

技術資料

相互作用係數의 應用

金東義

Application of Interaction Parameters

D. Y. Kim

世界 1次 大戰以後 극심한 經濟公慌을 극복하기 위하여 全 産業에 걸쳐 새로운 혁신이 일어나기 시작하였다. 即, 鐵鋼製鍊의 諸 反應에 對한 熱力學的 研究가 始作되어 푸로세스의 諸 反應에 對한 改良과 發展이 이루어졌다. 近來에는 製鍊에 있어 脫酸, 脫炭反應, 脫磷, 脫硫反應 等を 研究하게 되었으며 最近에는 脫酸, 脫硫 生成物의 형상까지 조절하는 研究¹⁾가 계속되고 있다.

最近에 이르러 여러가지 合金元素를 함유한 熔鐵 中の 諸 共存元素의 거동에 관한 物理化學的 研究가 활발하여 지고 있다. 熔媒인 Fe와 熔質 i가 共存하는 경우 從來에는 Raoult나 Henry의 法則을 적용하여 간단히 解析하여 왔으나 漸次 多元系로 확장하고, 또한 희박용액에서 용질원소들의 상호작용이 고려되어야 함을 강조하게 되었다.

熔鐵은 一般的으로 多成分系이므로 各成分元素 間의 중첩한 相互作用이 存在한다. 일반적으로 Fe-C-X 계를 주로 하여 Fe-O-X, Fe-S-X, Fe-N-X등의 계가 연구되고 있다.

熔鐵과 스라그 및 氣相間에 일어나는 鐵冶金 反應에서 理想的인 狀態뿐만 아니라 各 元素의 實際 濃度인 活量 即 反應의 구동력인 反應元素의 化學的 포텐셜의 에너지 구배에 支配된다. 大部分의 경우 化學反應은 濃度の 變化에 支配된다고 說明하고 있지만 實際의 反應速度는 各 元素의 活量에 支配됨을 說明하였다.

Wagner²⁾는 熔融金屬中 諸共存元素가 稀薄하게 含有되어 있을때 溶媒金屬(1)이 몰 分率 Ni, Nq ... 로 표시되는 溶質元素 (i), (j) ... 을 含有한 境遇, 이 溶液에서 (i)의 活量係數에 대하여 近似的 解를 다음(1)과 같이 誘導하였다.

$$\ln r_i = \ln r_i^0 + \sum_{j=2}^n \left[\frac{\partial \ln r_i}{\partial N_j} \right] \cdot X_{j-1}^{N_j} + \sum_{j=2}^n \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 \ln r_i}{\partial N_j^2} \right] \cdot X_{j-1}^{N_j^2} + \sum_{j=2}^n \sum_{k=2}^n \left[\frac{\partial^2 \ln r_i}{\partial N_j \cdot \partial N_k} \right] X_{j-1}^{N_j N_k} + \dots \quad (1)$$

$$\ln r_i = \ln r_i^0 + \sum_{j=2}^n \epsilon_i^j \cdot N_j + \sum_{j=2}^n \rho_i^j \cdot N_j^2 + \sum_{j=2}^n \sum_{k=2}^n \rho_i^{j,k} \cdot N_j N_k + \dots \quad (2)$$

$$\ln r_2 (\%2, \%3, \%4 \dots) = \ln r_2^0 + \epsilon_2^{(2)} [\%2] + \epsilon_2^{(3)} [\%3] + \epsilon_2^{(4)} [\%4] + \dots = \ln r_2^0 + Q_2 r_2^{(3)} + \ln r_2^{(4)} + \dots \quad (3)$$

$$\epsilon_i^j = \left[\frac{\partial \ln r_i}{\partial n_j} \right] N_i, N_j \rightarrow 0$$

ϵ_i^j 를 i 成分에 대하여 j 成分의 相互作用母係數라 하고 (3)식과 같이 표시하였으며, i, j成分이 無限 稀薄狀態에서만이 成立한다. r_i^0 는 Fe-i系에서 無限 稀薄狀態일 때 i의 活量係數이다.

