

技術資料

平衡狀態圖의 作成法(II)
- Computer 計算을 通하여 作成하는 方法 -

金尙遠, 金東義

Determination of Equilibrium Phase Diagram (II)
-Determination by Computer Calculation-

S.W.Kim, D.U.Kim

1. 序 論

本 解説의 앞부분 平衡狀態圖의 作成法(I)에서는 金屬學의 측면에서 狀態圖(phase diagram)의 중요성과 이를 작성하기 위한 몇가지 實驗方法에 대하여 敍述하였으나 최근에 이르러 연구가 進行되고 있는 컴퓨터 計算을 통한 상태도 작성에 대하여 간단히 언급하고자 한다.

現在 컴퓨터(computer)를 이용함으로써 기존의 최소의 熱力學的 實驗資料와 狀態圖資料를 數式化한 후 이를 利用하여 필요한 溫度와 組成區間에서 計算을 통하여 상태도를 작성하려 하는 研究에 관심이 모아지고 있으므로 본해설의 마지막 부분에서 二元系狀態圖計算에 필요한 基本的理論과 實際 간단한 計算예를 소개하고자 한다.

2. 理論的 背景

2-1 格子 安定度(lattice stability)의 定義

대기압하의 순금속은 絕對溫度 0°k에서부터 용융할 때까지 여러가지 同素體를 갖는 경우가 많다. 壓力과 溫度가 동시에 변하는 경우 거의 모든 금속에서 同素變態가 일어나며 이를 定量的으로 표현하기 위하여 純金屬에 대하여 格子 安定度(lattice stability)라는 파라메타를 정의하게 되었다.

純金屬의 격자안정도란 순금속이 가질 수 있는 여러 가지 構造들 간의 Gibbs 自由에너지 差異를 溫度와 壓

力의 函數로 나타낸 것이다. 즉, 순금속 A에 대하여 α相과 β相間의 Gibbs 自由에너지 차이는 식(1)과 같이 표현된다.

ΔG_A^α-β = ΔH_A^α-β - T · ΔS_A^α-β + P · ΔV_A^α-β(1)

여기에서 ΔH_A^α-β, ΔS_A^α-β, ΔV_A^α-β는 각각 금속A가 α상에서 β상으로 變態할 때 隨伴되는 엔탈피(enthalpy), 엔트로피(entropy), 부피(volume)의 變化를 나타내며, 그중 얻을 수 있는 資料가 부족할 경우 常數로 취급하여 간소화하는 경우가 많다. 따라서 대기압하에서 ΔH_A^α-β, ΔS_A^α-β 및 ΔV_A^α-β가 상수로 되었다면 식(1)에 의하여 순금속A의 온도: 壓力 圖表를 만들수 있으며 역으로 온도: 壓力 도표가 만들어 졌다면 이로부터 격자안정도 資料를 도출해 낼 수 있다.

Kaufman은 대부분의 遷移 金屬(transition metal)들에 대하여 液相(liquid), fcc, bcc 및 hcp 구조들 사이의 격자안정도를 구하여 發表하였다.2) 즉, 磁氣的 性質의 영향이 큰 Mn, Fe 그리고 성질이 特異한 Hg를 제외한 나머지 천이금속들에 대해서 다음과 같은 假定을 하였다. 週期律表에서 같은 族에 속하는 원소들은 固體狀態에서 각 상들간의 격자안정도는 同一하며, 모든 원소들의 일반적인 化學的 傾向으로 부터 類推할 수 있다고 주장하였다. 그림 1과 그림 2는 Kaufman이 발표한 각 상들간의 엔탈피나 엔트로피 變化3)이며 이로부터 각 원소의 격자 안정도를 구할 수 있으며 이 값을 狀態圖計算에 많이 利用하고 있다.

