

Fe-Ni-O계 3원상태도의 계산

박 순
재료공학과

<요 약>

Fe-Ni-O계에 존재하는 여러상들의 자유에너지에 대한 수식적 표현을 검토하였다. 이들중 spinel상은 Schmalzried 등이 제안한 식으로, 그리고 ϵ 상과 γ 상은 아정규용액 모형으로 잘 설명되었다. 이들 용액모형을 이용하여 계산된 1273K 등온단면도와 상안정도는 실험자료와 잘 부합하였다.

Calculation of Fe-Ni-O Ternary Phase Diagram

Park, Soon

Dept. of Materials Science and Engineering

<Abstract>

The analytical expressions for the free energies of various phases existed in the Fe-Ni-O system were discussed. Among them, the spinel phase is well fitted in the expression proposed by Schmalzried et al., and the ϵ and the γ phases are well described by the subregular solution model. The isothermal section and stability diagram which are calculated using these solution models at 1273 K are in good agreement with the experimental data.

I. 서 론

용액의 열역학적 모형으로부터 평형상태도를 계산에 의하여 구하고자 하는 시도는 Kaufman과 Berstein¹⁾ 이래로 활발히 진행되어 왔다. 2원계에 대해서는 여러 온도와 조성에서 실험적으로 구한 활동도나 혼합엔탈피 등의 자료가 비교적 풍부하므로 이들을 이용하여 평형상태도를 계산할 수 있으나 3원계에 있어서는 그 자료가 상대적으로 빈약한 편이다. 따라서 실험으로 얻어진 2원계 자료를 가지고서 3원계 상태도를 계산하고자 하는 시도는 필요한 것이며 또한 많은 사람들에 의해 그 결과가 보고되고 있다.²⁾

본 연구에서는 여러 문헌에 발표된 Fe-O, Fe

-Ni, Ni-O의 자료를 가지고 Fe-Ni-O 3원계의 등온상태도를 계산에 의해 구하고자 하였으며, 실험적으로 얻은 1000°C에서의 Fe-Ni-O계 상태도가 Dalvi와 Smeltzer³⁾에 의해 발표된 바 있으므로 이것과 서로 비교하여 3원상태도를 가장 잘 표현할 수 있는 용액의 수식적 모형을 구하였다. 아울러 이 상태도와 연관성이 있는 산소분압에 대한 상안정도(phase stability diagram)를 계산하여 여러사람의 실험치와 비교하였다.

II. 열역학적 모형

Fe-O⁴⁾, Fe-Ni⁵⁾, Ni-O⁶⁾ 및 Fe-Ni-O³⁾의 상태도를 각각 Fig. 1, 2, 3 및 4에 실었다. 각 상태도를 1000°C 근방에서 살펴보면 Fe-O계에서는 오스

테나이트(γ)와 wustite(FeO), magnetite(Fe_3O_4), hematite(Fe_2O_3 , η)의 상들이 나타나 있고 Fe-Ni 계에서는 Fe와 Ni의 고용체인 γ 상이 전 조성에 걸쳐 있으며, Ni-O계에서는 중간상으로 NiO만이 존재한다. Fig. 4에서 보듯이 Fe-Ni-O 3원상태도 내부에는 위에서 말한 상들 외에 nikel ferrite(NiFe_2O_4

O_4)와 spinel(sp, Fe_3O_4 - NiFe_2O_4) 및 ϵ (FeO-NiO) 상들이 나타나 있다. 3원계에서 존재하는 모든 상들의 부호와 화학식을 Table. 1에 실었으며 그들중 sp, ϵ , γ 는 고용체이고 그 나머지는 화합물들이다. 상태도 계산의 핵심부분인 각 고용체들의 부분몰자유에너지를 아래와 같이 표현하였다.