濃度を 重量 百分率로 表示하면 f_i 를 i성분의 活量係數라 할 때 다음 (4)식이 成立한다.

$$\log f_i = \sum_{j=2}^n \frac{\partial \log f_i}{\partial (\%j)} (\%j) + \sum_{j=2}^n \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \log f_i}{\partial (\%j)^2} (\%j)^2 + \sum_{\substack{j,k=2 \\ j \neq k}}^n \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \log f_i}{\partial (\%j) \partial (\%k)} (\%j)(\%k) \cdot \dots \quad (4) = \sum_{j=2}^n \epsilon_i^j (\%j) + \sum_{j=2}^n \phi_i^j k (\%j)^2 + \sum_{\substack{j,k=2 \\ j \neq k}}^n \phi_i^{j,k} (\%j)(\%k)$$

경북대학교

$$\begin{aligned} \log f_2 (\%2, \%3, \%4 \dots) &= e_2^{(2)} [\%2] + \\ &e_2^{(3)} [\%3] + \\ &e_2^{(4)} [\%4] + \dots \\ &= \log f_2^{(2)} + \log f_2^{(3)} + \\ &\log f_2^{(4)} + \dots \end{aligned}$$

ρ, ϕ 의 高次項을 생략하면 (2)', (4)' 식과 같이 簡略하게 表示가 可能하다.

j 의 \sum 중에는 i 도 包含되어 $e_i^i \cdot (\%i)$ 도 包含됨을 注意하여야 한다. 위에 적은 식들에서 ρ, ϕ 는 高次項의 係數를 나타낸다. e_i^j 相互作用係數라 하며, 다음과 같은 一般式으로 表現이 可能하다.

$$e_i^j = \left[\frac{\partial \log f_i}{\partial (\%j)} \right]_{i, j \rightarrow 0} \dots \dots \dots (5)$$

鐵鋼의 경우는 炭素飽和溶液³⁾이라고 볼 수 있으므로 Fe-C系에 第3元素 j 가 첨가될때 그 影響을 고려 하여야 한다. 그림 1과 같이 Fe-C系에 Si가 添加되면 炭素(C%)의 고용도는 감소하면, 反面에 炭化物 生成元素인 Cr등이 첨가되면 炭素의 고용도는 증가한다.

炭素飽和系에서 Chipman은 相互作用係數를 다

음 (6)식과 같이 表示하였다.

$$\begin{aligned} W_c^{(j)} &= \frac{\partial \ln r_c}{\partial N_j} = \frac{\partial \ln(a_c/N_c)}{\partial N_j} \\ &= - \left[\frac{\partial \ln N_c}{\partial N_j} \right]_{a_c=1} \dots \dots \dots (6) \end{aligned}$$