2-2 二成分系 Gibbs 自由에너지에 대한 表現

(1) 溶液相의 Gibbs 自由에너지의 數式化

용액상이란 液相과 固溶體를 합하여 표현한 用語로

* 慶北大學校 工科大學

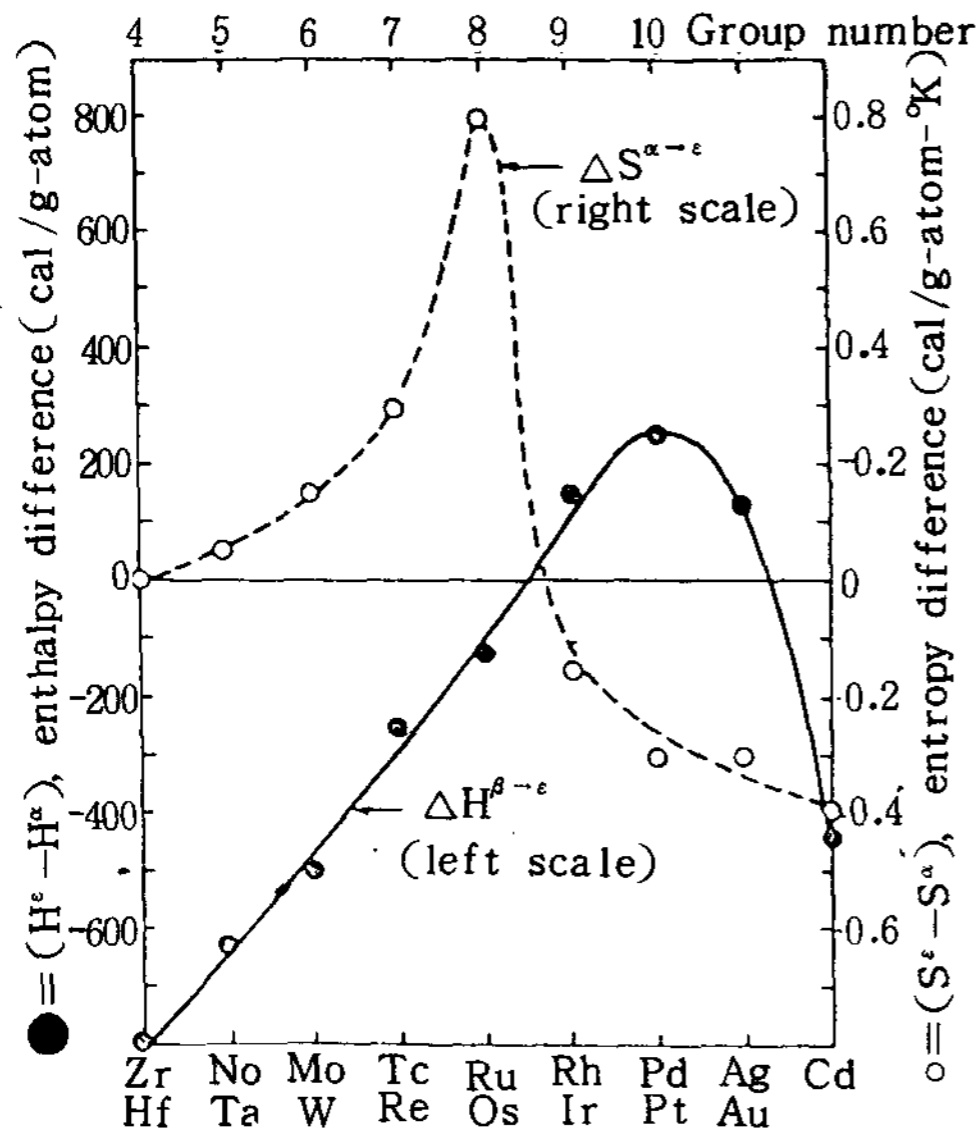


그림 1. 천이금속들의 hcp(ε)와 fcc(α) 구조간의 엔탈피, 엔트로피의 차이곡선

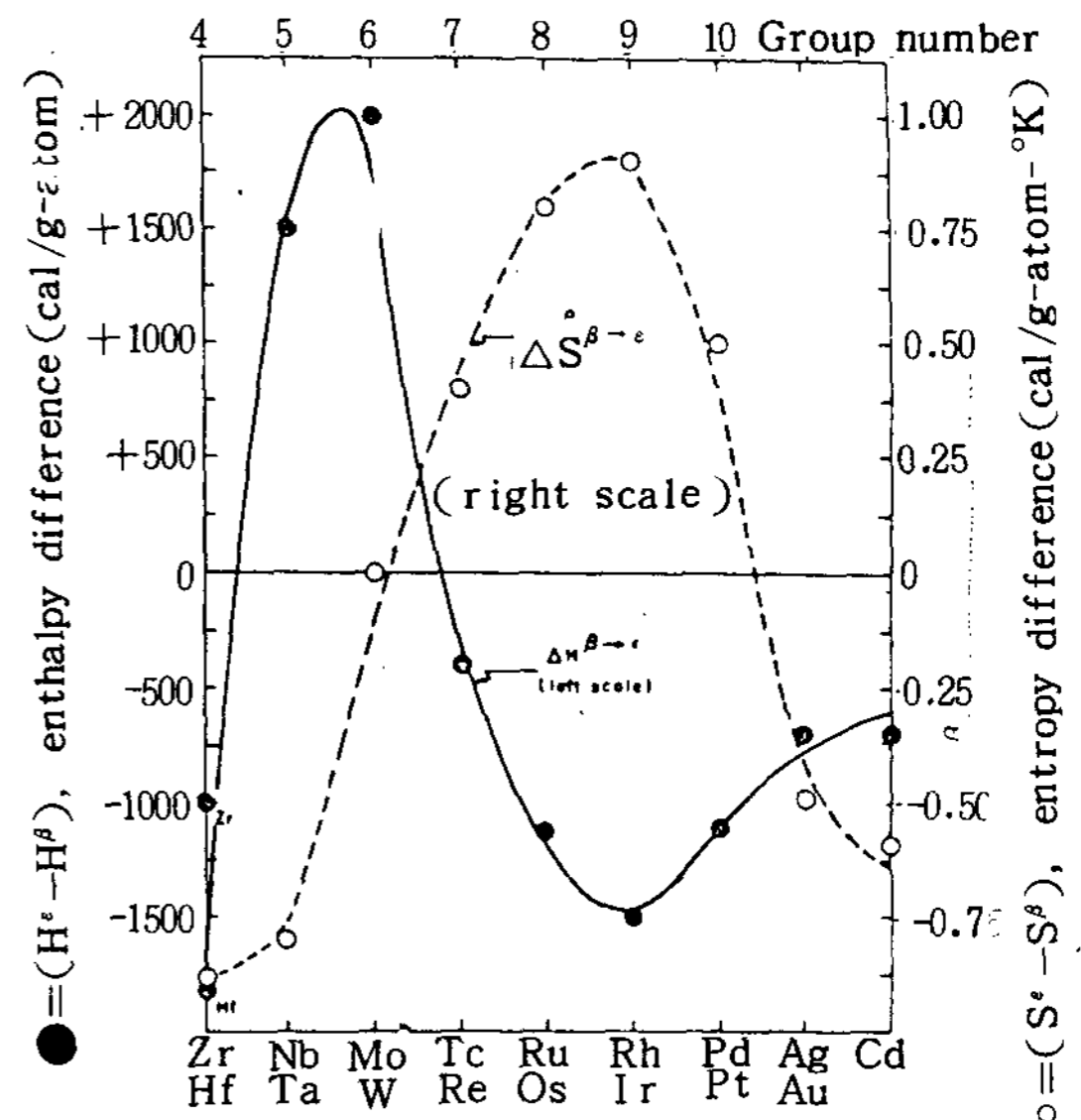


그림 2. 천이금속들의 hcp(ε)와 bcc(β) 구조간의 엔탈피, 엔트로피의 차이곡선

서 熱化學的 舉動이 液相과 固溶體가 類似性이 많기 때문이다. 일반적으로 성분 1 과 성분 2 로된 2 원계의 용액상 α 의 Gibbs 자유에너지는 식(2)로 표현된다.

$$G^\alpha = (1-x) \Delta G_1^{st-\alpha} + x \Delta G_2^{st-\alpha} + \Delta^{id}G^\alpha + \Delta^E G^\alpha \dots (2)$$