Table 1. The Various Phases Existed in Fe-Ni-O System

Phase	Chemical Formula
Wustite	FeO
Magnetite	Fe_3O_4
Hematite (η)	Fe_2O_3
Nikel Oxide	NiO
Nikel Ferrite	NiFe_2O_4
γ	Fe-Ni solid solution
Spinel(sp)	Fe_3O_4 NiFe ₂ O ₄ solid solution
ϵ	FeO-NiO solid solution

1. spinel상

스피넬상의 용액모형은 Schmalzried 등⁴이 부계자모델을 이용해 개발한 식을 이용하였다. 이 모형으로부터 스피넬상의 두 성분인 Fe_3O_4 와 NiFe_2O_4 의 부분몰자유에너지를 다음과 같이 표현된다.

$$\Delta \bar{G}_{\text{Fe}_3\text{O}_4} = RT \ln \left\{ \frac{27(1-X_{\text{NiFe}_2\text{O}_4})^2(2-X_{\text{NiFe}_2\text{O}_4})^2}{4(3-X_{\text{NiFe}_2\text{O}_4})^3} \right\} \dots\dots\dots(1)$$

$$\Delta \bar{G}_{\text{NiFe}_2\text{O}_4} = RT \ln \left\{ \frac{4 X_{\text{NiFe}_2\text{O}_4} (2-X_{\text{NiFe}_2\text{O}_4})}{(3-X_{\text{NiFe}_2\text{O}_4})^2} \right\} \dots\dots\dots(2)$$

2. γ 상

γ 상은 Fe와 Ni의 고용체이고 결정구조는 FCC이다. γ 상의 열역학적 거동은 아정규용액(subregular solution)으로 처리하였다. 각 성분의 과잉 부분몰자유에너지를 아래 식과 같다.

$$\Delta \bar{E}_{\text{Fe}} = \frac{1}{2} RT X_{\text{Ni}}^2 \left\{ (W_{12}^\gamma + W_{21}^\gamma) + (W_{12}^\gamma - W_{21}^\gamma)(1-4X_{\text{Fe}}) \right\} \dots\dots\dots(3)$$

$$\Delta \bar{E}_{\text{Ni}} = \frac{1}{2} RT X_{\text{Fe}}^2 \left\{ (W_{12}^\gamma + W_{21}^\gamma) + (W_{12}^\gamma - W_{21}^\gamma)(4X_{\text{Ni}} - 1) \right\} \dots\dots\dots(4)$$

윗 식에서 용액매개변수 W_{12} 와 W_{21} 은 Nishizawa⁹가 구한 값들을 이용하였다.

$$W_{12}^\gamma = \frac{-3033.438}{T} + 0.6883 \dots\dots\dots(5)$$

$$W_{21}^\gamma = \frac{-490.738}{T} + 0.2234 \dots\dots\dots(6)$$

3. ϵ 상

ϵ 상은 성분이 FeO와 NiO인 고용체이다. FeO는 Fig. 1에서와 같이 조성범위가 1000°C에서 약 51~53 atomic %에 걸쳐 있는 비화학양론적 화합물이나 본 계산에서는 조성이 51 atomic %로 고정된 화합물로 취급하였다. NiO는 이 온도에서 유일한 Ni산화물이며 Fig. 4에서 보듯이 FeO를 약 10 mole % 정도 고용시킨다. ϵ 상의 열역학적 성질은 γ 상과 마찬가지로 아정규용액으로 처리하였으며 매개변수는 Fig. 4에 나타나 있는 sp+ γ + ϵ 3상평형영역의 조성과 3상영역에서는 각 상과 평형을 이루는 산소분압이 서로 같다는 사실을 이용하여 다음과 같이 추정하였다.

$$W_{12}^\epsilon = \frac{452.5}{T} \dots\dots\dots(7)$$

$$W_{21}^\epsilon = \frac{1058.27}{T} \dots\dots\dots(8)$$

위의 값은 Hsieh⁹가 제안한 값, 즉 $W_{12} = -2140.0/T$, $W_{21} = -1485.0/T$ 와는 큰 차이를 보인다. 자료의 오차가 상태도에 미치는 영향을 보기 위하여 Brewer¹⁰는 다음과 같이 계산하여 보았다. 즉, Mo-Re계에 대해 이미 알고 있는 매개변수의 값을 사용하여 상정계를 계산한 다음에 계산된 상정계값을 이용하여 역으로 매개변수의 값을 구해 보았는데 계

산된 상경계자료를 유효 숫자 4자리까지만 이용하여 매개변수들을 구하면 원래값과는 다른 결과가 나왔으며 유효숫자 10자리까지 정확하게 이용했을 때 비로서 원래의 값들이 얻어졌다. 이러한 사실로 미루어 볼 때 Hsieh가 제안한 값과 상당히 다른 결과가 얻어진 이유는 그래프를 그려진 자료로부터 3상평형영역의 조성을 읽을 때의 오차와 사용한 유효숫자의 개수 등에 그 원인이 있을 것이다.