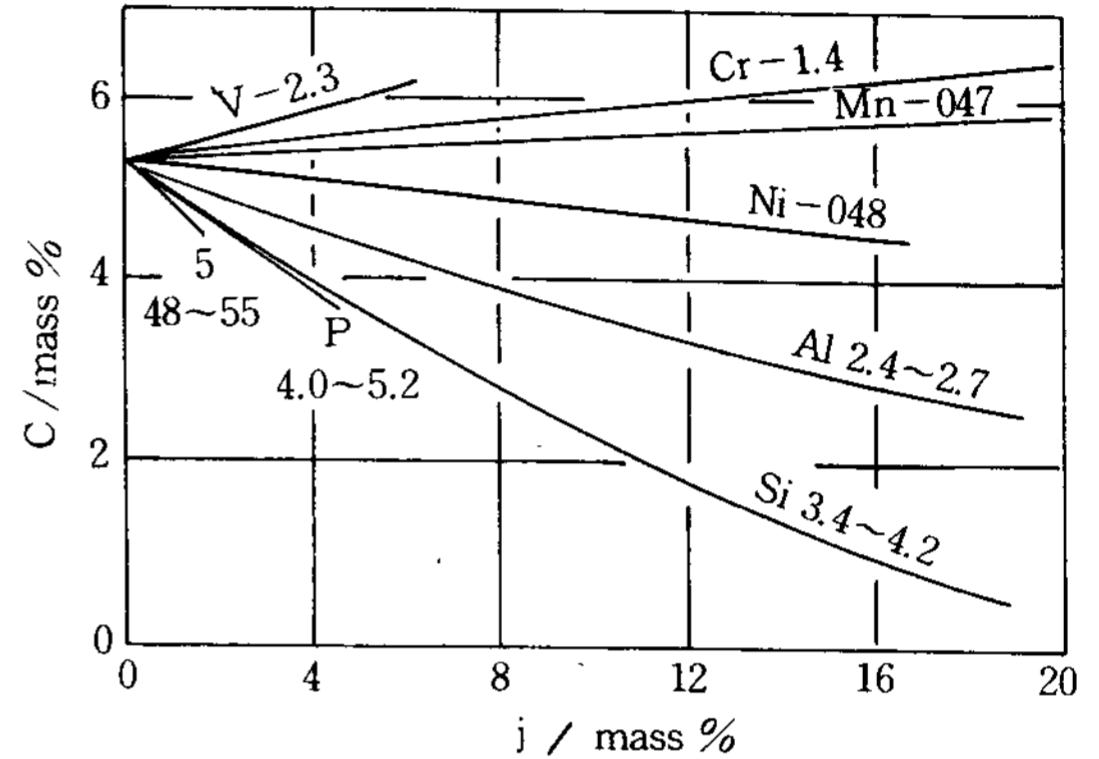


그림 1. Fe-C-j 三元系에서 C의 溶解度에 미치는 溶湯의 第3元素j의 첨가에 미치는 影響.⁴⁾ 1823°k. 數字는 ϵ_j 의 값이다.

