경우 고상에서의 물질확산 정도에 따라 다음 두 극한을 생각할 수 있다. 첫째는, 고상에서의 확산을 무한대로 하여 고상에서도 조성의 구배가 없는 평형응고의 경우 (lever rule)로 지금까지 수치적, 해석적 연구의 대부분은 이러한 가정에 기반을 두고 수행되었다. 두번째 극한은 고상에서의 확산이 일어나지 않는 경우 (Scheil식)로 해석상의 난점이 있지만 대부분

의 금속합금의 경우 보다 현실적인 가정으로 알려져 있으며⁽¹⁾ 특히 재질에 큰 영향을 미치는 고상의 평균농도와 공정분율이 평형응고로 가정하였을 경우와는 큰 차이를 보이게 된다. 이러한 사실은 lever rule과 Scheil식을 각각 사용한 본 해석해의 결과를 비교한 Fig. 10, Fig. 11에서 잘 살펴볼 수 있다. 주의할 사항은 NH₄Cl-H₂O의 경우는 분배계수가 0으로 두 미시적 모델이 수학적으로 일치하므로 Al-Cu에 대해서만 고찰하였다. 초기농도 ($C_0 = 10\%$)를 고상의 용해도한계 (solubility limit) 이상으로 할 경우는 (Fig. 10) lever rule을 사용할 시에도 공정이 나타나므로 거시적 측면에서 본 두 모델의 차이는 크게 부각되지 않는다. 즉 액상선의 위치와 고상선의 위치가 두 극한에서 거의 일치한다. 하지만 이 경우에도 고상의 평균농도나 고체분율은 차이를 보이므로 미시적 측면에서 본 차이는 작지 않다. 이러한 차이는 초기농도 ($C_0 = 3\%$)를 고상의 용해도한계 이하로 할 경우 (Fig. 11)에는 더욱 극명히 나타난다. 특히 이 경우에는 lever rule을

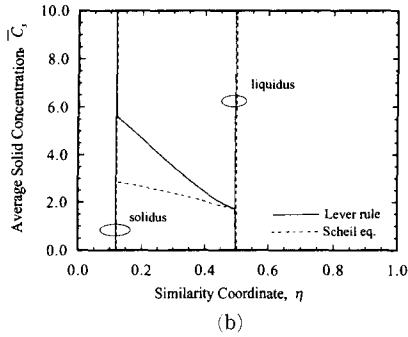
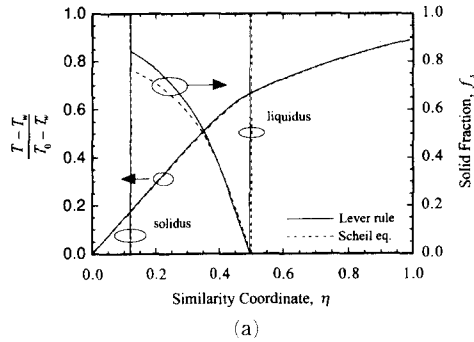


Fig. 10 The influence of microscopic models on (a) temperature and (b) solid fraction distributions for Al-10 mass% Cu system

사용할 시는 공정이 나타나지 않지만 Scheil식을 사용할 경우는 공정온도 이하가 될 때까지는 순수 고체가 형성되지 않고 머시영역으로 유지되므로 고상선의 위치에서 큰 차이가 나타난다.

3.5 근사해에 대한 검토

가중잔류치법에 의한 근사해석 결과를 해석해와 비교하면 고상선 위치와 액상선 위치에서 각각 0.66%, 0.2% 차이가 있으며 이는 기존에 해석의 난점 때문에 도입한 물성치에 대한 가정이나 고체분율에 대한 가정에 기인한 오차와 비교할 때 크게 향상된 근사해이다. Seban의 근사해에서의 오차 (~35%)와 이 때에는 수치적 반복계산이 필요함을 고려할 때 본 연구에서의 근사해 결과는 정밀도에서 해석해와 큰 차이가 없으며 해석상에 어떠한 수치적 처리도 필요로 하지 않는다.

머시내의 온도를 이차함수로 가정할 때(즉, 1항의 가상해) 식 (32)에서 적분이 해석적으로 처리되거나 정밀도를 높이기 위해 가상해의 항수를 높이면 수치적분이 필요하게 된다.