III. 상태도의 계산

Fe-Ni-O계는 1000°C에서 $\eta + sp$, $sp + \epsilon$, $sp + \gamma$, $\epsilon + \gamma$ 등의 2상 평형영역을 가지고 있고 3개의 2상영역으로 둘러싸인 부분에 3상 평형영역이 존재한다. 한편, 상태를 계산함에 있어 γ 상에 대한 O_2 의 용해도는 무시했고 FeO, Fe_3O_4 , Fe_2O_3 및 NiO는 조성이 고정된 화합물로 간주했다. 또한 상태도 계산에 필요한 여러 화합물들의 표준생성자유에너지값을 Table 2에 실었다.

Table 2. Gibbs Free Energies of Formation of the Various Compounds used for calating the Phase diagram

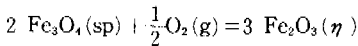
Compounds	ΔG°_f	T, K	Reference
FeO	-263,391+0,06482 T	903~1540	11
Fe_3O_4	-1102,041+0,31736 T	947~1274	11
Fe_2O_3	-817,043+0,25880 T	967~1373	11
NiO	-233,651+0,08489 T	298~1728	11
$NiFe_2O_4$	-1070,443+0,33950 T	1173~1473	12

Unit : kJ/mol

Standard states : $O_2(g)$ and stable forms of Fe and Ni

1. $\eta + sp$ 2상평형

상평형과 화학반응평형은 서로 동의어이므로 η 와 sp 의 상평형을 나타내는 화학반응식은 다음과 같이 쓸 수 있다.



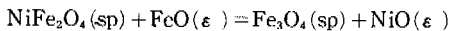
이 반응의 표준자유에너지변화는

$$\begin{aligned} \Delta G^{\circ} &= 3 \Delta G^{\circ}_{f, Fe_2O_3} - 2 \Delta G^{\circ}_{f, Fe_3O_4} \\ &= -RT \ln \frac{1}{a_{Fe_3O_4}^2 P_{O_2}^{1/2}} \end{aligned} \quad \dots\dots\dots(9)$$

Fe_2O_3 는 순수한 상이므로 이것의 활동도는 1이고 주어진 스페넬 고용체 중의 Fe_3O_4 조성에 따라 식 (1)로부터 $a_{Fe_3O_4}$ 를 계산할 수 있다. 또한 $a_{Fe_3O_4}$ 가 계산되면 위식으로부터 그 조성에서의 P_{O_2} 를 구할 수 있다.

2. $sp + \epsilon$ 2상평형

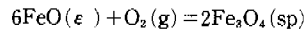
sp 와 ϵ 의 상평형을 의미하는 화학반응식은 다음과 같다.



여기서

$$\begin{aligned} \Delta G^{\circ} &= \Delta G^{\circ}_{f, Fe_3O_4} + \Delta G^{\circ}_{f, NiO} \\ &\quad - \Delta G^{\circ}_{f, NiFe_2O_4} - \Delta G^{\circ}_{f, FeO} \\ &= -RT \ln \frac{a_{Fe_3O_4} a_{NiO}}{a_{NiFe_2O_4} a_{FeO}} \end{aligned} \quad \dots\dots\dots(10)$$

tie-line의 분포는 위식과 식 (1), (2) 및 ϵ 상에 관계되는 식 (3), (4)와 매개 변수 (7), (8)을 이용하여 계산한다. 또한 각 tie-line의 조성과 평형을 이루는 산소분압 P_{O_2} 는 FeO/ Fe_3O_4 평형으로부터 구할 수 있다.

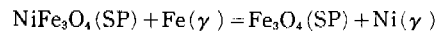


여기서

$$\begin{aligned} \Delta G^{\circ} &= 2 \Delta G^{\circ}_{f, Fe_3O_4} - \Delta G^{\circ}_{f, FeO} \\ &= -RT \ln \frac{a_{Fe_3O_4}^2}{a_{FeO}^6 P_{O_2}} \end{aligned}$$

3. $sp + \gamma$ 2상평형

상평형에 관계되는 화학반응식은 다음과 같다.