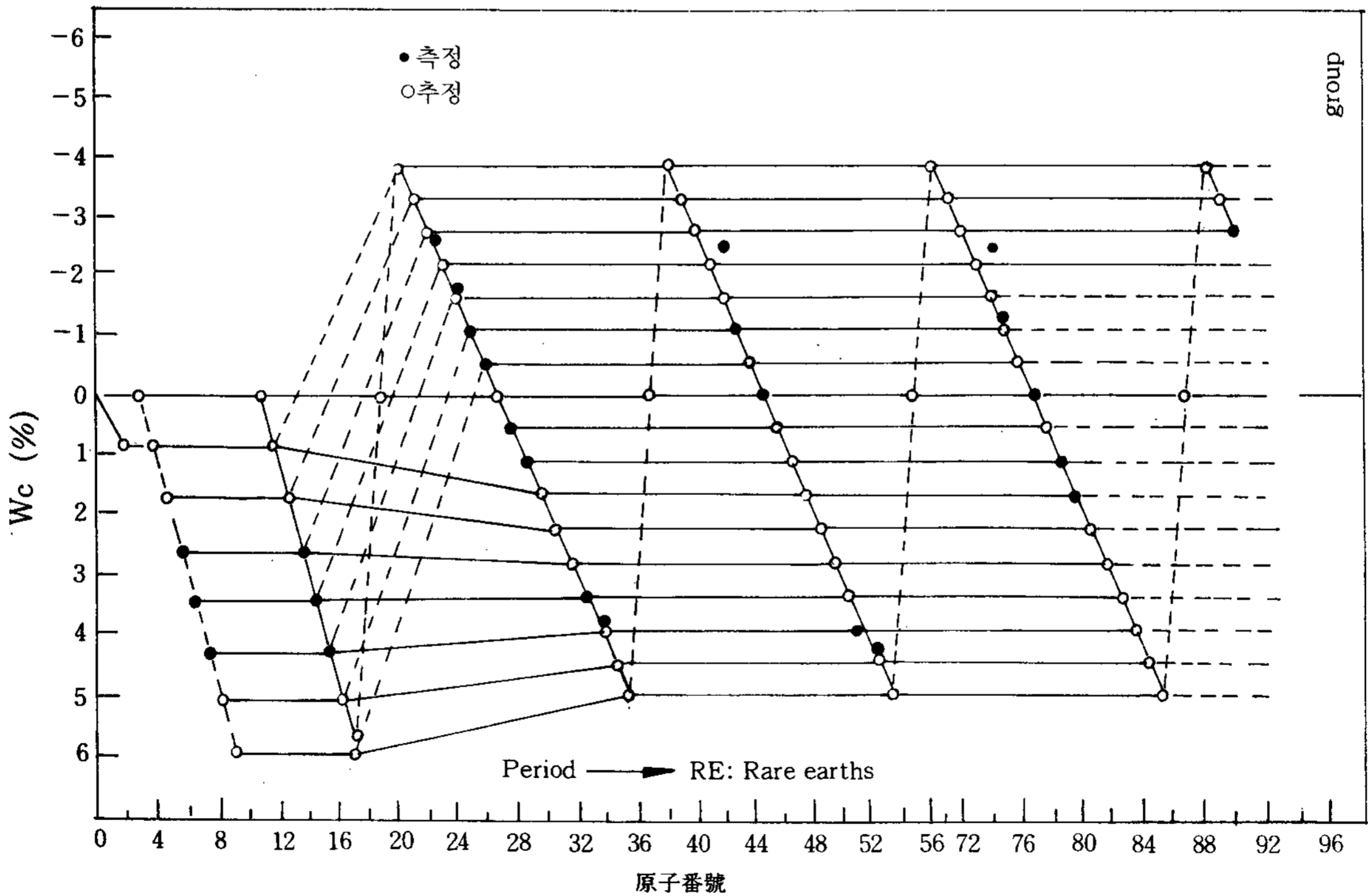
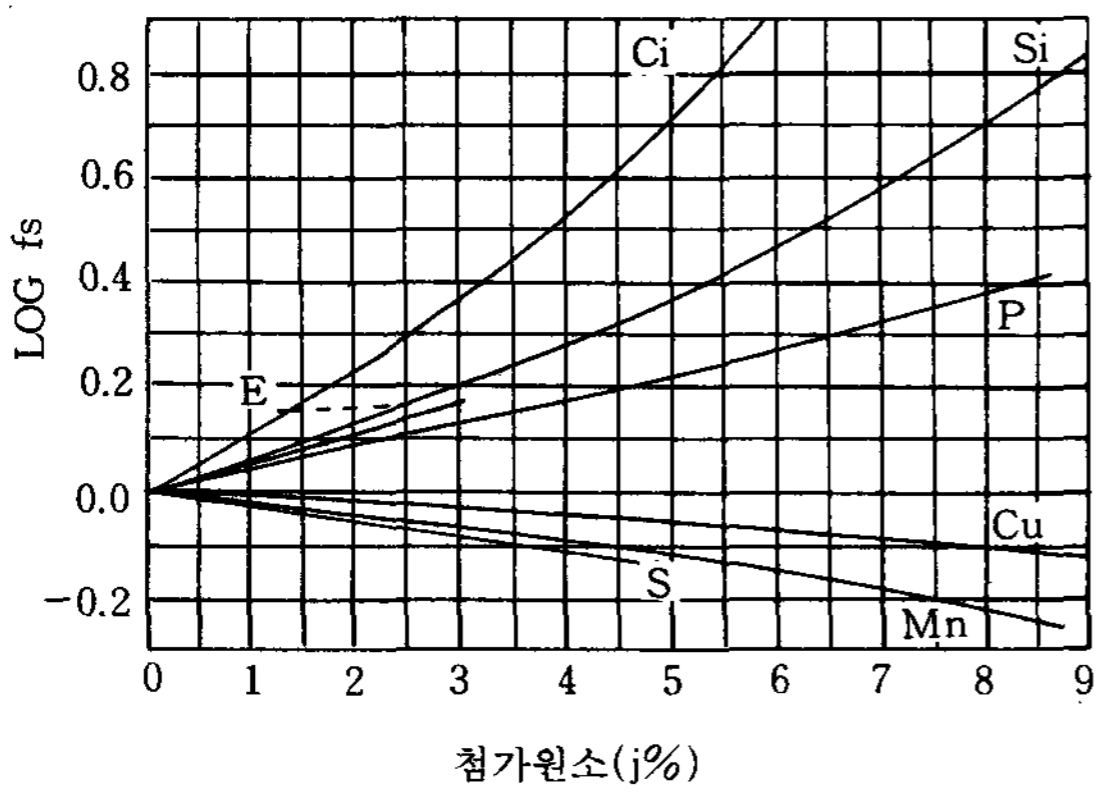


