열역학 소프트웨어를 이용한 용융 합금의 표면 장력 계산

Calculation of Surface Tension of Liquid Alloys Using Thermodynamic Software

강윤배[a*]
[a*]포항공과대학교 철강대학원(E-mail: ybkang@postech.ac.kr)

초 록: 용융 합금의 표면 장력은 도금, 용접등 금속 제조 공정중 큰 영향을 미치는 재료의 물성 중 하나이다. 표면 장력의 측정을 위해 다양한 방법이 개발 되었으며 많은 합금계에 대해 표면 장력값이 온도와 조성의 변화에 대해 알려져 있다. 그럼에도 불구하고 실험 측정의 어려움, 실용적인 다원계 합금에서의 표면 장력 측정치의 부족으로 인해 전술한 금속 제조 공정에서 나타나는 현상에 대한 해석에 사용하기에 아직 해결해야 할 부분들이 많이 있다. 본 연구에서는 표면 장력이 합금의 Gibbs free energy의 한 부분으로 기술되는 열역학 원리 및 표면 장력이 Gibbs energy 수식 내 표면적에 대응하는 포텐셜 함수로 얻을수 있다는 Pajarre등의 제안에 근거하여 용융합금의 표면 장력을 계산하는 방법을 제시한다. 다양한 열역학 성질과 상태도를 계산하기 위해 개발된 열역학 소프트웨어 및 데이터베이스를 활용하여 2원계-다원계 용융 합금의 표면장력을 계산하고 이를 알려진 실험 자료와 비교하였다. 철강 제품의 표면 도금에 사용되는 용융 아연 합금의 표면 장력을 전술한 방법을 통해 예측하고 그 결과를 토의한다.

1. 서론

용융 금속의 표면 장력 (σ)은 도금 용액의 모재 접합성, 용접시 발생하는 Marangoni flow, 금속 정련 시 표면 반응등에 지대한 영향을 미치는 대표적인 물리화학적 성질 중 하나이다. 본 발표에서는 다원계 용융 금속의 표면 장력의 이론적 계산에 대하여 다룬다.

2. 표면 장력 계산 모델 및 방법

Butler는 용체의 표면(surface)이 내부(bulk)와 독립적인 상(phase)을 이루며 표면과 내부가 신속하게 평형에 도달한다고 가정하고, A-B 2원계의 경우 다음의 식을 유도하였다 [1].

$$\sigma = \sigma_A + \frac{RT}{A_A}\ln\frac{\gamma_A^s X_A^s}{\gamma_A^b X_A^b} = \sigma_B + \frac{RT}{A_B}\ln\frac{\gamma_B^s X_B^s}{\gamma_B^b X_B^b}$$

이 경우 다원계 (n 성분계) 용강의 표면 장력을 계산하기 위해서는 n개의 비선형 방정식을 풀어야만 하므로 상당히 비효율적인 계산이 된다. 이러한 이유로 인해 3원계 이상의 용융 금속계에 대해서는 상기 방법이 실제로 적용된 바가 매우 드물다. 이를 극복하기 위해 십여년 전 Pajarre등은 다상다원계 열역학 계산 프로그램인 ChemSheet [9]을 사용하여 다원계 용융 금속의 표면 장력을 계산하는 방법을 제시하였다 [2]. 용체의 표면(surface)과 내부(bulk)를 포함한 전체 계의 Gibbs energy는

$$G = \sum_{p=\text{bulk}}^{\text{surface}} \sum_{i=1}^{n} n_i^p g_i \qquad (3)$$

위 식에서 p는 bulk 혹은 surface, n_i^p는 p 상내 i 성분의 몰수를 의미한다. surface 내 성분 i의 partial Gibbs energy는 다음과 같이 표현된다.

