

논문

동합금의 탈산에 관한 열역학적 해석

김 신 우†

호서대학교 신소재공학부

The Thermodynamic Analysis of Deoxidation in Cu Alloy

Shin-Woo Kim†

Dept. of Materials Engineering, Hoseo University, Chungnam 336-795, Korea

Abstract

The thermodynamic analysis of deoxidation in molten copper by Fe has been made. Equilibrium oxygen solubility saturated with FeO in Cu-Fe-O system has been derived without and with consideration of the solute interaction between Fe and O. The derived relationship of oxygen contents with Fe has been compared with the experimental results done by Kulkarni and the minimum oxygen solubility could be predicted by a simple first order interaction method, Wagner model.

Key words : Deoxidation, Solute interaction, Thermodynamic analysis, Molten copper

(Received January 3, 2005; Accepted February 20, 2005)

1. 서 론

비철금속재료 중에서 알루미늄합금과 함께 가장 중요하게 사용되고 있는 동합금은 높은 전기전도도, 우수한 가공성과 열전도도 및 내식성의 특성을 가지고 있기 때문에 기초소재로서 여러 산업분야에 광범위하게 이용되고 있다. 특히 산소의 양을 극미량으로 조절하며 용도에 따라 필요한 합금 성분을 정밀하게 첨가한 여러 가지 동합금의 수요가 최근에 급증하고 있으나 기존의 동합금 제조기술에 비하여 높은 생산기술과 연구가 필요한 실정이다. 특수 동합금에는 Fe 동, Naval 황동, 무산소동, Cr동, Zr동, Si동, 은입동 등이 있는데, 높은 전기전도도와 동시에 우수한 기계적 특성으로 금형, 전극재, 스프링재, 접점재 등에 사용되고 있다. 이러한 동합금의 제조에는 용탕정련 및 분위기 제어가 매우 중요하고 특히 산소의 함유량을 극미량으로 유지하기 위한 탈산공정의 개발과 정립이 필수적이다.

일반적으로 동합금의 탈산에 사용되는 탈산제는 Li, Cu-15%P, Cu-1.5%B, Mg 등이 사용되고 있으며 높은 전기전도도가 요구되는 무산소동에서는 진공 및 탈가스 처리를 사용하고 있다. 그러나 본 연구에서는 반도체 리드프레임으로 사용되고 있는 Cu-Fe계 동합금을 대상으로 Fe의 변화에 따른 동합금의 탈산에 대한 열역학적 해석을 하고 이 결과를 Kulkarni[1]에 의하여 수행된 실험결과와 비교, 검토하여 최적의 탈산조건을 제시하는 하고자 하였다. 이러한 탈산에 관한 기초 연구결과는 동합금 제조에 유용하게 응용, 가능할

것으로 기대되어진다.

2. 열역학적 해석

리드프레임에 사용되는 동합금은 높은 도전율과 동시에 열적 변형에 견딜 수 있는 기계적 성질을 가져야 하는데 이를 위해서 Fe등의 원소들이 순동에 첨가되고 있다. 그러나 첨가원소의 양이 많아지면 기계적 성질은 크게 향상되는 반면 도전율이 급격히 떨어지기 때문에 소량 첨가되어진다. 이러한 합금이 용해되면 Cu-Fe-O의 용탕으로 간주될 수 있는데 첨가된 Fe는 용탕의 산소와 반응하여 FeO를 형성하므로 순동의 용탕보다 산소용해량을 감소시키는 탈산의 역할을 할 것이다. 그래서 본 연구에서는 순동에서 소량의 Fe 첨가량에 따른 평형 산소용해량의 변화를 열역학적으로 해석하고자 하였다.

Cu-Fe-O의 용탕이 FeO와 평형을 이루는 조건식을 열역학적으로 구하면 다음과 같다. 먼저 고상의 Fe와 산소가스가 반응하여 고상의 FeO를 형성하는 화학반응식은 다음과 같이 주어진다[2].



$$\Delta G_{(1)}^{\circ} = -263700 + 64.35T(J)$$

그리고 산소가스와 1 at% 표준상태에 대한 용탕의 산소와

†E-mail : swkim@office.hoseo.ac.kr

의 화학반응식은 다음과 같이 주어진다[3].

$$\frac{1}{2}O_{2(g)} = [O]_{(1at\%)} \quad (2)$$

$$\Delta G_{(2)}^{\circ} = -74105 - 0.71T(J)$$

한편 고상의 Fe가 액상의 Fe로 용해시 표준자유에너지변화는 다음과 같다.