$$\Delta^{id}G^\alpha = RT[(1-x) \ln(1-x) + x \ln x] \dots (3)$$

$$\Delta^E G^\alpha = RT[(1-x) \ln \gamma_1 + x \ln \gamma_2] \dots (4)$$

여기에서 $\Delta G_1^{st-\alpha}$, $\Delta G_2^{st-\alpha}$ 는 성분 1 과 성분 2 가 標準狀態(standard state)에서 α 상으로 변태할때의 격자안정도의 값이고, $\Delta^{id}G^\alpha$ 는 성분 1 과 성분 2 가 α 상으로 理想的混合(ideal mixing)이 이루어졌을 때의 Gibbs 자유에너지값이며, $\Delta^E G^\alpha$ 는 성분 1 과 성분 2 가 α 상으로 混合되었을 때 過剩混合 自由에너지(excess free energy of mixing)의 값이다. 그리고 γ_1 과 γ_2 는 活動度係數를 나타낸다. 이에 식(4)와 같은 $\Delta^E G^\alpha$ 의 표현을 컴퓨터 계산에 활용하기 위하여 全組成 영역에서 連續函數가 되도록 조성의 함수로 바꾸어야 한다. 이러한 수식표현 중에서 가장 간단하고 많이 이용되는 것으로 정규용액모델(regular solution model)을 들 수 있다. 이 모델은 두 성분의 原子半徑이 類似하고, 化學的性質이 類似한 경우에 잘 맞는다. 이를 수식으로 나타내면 식(5)와 같다.

$$\Delta^E G^\alpha = x(1-x)W_0^\alpha \dots (5)$$

여기에 W_0^α 는 α 상의 2 원계 相互作用係數(interaction

parameter)로서 온도와 조성에 무관한 상수이며 실험자료로부터 결정되어지는 미지수이다. 그러나 실제의 실험자료를 표현하려는 경우 W_0^α 를 온도에 따라 直線的으로 변화한다고 생각하여 過剩混合 엔트로피를 표현하는 것이 더 많이 이용되는데 이를 준 정규용액모델⁵⁾(quasi-regular solution model)이라 부른다.

(2) 비정규 용액상의 過剩混合자유에너지 모델

2 원계에서 두성분의 물리화학적 성질이 차이가 나는 경우 즉, 두 원소의 원자 반지름의 차이가 크다면, 電子軌道函數의 종류가 다른 경우, 또는 電氣陰性度 차이가 큰 경우는 정규용액모델 가정에서 벗어나므로 이 모델의 적용이 불가능하다. 특히 액상의 경우는 열화학 자료가 전 조성영역에 걸쳐 필요하므로 조성에 따른 $\Delta^E G^\alpha$ 의 거동을 표현하는 수식이 절대적으로 필요하다. 이러한 목적을 위해 표 1 과 같은 $\Delta^E G^\alpha$ 에 대한 여러 수식적 표현들이 제안되었다. 이들 표현들 중에서 W_i 는 모두 조성에 무관한 온도만의 함수로 실험자료로부터 정해져야 할 미지수이며 이들을 이원계 상호작용계수라 한다. 표 1 의 식들을 이용하여 실험자료를 표현할 때 가능한 한 적은수의 상호작용계수들만으로 실험자료를 나타낼 수 있어야 함으로 이원계의 물리 화학적 성질을 충분히 파악한 후 (6)에서 (13)까지의 식 중에서 적절한 모델식을 선택하여 사용하는 것이 중요하다.

표 1. 과잉 혼합 에너지의 조성 의존적 표현 모델

Name	Equation
Subregular Solution Model	$\Delta^E G = x(1-x) ((1-x) W_1 + x W_2)$ (6)
Margules Equation	$\Delta^E G = x(1-x) \sum_{i=0}^n W_i x^i$ (7)
Redlich-Kister Equation	$\Delta^E G = x(1-x) \sum_{i=0}^n W_i (1-2x)^i$ (8)
Legendre Polynomial Expansion	$\Delta^E G = x(1-x) \sum_{i=0}^n W_i L_i(1-2x)$ (9) $L_i(1-2x) : \text{Legendre polynomial of } i\text{th degree}$
Borelius Equation	$\Delta^E G = x(1-x) \sum_{i=0}^n W_i (1-x)^{n-i} x^i$ (10)
Van Laar Equation	$\Delta^E G = x(1-x) \frac{W_1 W_2}{W_1(1-x) + W_2 x}$ (11)
Krupkowski Equation	$\Delta^E G = \frac{(1-x)}{W_1 - 1} W_2 (1 - (1-x)^{W_1 - 1})$ (12)
Wilson Equation	$\Delta^E G = -[(1-x) \ln[(1-x) + W_2 x] + x \ln[x + W_1(1-x)]]$ (13)