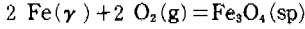


여기서

$$\Delta G^{\circ} = \Delta G^{\circ}_{f, Fe_3O_4} - \Delta G^{\circ}_{f, NiFe_2O_4}$$

$$= - RT \ln \frac{a_{Fe_3O_4} a_{Ni}}{a_{NiFe_2O_4} a_{Fe}} \dots\dots\dots(11)$$

tie-line의 분포는 위식과 식 (1) (2) (3) (4) 및 매개 변수 (5) (6) 을 이용하여 계산한다. P_{O_2} 는 Fe/ Fe_3O_4 평형으로부터 구할 수 있다.

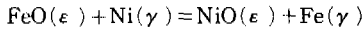


여기서

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= \Delta G_{f, Fe_3O_4}^\circ \\ &= - RT \ln \frac{a_{Fe_3O_4}}{a_{Fe}^3 P_{O_2}^2} \end{aligned}$$

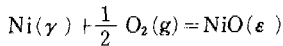
4. $\epsilon + \gamma$ 2상평형

상평형에 관계되는 화학반응식은 다음과 같다.



$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= \Delta G_{f, NiO}^\circ - \Delta G_{f, FeO}^\circ \\ &= - RT \ln \frac{a_{NiO} a_{Fe}}{a_{FeO} a_{Ni}} \dots\dots\dots(12) \end{aligned}$$

tie-line 분포는 식(12) 와 식 (3) (4) 그리고 매개변수 (5) (6) (7) 및 (8) 을 이용하여 계산한다. P_{O_2} 는 Ni/NiO 평형으로부터 구할 수 있다.



$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= \Delta G_{f, NiO}^\circ \\ &= - RT \ln \frac{a_{NiO}}{a_{Ni} P_{O_2}^{1/2}} \end{aligned}$$

이상의 식들로부터 Fe-Ni-O계의 1273 K 등온단 면도와 상안정도를 계산하여 Fig. 5, 6에 실었다. 그림 6에 Trinei와 Dufour¹³⁾, Davie와 Smeltzer¹⁴⁾ 및 Oriani¹⁵⁾의 실험자료를 같이 포함시켰다. Trinei 등과 Oriani의 실험치와 잘 일치하지만 Davie 등과 sp+ γ 영역에서 약간의 편차가 있다.

4. 결 론

- 1) 1273 K 근방에서 Fe-Ni-O계에 존재하는 각 고용체들의 열역학적 기동은 spinel상의 경우 Schmalzried 등이 제안한 식으로 ϵ 상과 γ 상은 이정규용액 모형으로 잘 설명되었다. ϵ 상의 아정규용액 매개변수는 각각 $W_{12} = 452.5/T$ 와 $W_{21} = 1058.27/T$ 로 얻어졌다.
- 2) 위의 용액모형을 이용하여 실험자료와 잘 부합되는 1273K 등온상태도와 같은 온도에서의 산소분압에 대한 상안정도를 계산할 수 있었다.