$$Fe_{(s)} = Fe_{(l)} \quad (3)$$

$$\Delta G_{(3)}^{\circ} = 13770 - 7.61T(J)$$

그리고 액상의 Fe와 1 at%의 표준상태에 대한 액상의 동합금내의 Fe와의 반응식은 다음과 같다.

$$Fe_{(l)} = [Fe]_{(1at\%)} \quad (4)$$

$$\Delta G_{(4)}^{\circ} = -13.59T(J)$$

위에서 구한 방정식 (1)에서 방정식 (2), (3), (4)를 빼면 다음과 같이 용탕의 Fe, O, FeO 사이의 화학반응식이 주어진다.

$$[Fe]_{(1at\%)} + [O]_{(1at\%)} = FeO_{(s)} \quad (5)$$

$$\Delta G_{(5)}^{\circ} = -203365 + 86.26T(J)$$

한편 위의 반응식과 평형상수, K의 관계로부터 1 at%를 기준으로 하는 Fe, O, FeO의 활동도와 관계식이 다음과 같이 주어진다.

$$\Delta G_{(5)}^{\circ} = -RT \ln K = -RT \ln \frac{a_{FeO}}{a_{Fe(1at\%)} a_{O(1at\%)}} \quad (6)$$

여기서 R은 기체상수를 나타내고 순수한 FeO로 간주할 경우 활동도 a_{FeO} 는 1이며 용탕중에 있는 Fe의 활동도, $a_{Fe(1at\%)}$ 와 O의 활동도, $a_{O(1at\%)}$ 를 각각의 활동도계수, $f_{(1at\%)}$ 와 농도, (at%)의 곱으로 표시하면 다음과 같이 용탕중의 (at%Fe)에 따른 평형 (at%O)의 관계식이 아래와 같이 주어진다.

$$\ln [f_{Fe(1at\%)}(at\%Fe)] [f_{O(1at\%)}(at\%O)] = \frac{\Delta G_{(5)}^{\circ}}{RT}$$

$$\ln [f_{O(1at\%)}(at\%O)] \quad (7)$$

$$= -\frac{24459}{T} + 10.37 - \ln [f_{Fe(1at\%)}(at\%Fe)]$$

여기서 중요한 변수는 Fe와 O의 활동도계수 $f_{(1at\%)}$ 로서 다음과 같이 2가지의 경우로 나누어서 생각해 볼 수 있다.

- *용탕중의 Fe와 O의 상호작용을 무시하는 경우
- *용탕중의 Fe와 O의 상호작용을 고려하는 경우

우선 첫 번째 경우는 간단한 경우로써 용탕중에 있는 소량의 Fe와 O의 상호작용을 무시하고 Henry의 법칙을 만

족한다고 가정하면 각각의 활동도계수 $f_{(1at\%)}$ 의 값은 1과 같다. 이것을 방정식 (7)에 대입하면 다음과 같이 용탕중의 (at%Fe)에 따른 평형용해도 (at%O)의 관계식이 주어진다.

$$(at\%O) = \frac{\exp\left(-\frac{24459}{T} + 10.37\right)}{(at\%Fe)} \quad (8)$$

즉, 용탕중에 Fe의 양이 증가함에 따라 O의 양이 반비례하여 감소하는 것을 예측할 수 있다.

두 번째의 경우는 다소 복잡한 경우로써 용탕중에 용질로 존재하는 Fe와 O의 상호작용을 고려하는 경우이다. 다원계 금속용체에서 용질간의 상호작용을 고려하여 용질의 활동도계수를 계산하는 여러 가지 모델들이 최근까지도 활발하게 연구되어지고 있다[4-14]. 여기서는 소량의 Fe의 첨가량에 대한 경우로 비교적 간단한 Wagner 공식을 이용하여 활동도계수를 계산하였다[4]. 희석 다원계 용체에서 용질의 활동도계수를 용질의 농도의 함수로서 Taylor 전개를 하여 농도의 2차항 이상을 무시하면 다음과 같은 간단한 용질농도의 1차항의 함수로 주어진다.

$$\ln f_{Fe(1at\%)} = \frac{1}{100} \epsilon_{Fe}^{Fe}(at\%Fe) + \frac{1}{100} \epsilon_{Fe}^O(at\%O) \quad (9)$$

$$\ln f_{O(1at\%)} = \frac{1}{100} \epsilon_O^O(at\%O) + \frac{1}{100} \epsilon_O^{Fe}(at\%Fe) \quad (10)$$