그림 2. Fe-C-j 三元系에서 첨가元素 j들의 原子番號⁵⁾와 相互作用係數 $W_c^{(j)}$ 와의 關係 (1550°C)

N_c, N_j 는 C와 J 元素의 物分率이며 r_c, a_c 는 炭素의 活量係數와 活量을 나타낸다. Fe-C-j 溶液에서 炭素飽和濃度 N_c 를 求하면 添加元素 j의 影響을 구할 수 있다.

Fe-C 二元系에 第三元素 j를 添加했을 때 各元素들의 影響을 보면 어떤 規則性을 나타내고 있음을 Turkdogan에 依하여 발견되었고 Schenck等이 擴張하였다. 즉 그림 2와 같이 炭素飽和系에서 相互作用係數 $W_c^{(j)}$ 와 添加元素들의 原子番號와에 어떤 週期性이 나타나고 있음을 알 수 있다. $W_c^{(j)} = >0$ 인 Fe를 中心으로 下側에 位置한 元素(Si, Al, P, S etc)는 相互作用係數를 正식으로 편기시키고, 炭素의 飽和溶解度는 감소하는 反面에 溶鐵中 炭素의 活量을 增大시켜 黑鉛化를 促進한다. 反面, Fe의 上側에 位置한 元素(Mn, Cr, Ti etc)는 負의 값을 가지며, 따라서 Fe-C系에서 黑鉛化를 限害하게된다.

例題 1. 0.05%S, 1.0%Si, 5%C, 2%Mn를 함유한 용철의 活量係數 f_s 를 구하여라.



그림에서 용질원소 j의 각각의 f_s 를 구하고, 총체적인 f_s 를 더하면 다음과 같다.

$$\log f_2 (\%2, \%3, \%4, \dots)$$

$$\log f_s (S의 \%, Si\%, C\%, Mn\%)$$

$$= \log f_2 + \log f_2^{(3)} + \log f_2^{(4)} + \dots$$

$$\log f_s + \log f_s^{(si)} + \log f_s^{(c)} + \log f_s^{(Mn)}$$

$$5\% S \dots \log f_s = 0.00$$

$$1\% Si \dots \log f_s^{si} = +0.07$$

$$5\% C \dots \log f_s^c = +0.72$$

$$2\% Mn \dots \log f_s^{Mn} = -0.05$$

$$\text{Total} = \log f_s = 0.74 \dots f = 5.5$$

$f_s = 5.5$ 는 Fe-S 二元系에 대하여 現 溶鐵⁶⁾은 5.5倍의 活量을 갖인 셈이며, 또한 脫硫能力도 5.5倍인 셈이다. 그러므로 炭素가 많이 含有(5%)된 溶鐵은 脫硫能力이 크다는 一般的인 事實과 一致한다. 또한 Si는 $\log f_s^{si}$ 값이 (+)이며, $\log f_s^{Mn}$ 는 (-)로서 각각 相反되게 기여하고 있다.

참고문헌

1. 坂尾弘, 伊藤公充 · et al : 鐵と鋼, 57(13)(1983) 1863.
2. Wagner C : Thermodynamico of Alloys." Addison Wesley Press, (1952).
3. H. Schenck und E. Steinmety : StahlEisen-Report(1968).
4. Samtongi and M. Ohtani : 鐵と鋼, 47(6)(1961) 841.
5. F. Neumann und H. Schends : Gießerei, Techn. - wiss. Beih., 14(1962)21
6. D. C. Hilty, et al : "Electric Furnoce Steel-making." Interscience publ. N. Y (1963) 121.