(3) 熱力學資料의 最適化

본 해설의 앞부분(I)에서 간단히 서술한 여러가지 실험방법들을 통해 얻어진 다양한 열역학 자료들을 모두 이용하여 이미 결정한 과잉혼합자유에너지 식의 미지수인 상호작용계수 W_1, W_2 를 구하였을 때 그 값을 가지고 표현된 식은 현재까지 이용한 모든 열역학자료들을 가장 근사하게 표현할 수 있어야 한다. 이와 같이 W_1, W_2 를 구하는 작업을 最適化라 하며 이를 위하여 線型回歸分析方法⁶⁾과 非線型回歸分析方法⁷⁾이 이용된다. 두방법의 최적화 능력은 거의 같으나, 선형회귀분석방법은 선형의 行列式을 풀어서 해를 얻는것임에 비해 비선형회귀분석방법은 선형, 비선형에 관계없이 iteration에 의해 解를 구하는 것으로 적용범위가 전자보다 넓으나 iteration을 위한 초기치의 결정에 어려움이 있으므로 이 방법을 이용함에 있어 속달이 필요하다. 최근에는 이러한 실험자료를 이용한 회귀분석 이외에 實驗資料가 빈곤할 경우 상태도 자료를 이용하여 비교적 용이하게 W_1, W_2 를 구할 수 있는 공액선변화법(tie-line variation method)⁸⁾이 제안되어 이용되고 있다.

3. 상평형 계산

以上에서 서술한 내용에 따라 격자안정도값을 정하고 과잉혼합자유에너지식중 미지수 W_1, W_2 를 결정함으

로서 식(2)로 표현되는 어떤 相의 전체 자유에너지를 組成의 함수로 나타낼 수 있게 되었다. 이와같이 각상의 자유에너지함수가 얻어지면 다음과 같은 두가지 방법으로 각 상간에 相境界를 계산할 수 있다. 즉,

- ① 두상이 平衡을 이룰 때 각상의 화학포텐셜이 같다.⁹⁾
- ② 합금의 混合자유에너지를 최소로 하는 공통접선을 구한다.⁹⁾

첫번째 방법에 대하여 설명하면 다음과 같다. 성분 1과 성분 2의 이원계에 대하여 성분 2의 조성을 x 라 하고 온도 $T^\circ K$ 에서 α 상의 평형조성을 x^α , β 상의 평형조성을 x^β 라 하면 식(14)와 식(15)가 성립한다.