여기서 $\epsilon_{Fe}^{Fe}, \epsilon_O^O, \epsilon_O^{Fe}, \epsilon_{Fe}^O$ 등은 용질의 상호작용계수라고 하며 방정식 (9)와 (10)을 방정식 (7)에 대입하면 다음과 같이 (at%Fe)에 따른 (at%O)의 비선형 관계식이 주어진다.

$$(\epsilon_O^O + \epsilon_{Fe}^O)(at\%O) + 100 \ln(at\%O)$$

$$= -\frac{2445900}{T} + 1037 - (\epsilon_{Fe}^{Fe} + \epsilon_O^{Fe})(at\%Fe) - 100 \ln(at\%Fe) \quad (11)$$

3. 실험결과와 비교 및 고찰

액상의 Cu-Fe합금에서 산소의 용해도를 Fe의 조성에 따라 체계적으로 조사한 실험적 결과가 많지 않으나 Kulkarni에 의하여 수행된 좋은 실험결과가 있어서 앞에서의 해석한 열역학적 계산결과와 비교, 검토하였다. 그는 1100, 1200, 1300°C의 3가지 온도에서 실험을 하였으나 1300°C에서는 너무 고온으로 생성된 FeO, 산화물에 의한 도가니의 침식이 심하여 안정한 실험적 결과를 얻지 못하였으며 1100°C에서는 산소의 용해량이 매우 적어서 역시 안정한 결과를 얻지 못하였다. 그러나 1200°C에서는 Fig. 1과 같이 Fe의 조성에 따른 산소용해량에 대한 안정한 실험결과를 얻었다. 그림에서 알 수 있듯이 산소용해도는 Fe의 첨가량에 따라 점진적으로 감소하다가 1 at%Fe 근처에서 22 ppm의 최소 산소용해도를 보이고 다시 증가하는 경향을 보이고 있는데 이러한 현상은 Fe용탕의 탈산에서 이미 잘 알려져 있다[15-18].

이 실험결과와 비교하기 위하여 우선 용탕중의 Fe와 O의

상호작용을 무시하고 유도한 관계식 (8)에 온도 1200°C를 대입하면 다음과 같은 관계식이 주어지며 그래프는 Fig. 2와 같다.

$$(at \%O) = \frac{1.96 \times 10^{-3}}{(at \%Fe)} \quad (12)$$

이 관계식은 Fe의 증가에 따라 산소용해도가 감소하는 반비례 관계를 보이며 1 at%Fe에서 20 ppm의 산소용해도로 실험결과와 매우 유사한 값을 보이나 최소 산소용해도가 존재하지 않고 계속 감소하는 경향을 나타내고 있다. 그리고 Fe의 첨가량이 아주 적은 0.1 at% 이하에서 실험결과보다 높은 산소용해도를 보이고 있는데 이것은 미량의 Fe가 첨가된 용탕에서는 Cu에 의한 탈산작용이 중요한 역할을 하는 것에 기인하는 것으로 판단된다.

한편 용탕중의 Fe와 O의 상호작용을 고려하여 유도한 관계식 (11)을 이용하기 위해서는 용질 상호작용계수인 $\epsilon_{Fe}^{Fe}, \epsilon_O^O, \epsilon_{Fe}^O, \epsilon_O^{Fe}$ 등의 값들이 필요한데 이것은 온도의 함수로 실험적으로 측정되어지는 값들로 기존의 문헌으로부터 Table 1과 같이 주어진다[19]. 이 값들을 관계식 (11)에 대입하면 다음과 같은 비선형 방정식이 주어지는데 이것을 수치해석 방법을 이용하여 풀면 Fig. 3과 같은 그래프로 표시되어진다.

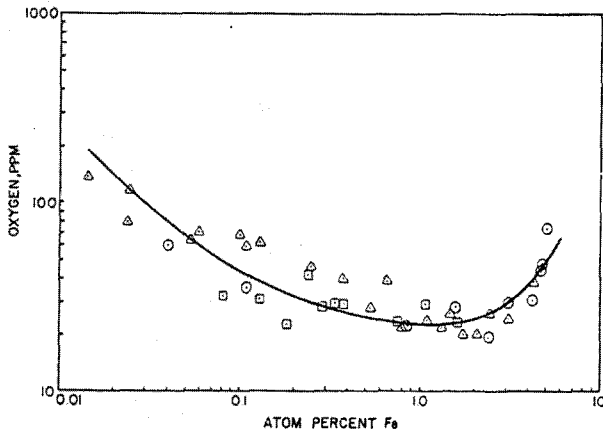


Fig. 1. Experimental oxygen solubility in Cu-Fe alloys at 1200°C by Kulkarni.