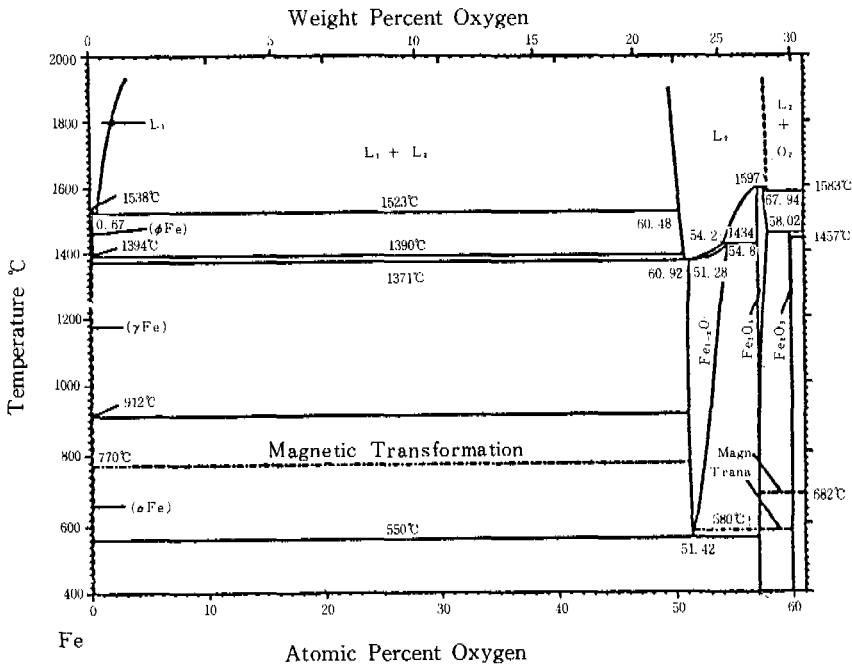


Fig. 1 Fe-O Phase Diagram⁴⁾

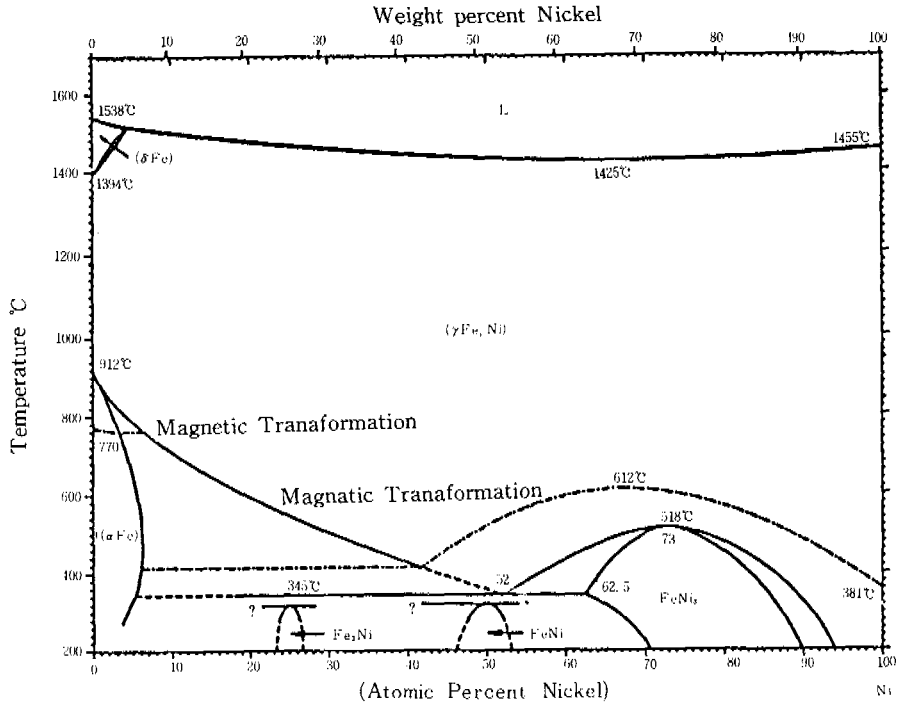


Fig. 2 Fe-Ni Phase Diagram⁵⁾

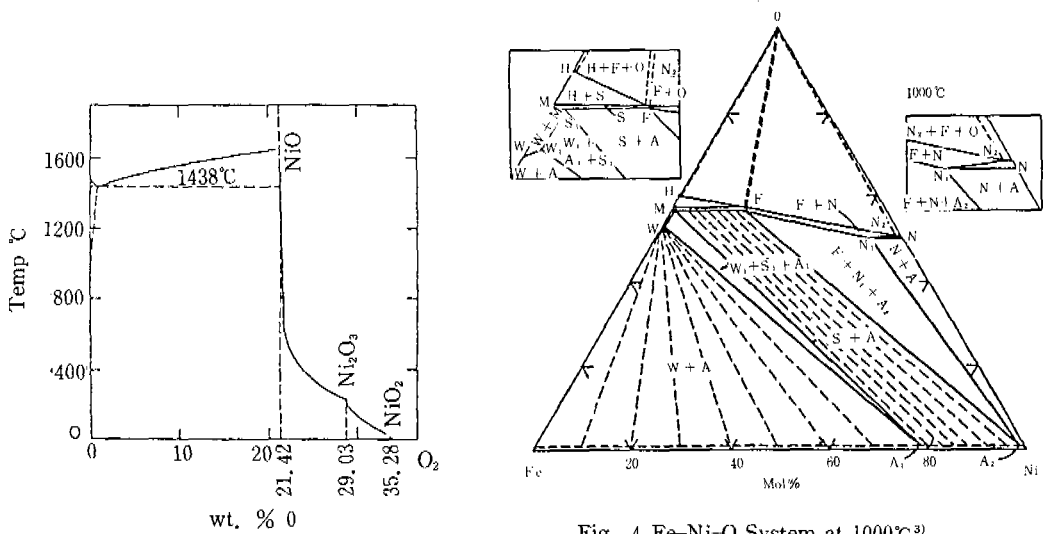


Fig. 3 Ni-O Phase Diagram, weight %⁶⁾

Fig. 4 Fe-Ni-O System at 1000°C³⁾

W=wustite, N=nickel oxide, S=spinel
 H=hematite, A=alloy(Fe Ni solid solution)
 M=magnetite

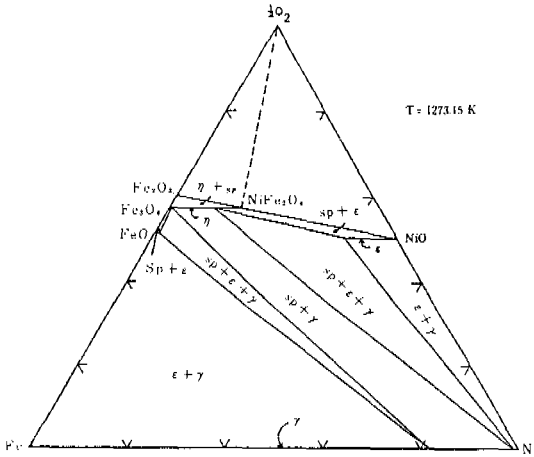


Fig. 5 Calculated Fe-Ni-O System Isotherm at 1273.15 K

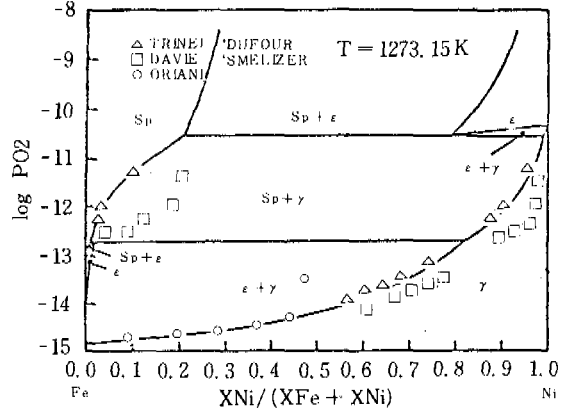


Fig. 6 Calculated Stability Diagram at 1273.15 K

참 고 문 헌

1. L. Kaufman and H. Bernstein, Computer Calculation of Phase Diagrams, Academic Press, New York(1970)
2. 이세광, 박사학위논문, 서울대학교(1986)
3. A.D. Dalvi and W.W. Smeltzer, J. Electrochem. Soc., Vol, 117(1970), p.1431
4. Binary Alloy Phase Diagrams, Vol.1, ASM, Ohio(1986), p.1087
5. Binary Alloy Phase Diagrams, Vol.1, ASM, Ohio(1986), p.1086
6. D.P. Bogatski, Zhur. Obshchei Khim., Vol. 21(1951), p.9
7. A.D. Pelton, J. sticherand, H. Schmalzried, J. Phys. Chem, Solids, Vol. 40(1979), p.1103
8. T. Nishizawa, private communication
9. K.C. Hsieh, Ph. D. Thesis, University of wisconsin-Madison(1983)
10. L. Brower, Calculation of Phase Diagram and Thermochemistry of Alloy Phases, Y. A. Chang and J.F. Smith Eds., p.197, Met. Soc. AIME, Warrendale(1979)
11. G.G. Charette and S.N. Flengas, J. Electrochem. Soc. Vol,115(1968), p.796
12. V. Tretjakow and H. Schmalzried, Ber. Bunsenges, Phys. Chem, Vol,69(1965), p. 396
13. M.C. Trinel and C.R. Dufour, Acad. Sci. Ser. C, Vol,281(1975), p.589
14. H. Davie and W. Smeltzer, J Electrochem. Soc., Vol,119(1972), p.1362
15. R.A. Oriani, Acta Met., Vol,1(1953), p. 448