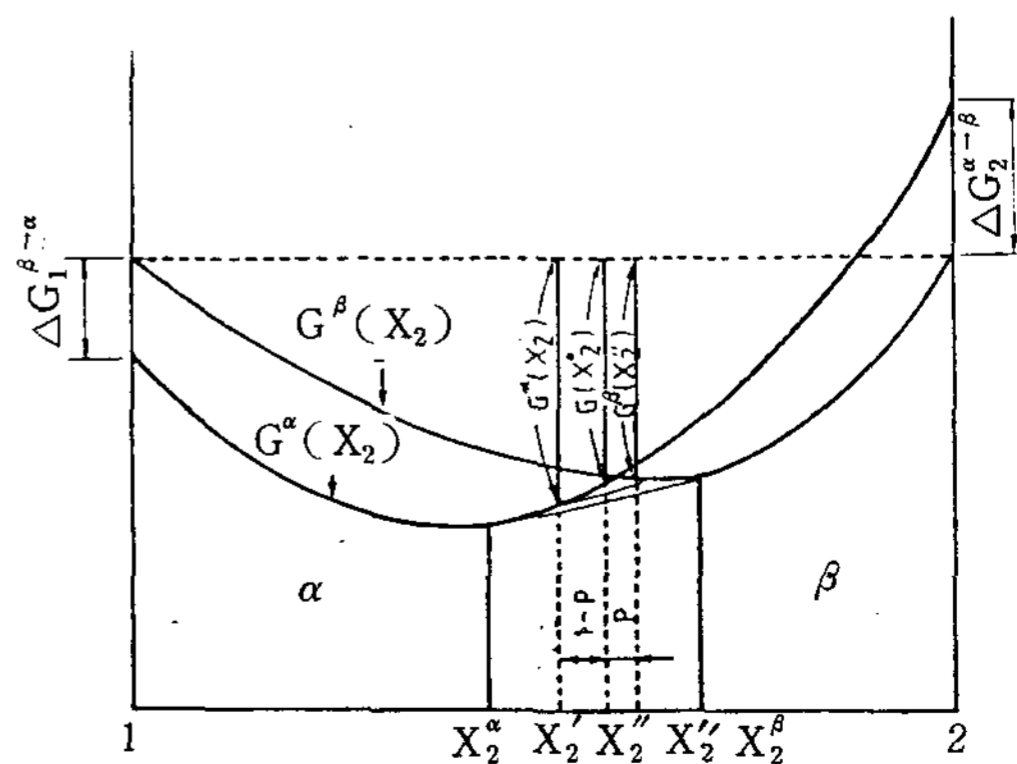


그림 3. 합금의 Gibbs free energy의 최소화

$$\bar{G}_1^\alpha | x^\alpha = \bar{G}_1^\beta | x^\beta \dots\dots\dots (14)$$

$$\bar{G}_2^\alpha | x^\alpha = \bar{G}_2^\beta | x^\beta \dots\dots\dots (15)$$

α 상에 대한 성분 1 과 성분 2 의 부분 Gibbs 자유에너지는 식(16), (17)과 같다.

$$\begin{aligned} \bar{G}_1^\alpha &= G^\alpha - x \frac{\partial G^\alpha}{\partial x} \\ &= \Delta G_1^{st-\alpha} + RT \ln(1-x) \\ &\quad + x^2 [W_0^\alpha(T) + (3-4x)W_1^\alpha(T)] \dots (16) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bar{G}_2^\alpha &= G^\alpha + (1-x) \frac{\partial G^\alpha}{\partial x} \\ &= \Delta G_2^{st-\alpha} + RT \ln x \\ &\quad + (1-x)^2 [W_0^\alpha(T) + (1-4x)W_1^\alpha(T)] \dots (17) \end{aligned}$$

β 상에 대한 부분 Gibbs 자유에너지도 α 상과 同一하게 정의된다. 만약 α, β 상이 간단한 정규용액모델로 가정되었다면 식 (14), (16)과 식(15), (17)의 관계에 의하여 다음 관계식이 얻어진다.

$$\begin{aligned} (\Delta G_1^{st-\alpha} - \Delta G_1^{st-\beta}) + RT \ln \left[\frac{1-x^\alpha}{1-x^\beta} \right] \\ + (x^\alpha)^2 W_0^\alpha - (x^\beta)^2 W_0^\beta = 0 \dots\dots\dots (18) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (\Delta G_2^{st-\alpha} - \Delta G_2^{st-\beta}) + RT \ln \left[\frac{x^\alpha}{x^\beta} \right] + (1-x^\alpha)^2 W_0^\alpha \\ - (1-x^\beta)^2 W_0^\beta = 0 \dots\dots\dots (19) \end{aligned}$$

여기에 $\Delta G_1^{st-\alpha}, \Delta G_1^{st-\beta}, \Delta G_2^{st-\alpha}, \Delta G_2^{st-\beta}$ 는 격자안정도이고 W_0^α, W_0^β 는 상호작용계수이다. 식(18), (19)에서 격자안정도, 상호작용계수가 결정되었으므로 미지수는 평형조성 x^α, x^β 두개뿐이다. 그러므로 식 (18), (19)를 연립하여 방정식을 풀었을 때 해는 x^α, x^β 가 얻어진다.

두번째 방법에 대하여 설명하면 다음과 같다. 일정 조성 x^0 를 갖는 합금의 혼합자유에너지를 최소화시켜 平衡組成 x_2^α, x_2^β 를 구하는 방법이다. 이를 그림 3에 나타내었다. 그림 3에서 x_2^α 의 조성을 갖는 합금이 x_2^α 의 α 상과 x_2^β 의 β 상으로 분해한다고 가정하고 이때 분해 비율을 P 라 하면

$$(x_2'' - x_2^0) : (x_2^0 - x_2') = P : 1 - P \dots\dots\dots (20)$$

$$G(x_2^0) = P \cdot G^\alpha(x_2') + (1-P) \cdot G^\beta(x_2'') \dots\dots (21)$$

식 (20)을 식 (21)에 대입하면

$$\begin{aligned} G(x_2^0) &= \frac{x_2'' - x_2^0}{x_2'' - x_2'} G^\alpha(x_2') + \frac{x_2^0 - x_2'}{x_2'' - x_2'} G^\beta(x_2'') \\ &\dots\dots\dots (22) \end{aligned}$$

(22)식이 얻어진다. 여기서 x_2' 와 x_2'' 를 적당히 조절하여 $G(x_2^0)$ 가 최소가 되도록 만들 수 있다면 이때 얻

어지는 x_2' 와 x_2'' 가 공액선(tie line)의 양끝 조성인 x_2^α 와 x_2^β 가 된다. 以上과 같은 방법들로 여러 온도에서 계산하여 공액선의 양끝조성을 연속적으로 구하여 상경계를 얻는다.