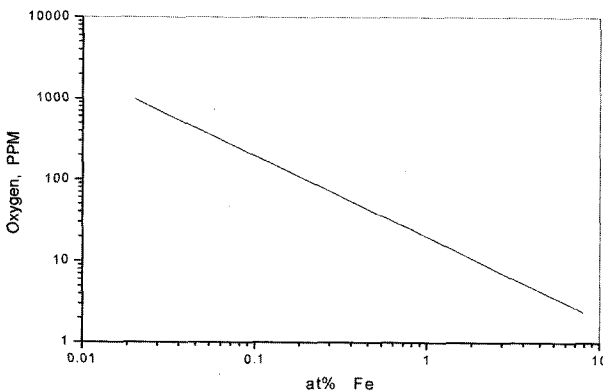


Fig. 2. Oxygen solubility in Cu-Fe alloys at 1200°C by a model without consideration of solute interaction.

$$\begin{aligned} & -568.49(at \%O) + 100\ln(at \%O) \\ & = -623.5 + 565.7(at \%Fe) - 100\ln(at \%Fe) \end{aligned} \quad (13)$$

Fig. 3에서 알 수 있듯이 이 관계식은 Fe의 증가에 따라 산소용해도가 감소하는 경향을 보이며 최소 산소용해도가 존재하는 Fig. 1의 실험결과와 매우 유사한 형태를 보여주고 있다. 그러나 관계식 (13)은 최소 산소용해도가 실험결과인 1 at%Fe와는 다르게 0.18 at%Fe 근처에서 얻어졌으며 전체적으로 산소용해량의 값이 실험값보다 매우 크게 나타났다. 이것은 위의 관계식에 대입한 기존의 용질 상호작용계수인 $\epsilon_{Fe}^{Fe}, \epsilon_O^O, \epsilon_{Fe}^O, \epsilon_O^{Fe}$ 등의 값들에 의한 영향으로 생각되며 이러한 자료에 대한 더 정확한 측정이 이루어져야 할 것으로 판단되어진다.

4. 결 론

본 연구에서는 Fe에 의한 Cu용탕의 탈산을 열역학적으로 해석하였으며 Kulkarni의 실험결과와 비교, 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Fe 첨가량에 따른 평형 산소용해량의 변화를 열역학적으로 해석한 결과 다음과 같은 관계식이 주어졌다.

*용탕중의 Fe와 O의 상호작용을 무시하는 경우

$$(at \%O) = \frac{\exp\left(-\frac{24459}{T} + 10.37\right)}{(at \%Fe)}$$

*용탕중의 Fe와 O의 상호작용을 고려하는 경우

Table 1. Interaction coefficients in Cu-Fe-O alloy

ϵ_O^{Fe} (1200~1350°C)	$\frac{-4.04 \times 10^6}{T} + 2183$
ϵ_{Fe}^{Fe} (1550°C)	-5.7
ϵ_O^O (1100~1300°C)	$\frac{-24000}{T} + 7.8$

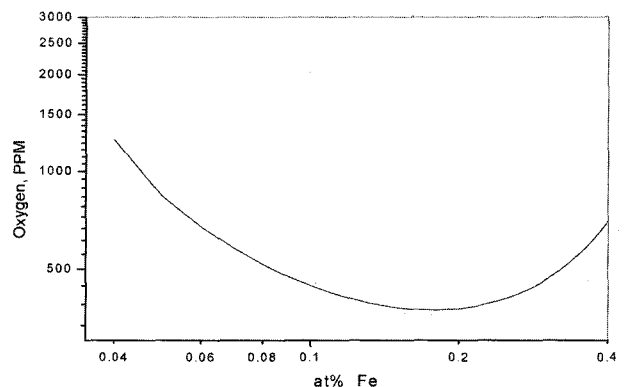


Fig. 3. Oxygen solubility in Cu-Fe alloys at 1200°C by a model with consideration of solute interaction.

$$\begin{aligned}
 & (\epsilon_O^O + \epsilon_{Fe}^O)(at \%O) + 100\ln(at \%O) \\
 & = -\frac{2445900}{T} + 1037 - (\epsilon_{Fe}^{Fe} + \epsilon_O^{Fe})(at \%Fe) - 100\ln(at \%Fe)
 \end{aligned}$$