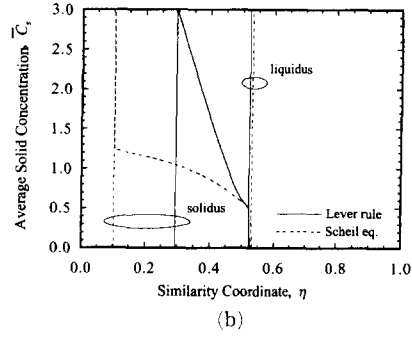
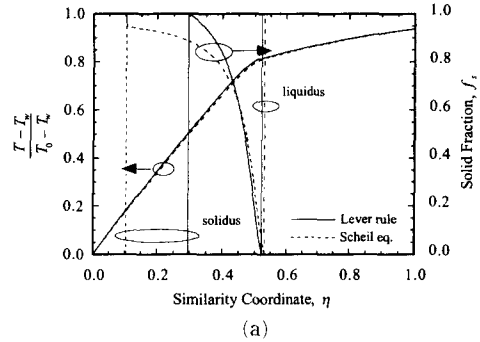


Fig. 11 The influence of microscopic models on (a) temperature and (b) solid fraction distributions for Al-3 mass% Cu system

4. 결론

본 연구에서는 다음과 같은 네 가지 특성으로 차별화되는 일반적인 해석해를 구하였다.

(1) 기존 연구에서의 제약이었던 공정온도 이하에 대하여 해석하였다.

(2) 머시내의 물성치와 고체분율 산정과 관련한 기존연구에서의 가정을 배제하고 상평형도로부터 구한 고체분율과 고체분율로 가중치가 부여된 물성치를 사용하여 해석하였다. 이로부터 위 가정의 적용가능성을 살펴볼 때 분배계수가 0일 경우 온도에 따른 선형함수로 가정된 고체분율은 근사적으로 유용하나 그 외의 경우에선 상당히 위험한 가정으로 판단된다.

(3) 미시적 측면을 고려하여 lever rule을 사용한 평형응고와 Scheil식을 사용한 비평형응고를 함께 해석하고 비교하였다. 고상의 용해도한계 이상에서는 미시적 측면을 고려한 해석이 거시적 현상에는 영향을 주지는 않지만 재질에 중요한 영향을 미치

는 평균 고체농도나 고체분율에 큰 영향을 미치며 이러한 영향은 초기농도를 고상의 용해도한계 이하로 할 경우에는 더욱 극명히 나타난다.

(4) 고상선과 액상선의 위치결정과 관련하여 체계적이고 효율적인 수치적 처리를 하였다.

또한, 해석적 접근에서의 복잡함과 비선형성때문에 어느 정도의 수치적 처리가 불가피하므로 다소간의 정밀도를 희생하는 대신에 완결된 형태의 근사해를 얻기 위해 머시내의 온도를 가중잔류치법으로 구하여 그 유용성을 살펴보았다.

참고문헌

- (1) Kurz, W. and Fisher, D. J., 1989, *Fundamentals of Solidification*, Trans Tech Publications.
- (2) Tien, R. H. and Geiger, G. E., 1967, "A Heat-Transfer Analysis of the Solidification of a Binary Eutectic System," *J. Heat Transfer*, Vol. 89, pp. 230~234.
- (3) Muehlbauer, J. C., Hatcher, J. D., Lyons, D. W. and Sunderland, J. E., 1973, "Transient Heat Transfer Analysis of Alloy Solidification," *J. Heat Transfer*, Vol. 95, pp. 324~331.
- (4) Cho, S. H. and Sunderland, J. E., 1969, "Heat-Conduction Problems with Melting or Freezing," *J. Heat Transfer*, Vol. 91, pp. 421~426.
- (5) Özisik, M. N. and Uzzell, Jr. J. C., 1979, "Exact Solution for Freezing in Cylindrical Symmetry with Extended Freezing Temperature Range," *J. Heat Transfer*, Vol. 101, pp. 331~334.
- (6) Kim, C. J. and Kaviany, M., 1992, "A Fully Implicit method for Diffusion-Controlled Solidification of Binary Alloys," *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol. 35, pp. 1143~1154.
- (7) Braga, S. L. and Viskanta, R., 1990, "Solidification of a Binary Solution on a Cold Isothermal Surface," *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol. 33, pp. 745~754.
- (8) Worster, M. G., 1986, "Solidification of an Alloy from a Cooled Boundary," *J. Fluid Mech.*, Vol. 167, pp. 481~501.
- (9) Seban, R. A., 1991, "Remarks on the Freezing of a Binary Solution," *Int. comm. Heat Mass Transfer*, Vol. 18, pp. 351~359.
- (10) Bennon, W. D. and Incropera, F. P., 1987, "A Continuum Model for Momentum, Heat and Species Transport in Binary Solid-Liquid Phase Change Systems - I. Model Formulation," *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol. 30, pp. 2161~2170.