$$g_i^s = g_i + A_i\sigma \qquad (4)$$

상기 식으로부터 Pajarre등은 용체의 표면 장력(σ)은 수식적으로 Gibbs energy식 중 면적(area) 가상 성분에 대응하는 포텐셜 함수임을 보이고, 다원계 용체에서 표면 장력의 계산이 보다 쉽게 이루어 질수 있음을 보였다. 본 연구자는 Pajarre등이 제안한 개념을 상평형의 관점에서 재해석하고 [3] 다원계 상태도를 계산하는 방법을 응용하면 다원계 용융 합금의 표면 장력 계산이 가능함을 보였다 [4]. 이는 근래 재료 연구에서 일반적인 연구 방법으로 자리를 잡아가는 다원계 상평형 및 상태도 계산 기법이 다원계 용융 합금의 표면 장력 계산에도 동일하게 적용될 수 있음을 의미한다. Fig. 1에 상평형 기술에 필요한 용체의 Gibbs energy와 표면장력(σ)의 관계를 나타내었다.

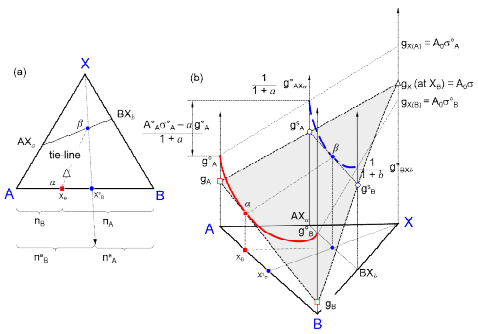

Fig. 1.A-B 2원계 합금의 표면 장력과 bulk, surface 상의 Gibbs energy와의 관계.

아래 그림 2는 용융 Fe-Mn-C 합금의 표면 장력 측정 값 [re]과 모델 계산 결과를 비교한 것이다. 양호한 일치를 보임을 알수 있다.

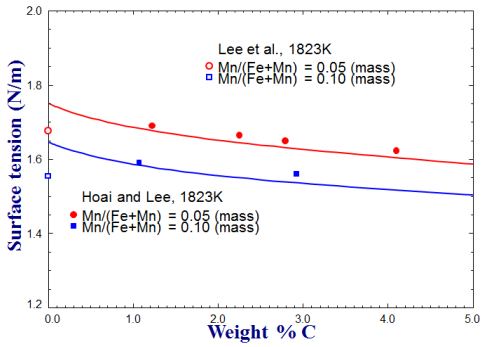

Fig. 2. 용융 Fe-Mn-C 합금의 표면 장력 비교 (실험 자료 [5]).

그림 3에는 용융 도금욕 (Zn-Fe-Mg-Al)합금의 표면 장력을 모델 계산으로 예측한 결과이다.

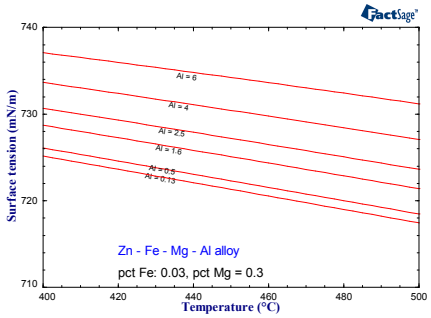

Fig. 3. 용융 Zn-0.03Fe-0.3Mg-(0.13-6)Al 합금의 표면 장력 예측치.

도금욕 합금계에 해당하는 열역학 데이터베이스를 활용하면 다양한 조성의 도금욕 표면 장력 계산이 가능함을 알 수 있다.

3. 결론

열역학 소프트웨어를 활용하여 다원계 용융 합금의 표면 장력 계산이 가능함을 보였다. 도금욕의 표면 장력 계산에도 유용하게 쓰일수 있을것으로 생각되며 이는 최적 도금욕 성분 개발에도 중요하게 사용될 것으로 기대된다.

참고문헌

1. J.A.V. Butler: Proc. Roy. Soc. A 135 (1932) 348.
2. R. Pajarre, P. Koukkari, T. Tanaka and J. Lee: Calphad 30(2006) 196.
3. Y.-B. Kang: Calphad 50(2015) 23.
4. Y.-B. Kang: Calphad 50(2015) 105.
5. L. Hoai and J. Lee: J. Mater. Sci. 47(2012) 8303.