2. 1200°C에서 실험한 Kulkarni의 자료와 비교한 결과, 위의 첫 번째 관계식은 실험결과와 유사하게 Fe의 증가에 따라 산소용해도가 감소하는 반비례 관계를 보이고 있으나 최소 산소용해도가 존재하지 않고 계속 감소하는 경향을 보였다. 그리고 두 번째 관계식은 최소 산소용해도가 존재하는 실험결과와 매우 유사한 형태를 보여주고 있으나 산소 용해량이 실험보다 매우 큰 것으로 나타났다. 결론적으로 Cu용탕의 최적 탈산조건은 최소의 산소용해도를 보이는 0.18~1 at%Fe 범위인 것으로 판단되었다.

감사의 글

본 연구는 2004년도 호서대학교 특별연구비로 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

참고 문헌

- [1] A. D. Kulkarni : Metall. Trans., "The Thermodynamic Studies of Liquid Copper Alloys by Electromotive force Method", 4 (1973) 1713-1721.
- [2] D. R. Gaskell : Introduction to the Thermodynamics of Materials, 4th Ed., (2003).
- [3] R. Schmid : Metall. Trans. B, "A Thermodynamic Analysis of the Cu-O System with an Associated Solution Model", 14B (1983) 473-481.
- [4] C. Wagner : Acta Metall., "The Activity Coefficient of Oxygen and Other Nonmetallic Elements in Binary Liquid Alloys as a Function of Alloy Composition", 21 (1973) 1297-1303.
- [5] C. B. Alcock and F. D. Richardson : Acta Metall., "Dilute Solutions in Molten Metals and Alloys", 6 (1958) 385-395.
- [6] C. H. P. Lupis and J. F. Elliott : Acta Metall., "Generalized Interaction Coefficients", 14 (1966) 529-538.
- [7] G. R. Belton and E. S. Tankins : Trans. Met. Soc. AIME, "The Thermodynamic Behavior of Oxygen in Liquid Binary-Metallic Solvents-A Simple Solution Model", 233 (1965) 1892-1898.
- [8] L. S. Darken : Trans. Met. Soc. AIME, "Thermodynamics of Binary Metallic Solutions", 239 (1967) 80-89.
- [9] S. Srikanth and K. T. Jacob : Metall. Trans. B, "Thermodynamic Consistency of the Interaction Parameter Formalism", 19B (1988) 269-275.
- [10] A. D. Pelton and C. W. Bale : Metall. Trans. A, "A Modified Interaction Parameter Formalism for Non-Dilute Solutions", 17A (1986) 1211-1215.
- [11] A. D. Pelton : Metall. Trans. B, "The Polynomial representation of Thermodynamic Properties in Dilute Solutions", 28B (1997) 869-876.
- [12] C. W. Bale and A. D. Pelton : Metall. Trans. A, "The Unified Interaction Parameter Formalism", 21A (1990) 1997-2002.
- [13] J. P. Hajra, S. R. Reddy and M. G. Frohberg : Metall. Trans. B, "Derivation and Consistency of the Partial Functions of the Ternary System Involving Interaction Coefficients", 26B (1995) 495-502.
- [14] Z. Ma : Metall. Trans. B, "Thermodynamic Description for Concentrated Metallic Solutions Using Interaction Parameters", 32B (2001) 87-103.
- [15] G. R. St. Pierre and R. D. Blackburn : Trans. Met. Soc. AIME, "The Relationship Between First-Order Interactions and Oxide Solubilities in Liquid Iron", 242 (1968) 2-4.
- [16] G. R. St. Pierre : Metall. Trans. B, "The Solubility of Oxides in Molten Alloys", 8B (1977) 215-217.
- [17] M. Hone, S. Houot and M. Rigaud : Can. Met. Quart., "On the Minimum in the Deoxidation Equilibrium Curve in Liquid Iron Oxide Fe-O-M Alloys", 13 (1974) 619-623.
- [18] A. Ghosh and G. V. R. Murthy : Trans. ISIJ, "An Assessment of Thermodynamic Parameters for Deoxidation of Molten Iron by Cr, V, Al and Ti", 26, 629-637.
- [19] G. K. Sigworth and J. F. Elliott : "The Thermodynamics of Dilute Liquid Copper Alloys", Can. Met. Quart., "The Thermodynamics of Dilute Liquid Copper Alloys", 13 (1974) 455-461.