4 . Fe - Ti 이원계합금의 계산에

일찌기 Kaufman 과 Nesor 는 대부분의 遷移金屬들로 이루어진 이원계 합금에 대한 상태도 계산³⁾과 일부 삼원계에 대한 상태도 계산^{10), 11)} 등 방대한 양의 계산을 수행하여 실험상태도와 비교했을 때 비교적 잘 일치하는 결과를 얻었다. 그중 세개의 용액상과 두개의 금속간 화합물이 나타나는 Fe-Ti 이원계에 대한 계산예를 들면 다음과 같다.

표 2 는 Kaufman 과 Nesor 에 의해 수식화된 Fe-Ti 이원계의 열역학자료¹²⁾를 계산의 편의를 위해 Fe에 대한 표준상태를 fcc, Ti에 대해서는 액상으로 정하고 그것에 따라 변형시킨 값들이다. 그림 4는 계산된 상태도와 실험상태도를 함께 나타냈으며, 금속간화합물 이외의 용액상 부분은 잘 일치하고 있다. 이는 이계에 존재하는 두개의 금속간화합물을 化學量論的 化合物로 간주하고 계산을 하였기 때문이다.

5 . 結 論

본 해설의 전반부(I)에서는 상태도를 작성하기 위한 몇가지 실험방법에 대하여 간단히 서술하였으며 후

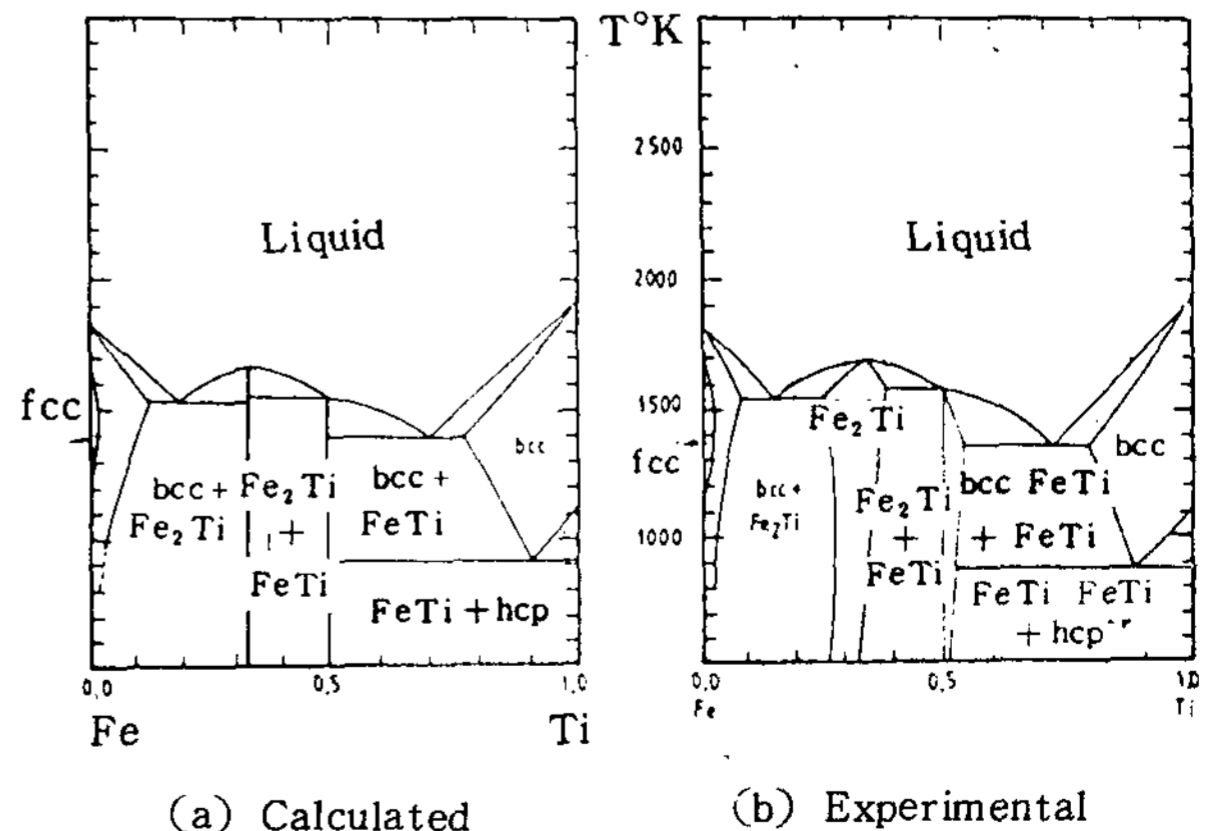


그림 4 . Fe - Ti 이원계 상태도

(a) 컴퓨터 계산으로 얻은 상태도

(b) 실험으로 얻은 상태도

표 2. Fe-Ti 이원계의 각 용액상에 대한 상호작용계수와 금속간 화합물에 대한 형성 자유에너지

Phase		
Liquid	W_0	- 54392.0
	W_1	- 8368.0
bcc	W_0	- 34518.0
	W_1	- 11506.0
fcc	W_0	- 21966.0
	W_1	- 11506.0
hcp	W_0	0.0
	W_1	0.0
Compound phase		$\Delta G_f = {}^\circ G - (1-x) {}^\circ G_{Fe}^{fcc} - x {}^\circ G_{Ti}^1$
Phase	x	ΔG_f
Fe Ti	0.500	- 31039.5 + 8.69632 T - 2.65 (E-3) T ² + 4.61 (E-7) T ³
Fe ₂ Ti	0.667	- 32653.7 + 7.16600 T

반부에서는 기존의 알려진 최소의 열역학자료를 컴퓨터를 이용하여 수식화하고 상평형을 계산하여 상태도를 작성하는데 필요한 기본적 이론과 한가지 간단한 계산에만 들어 서술하였으나 금속간화합물에 대한 내용은 생략하였다. 최근 들어서 상태도 계산에 관심이 집중됨에 따라 보다 많은 열역학적 계산을 효율적이고 능률적인 계산을 가능케 하는 컴퓨터 프로그램이^{13), 14)} 개발되고 있으며 지금까지 계산이 곤란했던 金屬間化合物이나 中間相의 실험자료도 잘 수식화하여 전체 상태도를 계산했을 때 실험상태도와 훨씬 잘 부합될 수 있는 특수 모델들이^{15) 17)} 연구 제안되었고 계산에 활용되고 있으므로 멀지 않은 장래에 이원계는 물론 삼원계까지도 정확한 계산이 가능하게 되어 복잡한 실험을 거치지 않고서도 미지의 합금이 가질 수 있는 성질들을 예측할 수 있을 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1 . L.Kaufman, Acta Met, 7, 575(1959)
 2 . L.Kaufman : Phase Stability in Metals and Alloys, (P.S.Rudman, J.Stringer and R.I.Jaffes, Eds) Mc Graw-Hill Book Co. New York. (1967)
 3 . L.Kaufman and H.Bernstein : Computer Calculation of Phase Diagram, New York Academic Press (1970)

4 . J.H.Hildebrand, J.Am. Chem. Soc, 51, 66(1929)
 5 . L.S.Darken, TMS - AIME, 239, 80(1967)
 6 . J.L.Kuester and J.H.Mize : Optimization Techniques With Fortran, McGraw-Hill Book Co, New York, 205(1973)
 7 . J.L.Kuester and J.H.Mize : Optimization Techniques With Fortran, McGraw-Hill Book Co, New York, 218(1973)
 8 . 이세광 : 박사학위논문, 서울대학교(1986)
 9 . J.F.Counsell, E.B.Lees and P.J.Spencer, J. Metal Sci, 58, 201(1971)
 10 . L.Kaufman and H.Nesor, Met. Trans, 5, 1617 (1974)
 11 . L.Kaufman and H.Nesor, Met. Trans, 6A, 2115 (1975)
 12 . L.Kaufman and H.Nesor, Calphad, 2, 55 (1978)
 13 . H.L.Lukas, E.Th.Henig, B.Zimmermann, Calphad, 1, 225 (1977)
 14 . B.Jansson : Internal report D 19 Div, Phys. Met, Royal. Inst. Techn. Stockholm, Sweden.
 15 . F.Sommer, Z.Metallkde, 73, 72 (1982)
 16 . M.Hillert, L-I.Staffansson, Acta Chem. Scand, 24, 3625 (1970)
 17 . C.Wagner : Thermodynamics of Alloys, Addison-Wesley, Cambridge, Mass, P. 56, (1952)